

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 381**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2013 PCT/US2013/072871**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14089078**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2013 E 13860053 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2925803**

54 Título: **Método de polimerización y polímeros formados con el mismo**

30 Prioridad:

**03.12.2012 US 201261732727 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**28.03.2018**

73 Titular/es:

**THE SCRIPPS RESEARCH INSTITUTE (100.0%)  
10550 North Torrey Pines Road  
La Jolla, CA 92037, US**

72 Inventor/es:

**DONG, JIAJIA;  
FOKIN, VALERY;  
KRASNOVA, LARISA;  
KWISNEK, LUKE R.;  
OAKDALE, JAMES S. y  
SHARPLESS, K. BARRY**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 661 381 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método de polimerización y polímeros formados con el mismo

Campo de la Invención

5 La presente invención se refiere a polímeros y a métodos para producir polímeros. Más particularmente, la invención se refiere a métodos de producción de polímeros a través de la condensación de monómeros fluorados y sililados en presencia de un catalizador básico, y polímeros obtenibles por los métodos.

Antecedentes

10 Los materiales poliméricos tienen una función importante en la ciencia de materiales moderna. Polímeros de condensación sintéticos (por ejemplo, materiales que tienen organosulfona, organosulfato, organocarbonato, organocarbamato, organourea o cadenas principales poliméricas de tipo éster orgánico) se utilizan en una variedad de productos e industrias, que incluyen, por ejemplo, envases, materiales de ingeniería de alto rendimiento, prótesis e implantes médicos, óptica y artículos de plástico de consumo. Existe una necesidad continua de nuevos métodos para preparar materiales poliméricos, particularmente polímeros sólidos (por ejemplo, plásticos), que incluyen materiales para aplicaciones especializadas de alto valor (por ejemplo, prótesis e implantes médicos, materiales de ingeniería u óptica).  
15 Los métodos y polímeros de polimerización descritos en el presente documento abordan estas necesidades.

20 Un puñado de reacciones se encuentran en el núcleo de la multimillonaria industria de polímeros. La mayoría de los polímeros básicos se sintetizan a partir de olefinas formando cadenas principales de carbono-carbono, mientras que los polímeros de ingeniería se preparan comúnmente a través de reacciones de condensación de monómeros que contienen un grupo carbonilo activado o su equivalente y un nucleófilo adecuado, que forma de esta manera enlaces carbono-heteroátomo. Poliésteres, poliamidas, poliuretanos y poliimidias se producen de esta manera. A pesar de la variedad de estructuras principales, los polímeros que contienen conectores de azufre (VI)  $^{-SO_2-}$  están prácticamente ausentes en la literatura y apenas se usan en aplicaciones industriales, con la excepción de las polisulfonas, en las que el grupo sulfona ya está presente en los monómeros (Véase, por ejemplo, Garbassi, en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; Quinta edición; John Wiley & Sons: 2007; Vol. 10).

25 Como era de esperar, la mayoría de los intentos informados para sintetizar polímeros que contienen azufre (VI) se basaron en reacciones que imitaban condensaciones basadas en grupos carbonilo, es decir, reacciones de cloruros de sulfonilo con nucleófilos (véase, por ejemplo, (a) Goldberg et al, Patente de los Estados Unidos 3,236,808; Patente de los Estados Unidos 3,895,045, (c) Thomson y col., J. Pol. Sci., Part A 1964, 2:1051; (d) Worket et al, Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1968, 6: 2022; (e) Schlott et al, in Addition and Condensation Polymerization Processes; American Chemical Society: 1969; 91:703-716) y, en mucha menor medida, sulfonilaciones de Friedel-Crafts (véase, por ejemplo, Cudby y col., Polymer 1965, 6:589). A pesar de las propiedades atractivas de los polímeros obtenidos por esos métodos, tales como buena estabilidad térmica e hidrolítica y resistencia mecánica (véase Thompson et al., Id.; Worket et al, id.; y Schlott et al, id.), la reactividad no selectiva de los cloruros de azufre (VI), que son susceptibles de hidrólisis y participan en transformaciones redox fáciles, especialmente cloraciones, limitan significativamente la utilidad de estos métodos y materiales.  
35

40 Las reacciones de muchos compuestos sililados y fluorados son conocidas en la síntesis orgánica y también en la química de polímeros. En 1983, Kricheldorf introdujo el "método de sililo" para la síntesis de poliariéteres, aprovechando la fuerza del enlace Si-F y la naturaleza inocua de los subproductos de fluoruro de sililo (Kricheldorf et al, J. Pol. Sci.: Pol. Chem. Ed. 1983, 21: 2283; Bier y col., Patente de los Estados Unidos 4,474,932). En 2008, Gembus demostró que los fluoruros de sulfonilo ( $R-SO_2F$ ) reaccionan con éteres de sililo en presencia de una cantidad catalítica de DBU, produciendo sulfonatos de arilo (Gembus et al, Synlett. 2008, 1463).

45 Fluoruros de azufre (VI), en particular fluoruro de sulfurilo ( $SO_2F_2$ ) y sus derivados monofluorados, fluoruros de sulfonilo ( $RSO_2F$ ), fluoruros de sulfamilo ( $R_2NSO_2F$ ) y fluorosulfatos ( $ROSO_2F$ ), en los que R es una fracción orgánica, en marcado contraste con otros haluros de azufre (VI). Estos oxofluoruros de azufre son mucho más hidrolíticamente estables, redox silentes y no actúan como agentes halogenantes. Sin embargo, su reactividad selectiva puede revelarse cuando se presenta un nucleófilo apropiado en las condiciones adecuadas. A principios de la década de 1970, Firth preparó polímeros de bisfenol A (BPA) de poli (arilsulfato) de fluorosulfatos de BPA (obtenidos de BPA y  $SO_2F_2$ ) y sales disódicas de bisfenoles (véase, por ejemplo, Firth, J. Pol. Sci., Parte B 1972, 10: 637; y Firth, Patente de los Estados Unidos 3,733,304). La polimerización requirió un calentamiento prolongado y produjo una cantidad significativa de subproducto (12 a 22%) que Firth indicó que eran oligómeros cíclicos. La eliminación del subproducto requirió la precipitación repetida del polímero a partir de dimetilformamida (DMF) en metanol.  
50

55 Existe una necesidad continua de nuevos métodos de polimerización que sean versátiles y capaces de producir una amplia variedad de estructuras de polímeros, incluidos materiales formalmente considerados como polímeros de condensación, en condiciones relativamente suaves y escalables. También hay una necesidad de nuevos polímeros, por ejemplo, para aplicaciones estructurales, de empaquetamiento y de fibra, y para polímeros de procesos que toleran monómeros que llevan grupos adicionales que no interfieren, que pueden funcionalizarse para aplicaciones especiales. Los métodos y polímeros descritos en el presente documento abordan estas necesidades. Además de proporcionar una ruta práctica a polímeros con propiedades útiles, la síntesis de organosulfatos excepcionalmente fácil descrita en el

presente documento destaca el potencial poco apreciado del conector de sulfato, en particular, en química orgánica, así como características únicas de reactividad de oxofluoruros de azufre (VI). Los polímeros y métodos descritos en este documento deberían encontrar aplicaciones inmediatas en diferentes disciplinas.

#### Resumen

5 En un primer aspecto, la presente invención proporciona un método de polimerización que comprende la etapa de poner en contacto una composición monomérica líquida con un catalizador básico, donde la composición monomérica comprende por lo menos un compuesto de fórmula F-X-F y al menos un compuesto de fórmula  $(R^1)_3Si-Z-Si(R^1)_3$ ; en donde cada  $R^1$  es independientemente un grupo hidrocarbilo; X tiene la fórmula  $-A(-R^2-A)_n-$ ; cada A independientemente es  $SO_2$ ,  $C(=O)$  o Het;  $R^2$  comprende una primera fracción orgánica; n es 0 o 1; Het es un heterociclo aromático que comprende al menos dos átomos de carbono y al menos un átomo de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo, y cuando A es Het, el sustituyente F está unido a un átomo de carbono del anillo heteroaromático del mismo; Z tiene la fórmula  $-L-R^3-L-$ ; cada L es independientemente O, S o  $N(R^4)$ ;  $R^3$  comprende una segunda fracción orgánica; cada  $R^4$  es independientemente H o una tercera fracción orgánica; y en donde los sustituyentes F y  $(R^1)_3Si$  forman un subproducto de fluoruro de sililo de fórmula  $(R^1)_3Si-F$  a medida que los respectivos grupos A y L de los monómeros se condensan para formar una cadena polimérica X-Z; y en el que el catalizador básico comprende por lo menos un material seleccionado del grupo que consiste en una amidina, una guanidina, un fosfaceno, un carbeno heterocíclico de nitrógeno, un alcóxido terciario y una sal de fluoruro.

Los métodos de polimerización descritos en el presente documento proporcionan una síntesis directa de polímeros de peso molecular relativamente alto mediante polimerización catalizada de monómeros sustituidos con flúor y sustituidos con sililo activados en condiciones de reacción suaves. Se obtienen polímeros con pesos moleculares sorprendentemente altos en condiciones inesperadamente robustas de estequiometría, temperatura y entorno solvente. Fluorosulfato, fluorosulfonato, fluoruro de carbonilo y ciertos monómeros de fluoruro heterocíclico reaccionan con silil éter, silil amina (particularmente con monómeros  $C(=O)F$ ), y monómeros de sulfuro de sililo en condiciones suaves para formar una amplia variedad de materiales poliméricos, que incluyen, por ejemplo, polisulfatos, policarbonatos, polisulfonatos y materiales relacionados. La selectividad del presente método se demuestra por la formación exitosa de polímeros y copolímeros que contienen componentes básicos tecnológicamente útiles que se encuentran en muchos polímeros de envasado e ingeniería. En una realización preferida, los polímeros de polisulfato se preparan a partir de aril bis-fluorosulfatos y aril bis-silil éteres en condiciones de reacciones suaves, que son susceptibles de polimerización en masa (es decir, sin disolvente). El polímero puede ser sustancialmente lineal o en algunas realizaciones pueden incluir o consistir en cadenas poliméricas cíclicas en las que los grupos terminales de una única cadena de polímero se han unido para formar un anillo grande.

Una composición de monómero que contiene monómeros sustituidos con flúor y sustituidos con sililo se condensa en presencia de un catalizador básico para formar una cadena de polímero y un subproducto de fluoruro de sililo que es fácilmente separable del producto de polímero. La composición monomérica comprende al menos un compuesto de fórmula F-X-F y al menos un compuesto de fórmula  $(R^1)_3Si-Z-Si(R^1)_3$ . Cada  $R^1$  independientemente es un grupo hidrocarbilo; X tiene la fórmula  $-A(-R^2-A)_n-$ ; cada A independientemente es  $SO_2$ ,  $C(=O)$  o Het, preferiblemente  $SO_2$ ;  $R^2$  comprende una primera fracción orgánica; n es 0 o 1; Het es un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono y por lo menos un átomo de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo (preferiblemente 1,3,5-triazina), y cuando A es Het, el sustituyente F está unido a un átomo de carbono del anillo heteroaromático del mismo; Z tiene la fórmula  $-L-R^3-L-$ ; cada L es independientemente O, S o  $N(R^4)$ , preferiblemente O;  $R^3$  comprende una segunda fracción orgánica, y  $R^4$  comprende preferiblemente al menos un resto arilo o heteroarilo; cada grupo L preferiblemente está directamente unido a un resto arilo o heteroarilo de  $R^3$ ; y cada  $R^4$  independientemente es H o una tercera fracción orgánica. La composición monomérica puede comprender por lo menos un compuesto de fórmula F-X-Z-Si( $R^1$ )<sub>3</sub> además de, o en lugar de, la combinación de F-X-F y  $(R^1)_3Si-Z-Si(R^1)_3$ .

45 Durante la polimerización, los respectivos grupos A y L de los monómeros forman juntos una cadena polimérica X-Z, y los sustituyentes F y  $(R^1)_3Si$  forman un subproducto de fluoruro de sililo de fórmula  $(R^1)_3Si-F$ , que está listo para separarse del producto polimérico y puede ser reciclado. En realizaciones preferidas, los polímeros incluyen grupos terminales fluoro sustituidos relativamente estables, que pueden modificarse en condiciones de reacción selectiva, si se desea. El catalizador básico comprende un material seleccionado del grupo que consiste de una amidina, una guanidina, un fosfaceno, un carbeno heterocíclico con nitrógeno, un alcóxido terciario, una sal de fluoruro o una combinación de dos o más de los anteriores. Sorprendentemente, las mezclas de los monómeros de bis-sililo y bis-fluoro son no reactivas, incluso a temperaturas elevadas, en ausencia del catalizador básico.

Los métodos de polimerización son particularmente útiles para preparar polisulfatos de arilo, tales como bisfenol polisulfatos, en condiciones suaves de alto rendimiento, para proporcionar polímeros con pesos moleculares y propiedades físicas adecuados para, por ejemplo, aplicaciones de materiales tales como materiales de ingeniería, materiales de envasado y similares. Una ventaja de los polímeros producidos por los métodos descritos aquí, que incluyen los aril polisulfatos, es que en muchos casos los grupos terminales de los polímeros incluyen grupos fluoro que pueden reaccionar por separado para funcionalizar los extremos de las cadenas poliméricas de una manera no fácilmente alcanzable por métodos anteriores. En el caso de los polisulfatos de arilo, los grupos terminales  $-OSO_2F$  y  $-SO_2F$  son sorprendentemente estables, pero pueden inducirse selectivamente a reacciones con grupos OH fenólicos y

grupos amino o hidrolizados a grupos -OH y -SO<sub>3</sub>-, respectivamente, bajo condiciones fácilmente controlables, como se describe aquí.

5 El subproducto de fluoruro de sililo puede reciclarse por reacción con una sal (por ejemplo, una sal de sodio o potasio) de un precursor de monómero fenólico (por ejemplo, bisfenol A) para formar un monómero bisililado útil (por ejemplo, un bis-silil bisfenol A) y una sal de fluoruro (por ejemplo, fluoruro de sodio). El monómero bis-sililado puede utilizarse en otra reacción de polimerización.

10 Una realización del método de polimerización descrito aquí implica hacer reaccionar un primer monómero bis-florado con un segundo monómero bis-sililado en presencia de un catalizador básico para formar una cadena de polímero y un subproducto de fluoruro de sililo. Los sustituyentes fluoro del primer monómero están unidos a un grupo deficiente en electrones tal como un grupo activador de sulfonilo, carbonilo o heteroarilo (preferiblemente sulfonilo), y los sustituyentes sililo del segundo monómero están unidos a una fracción de núcleo orgánico a través de un oxígeno, azufre, o átomo de nitrógeno (preferiblemente un átomo de oxígeno). Cuando el primer y segundo monómeros se combinan con el catalizador, los sustituyentes fluoruro del primer monómero reaccionan con los sustituyentes sililo del segundo monómero para formar un fluoruro de sililo, y los grupos activadores deficientes en electrones del primer monómero se condensan con los átomos de enlace del segundo monómero para formar una cadena de polímero. También el primer monómero opcionalmente también puede incluir un grupo de núcleo orgánico.

20 En algunas realizaciones, el método comprende la etapa de hacer reaccionar una primera composición de monómeros que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula F-X-F (preferiblemente FSO<sub>2</sub>F) con una segunda composición de monómeros que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Si-Z-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, en la presencia de un catalizador básico, para formar una cadena de polímeros X-Z alternativa y un subproducto de fluoruro de sililo de la fórmula (R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Si-F. La porción X del primer monómero tiene la fórmula -A-(R<sup>2</sup>-A)<sub>n</sub>-, en la que cada A es independientemente SO<sub>2</sub>, C(=O), o Het, preferiblemente SO<sub>2</sub>; R<sup>2</sup> comprende una primera fracción orgánica; n es 0 o 1; y Het es un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono y por lo menos un átomo de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo (preferiblemente una 1,3,5-triazina), en el que cada F se une a un átomo de carbono del anillo heteroaromático. Cada R<sup>1</sup> del segundo monómero es independientemente un grupo hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo lineal o ramificado, fenilo, y similares); Z tiene la fórmula -L-R<sup>3</sup>-L-, en la que cada L es independientemente O, S, o N(R<sup>4</sup>), preferiblemente O; R<sup>3</sup> comprende una segunda fracción orgánica y R<sup>3</sup> preferiblemente comprende por lo menos una fracción de arilo o heteroarilo; cada grupo L preferiblemente se une directamente a una fracción arilo o heteroarilo de R<sup>3</sup>; y R<sup>4</sup> es H o una tercera fracción orgánica. Durante la polimerización, los sustituyentes F y (R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Si respectivos del primer y segundo monómeros forman el fluoruro de sililo, mientras que los grupos A y L respectivos del primer y segundo monómeros alternativamente se condensan para formar la cadena de polímeros X-Z alternativa. Cuando n es 0, cada sustituyente F del primer monómero se une al mismo grupo A.

35 El catalizador básico utilizado en los métodos de polimerización descritos aquí comprende por lo menos un material seleccionado del grupo que consiste de una amidina, una guanidina, un fosfaceno, un (N-heterocíclico) carbeno heterocíclico con nitrógeno, un alcóxido terciario, y una sal de fluoruro. Por ejemplo, el catalizador básico puede comprender una base amidina (por ejemplo, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), y similares), una guanidina (por ejemplo, 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), y 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) y similares), una base fosfaceno (por ejemplo, 2-tert-butylimino-2-dietilamino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosforina (BEMP), 1-tert-butil-4,4,4-tris-(dimetilamino)-2,2-bis[tris(dimetilamino)-fosforanilidenamino]-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-catenadi(fosfaceno) (P<sub>4</sub>-t-Bu), y similares), un carbeno heterocíclico de nitrógeno (por ejemplo, un imidazol-2-ilideno, un 1,2,4-triazol-5-ilideno, un tiazol-2-ilideno, un imidazolin-2-ilideno, y similares), un alcóxido terciario (por ejemplo, tert-butóxido de potasio y similares), o una sal que contiene fluoruro (por ejemplo, CsF, CsFHF, KF, fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF), tris(dimetilamino)sulfonio-difluorotrimetilsilicato (TASF), y similares), o una combinación de dos o más de las mismas. Preferiblemente, la base comprende una amidina, un fosfaceno, o ambos. Si se desea, se puede agregar una combinación de catalizadores como una mezcla o de forma secuencial.

50 Preferiblemente, el primer y segundo monómeros se hacen reaccionar en cantidades aproximadamente equimolares o con un exceso (por ejemplo, 0.01 hasta 10% mol de exceso) del primer monómero (es decir, fluorado). El primer y segundo monómeros se pueden poner en contacto con otro en forma pura (sin solvente o a masa), o en un solvente (por ejemplo, un hidrocarburo halogenado, acetonitrilo, piridina, N-metilpirrolidona, y similares), una combinación de solventes (por ejemplo, se agregan juntos o de forma secuencial), o una combinación de condiciones sin solventes y con solventes (por ejemplo, de forma secuencial). Normalmente, la polimerización se realiza a una temperatura en el rango de 20 a 200°C durante 0.5 a 48 horas. La reacción de polimerización es sorprendentemente fácil, y normalmente exhibe un calor de reacción relativamente modesto. Adicionalmente, las condiciones de reacción y monómeros son sorprendentemente tolerantes con una gran variedad de fracciones orgánicas y sustituyentes. Esto se traduce en una libertad de selección sin precedentes de componentes de monómeros "AA" y "BB", que incluyen los grupos que se sabe interfieren con las reacciones ácido-base normales, y la capacidad de adaptar la funcionalidad del polímero resultante en un grado muy alto.

60 El primer monómero puede ser un único compuesto que se conforma a la fórmula F-X-F o una mezcla de compuestos que tiene diferentes grupos X. De forma similar, el segundo monómero puede ser un compuesto único que se conforma a la fórmula (R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Si-Z-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub> o una mezcla de compuestos que tiene diferentes grupos R<sup>1</sup>, grupos Z, o ambos. Dichas

mezclas de monómeros se pueden formular en cualquier proporción deseada y con cualesquier grupos X y Z para impartir propiedades deseadas al polímero resultante, tal como un peso molecular deseado, una distribución de peso molecular deseada, propiedades físicas o mecánicas deseables (por ejemplo, temperatura de transición vítrea, estabilidad hidrolítica, resistencia a la tracción, resistencia al impacto, ductilidad, resiliencia, plasticidad, y similares), o biodegradabilidad, por ejemplo.

En una realización, el primer monómero tiene la fórmula F-A-F. En esta realización, el primer monómero puede ser, por ejemplo, FSO<sub>2</sub>F, FC(O)F, o F-Het-F (preferiblemente FSO<sub>2</sub>F). Como se describe aquí, Het es un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono y por lo menos un átomo de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo, en el que cada F se une a un átomo de carbono del anillo heteroaromático. Un heterociclo de ejemplo es 1,3,5-triazina, y los sustituyentes F se unen covalentemente a un átomo de carbono en dos o más de las posiciones 2, 4, y 6. Cuando se utiliza un monómero gaseoso tal como FSO<sub>2</sub>F, la reacción se puede realizar en un reactor capaz de operar a presiones mayores a una atmósfera, si lo desea.

En otras realizaciones, el primer monómero es un material de la fórmula F-A-R<sup>2</sup>-A-F. R<sup>2</sup> es una primera fracción orgánica, que puede comprender o consistir de un material de núcleo orgánico, tal como un hidrocarburo, un heterociclo, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido, un análogo de péptido, y similares, o cualquier combinación de dos o más de los mismos, mientras que los grupos A se seleccionan de sulfonilo, carbonilo, o heteroarilo (Het), preferiblemente SO<sub>2</sub>, como se describió anteriormente. En algunas realizaciones, R<sup>2</sup> se puede representar por la fórmula -L<sup>1</sup>-R<sup>5</sup>-L<sup>1</sup>-, en la que cada L<sup>1</sup> es independientemente seleccionado del grupo que consiste de O, S, y N(R<sup>4</sup>), preferiblemente O; cada R<sup>5</sup> independientemente comprende la primera fracción orgánica; y cada R<sup>4</sup> independientemente comprende H o una tercera fracción orgánica. Alternativamente, o adicionalmente, R<sup>2</sup> se puede representar por la fórmula -L<sup>1</sup>-R<sup>5</sup>-, en la que cada L<sup>1</sup> y R<sup>5</sup> son como se definió anteriormente.

Un polímero producido por los presentes métodos comprende una cadena de polímeros que se puede representar por Fórmula (I): (-A(-R<sup>2</sup>-A)<sub>n</sub>-L-R<sup>3</sup>-L)<sub>x</sub>-, en la que cada A es independientemente SO<sub>2</sub>, C(=O), o Het, preferiblemente SO<sub>2</sub>; cada R<sup>2</sup> independientemente comprende la primera fracción orgánica; cada n es independientemente 0 o 1; cada Het es independientemente un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono y por lo menos un átomo de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo; cada L es independientemente O, S, o N(R<sup>4</sup>), preferiblemente O; cada R<sup>3</sup> comprende una segunda fracción orgánica y R<sup>3</sup> preferiblemente comprende por lo menos una fracción de arilo o heteroarilo; cada grupo L preferiblemente se une directamente a una fracción arilo o heteroarilo de R<sup>3</sup>; cada R<sup>4</sup> es independientemente H o una tercera fracción orgánica; y x es el número promedio de unidades de repetición en el polímero y tiene un valor de por lo menos 10 (por ejemplo, 10 a 100,000 o más). Cadena de polímeros incluye por lo menos un grupo de extremo que se deriva del primer monómero, es decir, un grupo de extremo que incluye una fracción de la fórmula E-A-, tal como E-A(-R<sup>2</sup>-A)<sub>n</sub>-, en la que E preferiblemente es un sustituyente de fluoro (F), o E es un grupo funcional que se puede obtener por desplazamiento nucleofílico de F de la fracción "A", tal como azido, amino, alquilamino, arilamino, alcoxi, ariloxi, alquiltio, y grupos similares. En algunas realizaciones, E se selecciona de fluoro, OR<sup>8</sup>, NHR<sup>8</sup>, N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, azido, CN, o SR<sup>8</sup>, y cada R<sup>8</sup> es independientemente una fracción orgánica. Cuando A es Het, cada grupo L se une a un átomo de carbono del anillo heteroaromático del mismo.

Alternativamente, o adicionalmente, el polímero incluye una cadena de polímeros que se puede representar por Fórmula (II): (-A-R<sup>2</sup>-A-L-R<sup>3</sup>-L)<sub>y</sub>-, en la que cada A es independientemente SO<sub>2</sub>, C(=O), o Het, preferiblemente SO<sub>2</sub>; cada R<sup>2</sup> independientemente comprende la primera fracción orgánica; cada Het es independientemente un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono y por lo menos un átomo de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo (preferiblemente 1,3,5-triazina); cada L es independientemente O, S, o N(R<sup>4</sup>), preferiblemente O; cada R<sup>3</sup> comprende una segunda fracción orgánica y R<sup>3</sup> preferiblemente comprende por lo menos una fracción de arilo o heteroarilo; cada grupo L preferiblemente se une directamente a una fracción arilo o heteroarilo de R<sup>3</sup>; cada R<sup>4</sup> es independientemente H o una tercera fracción orgánica; y y es el número promedio de unidades de repetición en el polímero y tiene un valor de por lo menos 10 (por ejemplo, 10 a 100,000 o más). La cadena de polímeros incluye por lo menos un grupo de extremo que se deriva del primer monómero, es decir, un grupo de extremo que incluye una fracción de la fórmula E-A-, tal como E-A-R<sup>2</sup>-A-, en la que E preferiblemente es un sustituyente de fluoro (F), o E es un grupo funcional que se puede obtener por desplazamiento nucleofílico de F desde la fracción "A", tal como azido, amino, alquilamino, arilamino, alcoxi, ariloxi, alquiltio, y grupos similares. En algunas realizaciones, E se selecciona de fluoro, OR<sup>8</sup>, NHR<sup>8</sup>, N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, azido, CN, o SR<sup>8</sup>, y cada R<sup>8</sup> es independientemente una fracción orgánica. Cuando A es Het, cada grupo L se une a un átomo de carbono del anillo heteroaromático del mismo.

En algunas otras realizaciones, el polímero incluye una cadena de polímeros que se puede representar por Fórmula (III): (-A-L<sup>1</sup>-R<sup>5</sup>-L<sup>1</sup>-A-L-R<sup>3</sup>-L)<sub>z</sub>-, en la que cada A es independientemente SO<sub>2</sub>, C(=O), o Het, preferiblemente SO<sub>2</sub>; cada R<sup>5</sup> independientemente comprende la primera fracción orgánica; cada Het es independientemente un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono y por lo menos un átomo de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo, preferiblemente 1,3,5-triazina; cada L y L<sup>1</sup> es independientemente O, S, o N(R<sup>4</sup>), preferiblemente O; cada R<sup>3</sup> comprende una segunda fracción orgánica y R<sup>3</sup> preferiblemente comprende por lo menos una fracción de arilo o heteroarilo; cada grupo L preferiblemente se une directamente a una fracción arilo o heteroarilo de R<sup>3</sup>; cada R<sup>4</sup> es independientemente H o una tercera fracción orgánica; y z es el número promedio de unidades de repetición en el polímero y tiene un valor de por lo menos 10 (por ejemplo, 10 a 100,000 o más). La cadena de polímeros incluye por lo menos un grupo de extremo que se deriva del primer monómero, es decir, un grupo de extremo que incluye una fracción de la fórmula E-A-, tal como E-A-L<sup>1</sup>-R<sup>5</sup>-L<sup>1</sup>-A-, en la que E preferiblemente es un sustituyente de

fluoro (F), o E es un grupo funcional que se puede obtener por desplazamiento nucleofílico de F desde la fracción "A", tal como azido, amino, alquilamino, arilamino, alcoxi, ariloxi, alquiltio, y grupos similares. En algunas realizaciones, E se selecciona de fluoro,  $OR^8$ ,  $NHR^8$ ,  $N(R^8)_2$ , azido, CN, o  $SR^8$ , y cada  $R^8$  es independientemente una fracción orgánica. Cuando A es Het, cada grupo L y  $L^1$  se une a un átomo de carbono del anillo heteroaromático del mismo.

5 En aún otras realizaciones, el polímero incluye una cadena de polímeros que se puede representar por Fórmula (IV):  $(-A-L^1-R^5-A-L-R^3-L)_m-$ , en la que cada A es independientemente  $SO_2$ ,  $C(=O)$ , o Het, preferiblemente  $SO_2$ ; cada  $R^5$  independientemente comprende una primera fracción orgánica; cada Het es independientemente un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono y por lo menos un átomo de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo; cada L y  $L^1$  es independientemente O, S, o  $N(R^4)$ , preferiblemente O; cada  $R^3$  comprende una segunda fracción orgánica y  $R^3$  preferiblemente comprende por lo menos una fracción de arilo o heteroarilo; cada grupo L preferiblemente se une directamente a una fracción arilo o heteroarilo de  $R^3$ ; cada  $R^4$  es independientemente H o una tercera fracción orgánica; y m es el número promedio de unidades de repetición en el polímero y tiene un valor de por lo menos 10 (por ejemplo, 10 a 100,000 o más). La cadena de polímeros incluye por lo menos un grupo de extremo que se deriva del primer monómero, es decir, un grupo de extremo que incluye una fracción de la fórmula E-A-, tal como E-A- $L^1-R^5-A-$ , en la que E preferiblemente es un sustituyente de fluoro (F), o E es un grupo funcional que se puede obtener por desplazamiento nucleofílico de F desde la fracción "A", tal como azido, amino, alquilamino, arilamino, alcoxi, ariloxi, alquiltio, y grupos similares. En algunas realizaciones, E se selecciona de fluoro,  $OR^8$ ,  $NHR^8$ ,  $N(R^8)_2$ , azido, CN, o  $SR^8$ , y cada  $R^8$  es independientemente una fracción orgánica. Cuando A es Het (por ejemplo, 1,3,5-triazina), cada grupo L y  $L^1$  se une a un átomo de carbono del anillo heteroaromático del mismo.

20 En algunas otras realizaciones, el polímero incluye una cadena de polímeros que se puede representar por Fórmula (V):  $(-A-L-R^3-L)_p-$ , en la que cada A es independientemente  $SO_2$ ,  $C(=O)$ , o Het, preferiblemente  $SO_2$ ; cada Het es independientemente un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono y por lo menos un átomo de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo; cada L es independientemente O, S, o  $N(R^4)$ , preferiblemente O; cada  $R^3$  comprende una segunda fracción orgánica y  $R^3$  preferiblemente comprende por lo menos una fracción de arilo o heteroarilo; cada grupo L preferiblemente se une directamente a una fracción arilo o heteroarilo de  $R^3$ ; cada  $R^4$  es H u otra fracción orgánica; y p es el número promedio de unidades de repetición en el polímero y tiene un valor de por lo menos 10 (por ejemplo, 10 a 100,000). La cadena de polímeros incluye por lo menos un grupo de extremo que se deriva del primer monómero, es decir, un grupo de extremo que incluye una fracción de la fórmula E-A-, en la que E preferiblemente es un sustituyente de fluoro (F), o E es un grupo funcional que se puede obtener por desplazamiento nucleofílico de F de la fracción "A", tal como azido, amino, alquilamino, arilamino, alcoxi, ariloxi, alquiltio, y grupos similares. En algunas realizaciones, E se selecciona de fluoro,  $OR^8$ ,  $NHR^8$ ,  $N(R^8)_2$ , azido, CN, o  $SR^8$ , y cada  $R^8$  es independientemente una fracción orgánica. Cuando A es Het (por ejemplo, 1,3,5-triazina), cada grupo L se une a un átomo de carbono del anillo heteroaromático del mismo.

35 En aún otras realizaciones, el polímero se puede representar por la fórmula (VI):  $(-A-R^2-A-L-R^3-L)_a(-A-L^1-R^5-L^1-A-L-R^3-L)_b(-A-L^1-R^5-A-L-R^3-L)_c(-A-L-R^3-L)_d-$ , en la que a, b, c, y d representan el número promedio de las unidades de repetición respectivas en el polímero, y cualquiera de a, b, c, y d puede ser 0 o mayor, siempre y cuando la suma de a, b, c, y d tenga un valor de por lo menos 10 (por ejemplo, 10 a 100,000 o más), y el polímero incluye por lo menos un grupo de extremo que se deriva del primer monómero, es decir, un grupo de extremo de la fórmula E-A-, E-A- $L^1-R^5-A-$ , E-A- $L^1-R^5-L^1-A-$ , E-A- $R^2-A-$ , o E-A- $(-R^2-A)_n-$ , en la que E preferiblemente es un sustituyente de fluoro (F), o E es un grupo funcional que se puede obtener por desplazamiento nucleofílico de F de la fracción "A", tal como azido, amino, alquilamino, arilamino, alcoxi, ariloxi, alquiltio, y grupos similares. En algunas realizaciones, E se selecciona de fluoro,  $OR^8$ ,  $NHR^8$ ,  $N(R^8)_2$ , azido, CN, o  $SR^8$ , y cada  $R^8$  es independientemente una fracción orgánica. Cada uno de A, L,  $L^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , y  $R^5$  independientemente se definen como son para las otras realizaciones de polímero y monómero descritas aquí para el primer aspecto.

45 En algunas realizaciones, por lo menos una porción del primer monómero incluye un monómero de ramificación de la fórmula F-X-F en la que X incluye un sustituyente F adicional sobre un grupo de activación de sulfonilo, carbonilo o heteroarilo, de tal manera que el sustituyente F adicional también reacciona con un sustituyente sililo sobre un grupo de enlace del átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno del segundo monómero para formar el fluoruro de sililo, y el grupo de activación del primer monómero se condensa con el grupo de enlace del segundo monómero para introducir por lo menos un punto de ramificación en el polímero. Alternativamente, o adicionalmente, el segundo monómero puede incluir un monómero de ramificación en el que Z incluye un sustituyente de sililo adicional adherido a un grupo de unión del átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno, de tal manera que el sustituyente de sililo adicional reacciona con un sustituyente de fluoro sobre un grupo de activación de sulfonilo, carbonilo, o heteroarilo del primer monómero para formar el fluoruro de sililo, y el grupo de enlace del segundo monómero se condensa con el grupo de activación del primer monómero para introducir por lo menos un punto de ramificación en el polímero.

60 En cualquiera de los métodos de polimerización y polímeros descritos aquí, cada una de las fracciones orgánicas de los monómeros, por ejemplo,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , y  $R^8$  independientemente se puede seleccionar del grupo que consiste de un hidrocarburo, un heterociclo, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido, un análogo de péptido, y una combinación de dos o más de los mismos. En algunas realizaciones,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , y  $R^8$  puede incluir uno de más sustituyentes, por ejemplo, hidroxilo, halógeno, nitro,  $-C(O)R^6$ ,  $-C(O)OR^6$ ,  $-C(O)N(R^6)_2$ ,  $-CN$ ,  $-SO_2R^6$ ,  $-SO_2N(R^6)_2$ ,  $R^6SO_2N(R^6)-$ ,  $-N(R^6)SO_2R^6$ ,  $-SO_3R^6$ ,  $-N(R^6)_2$ ,  $-N(R^6)OR^6$ ,  $-N(R^6)C(O)R^6$ ,  $-N(R^6)C(O)OR^6$ ,  $N(R^6)C(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)OR^6$ , azido, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, arilo, ariloxi,

heteroarilo, poli(etileneoxi), poli(etileneoxi) terminado en alquinilo, un ácido graso, un carbohidrato, un aminoácido, y un polipéptido; en el que cada  $R^6$  es independientemente H, alquilo, o arilo, y  $v$  es 0, 1, o 2.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un polímero, preferiblemente preparado por los métodos descritos aquí, en el que el polímero comprende una cadena polimérica que tiene una fórmula seleccionada del grupo

5

Fórmula (I):  $(-A(-R^2-A)_n-L-R^3-L)_x-$ ;

Fórmula (II):  $(-A-R^2-A-L-R^3-L)_y-$ ;

Fórmula (III):  $(-A-L^1-R^5-L^1-A-L-R^3-L)_z-$ ;

Fórmula (IV):  $(-A-L^1-R^5-A-L-R^3-L)_m-$ ;

10 Fórmula (V):  $(-A-L-R^3-L)_p-$ ;

y

Fórmula (VI):  $(-A-R^2-A-L-R^3-L)_a(-A-L^1-R^5-L^1-A-L-R^3-L)_b(-A-L^1-R^5-A-L-R^3-L)_c(-A-L-R^3-L)_d$

15

en la que el polímero incluye por lo menos un grupo funcional "E-A-" en uno o ambos extremos de la cadena de polímeros, en la que cada E es fluoro,  $OR^8$ ,  $NHR^8$ ,  $N(R^8)_2$ , azido, CN, o  $SR^8$ , y cada  $R^8$  es independientemente una fracción orgánica; y en la que el polímero tiene un índice de polidispersidad de peso molecular (PDI) de menos de 2.2 con base en cromatografía de permeación de gel utilizando estándares de poliestireno, y incluye menos de 5 por ciento en peso de oligómeros cíclicos.

20

En las Fórmulas anteriores (I), (II), (III), (IV), (V), y (VI) de acuerdo con el segundo aspecto, cada A es  $SO_2$ ; cada  $R^2$  y  $R^5$  independientemente comprende una primera fracción orgánica; cada L y  $L^1$  es independientemente O, S, o  $N(R^4)$ , preferiblemente O; cada  $R^3$  comprende una segunda fracción orgánica; cada  $R^4$  es independientemente a H o una tercera fracción orgánica; cada n es independientemente 0 o 1; cada uno de x, y, z, m, p, a, b, c, y d es el número promedio de unidades de repetición respectivas en la cadena de polímeros; cada uno de x, y, z, m, y p tiene un valor de por lo menos 10 (por ejemplo, 10 a 100,000 o más); y cada uno de y, a, b, c, y d puede ser 0 o mayor, siempre y cuando la suma de a, b, c, y d tiene un valor de por lo menos 10 (por ejemplo, 10 a 100,000 o más). Cada uno de L,  $L^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , y  $R^5$  independientemente se definen como se describió anteriormente para las fórmulas de monómero.

25

En cualquiera de los polímeros de acuerdo con el segundo aspecto cada una de las fracciones orgánicas, por ejemplo,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , y  $R^8$ , independientemente se puede seleccionar del grupo que consiste de un hidrocarburo, un heterociclo, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido, un análogo de péptido, y una combinación de dos o más de los mismos. Adicionalmente,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ , y  $R^8$  se pueden sustituir con uno o más grupos funcionales. Ejemplos no limitantes de dichos grupos funcionales incluyen por ejemplo, hidroxilo, halógeno, nitro,  $-C(O)R^6$ ,  $-C(O)OR^6$ ,  $-C(O)N(R^6)_2$ ,  $-CN$ ,  $-SO_2R^6$ ,  $-SON(R^6)_2$ ,  $R^6SO_2N(R^6)-$ ,  $-N(R^6)SO_2R^6$ ,  $-SO_3R^6$ ,  $-N(R^6)_2$ ,  $-N(R^6)OR^6$ ,  $-N(R^6)C(O)R^6$ ,  $-N(R^6)C(O)OR^6$ ,  $N(R^6)C(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)OR^6$ , azido, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquinilo, alcoxi, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, arilo, ariloxi, heteroarilo, poli(etileneoxi), poli(etileneoxi) terminado en alquinilo, un ácido graso, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido; en el que cada  $R^6$  es independientemente H, alquilo, o arilo, y  $v$  es 0, 1, o 2.

30

35

En algunas realizaciones, los monómeros preferidos incluyen bisfenol fluorosulfatos (por ejemplo, bisfenol A fluorosulfato, bisfenol AF fluorosulfato, bisfenol S fluorosulfato, y monómeros relacionados con dos grupos fenólicos unidos juntos) y éteres de bisfenol sililo (por ejemplo, éter de bisfenol A sililo, éter de bisfenol AF sililo, éter de bisfenol S sililo, y monómeros relacionados con dos grupos fenólicos unidos juntos).

40

Los polímeros descritos aquí normalmente son materiales termoplásticos que son fácilmente moldeables y termoformables en una amplia variedad de partes mecánicas y componentes estructurales. Los polímeros de poli(sulfato de bisfenol A) son resistentes a hidrólisis, tienen una constante dieléctrica relativamente alta, buena resistencia al impacto, así como resistencia a la tracción, módulo de elasticidad y alargamiento similar a los policarbonatos. Dichos polímeros se pueden fabricar en láminas y películas para su uso en materiales de empaque, materiales de construcción y similares, y se pueden utilizar en aplicaciones tales como componentes de automóviles y aviones (por ejemplo, parabrisas y similares), prótesis médicas, gafas de seguridad y recipientes (por ejemplo, tazas, botellas y similares).

45

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona una película o lámina transparente, sustancialmente incolora que comprende el polímero del segundo aspecto, en el que el polímero es poli(sulfato de bisfenol A).

50

En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un método para preparar la película o lámina del tercer aspecto que comprende granular el poli(sulfato de bisfenol A), y que comprende gránulos a una presión elevada a una temperatura mayor de la temperatura de transición vítrea de los mismos.

Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1 ilustra ejemplos no limitantes de (A) monómeros fluorados, (B) monómeros sililados, y (C) monómeros que comprenden tanto grupo fluoro como sililo, que se pueden utilizar en los métodos de polimerización descritos aquí.
- La Figura 2 ilustra esquemáticamente la síntesis del monómero de bisfenol A seleccionado en el Panel (a), y la síntesis de poli(sulfato de bisfenol A) de los monómeros en el Panel (b).
- 5 La Figura 3 ilustra (A) la preparación de catalizadores básicos de carbeno heterocíclico de nitrógeno de materiales precursores y (B) la estructura de diversas clases de carbenoheterocíclico con nitrógeno.
- La Figura 4 proporciona trazas de GPC normalizadas de poli(sulfato de bisfenol A) preparadas a diferentes concentraciones de monómeros mediante polimerización de los monómeros 2a y 2b.
- 10 La Figura 5 ilustra el efecto de la temperatura y la carga del catalizador sobre la polimerización en solución de los monómeros 2a+2b (curva inferior) y los monómeros 2a+2c (curva superior).
- La Figura 6 proporciona trazas de GPC seleccionadas que se relacionan con los polímeros en la Tabla 2.
- La Figura 7 proporciona termogramas de Análisis Termogravimétrico (TGA) de muestras representativas de polímero de poli(sulfato de bisfenol A) que demuestran propiedades de descomposición térmica consistentes para polímeros preparados bajo diferentes condiciones y que tienen diferentes características de peso molecular, es decir, valores de MALS  $M_n$  de 2.5 kDa (curva más baja) 40 kDa y 59 kDa (dos curvas superiores superpuestas).
- 15 La Figura 8 proporciona termogramas de segundo calentamiento de calorimetría diferencial de barrido (DSC) (recuadro) para muestras representativas de polímero de poli(bisfenol A) y un gráfico de GPC  $M_n$  frente a  $T_g$  correspondiente para los polímeros.
- La Figura 9 proporciona curvas de tensión y deformación por tracción para poli(sulfato de bisfenol A) moldeado por compresión en comparación con el policarbonato LEXAN comercial que se moldeó por compresión de manera similar.
- 20 La Figura 10 ilustra esquemáticamente una preparación de carbonato de poli(bisfenol A) mediante los métodos de polimerización descritos aquí.
- La Figura 11 ilustra las fórmulas químicas estructurales para polímeros de sulfonato y sulfato seleccionados sintetizados a partir de diferentes combinaciones de monómeros, que demuestran el amplio alcance de los métodos de polimerización descritos aquí.
- 25 La Figura 12 ilustra la modificación de los grupos terminales de fluorosulfato de un poli(sulfato de bisfenol A) preparado por el método de polimerización descrito aquí para unir un colorante (rojo de Nilo) a los extremos de las cadenas de polímeros.
- La Figura 13 proporciona espectros UV/Visuales del poli(sulfato de bisfenol A) con extremos protegidos teñido con el colorante de Nilo rojo ilustrado en la Figura 12.
- 30 La Figura 14 proporciona gráficos de índice de refracción frente a concentración para determinar el  $dn/dc$  de poli(sulfato de bisfenol A); el Panel (a) proporciona datos para la Serie #1, y el Panel (b) proporciona datos para la Serie #2 como se describe en el Ejemplo 11 aquí.
- La Figura 15 proporciona (A) una traza de GPC de poli(sulfato de bisfenol A) preparado por el método de Firth (documento US 3,733,304); y (B) una traza de GPC de poli(sulfato de bisfenol A) preparado de acuerdo con el método de polimerización en masa descrito en el Ejemplo 1 aquí.
- 35 La Figura 16 proporciona trazas de GPC de sulfato de poli(bisfenol A) de diversas tandas preparadas bajo las mismas condiciones objetivo a diferentes escalas de reacción, así como muestras que se han calentado o procesado después de aislamiento.
- 40 La Figura 17 ilustra (A) la síntesis de monómeros de sulfoni fluoruro a partir de aminas mediante tratamiento con sulfoni fluoruro de etileno (ESF); (b) monómeros seleccionados preparados de acuerdo con el esquema en (A); y (C) copolímeros seleccionados preparados a partir de los monómeros de sulfoni fluoruro.

#### Descripción detallada

- 45 El presente método de polimerización puede proporcionar una amplia variedad de estructuras de monómero, sustituyentes funcionales, y enlaces de monómero a monómero. En algunas realizaciones, el método de polimerización comprende, consiste esencialmente de, o consiste en poner en contacto por lo menos un primer monómero bis-fluorado, F-X-F, con por lo menos un segundo monómero bis-sililado,  $(R^1)_3Si-Z-Si(R^1)_3$ , en la presencia de un catalizador básico. Los sustituyentes de fluoruro del primer monómero se unen a una porción sulfonilo, carbonilo o heteroarilo de X, y los grupos sililo del segundo monómero se unen a un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno de Z. En la presencia del
- 50 catalizador básico, un sustituyente de fluoro del primer monómero reacciona con un sustituyente sililo del segundo monómero para formar un compuesto de fluoruro de sililo. Al mismo tiempo, un grupo sulfonilo, carbonilo, o heteroarilo

del primer monómero se condensa con un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno del segundo monómero al que se adhieren los grupos sililo, para de esta manera formar una cadena de polímeros alternativa lineal con unidades de repetición X-Z.

5 Como se describe en detalle aquí, el primer monómero se puede representar por la fórmula F-A-(R<sup>2</sup>-A)<sub>n</sub>-F, en la que cada A es independientemente SO<sub>2</sub>, C(=O), o Het; R<sup>2</sup> comprende una primera fracción orgánica; n es 0 o 1; y Het es un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono (por ejemplo, 2 a 4) y por lo menos un (por ejemplo, 1 a 4) átomos de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo. Cuando A es Het, cada F se une a un átomo de carbono del anillo heteroaromático. Un grupo particularmente preferido es SO<sub>2</sub>. Cuando n es 0, el primer monómero se puede representar por la fórmula F-A-F (es decir, FSO<sub>2</sub>F, FC(O)F, y F-Het-F). Cuando n es 1, el primer monómero se puede representar por la fórmula F-A-R<sup>2</sup>-A-F. En algunas realizaciones, la primera fracción orgánica, R<sup>2</sup>, se puede representar por la fórmula -L<sup>1</sup>-R<sup>5</sup>-L<sup>1</sup>-, en la que cada L<sup>1</sup> es independientemente seleccionado del grupo que consiste de O, S, y N(R<sup>4</sup>); R<sup>5</sup> comprende una primera fracción orgánica, y R<sup>4</sup> es H o una tercera fracción orgánica. En algunas otras realizaciones, la primera fracción orgánica, R<sup>2</sup>, se puede representar por la fórmula -L<sup>1</sup>-R<sup>5</sup>-, en la que L<sup>1</sup> es independientemente seleccionado del grupo que consiste de O, S, y N(R<sup>4</sup>); R<sup>5</sup> comprende una primera fracción orgánica, y R<sup>4</sup> es H o una tercera fracción orgánica.

10 El segundo monómero, (R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Si-Z-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, se puede representar por la fórmula (R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>Si-L-R<sup>3</sup>-L-Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, en la que cada L es independientemente O, S, o N(R<sup>4</sup>); R<sup>3</sup> comprende una segunda fracción orgánica; y R<sup>4</sup> es H o una tercera fracción orgánica. La Figura 1 ilustra ejemplos no limitantes de (A) monómeros fluorados, (B) monómeros sililados, y (C) monómeros que comprenden tanto grupo fluoro como sililo, que se pueden utilizar en los métodos de polimerización descritos aquí.

15 Las porciones X y Z de la cadena de polímeros se conectan entre sí a través de un enlace tal como -SO<sub>2</sub>-L-, -C(=O)-L-, -Het-L-, -L<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>-L-, -L<sup>1</sup>-C(=O)-L-, o -L<sup>1</sup>-Het-L-, en la que cada L y L<sup>1</sup> es independientemente seleccionado del grupo que consiste de O, S, y N(R<sup>4</sup>); y cada R<sup>4</sup> independientemente comprende H o una fracción orgánica. Como se describe aquí, Z comprende una fracción orgánica que lleva los átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno, y X puede ser el grupo de activación de sulfonilo, carbonilo, o heteroarilo, o alternativamente, X puede comprender un núcleo de grupo orgánico que lleva los grupos de activación de sulfonilo, carbonilo, o heteroarilo. En algunas realizaciones polímero, los grupos de activación de sulfonilo, carbonilo, y heteroarilo de X se unen directamente a un átomo de carbono de la primera fracción orgánica (si está presente) en X. Alternativamente, o adicionalmente, los grupos sulfonilo, carbonilo, y heteroarilo de X se pueden unir a la fracción orgánica del mismo a través de un átomo de azufre, oxígeno o nitrógeno.

20 Los grupos heteroarilo (también se refieren aquí como grupos heteroaromáticos, o "Het") a los que los sustituyentes de fluoruro del primer monómero se pueden adherir incluyen cualquier fracción heterocíclica que comprende por lo menos un átomo de nitrógeno (por ejemplo, 1 a 4 átomos de nitrógeno), y por lo menos dos átomos de carbono (por ejemplo, 2 a 4 átomos de carbono) en un anillo aromático (por ejemplo, un anillo aromático de 5 miembros o anillo aromático de 6 miembros), y los sustituyentes de fluoruro se unen a átomos de carbono en el anillo aromático.

25 Ejemplos no limitantes de grupos heteroarilo adecuados, Het, que comprende un anillo heteroaromático de 6 miembros incluyen grupos heterocíclico azabenceno tal como una piridina, una diazina (por ejemplo, una 1,2-diazina, una 1,3-diazina o una 1,4-diazina), y una triazina (por ejemplo, una 1,3,5-triazina); grupos azanaftaleno tales como un 1-azanaftaleno (también conocido como una quinolina), un 2-azanaftaleno (también conocido como una isoquinolina), un 1,2-diazanaftaleno (también conocido como una cinnolina), un 2,3-diazanaftaleno (también conocido como una falazina), un 1,3-diazanaftaleno (también conocido como una quinazolina), un 1,4-diazanaftaleno (también conocido como una quinoxalina), un 1,5-diazanaftaleno, a 1,6-diazanaftaleno, un 1,7-diazanaftaleno, un 1,8-diazanaftaleno, una 1,3,5-triazanaftalina, un 1,3,8-triazanaftaleno, y una 1,3,5,8-tetraazanaftalina (también conocida como una pteridina), grupos azafenantrolina tales como una 1,10-diazafenantrolina; y similares. Ejemplos no limitantes de grupos heteroaril adecuados, Het, que comprende un anillo heteroaromático de 5 miembros incluyen un pirrol, un imidazol, un oxazol, un tiazol, un pirazol, un isoxazol, un isotiazol, así como también heterociclos de 5 y 6 miembros condensado tal como un indol, un isoindol, un benzotiazol, un benzoxazol, una purina, y similares.

30 Como se describe aquí, la porción Z del segundo monómero, y opcionalmente, la porción X del primer monómero puede comprender cualesquier grupos de fracción orgánica (por ejemplo, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>) en las fórmulas descritas aquí, dado que la reactividad de los monómeros hacia la polimerización principalmente se controla por el catalizador básico, y la combinación de los grupos de activación de sulfonilo, carbonilo, y heteroarilo del primer monómero, los átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno en el segundo monómero, y la formación del subproducto de fluoruro de sililo termodinámicamente estable de los respectivos sustituyentes fluoro y sililo del primer y segundo monómeros.

35 Ejemplos no limitantes de monómeros bis-fluorados y bis-sililados que se pueden utilizar en los métodos descritos aquí se muestran en la Figura 1. El Panel A de la Figura 1 ilustra monómeros fluorados seleccionados; el Panel B de la Figura 1 ilustra monómeros de sililo seleccionados; mientras que el Panel C de la Figura 1 ilustra monómeros seleccionados que incluyen tanto sustituyentes fluoro como sililo.

40 Se debe interpretar que el uso de los términos "un" y "una" y "el" y referentes similares en el contexto de la descripción de la invención (especialmente en el contexto de las siguientes reivindicaciones) abarca tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en este documento o claramente se contradiga por el contexto. Los términos "que

comprende", "que tiene", "que incluye" y "que contiene" se deben interpretar como términos de final abierto (es decir, que significa "que incluye, pero no se limita a"), a menos que se indique lo contrario. Todos los valores numéricos obtenidos por medición (por ejemplo, peso, concentración, dimensiones físicas, tasas de eliminación, índices de flujo, y similares) no se deben interpretar como números absolutamente precisos, y se deben considerar que abarcan valores dentro de los límites conocidos de la medición técnicas comúnmente utilizadas en la técnica. Todos los métodos descritos aquí se pueden realizar en cualquier orden adecuado a menos que se indique lo contrario en la presente o se contradiga claramente por el contexto. El uso de cualquiera y todos los ejemplos, o un ejemplo de lenguaje (por ejemplo, "tal como") proporcionado aquí, solo pretende iluminar mejor ciertos aspectos de la invención y no presenta una limitación en el alcance de la invención a menos que se afirme lo contrario. Ningún lenguaje en la especificación se debe interpretar como que indica cualquier elemento no reivindicado como esencial para la práctica de la invención.

Como se utiliza aquí, el término "orgánico" y sus variaciones gramaticales, en referencia a un grupo o fracción, se refieren a un material que comprende carbono, normalmente en combinación con por lo menos algo de hidrógeno, y que incluye opcionalmente uno o más elementos distintos, como oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, un halógeno u otro elemento no metálico o metaloide de los grupos II-A (por ejemplo, B), IV-A (por ejemplo, Si), V-A (por ejemplo, As), VI-A (por ejemplo, Se) de la tabla periódica. El término "orgánico" también se refiere a materiales tradicionalmente descritos como materiales organometálicos (por ejemplo, que comprende uno o más grupos principales o átomos de metales de transición unidos covalentemente a un átomo de carbono), así como materiales que incluyen elementos metálicos en un complejo o como una sal con una fracción orgánica. Ejemplos no limitantes de fracciones o grupos orgánicos incluyen, hidrocarburos, heterociclos (que incluyen materiales que comprenden por lo menos un anillo saturado, insaturado y/o aromático que comprende por lo menos un átomo de carbono y uno o más de otros elementos), carbohidratos (que incluyen azúcares y polisacáridos), aminoácidos, polipéptidos (que incluyen proteínas y otros materiales que comprenden por lo menos dos grupos de aminoácidos unidos mediante un enlace peptídico), análogos de péptidos (que incluyen materiales que comprenden dos o más aminoácidos unidos por un enlace distinto de un enlace de péptido, por ejemplo, enlaces éster), y una combinación de dos o más de los mismos.

Adicionalmente, las fracciones orgánicas  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  se puede sustituir con uno o más grupos funcionales. Ejemplos no limitantes de dichos grupos funcionales incluyen por ejemplo, hidroxilo, halógeno, nitro,  $-C(O)R^6$ ,  $-C(O)OR^6$ ,  $-C(O)N(R^6)_2$ ,  $-CN$ ,  $-SO_2R^6$ ,  $-SO_2N(R^6)_2$ ,  $R^6SO_2N(R^6)-$ ,  $-N(R^6)SO_2R^6$ ,  $-SO_3R^6$ ,  $-N(R^6)_2$ ,  $-N(R^6)OR^6$ ,  $-N(R^6)C(O)R^6$ ,  $-N(R^6)C(O)OR^6$ ,  $N(R^6)C(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)OR^6$ , azido, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, arilo, ariloxi, heteroarilo, poli(etilenooxi), poli(etilenooxi) terminado en alquino, un ácido graso, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido; en el que cada  $R^6$  es independientemente H, alquilo, o arilo, y v es 0, 1, o 2.

Se conoce el término "hidrocarburo" y variaciones gramaticales del mismo en la técnica y se refiere a un compuesto orgánico que consiste enteramente de hidrógeno y carbono. Los hidrocarburos pueden ser saturados (no contienen enlaces múltiples), insaturados (que contienen por lo menos un enlace triple o doble), o aromáticos (que contienen un sistema de anillo aromático tal como un anillo de benceno, o un sistema de anillos aromático condensado tal como sistemas de naftaleno, antraceno, y similares). Los hidrocarburos pueden incluir cadenas lineales de átomos de carbono, cadenas ramificadas de átomos de carbono, anillos de átomos de carbono, o cualquier combinación de los mismos. Ejemplos no limitantes de hidrocarburos incluyen alcanos, alquenos, alquinos, cicloalcanos y compuestos con base en alquino.

El término "hidrocarbilo" y variaciones gramaticales del mismo se refiere a grupos univalentes formados al eliminar un átomo de hidrógeno de un hidrocarburo, por ejemplo etilo, fenilo.

El término "carbohidrato" y variaciones gramaticales del mismo que se conoce bien en la técnica se refiere a, por ejemplo, compuestos polihidroxiados que formalmente tienen una fórmula elemental empírica  $(CH_2O)_x$  en la que x es  $>1$ . Ejemplos no limitantes de carbohidratos incluyen azúcares (por ejemplo, glucosa, maltosa), polisacáridos (por ejemplo, almidones, celulosa), y versiones modificadas de azúcares y polisacáridos (por ejemplo, que comprenden uno o más grupos funcionales en lugar de o adicionalmente a los grupos hidroxilo, tales como amino, éteres, ésteres), así como también azúcares desoxi y polisacáridos desoxi (es decir, azúcares y polisacáridos en los que un OH se ha reemplazado por un H), y similares. Los carbohidratos pueden ser materiales de origen natural, materiales sintéticos, o una combinación de los mismos.

El término "aminoácido" y sus variaciones gramaticales son bien conocidos en la técnica y se refieren, por ejemplo, a compuestos orgánicos que comprenden por lo menos un grupo amino y por lo menos un grupo ácido carboxílico. Ejemplos de aminoácidos incluyen alfa-aminoácidos naturales o sintéticos (por ejemplo, los aminoácidos proteogénicos comunes, así como aminoácidos no proteogénicos tales como ornitina, que pueden ser materiales quirales, por ejemplo, estereoisómeros levo o dextro, o mezclas de los mismos, o materiales aquirales, dependiendo de la estructura), así como compuestos en los que el grupo amino y el grupo de ácido carboxílico están separados por más de un carbono.

El término "polipéptido" y sus variaciones gramaticales son bien conocidos en la técnica y se refiere, por ejemplo, a materiales que incluyen dos o más aminoácidos (generalmente alfa-aminoácidos) unidos por enlaces peptídicos (amida) entre el grupo de ácido carboxílico (normalmente un grupo ácido alfa-carboxílico) de un aminoácido y el grupo amino (normalmente el grupo alfa-amino) de otro aminoácido. Como se utiliza aquí, el término polipéptido también abarca proteínas, así como materiales que tienen una estructura central polipeptídica con grupos funcionales o protectores

adicionales unidos a la cadena principal del polipéptido. El término "análogo de péptido" y variaciones gramaticales de los mismos se refieren a materiales de tipo polipéptido en los que uno o más enlaces peptídicos se reemplazan por un enlace no peptídico, tal como un éster, un éter y similares.

5 Los valores de peso molecular tales como peso molecular promedio numérico ( $M_n$ ) y peso molecular medio ponderado ( $M_w$ ), así como los valores del índice de polidispersidad ("PDI", es decir,  $M_w/M_n$ ) utilizados aquí se basan en cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a estándares de poliestireno, o GPC acoplado con dispersión de luz de múltiples ángulos (MALS), como se describe, por ejemplo, en el Ejemplo 11, a continuación, a menos que se especifique lo contrario. Los parámetros de peso molecular para los cuales no hay descripción explícita o implicación contextual de ser valores de GPC o MALS se deben interpretar como valores derivados de GPC. Los valores de peso molecular se reportan en unidades de g/mol (también denominado Daltons, "Da") o Kg/mol (también denominado kDa).

10 Sorprendentemente, los métodos de polimerización descritos aquí se pueden realizar en una variedad de condiciones de reacción relativamente suaves. La reacción se puede llevar a cabo rutinariamente a temperaturas que varían desde temperatura ambiente (por ejemplo, 20 a 25°C) hasta 200°C. Cuando las polimerizaciones se realizan sin solvente (puras), se puede desear una temperatura suficiente para fundir los monómeros. Preferiblemente, el primer y segundo monómeros se hacen reaccionar en cantidades aproximadamente equimolares (con base en los moles de sustituyentes F y sililo presentes) o con un exceso (por ejemplo, 0.01 hasta 10% en moles de exceso) del primer monómero fluorado.

15 Como se describe aquí, el primer y segundo monómeros se pueden poner en contacto con otro puro o en un solvente. Ejemplos no limitantes de solventes adecuados incluyen hidrocarburos halogenados (por ejemplo, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, percloroetano, clorofluorocarbonos, fluorocarbonos, y similares), éteres (por ejemplo, éter de dietilo, tetrahidrofuran, dimetoxietano, y similares), ésteres (por ejemplo, acetato de etilo), nitrilos (por ejemplo, acetonitrilo, y similares), cetonas (por ejemplo, acetona, metiletilcetona), piridinas (por ejemplo, piridina, picolininas, y similares), amidas (por ejemplo, N-metilpirrolidona, acetamida, dimetilacetamida, y similares), sulfóxidos (por ejemplo, dimetilsulfóxido, y similares), y sulfonas (por ejemplo, sulfolano, dimetilsulfona, y similares). Preferiblemente, el solvente es no acuoso y aprótico. Si se desea, se pueden utilizar sistemas de solvente mezclados, o la reacción de polimerización se puede realizar de forma secuencial en diferentes solventes o en una combinación de condiciones sin solvente y solución (por ejemplo, iniciar en un solvente (o sin solvente) y completar la polimerización en otro solvente).

20 El subproducto de fluoruro de sililo de la polimerización es fácilmente separable del producto polimérico por cualquiera de una serie de métodos que son bien conocidos por aquellos expertos en las técnicas químicas. Por ejemplo, el fluoruro de sililo se puede eliminar por destilación o evaporación ya sea a presión atmosférica ambiente o a presión reducida, dependiendo del punto de ebullición del fluoruro de sililo. Alternativamente, o además, los subproductos de fluoruro de sililo, que tienden a ser relativamente no polares, se pueden eliminar del producto polimérico lavando con un solvente que disolverá el fluoruro de sililo pero no el producto polimérico (por ejemplo, un solvente hidrocarbonado). El subproducto de fluoruro de sililo también se puede reciclar por reacción con una sal de un precursor de monómero bisfenólico (por ejemplo, bisfenol A) para formar un monómero de tipo bis-silil-éter.

25 Los materiales poliméricos obtenidos a partir de los métodos descritos aquí preferiblemente tienen un grado de polimerización (es decir, número promedio de unidades de monómero) de por lo menos 10 y más preferiblemente mayor de 10 (por ejemplo, 10 hasta 100, 200, 300, 400, 500, 1,000, 10,000, 100,000 o mayor).

30 En los métodos descritos aquí, el primer y segundo monómeros pueden cada uno comprender un material monomérico único, o una combinación de dos o más materiales monoméricos, ya sea como una mezcla o agregados de forma secuencial a las reacciones de polimerización. Por ejemplo, el primer monómero, F-X-F, puede comprender una combinación de dos o más materiales monoméricos con diferentes grupos X. De forma similar, el segundo monómero,  $(R^1)_3Si-Z-Si(R^1)_3$ , puede comprender una combinación de dos o más materiales monoméricos que tienen diferentes grupos  $R^1$ , diferentes grupos Z, o ambos. Dichas combinaciones de monómeros se pueden formular en cualquier proporción deseada, como se describe aquí, o se pueden agregar de forma separada a la mezcla de polimerización. Los polímeros que resultan de dichas combinaciones de materiales monoméricos pueden incluir unidades de repetición distribuidas aleatoriamente o pueden incluir bloques de unidades de repetición de monómeros de la misma estructura, o ambos segmentos aleatorio y de bloque, dependiendo de la reactividad relativa de los diversos monómeros, así como también sobre si los diferentes materiales monoméricos inicialmente se mezclan juntos, o se ponen en contacto en una forma de serie o alguna combinación de adición mezclada y serial.

35 Como un ejemplo no limitante, una mezcla de primeros monómeros puede incluir 90 mol por ciento (% mol) de F-SO<sub>2</sub>-F y 10% mol de F-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ph-SO<sub>2</sub>-F. La reacción de esta mezcla de primeros monómeros con un segundo monómero de la fórmula Me<sub>3</sub>Si-O-Ph-CMe<sub>2</sub>-Ph-O-SiMe<sub>3</sub>, entonces proporcionaría un polímero de fórmula empírica:  $-(SO_2-O-Ph-CMe_2-Ph-O)_e-SO_2-CH_2-Ph-SO_2-O-Ph-CMe_2-Ph-O)_f-$ , y que tiene una relación aproximada de e:f de aproximadamente 9:1 con las unidades de repetición SO<sub>2</sub>-O-Ph-CMe<sub>2</sub>-Ph-O y SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ph-SO<sub>2</sub>-O-Ph-CMe<sub>2</sub>-Ph-O probablemente distribuidas de manera aleatoria a lo largo de la cadena de polímeros. Alternativamente, se pueden formar copolímeros de bloque al poner en contacto una cantidad (por ejemplo, 9 moles) de una primera composición de monómeros única, F-SO<sub>2</sub>-F, y una mayor cantidad molar (por ejemplo, 10 moles) de la segunda composición de monómeros, Me<sub>3</sub>Si-O-Ph-CMe<sub>2</sub>-Ph-O-SiMe<sub>3</sub>, para formar un primer segmento de cadena de polímeros uniforme,  $-(SO_2-O-Ph-CMe_2-Ph-O)_e$ , y luego una cantidad (por ejemplo, 1 mol) de un diferente primer monómero, F-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ph-SO<sub>2</sub>-F, suficiente para reaccionar con la cantidad restante del segundo monómero para formar un segundo segmento de cadena de polímeros

(por ejemplo,  $-(SO_2-CH_2-Ph-SO_2-O-Ph-CMe_2-Ph-O)-f$ ), dando como resultado un copolímero de bloque que tiene segmentos de bloque en una proporción molar aproximada de a:b (es decir, aproximadamente 9:1 en este ejemplo). Como se entenderá por aquellos medianamente versados en la técnica de polímeros, el segundo monómero también o alternativamente puede comprender múltiples compuestos que tienen diferentes grupos Z, para producir polímeros que tienen múltiples combinaciones de unidades de repetición, por ejemplo, un polímero de  $-(X^1-Z^1)_g-(X^1-Z^2)_h-(Xk^2-Z^1)_i-(Xk^2-Z^2)_k\dots - (X^1-Z^1)_w-$ , en la que g, h, i, k, y w son proporcionales a las cantidades relativas de cada primer y segundo monómero diferente presente en el mezcla de reacción de polimerización.

En algunas realizaciones, por lo menos una porción del primer monómero incluye un monómero de ramificación de la fórmula F-X- F, en la que X incluye un sustituyente F adicional sobre un grupo de activación seleccionado de  $SO_2$ ,  $C(=O)$ , y Het como se define en otro sitio aquí, de tal manera que el sustituyente F adicional también reacciona con un sustituyente sililo del segundo monómero para formar un fluoruro de sililo, y el grupo de activación adicional se condensa con un grupo L del segundo monómero para introducir por lo menos un punto de ramificación en el polímero. Por ejemplo, el primer monómero puede comprender o consistir de un monómero de ramificación que tiene un núcleo de grupo orgánico, tal como un grupo fenilo sustituido por, tres activados sustituyentes de fluoro, tal como 1,3,5- tris-fluorosulfonilbenceno, o 2,4,6-trifluoro-1,3,5-triazina, en la que la triazina es el grupo de activación (Het) y el núcleo de grupo orgánico. Adicionalmente, o alternativamente, el segundo monómero puede incluir un monómero de ramificación con un sustituyente de sililo adicional adherido a un átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno. La reacción del segundo monómero de ramificación también resulta en la introducción de por lo menos un punto de ramificación en el polímero, mediante condensación del átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno con un grupo de activación de sulfonilo, carbonilo o heteroarilo del primer monómero, y reacción concomitante de los sustituyentes fluoro y s sililo para formar un fluoruro de sililo, como se describe aquí.

En cualquiera de las realizaciones del método de polimerización descritas aquí, las fracciones orgánicas, por ejemplo,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$ , se puede seleccionar del grupo que consiste de un hidrocarburo, un heterociclo, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido, un análogo de péptido, y una combinación de dos o más de los mismos. En algunas realizaciones,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , y  $R^5$ , puede incluir uno de más sustituyentes, por ejemplo, hidroxilo, halógeno, nitro,  $-C(O)R^6$ ,  $-C(O)OR^6$ ,  $-C(O)N(R^6)_2$ ,  $-CN$ ,  $-SO_vR^6$ ,  $-SO_vN(R^6)_2$ ,  $R^6SO_vN(R^6)-$ ,  $-N(R^6)SO_vR^6$ ,  $-SO_3R^6$ ,  $-N(R^6)_2$ ,  $-N(R^6)OR^6$ ,  $-N(R^6)C(O)R^6$ ,  $-N(R^6)C(O)OR^6$ ,  $N(R^6)C(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)OR^6$ , azido, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, arilo, ariloxi, heteroarilo, poli(etilenooxi), poli(etilenooxi) terminado en alquino, un ácido graso, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido; en el que cada  $R^6$  es independientemente H, alquilo, o arilo, y v es 0, 1, o 2.

Una característica interesante y útil de los métodos de polimerización descritos aquí es que el producto resultante comprende cadenas de polímero que tienen por lo menos uno y en general ambos extremos de la cadena derivados del primer monómero (fluorado), de tal manera que el polímero preparado comprende grupos de extremo sustituidos con fluoro (por ejemplo,  $SO_2F$ ,  $COF$  o  $HetF$ ). Los grupos de extremo sustituidos con fluoro se pueden utilizar para modificar funcionalmente los extremos de la cadena de polímeros, por ejemplo, mediante desplazamiento nucleofílico del sustituyente F por un nucleófilo a base de oxígeno, nitrógeno, o azufre. Esta modificación de grupo de extremo se puede realizar en el mezcla de polimerización en el extremo del proceso de polimerización (por ejemplo, cuando la polimerización se realiza en solución), o el polímero de extremo protegido de fluoro resultante se puede hacer reaccionar con un nucleófilo en una reacción separada después de que se ha aislado el polímero inicialmente formado. Ejemplos no limitantes de nucleófilos adecuados para desplazamiento del sustituyente F incluyen materiales sustituidos con hidroxí (por ejemplo, alcoholes y compuestos fenólicos), aminas, azida, tioles, y similares.

En alguna realización, los polímeros preparado por los métodos descritos aquí comprenden una cadena polimérica que tiene una fórmula seleccionada del grupo que consiste de:

Fórmula (I):  $(-A(-R^2-A)n-L-R^3-L)_x-$ ;

45 Fórmula (II):  $(-A-R^2-A-L-R^3-L)_y-$ ;

Fórmula (III):  $(-A-L^1-R^5-L^1-A-L-R^3-L)_z-$ ;

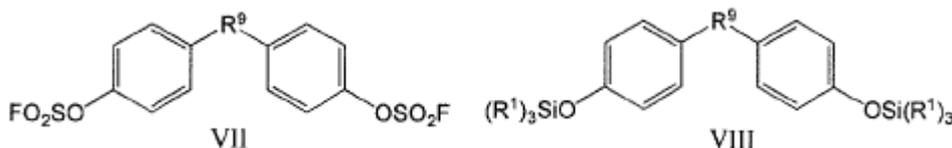
Fórmula (IV):  $(-A-L^1-R^5-A-L-R^3-L)_m-$ ;

Fórmula (V):  $(-A-L-R^3-L)_p-$ ; y

Fórmula (VI):  $(-A-R^2-A-L-R^3-L)_a(-A-L^1-R^5-L^1-A-L-R^3-L)_b(-A-L^1-R^5-A-L-R^3-L)_c(-A-LR^3-L)_d-$ .

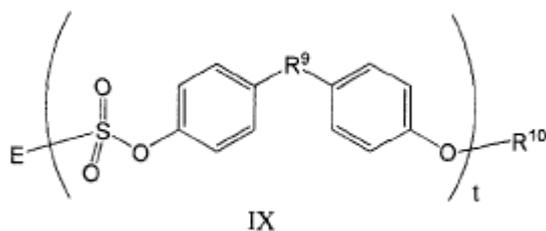
50 En las Fórmulas anteriores (I), (II), (III), (IV), (V), y (VI), cada A es independientemente  $SO_2$ ,  $C(=O)$ , o Het, preferiblemente  $SO_2$ ; cada  $R^2$  y  $R^5$  independientemente comprende una primera fracción orgánica; cada Het es independientemente un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono y uno a cuatro átomos de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo, en el que cada L se une a un átomo de carbono del anillo heteroaromático; cada L es independientemente O, S, o  $N(R^4)$ , preferiblemente O; cada  $R^3$  independientemente  
55 comprende una segunda fracción orgánica; y cada  $R^4$  es independientemente H o una tercera fracción orgánica. en las Fórmulas (I), (II), (III), (IV), y (V) cada uno de x, y, z, m, y p es el número promedio de unidades de repetición en el polímero y tiene un valor de por lo menos 10 (por ejemplo, 10 hasta 100, 200, 300, 400, 500, 1,000, 10,000, 100,000 o

- más). En la Fórmula (VI) cada uno de a, b, c, y d es el número promedio de unidades de repetición respectivas e independientemente puede ser 0 o mayor, dado que la suma de a, b, c, y d es por lo menos 10 (por ejemplo, 10 hasta 100, 200, 300, 400, 500, 1,000, 10,000, 100,000 o más). Las cadenas de polímeros en las Fórmulas (I), (II), (III), (IV), y (V) incluye por lo menos un grupo de extremo, y preferiblemente dos grupos de extremo, que se derivan del primer monómero, es decir, un grupo de extremo que incluye la fracción E-A-, en la que E preferiblemente es un sustituyente de fluoro (F), o E es un grupo funcional que se puede obtener por desplazamiento nucleofílico de F de la fracción "A", tal como azido, amino, alquilamino, arilamino, alcoxi, ariloxi, alquiltio, y grupos similares. En algunas realizaciones, E se selecciona de fluoro, OR<sup>8</sup>, NHR<sup>8</sup>, N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, azido, CN, o SR<sup>8</sup>, y cada R<sup>8</sup> es independientemente una fracción orgánica como se describe aquí para R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, y R<sup>5</sup>.
- 5 Un ejemplo den una clase de polímeros que se puede producir por los métodos descritos aquí es un poli(organosulfato), tal como un poli(bisfenol sulfato), como se describe en detalle en los Ejemplos aquí. En una realización, el poli(bisfenol sulfato) se representa por Fórmula (IV) en la que cada A es SO<sub>2</sub>, y cada L es O y cada R<sup>3</sup> es un compuesto de la fórmula: -Ph-C(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>-Ph-, en la que cada Ph es un grupo 1,4-fenileno, y cada R<sup>7</sup> es H, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (por ejemplo, metilo, etilo, y propilo), o un alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) halogenado (por ejemplo, trifluorometilo).
- 10 En cualquiera de los polímeros descritos aquí las fracciones orgánicas, por ejemplo, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, y R<sup>8</sup>, se puede seleccionar del grupo que consiste de un hidrocarburo, un heterociclo, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido, y una combinación de dos o más de los mismos. Adicionalmente, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, y R<sup>5</sup> se puede sustituir con por lo menos un grupo funcional. Ejemplos no limitantes de dichos grupos funcionales incluyen por ejemplo, hidroxilo, halógeno, nitro, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>6</sup>, -C(O)N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -CN, -SO<sub>v</sub>R<sup>6</sup>, -SO<sub>v</sub>N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, R<sup>6</sup>SO<sub>v</sub>N(R<sup>6</sup>)-, -N(R<sup>6</sup>)SO<sub>v</sub>R<sup>6</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>6</sup>, -N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -N(R<sup>6</sup>)OR<sup>6</sup>, N(R<sup>6</sup>)C(O)R<sup>6</sup>, -N(R<sup>6</sup>)C(O)OR<sup>6</sup>, -N(R<sup>6</sup>)C(O)N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -OC(O)N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -OC(O)OR<sup>6</sup>, azido, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, arilo, ariloxi, heteroarilo, poli(etilenooxi), poli(etilenooxi) terminado en alquino, un ácido graso, un carbohidrato, un aminoácido, y un polipéptido; en el que cada R<sup>6</sup> es independientemente H, alquilo, o arilo, y v es 0, 1, o 2.
- 15 En una realización preferida, el primer y segundo monómeros puede comprender un compuesto de tipo bisfenol en el que dos grupos fenólicos (protegidos con ya sea un grupo fluorosulfonilo o sililo) se atan juntos por un enlace de unión o grupo de unión (por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, carbonilo, o un grupo alqueno saturado o insaturado, que puede ser sustituido o no sustituido), por ejemplo, un primer monómero de la fórmula VII y un segundo monómero de la fórmula VIII:
- 20
- 25

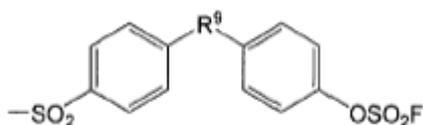


- 30 en la que cada R<sup>1</sup> es independientemente un grupo hidrocarbilo, y R<sup>9</sup> es independientemente un enlace covalente, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o SO<sub>2</sub>.

Un polímero preferido es un compuesto de la fórmula IX:



en la que R<sup>10</sup> = H o



- 35 y en la que t es el número promedio de unidades de monómero y es por lo menos 10 (por ejemplo, 10 hasta 100, 200, 300, 400, 500, 1,000, 10,000, 100,000 o más), y E es F o es un grupo funcional que se puede obtener por desplazamiento nucleofílico de F de la fracción "A", tal como azido, amino, alquilamino, arilamino, alcoxi, ariloxi, alquiltio, y grupos similares. En algunas realizaciones, E se selecciona de fluoro, OR<sup>8</sup>, NHR<sup>8</sup>, N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, azido, CN, o SR<sup>8</sup>, y cada R<sup>8</sup> es independientemente una fracción orgánica como se describe aquí para R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, y R<sup>5</sup>.
- 40

Ciertas realizaciones no limitantes de los métodos y materiales descritos aquí se ilustran a continuación.

- En un primer aspecto, la presente invención proporciona un método de polimerización que comprende la etapa de poner en contacto una composición de monómeros líquida con un catalizador básico, en la que la composición de monómeros comprende por lo menos un compuesto de la fórmula F-X-F y por lo menos un compuesto de la fórmula  $(R^1)_3Si-Z-Si(R^1)_3$ ; en la que: cada  $R^1$  es independientemente un grupo hidrocarbilo; X tiene la fórmula  $-A(-R^2-A)_n-$ ; cada A es independientemente  $SO_2$ ,  $C(=O)$ , o Het;  $R^2$  comprende una primera fracción orgánica; n es 0 o 1; Het es un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono y por lo menos un átomo de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo, y cuando A es Het, el sustituyente F se une a un átomo de carbono del anillo heteroaromático del mismo; Z tiene la fórmula  $-L-R^3-L-$ ; cada L es independientemente O, S, o  $N(R^4)$ ;  $R^3$  comprende una segunda fracción orgánica; cada  $R^4$  es independientemente H o una tercera fracción orgánica; y en la que los sustituyentes F y  $(R^1)_3Si$  forman un subproducto de fluoruro de sililo de la fórmula  $(R^1)_3Si-F$  cuando los grupos A y L respectivos de los monómeros se condensan para formar una cadena de polímeros X-Z; y en la que el catalizador básico comprende por lo menos un material seleccionado del grupo que consiste de una amidina, una guanidina, un fosfaceno, un carbeno heterocíclico de nitrógeno, un alcóxido terciario, y una sal de fluoruro.
- En una realización del método del primer aspecto, cada  $R^1$  es independientemente un grupo alquilo o arilo; X tiene la fórmula  $-A(-R^2-A)_n-$ ; cada A es  $SO_2$ ;  $R^2$  comprende una primera fracción orgánica; n es 0 o 1; Z tiene la fórmula  $-L-R^3-L-$ ; cada L es independientemente O; y  $R^3$  comprende una segunda fracción orgánica que comprende por lo menos un grupo arilo o heteroarilo directamente unido a cada L.
- En una realización del método del primer aspecto, el n es 0.
- En una realización del método del primer aspecto, Het es una 1,3,5-triazina.
- En una realización del método del primer aspecto, la composición de monómeros incluye un compuesto en el que X incluye un sustituyente F adicional sobre un grupo de activación de sulfonilo, carbonilo, o heteroarilo, A, de tal manera que el sustituyente F adicional también reacciona con un sustituyente  $(R^1)_3Si$  sobre un grupo de enlace del átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno, L, para formar un fluoruro de sililo, y el grupo de activación se condensa con el grupo de enlace para introducir un punto de ramificación en el polímero.
- En una realización del método del primer aspecto, la composición de monómeros incluye un compuesto en el que Z incluye un sustituyente de sililo adicional,  $(R^1)_3Si$ , sobre un grupo de enlace del átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno, L, de tal manera que el sustituyente de sililo adicional también reacciona con un sustituyente F sobre un grupo de activación de sulfonilo, carbonilo, o heteroarilo, A, para formar un fluoruro de sililo y el grupo de enlace se condensa con el grupo de activación para introducir un punto de ramificación en el polímero.
- En una realización del método del primer aspecto, n es 1;  $R^2$  es  $-L^1-R^5-L^1-$ ; cada  $L^1$  es independientemente seleccionado del grupo que consiste de O, S, y  $N(R^4)$ ; y cada  $R^4$  es independientemente H o la tercera fracción orgánica, y  $R^5$  comprende una fracción orgánica.
- En una realización del método del primer aspecto, n es 1;  $R^2$  es  $-L^1-R^5-$ ;  $L^1$  se selecciona del grupo que consiste de O, S, y  $N(R^4)$ ;  $R^4$  es H o la tercera fracción orgánica; y  $R^5$  es una fracción orgánica.
- En una realización del método del primer aspecto, el catalizador básico comprende 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).
- En una realización del método del primer aspecto, el catalizador básico comprende por lo menos un fosfaceno seleccionado del grupo que consiste de 2-tert-butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosforina (BEMP) y 1-tert-butil-4,4,4-tris-(dimetilamino)-2,2-bis[tris(dimetilamino)-fosforanilidenamino]-2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ -catenadi(fosfaceno) ( $P_4$ -t-Bu).
- En una realización del método del primer aspecto, el catalizador básico comprende por lo menos una sal de fluoruro seleccionada del grupo que consiste de CsF, CsFHF, KF, fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) y tris(dimetilamino)sulfonio- difluorotrimetilsilicato (TASF).
- En una realización del método del primer aspecto, el catalizador básico comprende por lo menos una guanidina seleccionada del grupo que consiste de 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), y 7- metil-1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-eno (MTBD).
- En una realización del método del primer aspecto, el catalizador básico comprende por lo menos un carbeno heterocíclico de nitrógeno seleccionado del grupo que consiste de un imidazol-2-ilideno, un 1,2,4-triazol-5-ilideno, a tiazol-2- ilideno, y un imidazolin-2-ilideno.
- En una realización del método del primer aspecto, cada A es  $SO_2$ .
- En una realización del método del primer aspecto, cada  $R^2$  comprende una fracción arilo o heteroarilo ya sea directamente unido a un grupo A o unido a A a través de un átomo de oxígeno adherido a la fracción arilo o heteroarilo.
- En una realización del método del primer aspecto, el polímero comprende una cadena polimérica representada por una fórmula seleccionada del grupo que consiste de:

- Fórmula (I):  $(-A(-R^2-A)_n-L-R^3-L)_x-$ ;  
 Fórmula (II):  $(-A-R^2-A-L-R^3-L)_y-$ ;  
 Fórmula (III):  $(-A-L^1-R^5-L^1-A-L-R^3-L)_z-$ ;  
 Fórmula (IV):  $(-A-L^1-R^5-A-L-R^3-L)_m-$ ;  
 5 Fórmula (V):  $(-A-L-R^3-L)_p-$ ; y  
 Fórmula (VI):  $(-A-R^2-A-L-R^3-L)_a(-A-L^1-R^5-L^1-A-L-R^3-L)_b(-A-L^1-R^5-A-L-R^3-L)_c(-A-L-R^3-L)_d-$ ;

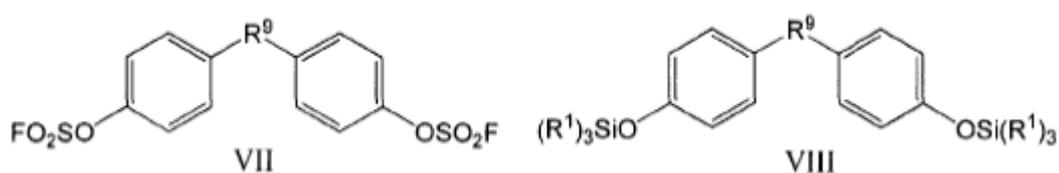
en la que: cada A es independientemente  $SO_2$ ,  $C(=O)$ , o Het; cada L y  $L^1$  es independientemente O, S, o  $N(R^4)$ ; cada  $R^2$  y  $R^5$  independientemente comprende una primera fracción orgánica; cada  $R^3$  comprende una segunda fracción orgánica; cada  $R^4$  es independientemente H o una tercera fracción orgánica; cada n es independientemente 0 o 1; cada Het es independientemente un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono y por lo menos un átomo de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo, y cuando A es Het, el sustituyente F se une a un átomo de carbono del anillo heteroaromático del mismo; cada uno de x, y, z, m, y p es el número promedio de unidades de repetición en el polímero y tiene un valor de por lo menos 10; y cada uno de a, b, c, y d es el número promedio de unidades de repetición respectivas, e independientemente puede ser 0 o mayor, dado que la suma de a, b, c, y d es por lo menos 10.

En una realización del método del primer aspecto, uno o más de los  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , y  $R^5$ , comprende una fracción seleccionada del grupo que consiste de un hidrocarburo, un heterociclo, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido, un análogo de péptido, y una combinación de dos o más de los mismos.

En una realización del método del primer aspecto, uno o más de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , y  $R^5$  se sustituye mediante por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste de hidroxilo, halógeno, nitro,  $-C(O)R^6$ ,  $-C(O)OR^6$ ,  $-C(O)N(R^6)_2$ ,  $-CN$ ,  $-SO_vR^6$ ,  $-SO_vN(R^6)_2$ ,  $R^6SO_vN(R^6)-$ ,  $-N(R^6)SO_vR^6$ ,  $-SO_3R^6$ ,  $-N(R^6)_2$ ,  $-N(R^6)OR^6$ ,  $-N(R^6)C(O)R^6$ ,  $-N(R^6)C(O)OR^6$ ,  $N(R^6)C(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)OR^6$ , azido, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, arilo, ariloxi, heteroarilo, poli(etilenooxi), poli(etilenooxi) terminado en alquino, un ácido graso, un carbohidrato, un aminoácido, y un polipéptido; en el que cada  $R^6$  es independientemente H, alquilo, o arilo, y v es 0, 1, o 2.

En una realización del método del primer aspecto, la composición de monómeros comprende (a) dos o más compuestos diferentes de la fórmula F-X-F, (b) dos o más compuestos diferentes de la fórmula  $(R^1)_3Si-Z-Si(R^1)_3$ , o (c) una combinación de ambos (a) y (b), en la que los dos o más compuestos diferentes de la fórmula  $(R^1)_3Si-Z-Si(R^1)_3$  opcionalmente difieren en la selección de  $R^1$ , Z, o ambos  $R^1$  y Z.

30 En una realización del método del primer aspecto, la composición de monómeros comprende por lo menos un compuesto de la fórmula VII y por lo menos un compuesto de la fórmula VIII:



en la que cada  $R^1$  es independientemente un grupo alquilo o arilo, y cada  $R^9$  es independientemente un enlace covalente,  $C(CH_3)_2$ ,  $C(CF_3)_2$ , o  $SO_2$ .

35 En una realización del método del primer aspecto, la mezcla de monómeros líquida comprende una mezcla de los monómeros disueltos en un solvente.

En una realización del método del primer aspecto, la mezcla de monómeros líquida comprende una mezcla fundida de los monómeros.

En una realización del método del primer aspecto, el monómero F-X-F comprende fluoruro de sulfuro (FSO<sub>2</sub>F).

40 En una realización del método del primer aspecto, el monómero F-X-F comprende un monómero de bisfluorosulfonilo de la fórmula  $F-SO_2-CH_2CH_2-N(R^{11})-CH_2CH_2-SO_2-F$ , en la que  $R^{11}$  comprende una fracción orgánica tal como una fracción seleccionada del grupo que consiste de un hidrocarburo, un heterociclo, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido, un análogo de péptido, y una combinación de dos o más de los mismos, en la que  $R^{11}$  opcionalmente se sustituye mediante por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste de hidroxilo, halógeno, nitro,  $-C(O)R^6$ ,  $-C(O)OR^6$ ,  $-C(O)N(R^6)_2$ ,  $-CN$ ,  $-SO_vR^6$ ,  $-SO_vN(R^6)_2$ ,  $R^6SO_vN(R^6)-$ ,  $-N(R^6)SO_vR^6$ ,  $-SO_3R^6$ ,  $-N(R^6)_2$ ,  $-N(R^6)OR^6$ ,  $-N(R^6)C(O)R^6$ ,  $-N(R^6)C(O)OR^6$ ,  $N(R^6)C(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)OR^6$ , azido, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, arilo, ariloxi, heteroarilo, poli(etilenooxi), poli(etilenooxi) terminado en

alquinilo, un ácido graso, un carbohidrato, un aminoácido, y un polipéptido; en el que cada R<sup>6</sup> es independientemente H, alquilo, o arilo, y v es 0, 1, o 2.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un polímero que comprende una cadena polimérica que tiene una fórmula seleccionada del grupo que consiste de:

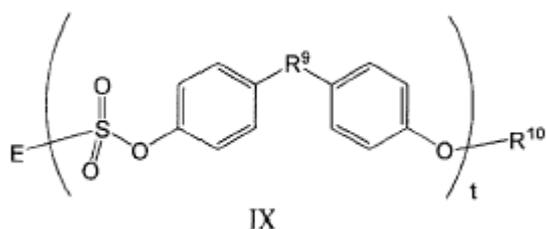
- 5 Fórmula (I):  $(-A(-R^2-A)n-L-R^3-L)x-$ ;  
 Fórmula (II):  $(-A-R^2-A-L-R^3-L)y-$ ;  
 Fórmula (III):  $(-A-L^1-R^5-L^1-A-L-R^3-L)z-$ ;  
 Fórmula (IV):  $(-A-L^1-R^5-A-L-R^3-L)m-$ ;  
 Fórmula (V):  $(-A-L-R^3-L)p-$ ; y  
 10 Fórmula (VI):  $(-A-R^2-A-L-R^3-L)a(-A-L^1-R^5-L^1-A-L-R^3-L)b(-A-L^1-R^5-A-L-R^3-L)c(-A-LR^3-L)d-$ ;

en la que: cada A es SO<sub>2</sub>; cada L y L<sup>1</sup> es independientemente O, S, o N(R<sup>4</sup>); cada R<sup>2</sup> y R<sup>5</sup> independientemente comprende una primera fracción orgánica; cada R<sup>3</sup> comprende una segunda fracción orgánica; cada R<sup>4</sup> es independientemente H o una tercera fracción orgánica; cada n es independientemente 0 o 1; cada uno de x, y, z, m, y p es el número promedio de unidades de repetición en el polímero y tiene un valor de por lo menos 10; cada uno de a, b, c, y d es el número promedio de unidades de repetición respectivas, e independientemente puede ser 0 o mayor, dado que la suma de a, b, c, y d es por lo menos 10; el polímero incluye un grupo de la fórmula E-A- en uno o ambos extremos de la cadena de polímeros, en la que cada E es independientemente fluoro, OR<sup>8</sup>, NHR<sup>8</sup>, N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, azido, CN, o SR<sup>8</sup>, y cada R<sup>8</sup> es independientemente una fracción orgánica; y en la que el polímero tiene un índice de polidispersidad de peso molecular (PDI) de menos de 2.2 con base en cromatografía de permeación de gel utilizando estándares de poliestireno, y incluye menos de 5 por ciento en peso de oligómeros cíclicos.

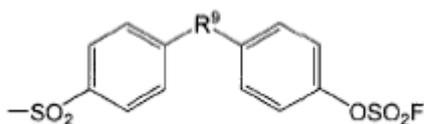
En una realización del polímero del segundo aspecto, uno o más de las fracciones orgánicas R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>8</sup> se selecciona del grupo que consiste de un hidrocarburo, un heterociclo, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido, un análogo de péptido, y una combinación de dos o más de los mismos.

En una realización del polímero del segundo aspecto, uno o más de R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>8</sup> se sustituye mediante por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste de hidroxilo, halógeno, nitro, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>6</sup>, -C(O)N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -CN, -SO<sub>v</sub>R<sup>6</sup>, -SO<sub>v</sub>N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, R<sup>6</sup>SO<sub>v</sub>N(R<sup>6</sup>)-, -N(R<sup>6</sup>)SO<sub>v</sub>R<sup>6</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>6</sup>, -N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -N(R<sup>6</sup>)OR<sup>6</sup>, -N(R<sup>6</sup>)C(O)R<sup>6</sup>, -N(R<sup>6</sup>)C(O)OR<sup>6</sup>, N(R<sup>6</sup>)C(O)N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -OC(O)N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -OC(O)OR<sup>6</sup>, azido, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquinilo, alcoxi, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, arilo, ariloxi, heteroarilo, poli(etilenooxi), poli(etilenooxi) terminado en alquinilo, un ácido graso, un carbohidrato, un aminoácido, y un polipéptido; en el que cada R<sup>6</sup> es independientemente H, alquilo, o arilo, y v es 0, 1, o 2.

En una realización del polímero del segundo aspecto, el polímero comprende un compuesto de la fórmula IX:



en la que R<sup>10</sup> = H o



35 y en la que t es el número promedio de unidades de monómero y es por lo menos 10, cada E es independientemente fluoro, OR<sup>8</sup>, NHR<sup>8</sup>, N(R<sup>8</sup>)<sub>2</sub>, azido, CN, o SR<sup>8</sup>; cada R<sup>8</sup> es independientemente una fracción orgánica; y cada R<sup>9</sup> es independientemente un enlace covalente, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o SO<sub>2</sub>.

En una realización del polímero del segundo aspecto, el polímero tiene la fórmula (I): (-A(-R<sup>2</sup>-A)n-L-R<sup>3</sup>-L)x-, en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N(R<sup>11</sup>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, en la que R<sup>11</sup> comprende una fracción orgánica.

40 En una realización del polímero del segundo aspecto, R<sup>11</sup> comprende una fracción seleccionada del grupo que consiste de un hidrocarburo, un heterociclo, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido, un análogo de péptido, y una

combinación de dos o más de los mismos, en la que R<sup>11</sup> opcionalmente se sustituye mediante por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste de hidroxilo, halógeno, nitro, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>6</sup>, -C(O)N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -CN, -SO<sub>v</sub>R<sup>6</sup>, -SO<sub>v</sub>N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, R<sup>6</sup>SO<sub>v</sub>N(R<sup>6</sup>)-, -N(R<sup>6</sup>)SO<sub>v</sub>R<sup>6</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>6</sup>, -N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>-N(R<sup>6</sup>)OR<sup>6</sup>, -N(R<sup>6</sup>)C(O)R<sup>6</sup>, -N(R<sup>6</sup>)C(O)OR<sup>6</sup>, N(R<sup>6</sup>)C(O)N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -OC(O)N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -OC(O)OR<sup>6</sup>, azido, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, arilo, ariloxi, heteroarilo, poli(etilenooxi), poli(etilenooxi) terminado en alquino, un ácido graso, un carbohidrato, un aminoácido, y un polipéptido; en la que cada R<sup>6</sup> es independientemente H, alquilo, o arilo, y v es 0, 1, o 2.

En una realización del polímero del segundo aspecto, el polímero es poli(sulfato de bisfenol A).

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona una película o lámina transparente, sustancialmente incolora que comprende el poli(sulfato de bisfenol A) del segundo aspecto.

En un cuarto aspecto, la presente invención proporciona un método para preparar la película o lámina del tercer aspecto que comprende granular poli(sulfato de bisfenol A), y comprimir los gránulos a una presión elevada a una temperatura mayor de la temperatura de transición vítrea de los mismos.

En una realización del método del cuarto aspecto, la presión elevada es por lo menos 68,947 kPa (25,000 libras por pulgada cuadrada (psi)) y la temperatura está en el rango de 200 a 250°C.

Ciertos aspectos y características de los métodos y polímeros descritos aquí se ilustrarán en lo siguiente, ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1. Ejemplos de preparaciones de poli (Sulfato de Bisfenol A)

Preparación a gran escala de propano-2,2-diilbis (4,1-fenileno) difluorosulfonato (2a). Un matraz de fondo redondo de 2 litros y un solo cuello se cargó con bisfenol A (114.9 g, 0.5 mol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (DCM; 1 L) y trietilamina (Et<sub>3</sub>N; 174 ml, 1.25 mol, 2.5 equivalentes). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos (min). El matraz de reacción se selló luego con un septo, la atmósfera sobre la solución se eliminó con un vacío suave, y se introdujo gas SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (fluoruro de sulfurilo, VIKANE) por medio de aguja desde un balón lleno con el gas. Para reacciones a gran escala como esta, se observó fácilmente el agotamiento del fluoruro de sulfurilo del globo y se introdujo más reactivo con un globo nuevo cuando se requirió. Para reacciones a pequeña escala, se utilizó SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> en exceso. Estas reacciones pueden seguirse fácilmente por cromatografía en capa fina (TLC).

La mezcla de reacción se agitó vigorosamente a temperatura ambiente durante 2-4 horas, controlando mediante GC-MS y TLC. Después de completarse, el disolvente se eliminó mediante evaporación rotatoria, el residuo se disolvió en acetato de etilo (EtOAc; 1 L) y la solución se lavó con HCl 1N (2 x 500 mL) y solución salina (2 x 500 mL). La fase orgánica se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro y se concentró. El sólido resultante se secó a alto vacío a 60°C durante la noche para dar el compuesto deseado como un sólido cristalino blanco con rendimiento cuantitativo (197.1 g, 100% de rendimiento). Punto de fusión (pf) 48-49°C. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.34-7.32 (m, 2H), 7.28-7.26 (m, 2H), 1.72 (s, 3H); <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 150.4, 148.2, 128.7, 120.5, 42.9, 28.4, 30.7; <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ +37.0; GC-MS (tR): 7.2 min; EI-MS (m/z): 392 [M]<sup>+</sup>.

Preparación a gran escala de (propano-2,2-diilbis (4,1-fenileno))bis(oxi)bis(tert-butildimetilsilano) (2c). En un matraz de 2 L, se añadieron 88,4 gramos (2.6 eq., 1.3 moles) de imidazol a una solución de bisfenol A (114.2 gramos, 0.5 moles) en DCM (1000 mL), esta solución se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos. A continuación, se disolvieron 181 gramos de cloruro de t-butildimetilsililo (TBSCl; 2.4 equivalentes, 1.2 mol) en 200 mL de DCM, y la solución de TBSCl resultante se añadió al bisfenol A durante 30 minutos mediante un embudo de adición, la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y la reacción se controló mediante TLC o GCMS. A continuación, el disolvente de DCM y se eliminó mediante evaporación rotatoria, se añadieron 1000 mL de EtOAc para volver a disolver el residuo, la solución de EtOAc se lavó dos veces con 500 mL de solución saturada de bicarbonato de sodio, dos veces con 500 mL de solución salina, y luego la fase orgánica se sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. Se eliminaron los solventes por evaporación rotativa. El producto resultante se secó a alto vacío a 70°C durante 24 horas. El compuesto de bis-TBS bisfenol A puro se obtuvo como un sólido blanco (225.2 gramos, 98.5% de rendimiento) sin necesidad de purificación adicional antes de la reacción de polimerización, pf 78-80°C; <sup>1</sup>HRMN: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 23°C): δ 7.10-7.07 (m, 4H), 6.76-6.73 (m, 4H), 1.65 (s, 6H), 1.01 (s, 18H), 0.22 (s, 12 H). <sup>13</sup>C RMN: (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 23°C): δ 153.2, 143.7, 127.7, 119.2, 41.7, 31.1, 25.7, 18.2, -4.39. GCMS: 8.38 min, MS m/z 456.3 (M<sup>+</sup>).

Polimerización en masa a gran escala - (escala de 0,5 mol) de poli (sulfato de bisfenol A). Un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 1.000 mL equipado con un condensador de reflujo, dos tabiques de goma (uno de los cuales contenía un termómetro para mediciones internas) y una barra de agitación magnética revestida de teflón se cargaron con 2a (98.1 g, 0.25 mol) y 2c (114.5 g, 0.25 moles). El recipiente de reacción se colocó en un baño de aceite y se llevó a 135°C. Una vez que los monómeros se fundieron (temperatura interna 120°C), se añadió 1 mol% de BEMP como una solución 1 M en hexanos (5 mL, 5 mmol). Dentro de los 5 minutos, se observó tert-butildimetilfluorosilano (TBSF) a reflujo. Después de aproximadamente 45 minutos, la mezcla de reacción se solidificó y cesó la agitación. El calentamiento a 120°C se continuó durante 45 minutos adicionales en cuyo punto el condensador de reflujo se reemplazó por un cabezal de destilación, y el TBSF se separó por destilación (se aislaron 56 g). Después se añadió DMF (300 ml) al producto de polisulfato de BPA crudo, y se continuó calentando a 130°C hasta que se restableció la agitación y se había disuelto

todo el polímero. La solución transparente, incolora de DMF se dejó enfriar a aproximadamente 60°C y luego se vertió lentamente a una velocidad continua y constante en un vaso de precipitados que contenía 3 L de metanol agitado vigorosamente (agitador superior) a temperatura ambiente, dando como resultado la formación de, hebras de polisulfato de BPA fibroso. Este material (144 g, 99,3%) se secó durante la noche a 80°C en un horno de vacío, se analizó mediante GPC. PDI = 1.7;  $M_n$  = 120,000 Da referenciado a estándares de poliestireno;  $M_n$  = 58,000 determinado por MALS; Tg = 98°C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 7.31 (app s, 8H), 1.61 (2, 6H); Calc. para (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S)<sub>n</sub>: C, 62.05; H, 4.86; S, 11.04. Encontrado: C, 61.98; H, 4.80; S, 10.84; F, 0.33.

Las reacciones de polimerización descritas en este documento son extremadamente eficaces, y cuando se usan bis (arilfluorosulfato) 2a y bis(arilsilil) éteres 2b-e, se producen polímeros de alto peso molecular (figura 2). La reacción está catalizada por bases orgánicas, como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) o 2-tert-butylimino-2-dietilamino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diaza-fosforina (BEMP), o sales de fluoruro, tales como CsF. Produce rendimientos esencialmente cuantitativos, es compatible con muchos grupos funcionales y no requiere equipo especial ni precauciones.

Tanto el fluorosulfato como los monómeros de éter silílico se obtuvieron fácilmente a partir de BPA (figura 2, panel (a)). Su tratamiento con gas SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> en presencia de trietilamina generó el bis (fluorosulfato) 2a, que se aisló como un sólido cristalino blanco estable al almacenamiento en alto rendimiento en escala molar siguiendo procedimientos de procesamiento simples sin la necesidad de purificación cromatográfica. Los monómeros de bis(sililéter), 2b-e están comercialmente disponibles (2b) o se prepararon fácilmente a gran escala siguiendo los procedimientos estándar (2c-e).

El examen inicial de la reacción entre los monómeros 2a y 2b en diferentes disolventes (1M en monómeros) en presencia de 20% en moles de DBU identificó N-metilpirrolidona (NMP) y dimetilformamida (DMF) como disolventes óptimos para la preparación de polisulfatos (FIG. 2, panel (b)). Después de la precipitación a partir de metanol, se recuperó Polisulfato de BPA (BPA-PS) como un polvo blanco con un rendimiento del 95% (GPC  $M_n$  = 30,900 g/mol, referenciado a estándares de poliestireno). Los resultados fueron similares cuando se utilizó el monómero de TBS (2c) (GPC  $M_n$  = 24,600 g/mol); en el último caso, el subproducto de tert-butilfluorodimetilsilano líquido (3c, TBSF) se generó y se eliminó por destilación.

#### 25 Ejemplo 2. Evaluación de catalizador.

Se evaluaron una variedad de bases orgánicas e inorgánicas, nucleófilos, ácidos de Lewis y fuentes de fluoruro utilizando fluorosulfato monofuncional (PhOSO<sub>2</sub>F) y fenol protegido con TBS (PhOTBS) en acetonitrilo. Los resultados revelaron que las amidinas, las guanidinas y los fosfocenos son catalizadores particularmente útiles. Catalizadores activos adicionales fueron fluoruro, introducido a través de fuentes orgánicas e inorgánicas, así como base de tert-butóxido no nucleofílico (KOt-Bu).

Después se aplicaron catalizadores activos a la polimerización del monómero de Fluorosulfato BPA (2a) y tanto el TMS (2b) como el TBS (2c) protegieron los monómeros de BPA a temperatura ambiente (véase la Tabla 1). El sistema de monómero TMS, (2a+2b), ofreció polisulfato de BPA hasta y alrededor de  $M_n$  30,000 a 35,000 g/mol (basado en GPC), mientras que el sistema de monómero de TBS (2a+2c) mostró un rango más amplio de valores  $M_n$  obtenidos. Del catalizador de amidina, Entradas 1-3 en la Tabla 1, DBU fue el más eficaz para generar polímero, ya que DBN y PMDBD proporcionaron principalmente oligómeros. Las guanidinas, entradas 4-6, fueron en gran parte comparables, si no superiores, a los catalizadores de amidina en que MTBD dio Polisulfato de BPA del doble de  $M_n$  con la mitad de la carga de catalizador, en comparación con DBU (sistema 2a+2c). Los fosfocenos, entradas 7-8, mostraron la mayor actividad catalítica, como lo demuestra el polisulfato de 55,400 g/mol producido por BEMP. Finalmente, KOt-Bu catalítico (Entrada 9) y fluoruro (Entradas 10-11) dieron polisulfato solo con el sistema TBS, mientras que con el sistema TMS produjeron oligómeros de bajo peso molecular (MW). A partir de estos y otros estudios iniciales, resultó evidente que 2c, con los grupos protectores de TBS más estables en los sustituyentes hidroxifenólicos, ofrecía la posibilidad de preparar polisulfatos de M más alta en comparación con 2b, sistema TMS, que mostraba un entorno de M aparente de aproximadamente 35,000 g/mol. La diferencia entre estos dos sistemas puede estar relacionada con la estabilidad básica mucho mayor de los fenoles TBS en comparación con los fenoles TMS.

Tabla 1. Evaluación del Catalizador de Polisulfato de BPA.

Entrada	Catalizador	2a + 2b (TMS)		2a + 2b (TBS) $M_n$	
		$M_n$	PDI	$M_n$	PDI
1	DBU	30,900 <sup>[a,c,e]</sup>	1.6	24,000 <sup>[a,c,f]</sup>	1.4
2	DBN	oligómero <sup>[a,c,e]</sup>		oligómero <sup>[a,c,f]</sup>	
3	PMDBD	oligómero <sup>[a,c,f]</sup>		no precipitado <sup>[a,c,f]</sup>	
4	TMG	30,300 <sup>[a,c,e]</sup>	1.7	oligómero <sup>[a,c,t]</sup>	

5	TBD	22,800 <sup>[a,d,e]</sup>	1.5	oligómero <sup>[b,c,f]</sup>	
6	MTBD	29,600 <sup>[a,d,e]</sup>	1.5	44,300 <sup>[b,c,f]</sup>	1.5
7	BEMP	33,900 <sup>[a,d,e]</sup>	1.5	55,400 <sup>[b,c,f]</sup>	1.5
8	P <sub>4</sub> - <i>t</i> -Bu	N/A		45,100 <sup>[b,c,f]</sup>	1.6
9	KO <i>t</i> -Bu	oligómero <sup>[a,d,e]</sup>		29,700 <sup>[a,c,e]</sup>	1.4
10	CsF	oligómero <sup>[a,d,e]</sup>		28,200 <sup>[a,c,e]</sup>	1.4
11	TASF	oligómero <sup>[a,d,e]</sup>		48,100 <sup>[a,d,f]</sup>	1.7

En la Tabla 1, las condiciones de polimerización fueron: carga de catalizador [a] 20% en moles o [b] 10% en moles; molaridad NMP [c] aproximadamente 1 M o [d] aproximadamente 0.5 M; tiempo de reacción [e] 24 horas o [f] 48 horas. Material aislado de la precipitación de metanol y analizado por GPC. M<sub>n</sub> en referencia a los estándares de poliestireno. Abreviaturas: DBU = 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno; DBN = 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-eno; PMDBD = 1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidro-2,2,4a,7,7-pentametilnaftiridina; TMG = 1,1,3,3-tetrametilguanidina; TBD = 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno; MTBD = 7-metil-1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-eno; BEMP = 2-*tert*-butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosforina; P<sub>4</sub>-*t*-Bu = 1-*tert*-butil-4,4,4-tris-(dimerthilamino)-2,2-bis[tris(dimetilamino)-fosforanilidenamino]-2λ5,4λ5-catenadi(fosfaceno); KO*t*-Bu, *tert*-butóxido de potasio; CsF = fluoruro de cesio; TASF = tris(dimetilamino) sulfonium-difluorotrimetilsilicato.

Los carbenos heterocíclicos de nitrógeno también pueden usarse como catalizadores en los métodos de polimerización descritos en este documento. La figura 3 ilustra la preparación de carbenos heterocíclicos de nitrógeno a partir de compuestos intermedios de sal y zwitterión (Panel A), así como algunas clases de carbeno heterocíclicas (Panel B, que ilustra un imidazol-2-ilideno, a 2,4-triazol-5-ilideno, un tiazol-2-ilideno y un imidazol-2-ilideno). Un carbeno representativo es 1,3-(di-(2,4,6-trimetilfenil)-2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-ilideno). Estas bases de carbeno y su preparación se describen en detalle por Enders et al., Chem. Rev. 2007, 107: 5606-5655, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad. La reacción de los monómeros 2a y 2c con el precursor de carboxilato zwitteriónico de 1,3-(di-(2,4,6-trimetilfenil)-2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-ilideno (véase la figura 3) libera CO<sub>2</sub> luego de calentamiento y produce el catalizador activo in situ. En una escala de 2 mmol, el GPC M<sub>n</sub> del polímero resultante fue de 56,000 Da (patrones de poliestireno), y el PDI fue de 1.4.

El mecanismo de la catálisis aún no se entiende. Las investigaciones preliminares sugieren que la activación de los éteres de sililo con F/HF<sub>2</sub> y su conversión en derivados de silicio hipervalentes, posiblemente sean al menos parcialmente responsables de la reactividad observada de los éteres de sililo con los sulfurosulfatos. Las interacciones de DBU y catalizadores similares con el grupo fluorosulfonilo también pueden o alternativamente jugar un papel en la reacción.

### Ejemplo 3. Evaluación de la concentración temperatura y carga del catalizador.

El efecto de la concentración se exploró con el sistema TMS (2a+2b). El peso molecular fue el más elevado en masa (a aproximadamente 150°C, muy por encima del T<sub>g</sub> de aproximadamente 90 a 98°C) y disminuyó a medida que disminuyó la concentración (véase la Figura 4). La polimerización en masa también exhibió la cantidad más baja de lo que se cree que es un subproducto de oligómero cíclico, que se muestra eluyendo a aproximadamente 23 minutos en la GPC. El PDI estrecho y el M<sub>n</sub> bajo, según lo determinado por GPC, indican una topología cíclica para este subproducto. El oligómero cíclico era menos soluble en disolventes orgánicos que el polímero. Si bien la estructura exacta aún no se ha identificado, el cíclico muestra una RMN simétrica y el análisis elemental indica una fórmula molecular de (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S)<sub>n</sub> (62.32% C, 1.89% H, 11.03% S). La cantidad de subproducto cíclico aumentó a medida que disminuyó la concentración. Este aumento en la formación de subproductos cíclicos se espera debido a la tendencia incrementada hacia la reacción intramolecular a baja concentración. Se ha observado un efecto similar para policarbonato de BPA. A bajas concentraciones, logradas mediante la adición gota a gota de 2a y 2b a una solución diluida de acetonitrilo que contiene DBU, el producto es un oligómero casi puramente cíclico. Otros catalizadores criban la actividad en las condiciones de polimerización en masa descritas anteriormente que incluyen BEMP, CsF y *tert*-butóxido de potasio. Del mismo modo a los resultados descritos anteriormente, tanto BEMP como CsF proporcionaron mayor M<sub>n</sub> que DBU. Curiosamente, el *tert*-butóxido de potasio fue ineficaz, a pesar de mostrar actividad en solución.

El efecto de la temperatura sobre la polimerización basada en solución en NMP se exploró posteriormente. La carga del catalizador se mantuvo constante a 20% DBU. Los sistemas TMS no respondieron al calentamiento como se muestra en la FIG. 5 (curva inferior), el GPC M<sub>n</sub> fue aproximadamente de 35,000 g/mol. Se preveía que la polimerización en masa de este sistema TMS aumentaría M<sub>n</sub> y, pero solo ligeramente, aproximadamente 40,000 g/mol. Por el contrario, el sistema TBS (figura 5, curva superior) demostró un aumento significativo en M<sub>n</sub> cuando la temperatura de reacción se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 50°C. Los incrementos adicionales en la temperatura arrojaron ligeros

incrementos en  $M_n$ : a estas temperaturas aumentadas,  $M_n$  fue aproximadamente de 50,000 g/mol. A 150°C, la temperatura más alta explorada, el  $M_n$  disminuido, probablemente debido a la degradación.

- 5 El efecto de variar la carga de catalizador también se examinó. A temperatura ambiente en NMP, el sistema TMS (2a+2b) no presentó esencialmente ningún cambio en GPC  $M_n$  independientemente del % en moles de DBU empleado. En el sistema TBS, el aumento de la carga de DBU dio como resultado un aumento de  $M_n$ . Al igual que el primer aumento de la temperatura ambiente (TA) a 50°C, el primer aumento en la carga de DBU de 20 a 50% dio un gran salto en  $M_n$ . Más DBU sí aumentó el  $M_n$  más aún, pero de una manera menos pronunciada con  $M_n$  que alcanza alrededor de 50,000 a 55,000 g/mol en masa a 150°C, la carga de catalizador no tuvo un efecto claro sobre  $M_n$ , que se mantuvo alrededor de un promedio aparente de 65,000 a 70,000 g/mol.
- 10 El sistema TBS fue más sensible a las diferentes condiciones que el sistema TMS, que mostró una clara limitación en el aumento de GPC  $M_n$ . En masa, el sistema TBS generó polímeros del más alto peso molecular. La polimerización en masa también ofrece el subproducto menos cíclico y es posiblemente un proceso menos derrochador y más respetuoso del medio ambiente. Por estas razones, el alcance de las condiciones de polimerización en masa se amplió aún más.
- 15 Investigaciones adicionales mostraron que el peso molecular de los polímeros dependía de la naturaleza del catalizador, su carga y la naturaleza del grupo sililo (Tabla 2, Figura 6). El monómero 2c de TBS produjo consistentemente los polímeros más grandes, con una GPC  $M_n$  que superaba los 100.000 g/mol cuando se utilizó el catalizador BEMP (Tabla 2, entrada 4-6). DBU generalmente dio como resultado menos de 70,000 g/mol de polímeros y fue ineficaz a bajas cargas (véanse las entradas 4 y 7). Los polímeros obtenidos a partir del monómero 2b TMS, en contraste con TBS, nunca excedieron 40,000 g/mol independientemente de las condiciones de polimerización. TBDPS (2d) y TIPS (2e) Los éteres de BPA también se polimerizaron con éxito en masa y produjeron polisulfatos de la variable  $M_n$  (entradas 11 y 13), aunque se requirieron cargas más altas del catalizador de BEMP (véanse las entradas 10 frente a 11). Por lo tanto, el TBS ether 2c se ha convertido en el monómero 'goldilocks', produciendo polímeros grandes con bajas cargas de catalizador en diferentes condiciones. Finalmente, varias muestras se sometieron a análisis de dispersión de luz multiangular (MALS) para la determinación del peso molecular absoluto. Como se ha informado para los policarbonatos de BPA, los patrones de poliestireno parecen sobreestimar significativamente los pesos moleculares de los polisulfatos. Esto fue especialmente notable para los polímeros de menor peso molecular (Entradas 1-3 en la Tabla 2), con el error reducido aproximadamente a dos veces para el mayor peso molecular (véase Entradas 4 y 9). La figura 6 proporciona trazas representativas de GPC para los polímeros etiquetados A, B, C y D en la Tabla 2 (entradas 1, 3, 8 y 4, respectivamente).
- 25
- 30 Tabla 2. Comparación de las condiciones de polimerización en masa.

Entrada	Monómeros	Cat.	Mol%	$M_n^{MALS}$	$M_n^{PS}$	PDI
1(A)	2a+2b(TMS)	BEMP	1%	2,500	17,000	1.3
2			10%	8,800	34,000	1.4
3(B)		DBU	20%	10,600	38,000	1.4
4(D)	2a+2c(TBS)	BEMP	1%	58,000	120,000	1.7
5			10%	n/d	128,000	1.6
6			20%	n/d	143,000	1.5
7		DBU	1%	Sin formación de polímero		
8(C)			20%	19,600	66,000	1.4
9		CsF	20%	38,300	93,000	1.5
10	2a+2d(TBDPS)	BEMP	1%	Sin formación de polímero		
11			10%	n/d	118,000	1.5
12	2a+2e(TIPS)	BEMP	1%	Sin formación de polímero		
13			10%	n/a	51,400	2.0

Notas para la Tabla 2: Condiciones de polimerización: libre de solventes, 150°C, 2 horas (h). Tratamiento: disolución en DMF seguido de precipitación posterior de metanol.  $M_n^{MALS}$  se refiere a  $M_n$  determinado por dispersión de luz de múltiples ángulos junto con GPC.  $M_n^{PS}$  se refiere a  $M_n$  determinado por GPC en referencia a los estándares de poliestireno. n/d = no determinado.

## Ejemplo 4. Caracterización de propiedades físicas de Poli (Sulfato de Bisfenol A).

Se evaluaron las propiedades físicas de los polímeros de poli(Sulfato de Bisfenol A) obtenidos en los presentes ejemplos. Las mediciones del análisis termogravimétrico (TGA) se realizaron en polímeros con MALS  $M_n$  de aproximadamente 2,500, 40,000 y 58,000 g/mol.

- 5 En particular, se midió la descomposición térmica de muestras de Polisulfato de BPA utilizando un TA Q5000IR TGA con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de diversas muestras de polímero se determinó utilizando un aparato de calorimetría de barrido diferencial TA Q2000 (DSC). Se utilizó un programa de calor/frío/calor que variaba de 0°C a 220°C a 10°C/min.  $T_g$  fue tomado del segundo barrido de calentamiento.
- 10 Los resultados de TGA indicaron que los polisulfatos exhibían excelente estabilidad térmica, con curvas de degradación muy similares, como se muestra en la FIG. 7, en el cual la curva para la muestra de 2,500 g/mol es la curva más baja, y las muestras de 40,000 y 58,000 g/mol se muestran en las curvas superpuestas superiores. La temperatura de descomposición térmica aumentó solo ligeramente a medida que  $M_n$  aumentó, pero cada material era térmicamente robusto: solo alrededor del 5% de pérdida de peso ocurrió a casi 350°C.
- 15 Se proporcionan termogramas de DSC representativos de varias muestras de poli (Sulfato de Bisfenol A) por separado en la FIG. 8 (recuadro), en el que se evaluaron polímeros que tenían valores MALS  $M_n$  respectivos de 2.5 kDa, 10.6 kDa, 20 kDa, 38 kDa y 58 kDa, procediendo desde la curva superior a la curva inferior. Los valores  $T_g$  estaban en el intervalo de aproximadamente 72 a 98°C para los polímeros, teniendo el polímero  $M_n$  más bajo la  $T_g$  más baja y el polímero  $M_n$  más alto tenía la  $T_g$  más alta. No se identificaron picos de cristalización o fusión, lo que indica que el polisulfato de BPA es amorfo. La cadena principal de sulfato aromático también se encontró hidrolíticamente estable. La figura 8 también proporciona un gráfico de  $M_n$  versus  $T_g$ . Los datos en la FIG. 8 demuestra una meseta en los valores de  $T_g$  de aproximadamente 95 a aproximadamente 100°C ya que el MALS  $M_n$  tenía aproximadamente 20 kDa (un GPC  $M_n$  de aproximadamente 60 kDa). Esto indica que un MALS  $M_n$  de aproximadamente 20 kDa (o GPC  $M_n$  de aproximadamente 60 kDa) para los polímeros de poli (Sulfato de Bisfenol A) representa el tamaño molecular mínimo
- 20 aproximado para producir un polímero completamente enmarañado. No se identificaron picos de cristalización o fusión cristalina, lo que indica que los polímeros de poli (Sulfato de Bisfenol A) sometidos a prueba son amorfos.

- La muestra  $M_n$  de 120,000 g/mol (basada en GPC versus estándares de poliestireno) también se analizó inicialmente mediante GPC acoplado con dispersión de luz multiangular (MALS) y detectores de índice de refracción diferencial (dRI) para la determinación del peso molecular absoluto utilizando parámetros y condiciones de análisis algo diferentes descrito a continuación en el Ejemplo 11. Los resultados (análisis en DMF) indican que el peso molecular del polímero fue  $M_n = 84,740$  g/mol;  $M_w = 111,500$  g/mol; PDI = 1.31, que es un  $M_n$  algo mayor que el valor de 58,000 g/mol determinado como se describe a continuación en el Ejemplo 11. Estos resultados diferentes ilustran la sensibilidad bien conocida de las determinaciones del peso molecular del polímero a las condiciones y métodos específicos usados para las determinaciones del peso molecular. Por lo tanto, los parámetros de peso molecular medidos para los polímeros descritos en este documento pueden variar en función de las técnicas utilizadas para obtener las mediciones. Se cree que los pesos moleculares relativos de GPC son internamente consistentes y adecuados para las evaluaciones de rutina debido a la relativa facilidad de operación y disponibilidad del equipo, estándares adecuados y metodologías bien desarrolladas.
- 30
- 35

## Ejemplo 5. Evaluación de Propiedad Mecánica de Poli (Sulfato de Bisfenol A).

- 40 La polimerización en masa de 2a y 2c se amplió hasta una escala de 0.5 moles. La reacción se realizó a 120°C durante 2 horas utilizando 1% mol de catalizador BEMP. No se observó un cambio significativo de la temperatura interna durante el curso de la reacción. Se obtuvo BPA-PS con  $M_n$  58,000 Da (MALS) con rendimiento cuantitativo (145 g). El polímero era ligeramente soluble en una amplia gama de disolventes orgánicos, incluidos cloroformo, diclorometano y acetona, mientras que se observó la mejor solubilidad en DMSO y DMF (aproximadamente 1 g por 2 mL de DMF, con calentamiento). El tratamiento del polisulfato con una solución al 50/50 de NaOH al 10%/EtOH a 80°C durante 16 horas no provocó ningún cambio observable en  $M_n$ , lo que indica una excelente estabilidad hidrolítica en contraste con el policarbonato.
- 45

- El lote a gran escala de poli (bisfenol AA sulfato) se granuló y moldeó por compresión para diversos análisis físicos y mecánicos. Las muestras de policarbonato LEXAN se moldearon por compresión bajo condiciones similares y se utilizaron para comparación. Cuando se presionan películas delgadas, sustancialmente incoloras, transparentes y flexibles, se obtuvieron películas rígidas. Se utilizaron láminas/láminas finas prístinas para las mediciones de permeabilidad a los gases. Las muestras más gruesas, como las utilizadas para las medidas de resistencia a la tracción, exhibieron un color bronceado opaco.
- 50

- En particular, las fibras de polisulfato y el polvo se extruyeron a través de un indexador de flujo de fusión a 200°C. El extruido fino se enfrió a temperatura ambiente y se peletizó a mano con tijeras. Los gránulos de polisulfato se moldearon por compresión en películas delgadas y otros moldes de muestra utilizando una prensa Carver ajustada a 230°C durante 20 minutos en total (10 minutos sin presión, seguidos de 10 minutos a 25,000 psi). Las muestras se retiraron de la prensa y se enfriaron en agua. Los huesos de perro extensibles se perforaron a partir de placas de polisulfato
- 55

utilizando un molde de "cortador de galletas" de acero afilado en la prensa Carver a temperatura ambiente. Se preparó policarbonato de BPA (LEXAN) de calidad no especificada en las mismas condiciones para comparación.

Se evaluaron las propiedades de tracción, la permeabilidad al oxígeno y la densidad. El comportamiento de tensión-deformación de ingeniería de ambos polímeros de polisulfato y policarbonato se representa en la FIG. 9. Las propiedades de tracción se midieron con un marco de prueba electromecánico MTS INSIGHT 10 equipado con una célula de carga de 2,5 kN. Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente por triplicado a una velocidad de deformación del 10%/min. La densidad se determinó utilizando el método de Arquímedes a temperatura ambiente con una balanza analítica. La masa se promedió en 4 mediciones y se registró a 4 decimales. La densidad se calculó en 3 decimales como 1.310 g/cc. La permeabilidad al oxígeno del polímero se determinó en un instrumento MOCON OX-TRAN 2/21 utilizando un método de celda de prueba de flujo continuo aprobado por ASTM (D3985). Las mediciones se realizaron en dos muestras de película separadas de BPS-polisulfato tanto a 23°C como a 0% de humedad relativa (HR). Más detalles sobre este método de cuidado descritos por (a) Sekelik et al., *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 1999; 37: 847-857; y (b) Kwisnek et al., *Macromolecules* 2009, 42: 7031-7041.

Del mismo modo al policarbonato, el polisulfato exhibía un rendimiento seguido de la formación, estabilización y propagación del cuello. Preliminarmente, parece que el polisulfato tiene un módulo más alto y un límite elástico ligeramente menor en comparación con el policarbonato, al menos en las condiciones específicas utilizadas. La tensión en la rotura para el polisulfato alcanzó más del 50%, pero estuvo limitada por defectos de muestra. El verdadero alargamiento puede ser significativamente mayor. El rendimiento y el estrechamiento fueron generalmente atípicos para polímeros amorfos termoplásticos en condiciones ambientales. El policarbonato y la polisulfona son los ejemplos comúnmente utilizados. Esta observación implica que el polisulfato mostró una transición de dúctil a frágil a la tensión más allá de su límite elástico, una clara indicación de que este polímero es dúctil aunque también bastante rígido. Un módulo más grande podría estar relacionado con un menor volumen libre presente en polisulfato a temperatura ambiente.

Las mediciones de la permeabilidad del gas (Tabla 3) ayudaron en la determinación del volumen libre. La permeabilidad al oxígeno para el polisulfato se encontró sorprendentemente que era aproximadamente 5 veces menor que para el policarbonato, lo que hace que los polisulfatos sean útiles en, por ejemplo, aplicaciones de envasado para materiales sensibles al oxígeno. La disminución de la permeabilidad al oxígeno puede deberse a un menor volumen libre. A temperatura ambiente, el polisulfato tiene menos exceso de volumen libre de orificios, derivado de una  $T_g$  menor. El polisulfato de BPA exhibió una densidad de aproximadamente 1.310 gramos por centímetro cúbico (g/cc) o aproximadamente un 9% más densa que el policarbonato. Los átomos pesados de azufre en la unidad de repetición crean un material bastante denso como es común para los polímeros y redes que contienen azufre. En términos prácticos, el polisulfato ofrece otras ventajas potenciales sobre el policarbonato. El polisulfato de  $T_g$  de inferior puede facilitar el procesamiento. Además, la estabilidad básica del polisulfato es una notable mejora sobre el policarbonato que se sabe que se hidroliza.

Tabla 3. Propiedades observadas de Polisulfato de BPA y policarbonato de BPA (LEXAN) para comparación.

Polímero	Densidad (g/cc)	Permeabilidad al oxígeno en 23°C, 0% RH ( $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{ día}^{-1}\text{ atm}^{-1}$ )	Módulo de tracción (GPa)	Estrés de producción (MPa)
Polisulfato	1.310	1.6	1.95	50
Policarbonato	1.210	9.0	1.66	51

#### Ejemplo 6 Preparación de Poli (Bisfenol A Carbonato).

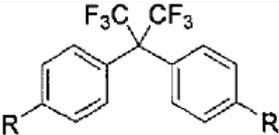
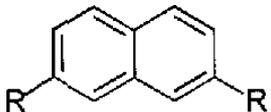
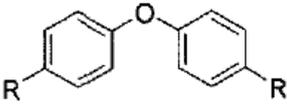
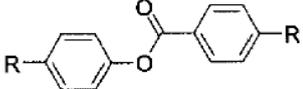
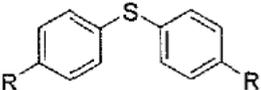
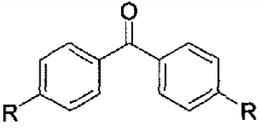
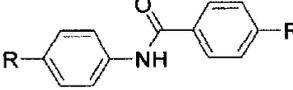
La figura 10 proporciona una ilustración esquemática de la preparación de un polímero de policarbonato de bisfenol A mediante los métodos descritos en el presente documento. El fluorofosgeno ( $\text{COF}_2$ ) se generó a partir de carbonato de bis-triclorometilo ("trifosgeno") con fluoruro de potasio y 1,5 por ciento de 18-corona-6 en acetonitrilo de acuerdo con el método descrito por Olofson, *Tetrahedron Letters*, 2002; 34: 4275-4279. En particular, se añadió gota a gota una solución de 18-corona-6 (200 mg) en acetonitrilo (5 mL) a una mezcla en agitación de trifosgeno (2 g, 6.8 mmol) y KF secada por pulverización (3.23 g, 55 mmol) en acetonitrilo (30 mL) en un matraz enfriado mediante un baño de agua helada. El matraz se ajustó con un condensador de dedo frío de hielo seco/acetona, y el gas  $\text{COF}_2$  generado se pasó a un recipiente de reacción que contenía una solución 1M de bis-trimetilsilil-bisfenol A (aproximadamente 1 gramo en total) en NMP. Se introdujeron aproximadamente 0.1 mL de DBU en la solución de NMP mediante una jeringa. La solución se volvió de color violeta inmediatamente después de la adición de DBU. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente (aproximadamente 20 a 22°C) durante aproximadamente 12 horas. La mezcla de reacción formó un gel pegajoso, que se diluyó en metanol para formar poli (carbonato de bisfenol A) fibroso gris con un rendimiento aproximadamente cuantitativo (aproximadamente 690 mg). El policarbonato se analizó mediante GPC con respecto a patrones de poliestireno, que indicaron un  $M_w$  de aproximadamente 159,860, y un  $M_n$  de aproximadamente 70,539 (PDI de aproximadamente 2,27).

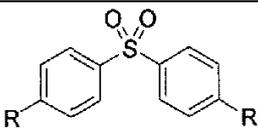
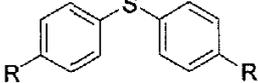
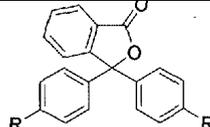
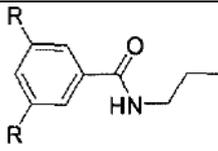
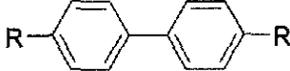
## Ejemplo 7. Ejemplos adicionales de polimerización

Varios fenoles difuncionales se sometieron a la transformación y polimerización del grupo final siguiendo un esquema de reacción similar al mostrado en la FIG. 2. Se utilizaron monómeros de BFA trifluorometilados para formar homopolímeros y copolímeros de buena calidad y alto peso molecular.

5 Se examinó la compatibilidad de la reacción de polimerización con diferentes grupos funcionales. Los monómeros 4-13 se prepararon de acuerdo con procedimientos similares a los ilustrados en la FIG. 2 e incluido Bisfenol AF (4a/b), naftaleno (5a/b), éter (6a/c), éster (9a/c y 12c), sulfuro (8a/c), cetona (9a/c), amida (10a/c y 13c), y bisfenol S (sulfona, 11a/c) derivados. La reacción de polimerización se realizó a temperatura ambiente en 1M NMP con 20% mol de DBU durante 24 horas. Como ilustra la Tabla 4, se obtuvieron una variedad de homopolímeros y copolímeros de BPA, demostrando la compatibilidad de la reacción con diferentes grupos funcionales. Los pesos moleculares observados, tal como se hace referencia a los patrones de poliestireno, se encontraban en el mismo intervalo general, lo que no permite extraer conclusiones acerca de la reactividad relativa de diferentes familias de monómeros. Entre los copolímeros de BPA de estructura similar, el peso molecular disminuyó cuando se presentaron grupos donadores de electrones para (véase Entrada 5 vs. 6, 11 vs. 12 en la Tabla 4) o retirada (véase entrada 8 vs. 9, 14 vs. 15) en el monómero de éter de sililo. La selectividad de la reacción queda demostrada por la formación exitosa de polisulfatos que contienen bloques tecnológicamente útiles encontrados en otros polímeros de ingeniería. Los polímeros también se obtuvieron a partir de bis-sulfonil fluoruros (Entrada 23). El monómero 14 de fluoruro de sulfonilo se obtuvo directamente a partir de cloruro de 4,4'-bifenil-bis-sulfonilo a través de una transformación fácil utilizando solución acuosa saturada de  $\text{KHF}_2$  en acetonitrilo a temperatura ambiente.

20 Tabla 4.

Entrada	Estructura	Monómeros	$M_n^{\text{PS}}$	PDI	
1		R= OSO <sub>2</sub> F (4a)	4a+4b	46,100	1.5
2		= OTMS (4b)	4a+2b	36,000	1.4
3		R= OSO <sub>2</sub> F (5a)	5a+5b	52,000 <sup>[b]</sup>	1.6
		= OTMS (5b)			
4		R= OSO <sub>2</sub> F (6a)	6a+6c	58,700	1.4
5		= OTBS (6c)	6a+2c	67,100	1.4
6			2a+6c	46,600	1.4
7		R= OSO <sub>2</sub> F (7a)	7a+6c	34,700	1.5
8		= OTBS (7c)	7a+2c	37,200	1.5
9			2a+7c	30,600	1.5
10		R= OSO <sub>2</sub> F (8a)	8a+6c	80,100	1.4
11		= OTBS (8c)	8a+2c	52,500	1.5
12			2a+8c	36,900	1.4
13		R= OSO <sub>2</sub> F (9a)	9a+6c	34,100 <sup>[c]</sup>	1.6
14		= OTBS (9c)	9a+2c	41,100	1.6
15			2a+9c	21,800 <sup>[d]</sup>	1.4
16		R= OSO <sub>2</sub> F (10a)	10a+6c	81,100	1.4
17		= OTBS (10c)	10a+2b	48,700	1.3
18			2a+10c	75,400	1.4

19		R= OSO <sub>2</sub> F (11a)	11a+11	22,100[d]	1.3
20		= OTBS (11c)	11a+2c	24,800	1.3
21		R= OTBS (12c)	2a+12c	53,000	1.5
22		R= OTBS (13c)	2a+13c	43,900	1.4
23		R= SO <sub>2</sub> F (14)	14+2c	46,500	1.3

Notas a la Tabla 4: [a] polimerización a 80°C; [b] el aumento de la temperatura hasta 100°C proporcionó un GPC M<sub>n</sub> de 46,100 y un PDI de 1.5; [c] producto oligomérico; [d] el aumento de la temperatura a 100°C proporcionó una GPC M<sub>n</sub> 43,200 y un PDI de 1.4.

- 5 La figura 11 proporciona un muestreo representativo de estructuras poliméricas de sulfonilo y sulfato preparadas por los métodos descritos en este documento. Además de proporcionar una ruta práctica a polímeros con propiedades útiles y diversos elementos estructurales, la síntesis excepcionalmente fácil de poli (organosulfatos) descrita aquí resalta el potencial poco apreciado del conector de sulfato en la química orgánica y de materiales, así como las características únicas de reacción del oxofluoruro de azufre (VI). Esta nueva reacción de clic debería encontrar aplicaciones inmediatas en diferentes disciplinas.

Ejemplo 8. Efectos de la estequiometría de monómero.

- El exceso de monómeros de BP-A con funcionalidad silil éter y funcionalidad fluorosulfato se varió desde 0.0, o sin apareamiento erróneo, gradualmente hasta 1.0, o un desequilibrio estequiométrico del 100% con el fin de investigar el efecto de los desajustes en la estequiometría cuando había exceso de bis-sililéter o el bis-fluorosulfato 2a. Estos resultados se resumen en la Tabla 5. El exceso de silil-éter, en este caso el monómero 2c de bis-OTBS BPA, dio como resultado disminuciones tanto en M<sub>n</sub> y PDI, en base a GPC. Esta disminución en M<sub>n</sub> se esperaba debido a las reglas convencionales de crecimiento escalonado. Se obtuvieron rendimientos superiores al 90% en casi todos los casos, lo que indica un consumo completo del monómero limitante. Con un exceso de 1.0 molar, el rendimiento fue notablemente menor debido a la pérdida de oligómeros inferiores durante la precipitación. En el caso de exceso del monómero de fluorosulfato, se observó un efecto completamente diferente. Para un exceso 0.05 molar de bis-fluorosulfato, el M<sub>n</sub> estaba a la par o mejor que el sistema de control no discrepante. A continuación, el M<sub>n</sub> procedió a disminuir desde este máximo a medida que se usaba un exceso adicional de bis-fluorosulfato. En cada caso, sin embargo, el M<sub>n</sub> fue mayor que para el mismo exceso equivalente molar de bis-silil éter. Los rendimientos también aumentaron curiosamente, llegando a más del 100% para las polimerizaciones con el mayor exceso de bis-fluorosulfato. Por lo tanto, es evidente para esta polimerización que, aunque "A-A" (bis-fluorosulfato) reacciona principalmente con "B-B" (bis-silil-éter), A-A también puede reaccionar con A-A. Este resultado no solo es una notable excepción a las reglas de polimerización de crecimiento escalonado tradicionales, sino que los polímeros obtenidos también parecen ser fluorosulfato funcionales en ambos extremos de las cadenas poliméricas lineales. En el caso de los polímeros de ingeniería de crecimiento escalonado tradicionales, los grupos terminales a menudo son mezclas estadísticas de la funcionalidad A o B. A continuación, estos grupos tienen un límite final con reactivos monofuncionales, o simplemente se degradan o reaccionan débilmente para ser útiles. Asegurar grupos funcionales estables listos para clics en los extremos de un polímero de crecimiento gradual sin ninguna manipulación adicional o transformación tediosa es un objetivo importante para los polímeros de ingeniería.

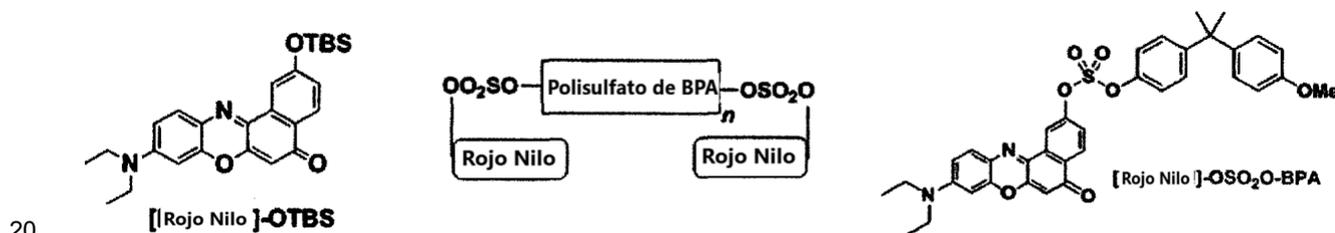
Tabla 5. Tolerancia al polisulfato de BPA para el desequilibrio estequiométrico.

Entrada	Equiv.	Exceso de 2c (TBS)		Exceso 2a (OSO <sub>2</sub> F)			
		rendimiento	M <sub>n</sub>	PDI	rendimiento	M <sub>n</sub>	PDI
1	0.00	94%	65,500	1.8			

2	0.05	91%	38,800	1.6	90%	71,300	1.6
3	0.10	94%	31,100	1.5	91%	40,300	1.5
4	0.25	99%	18,400	1.5	102%	22,500	1.4
5	0.50	93%	13,400	1.4	110%	16,200	1.3
6	1.00	61%	9,300	1.2	120%	12,300	1.2

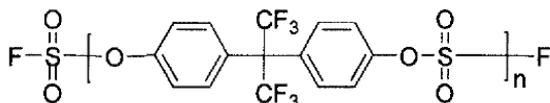
## Ejemplo 9. Modificación del grupo final del polímero.

Se disolvieron aproximadamente 200 mg de poli(sulfato de bisfenol A) que tiene un GPC  $M_n$  de aproximadamente 71,000 g/mol preparados en el Ejemplo 8 (Entrada 2 de la Tabla 5) en aproximadamente 4 mL de DMF junto con aproximadamente 100 mg de Colorante Rojo Nilo protegido con TBS y aproximadamente 20 microlitros de DBU como se muestra en la FIG. 12. La mezcla se agitó a aproximadamente 40°C durante aproximadamente 1.5 horas para proporcionar un polímero que comprendía tintes de Rojo Nilo unidos a los grupos terminales del polímero. El polímero teñido se precipitó por dilución con aproximadamente 20 mL de metanol. El polímero precipitado resultante tenía un color magenta característico debido a los grupos terminales rojo Nilo. La unión covalente del colorante al polímero se verificó redisolviendo una muestra del polímero teñido en DMF y realizando una separación de GPC utilizando detección UV-Vis a múltiples longitudes de onda de 200 a 800 nm. Las trazas de GPC mostraron que la traza a la longitud de onda del detector de 567 nm exhibía un pico en el mismo tiempo de elución que cuando se utilizó la longitud de onda de la cadena principal del polímero (203 nm). La unión del colorante al polímero también se verificó por comparación del espectro UV-visible del colorante Rojo Nilo sililado con el polímero teñido y un material monomérico que comprende una molécula de Rojo Nilo unida mediante un enlace de sulfato a un único compuesto de bisfenol A (véase figura 13). El polímero y el compuesto conjugado bisfenol A-Rojo Nilo tenían espectros UV/Vis virtualmente idénticos, mientras que el espectro de Rojo Nilo sililado se desplazó hipsocromáticamente con respecto al polímero teñido y a los materiales monómeros teñidos (véase la Figura 14). Por lo tanto, la capacidad de unir covalentemente el colorante al polímero confirma la presencia de grupos terminales fluorosulfato en el polímero.



## Ejemplo 10. Análisis de Grupo de extremo de RMN de Flúor.

El análisis de grupo de extremo de RMN <sup>19</sup>F se utilizó para obtener una aproximación independiente del grado de polimerización (DP) y, por lo tanto,  $M_n$ , para poli (sulfato de bisfenol AF).



## 25 Poli (sulfato de bisfenol AF)

Estas muestras de polímero se prepararon en NMP como disolvente y luego se disolvieron en d7-DMF para el análisis de RMN. Los experimentos con mezclas de monómeros verificaron que la sensibilidad para cuantificar la señal del grupo final para OSO<sub>2</sub>F con respecto a la cadena de polímero CF<sub>3</sub> era de al menos aproximadamente 1:600 (por integración de pico), lo que corresponde a un DP (n) de aproximadamente 200 asumiendo que todo el polímero es lineal e incluye dos grupos terminales OSO<sub>2</sub>F. Las reacciones se realizaron a aproximadamente 1M de concentración en NMP con bis (t-butildimetilsilil) bisfenol AF y exceso de bis (fluorosulfonil) bisfenol AF en presencia de DBU como catalizador a temperatura ambiente durante aproximadamente 16 horas. Los experimentos se realizaron con cinco cantidades diferentes de bis (fluorosulfonil) bisfenol AF (5% en moles, 10% en moles, 20% en moles, 50% en moles y 100% en moles de exceso). Los valores de DP obtenidos a partir de estas evaluaciones son límites superiores, ya que la presencia de cualquier polímero/oligómero cíclico puede sesgar los resultados a mayor DP aparente. Un exceso de 5% en moles de bis (fluorosulfonil) bisfenol AF proporcionó un DP de >200 ( $M_n$  > aproximadamente 78000 g/mol), es decir, ninguna señal detectable del grupo terminal; un exceso de 10% en moles proporcionó DP de aproximadamente 90 ( $M_n$  de aproximadamente 35100); un exceso del 20% en moles proporcionó DP de aproximadamente 26 ( $M_n$  de aproximadamente 10140), un exceso de 50% molar proporcionó DP de aproximadamente 13 ( $M_n$  de aproximadamente 5070), y un exceso de 100% molar proporcionó DP de aproximadamente 7 ( $M_n$  de aproximadamente 2730). Una

muestra preparada en masa del polímero (sin disolvente) no exhibió ninguna señal del grupo terminal  $\text{OSO}_2\text{F}$  detectable, que indica un DP de  $>200$  y/o potencialmente una gran estructura cíclica.

Ejemplo 11. Descripción detallada de las síntesis de monómeros y polímeros.

Ej. 11A. Materiales y métodos.

5 Se registraron los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN en instrumentos AMX- 400 (Bruker) e INOVA-400 (Varian) a 295 K a menos que se indique lo contrario. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón en relación con el  $\text{CHCl}_3$  residual, la acetona o el DMSO como estándares internos. Los espectros de resonancia magnética de protones ( $^1\text{H}$  RMN) se registraron a 400 MHz. Los espectros de resonancia magnética de carbono ( $^{13}\text{C}$  RMN) se registraron a 100 MHz. Las abreviaturas son: s, singlete; d, doblete; t, triplete; q, cuarteto; p, penteto; sex, sexteto; septeto, septeto; app, aparente. Los espectros infrarrojos se registraron en un espectrómetro infrarrojo de transformada AVATAR 370 de Fourier (ThermoNicolet) y se expresan en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Los puntos de fusión (pf) se determinaron utilizando un aparato de punto de fusión (Thomas-Hoover) y no se corrigieron. Los datos de GCMS se registraron en un sistema GC 7890A (Agilent) con un sistema MSD inerte 5975C (Agilent) que funcionaba en modo de impacto de electrones (EI+) [ $T_0 = 50^\circ\text{C}$  durante 2,25 minutos; rampa a  $300^\circ\text{C}$  a  $60^\circ\text{C}/\text{min}$ ; conservación a  $300^\circ\text{C}$  durante 4 minutos]. El análisis de HPLC se realizó en un LC/MSD 1100 (Agilent) con un espectrómetro de masas 1100 SL (Agilent, ionización por electrospray, ES) eluyendo con ácido trifluoroacético al 0.1% en  $\text{H}_2\text{O}$  y ácido trifluoroacético al 0.05% en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Se utilizaron placas de gel de sílice F-254 prerrevestidas (Merck) para cromatografía analítica de capa fina (TLC) y se visualizaron con luz UV de onda corta o mediante tinción con permanganato de potasio. La cromatografía en columna se llevó a cabo empleando gel de sílice EMD (Merck) 60 ( $40\text{-}63\ \mu\text{m}$ ). El análisis de GPC se llevó a cabo en un sistema LC20 HPLC (Shimadzu) equipado con un conjunto de diodos y un detector de índice de refracción, y columnas STYRAGEL HR-3 y HR-4 (Waters; tamaño de partícula de  $5\ \mu\text{m}$ , diámetro de  $7.2\ \text{mm}$ ) conectados en serie y colocado en un horno de columna. El sistema se calibró con estándares de poliestireno READYCAL,  $M_n$  rango  $500\ \text{g/mol}$  a  $600,000\ \text{g/mol}$ , eluyendo con DMF de grado HPLC con 0.1% (en peso) de LiBr como modificador. La precisión de la calibración se verificó a intervalos regulares. Se utilizó un detector MINIDAWN TREOS (Wyatt) para el análisis de dispersión de luz multiangular (MALS). A menos que se indique lo contrario, todos los materiales de partida y solventes se compraron de Aldrich, Acros Organics, Fisher, TCI, Alfa Aesar o Strem Chemicals y se utilizaron tal como se recibieron. Se obtuvieron dimetilformamida (DMF) y N-metil-2-pirrolidona (NMP) como "99.5% Extra Seco sobre Tamices Molecular" de Acros Organics. Se obtuvo 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) de Alfa Aesar y se utilizó tal como se recibió. Se obtuvo 2-tert-butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diaza-fosforina (BEMP) de Sigma Aldrich como una solución 1M en hexanos. El fluoruro de sulfuro gaseoso ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ , producido comercialmente con el nombre comercial VIKANE) fue un obsequio de Dow Agro.

Ej. 11B. Procedimientos generales de polimerización.

(a) Polimerización en masa a pequeña escala - (Véase Tabla 2).

35 Los monómeros AA (2a, 1-5 mmol) y BB (2b-e; 1-5 mmol) se combinaron en un recipiente con tapa de rosca de paredes de vidrio de 16 mL de espesor que contenía una barra de agitación magnética recubierta de Teflón y se selló con Septo de PTFE/silicona. Este reactor se colocó entonces en un baño de aceite a  $150^\circ\text{C}$  con agitación, y una vez que los monómeros se fundieron, se introdujo el catalizador para iniciar la polimerización. El calentamiento se continuó durante 2 horas, en cuyo punto la mezcla solidificada se enfrió y se diluyó con aproximadamente 1-2 mL de DMF por 1 g de polímero. La disolución fue asistida por un calentamiento vigoroso con una pistola de calor o por reintroducción en el baño de aceite a  $150^\circ\text{C}$ . Una vez que se disolvió completamente, la solución de DMF se vertió en aproximadamente 100 mL de metanol por 1 g de polímero para precipitar el polisulfato de BPA blanco como una fibra o polvo dependiendo del peso molecular. Los polímeros obtenidos se secaron entonces a  $65^\circ\text{C}$  en un horno de vacío y se sometieron a análisis de GPC.

(b) Tolerancia de la estructura del monómero en la reacción de polimerización (véase Tabla 4).

45 Pares de monómeros de bis (fluorosulfato) (4-11a y 14; 1-3 mmol) y bis (éter de sililo) (TMS 2b, 4b-5b y TBS 2c, 6-13c; 1-3 mmol) se combinaron en recipientes con tapa de rosca de pared de vidrio de 16 mL equipados con barras de agitación magnética recubiertas de Teflón y sellados con un septo de PTFE/silicona. Estas mezclas se disolvieron en 1 mL de NMP por 1 mmol de sustrato (aproximadamente 1M de solución con respecto a cada monómero) y se trataron con 20% en moles de DBU. La agitación se continuó durante 24 horas a temperatura ambiente. Las mezclas de reacción se calentaron luego con una pistola de calor para disolver cualquier polímero precipitado y la solución homogénea resultante (en algunos casos se necesitó DMF adicional para lograr la disolución completa) se añadió directamente a aproximadamente 100 mL de metanol por 1 g de polímero a temperatura ambiente para precipitar los copolímeros de polisulfato.

(c) Determinaciones del peso molecular.

55 Se utilizó GPC para determinar el peso molecular promedio en número ( $M_n$ ), el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el índice de polidispersidad (PDI). El sistema se calibró utilizando estándares de poliestireno de peso molecular estrecho. Para varias muestras, la dispersión de luz multiángulo se determinó utilizando un detector MINIDAWN TREOS

(Wyatt). La fase móvil era DMF de grado HPLC con 0,1% (en peso) de modificador de LiBr. Se proporcionan trazas GPC representativas y informes de análisis MALS para las muestras de polímero clave en la Tabla 6.

Tabla 6. (Designaciones de letras de la Tabla 2)

Condiciones:	Estándares PS Mn (g/mol)	MALS Mn (g/mol)	Dispersión
A granel (TMS, 1% BEMP) (A)	17,000	2,500	1.3
A granel (TMS, 20% DBU) (B)	38,000	10,600	1.4
A granel (TBS, 20% DBU) (C)	66,000	19,600	1.4
A granel (TBS, 1% BEMP) (D)	120,000	58,000	1.7

- 5 Para el análisis MALS, el índice diferencial de refracción (dn/dc) se determinó utilizando el método de lotes trazando el índice de refracción de la solución de polímero frente a concentraciones de solución variables. La fase móvil utilizada para disolver el polisulfato de BPA ("muestra D", Mn = 120,000 Da en base a patrones de poliestireno) para la determinación de dn/dc y el posterior análisis MALS fue de calidad HPLC DMF con 0,1% de LiBr (peso). El dn/dc se obtuvo por duplicado. En la serie #1, se determinó que dn/dc era 0.13009. En la serie #2 se determinó que dn/dc era 0.12623 (véanse la Tabla 7 y la FIG. 14, Paneles (a) - serie # 1, y el Panel (b) - serie #2.

Tabla 7.

Entrada	Serie #1 Polisulfato concentrado (mg/mL)	Índice de refracción (mv)	Serie #2 Polisulfato concentrado (mg/mL)	Índice de refracción (mv)
1	1.22	144	0.74	84
2	1.77	236	1.38	203
3	2.27	306	1.84	248
4	3.04	420	2.77	381
5	4.42	556	3.68	475
6	5.67	736	4.50	593
7			6.14	755
8			6.92	848

Ej. 11C. Preparaciones de monómero.

- 15 Se proporciona un procedimiento general ilustrativo para la preparación de los monómeros "AA" de bis-fluorofosfato utilizados en la Tabla 4 adelante (es decir, la preparación del Compuesto 2a).

20 4,4'-(Propano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno) disulfodifluoridato (2a). Bisfenol A (1; 20 g, 0.088 mol) y trietilamina (30 mL, 21.8 g, 0.216 mol) se disolvieron en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL) en un matraz de fondo redondo de 500 mL equipado con una barra de agitación. El espacio superior del recipiente de reacción se evacuó y se cargó con gas de fluoruro de sulfurilo introducido a través de una aguja unida a un balón. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas, en cuyo tiempo el análisis GC-MS indica conversión completa. La mezcla de reacción luego se concentró en vacío, se volvió a disolver en 300 mL de EtOAc y se lavó secuencialmente con 300 mL de HCl 0.6M (1x), 200 mL de NaHCO<sub>3</sub> saturado (1x), 200 mL de NaCl saturado (1x), y se seco sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La eliminación de volátiles produjo 2a como un aceite amarillo que se cristalizó como un sólido blanco que se secó posteriormente bajo vacío (33.3 g, 84.9 mmol, 98%): mp 49-52°C; IR (neto) λ<sub>max</sub> 1499, 1441, 1409, 1368, 1229, 1186, 1137, 1083, 1015, 949, 911, 840, 812, 793, 772, 599, 564, 538, 502, 472 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.32-7.25 (m, 8H), 1.71 (s, 6H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 150.6, 148.4, 128.9, 120.7, 43.1, 30.9; <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 37.2; GC-MS (EI) m/z = 392.1 [M]<sup>+</sup>.

Se presenta adelante un procedimiento general ilustrativo para la preparación de los monómeros "BB" de bis-sililo utilizados en la Tabla 4 (es decir, la preparación de Compuesto 2c). Observe que el lavado de HCl utilizado para el Compuesto 2c se reemplaza con un lavado de NaHCO<sub>3</sub> adicional para la preparación de monómeros de trimetilsililo.

5 (4,4'-(Propano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno))bis(oxi)bis(tert-butildimetilsilano) (2c). Bisfenol A (1; 50 g, 0.219 mol), imidazol (45 g, 0.662 mol) y 4-dimetilaminopiridina (1.3 g, 0.11 mol) se disolvieron en una mezcla de 500 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 40 mL de dimetilformamida en un matraz de fondo redondo de 3 L equipado con una barra de agitación. Se agregó cloruro de tert-Butildimetilsililo (69 g, 0.46 mol) en forma de porción a la reacción, que resultó rápidamente en la generación de un precipitado blanco. La mezcla de reacción se agitó durante 3h, se filtró para eliminar todos los sólidos (imidazol-HCl) y se concentró en vacío. El aceite resultante se disolvió en 750 mL de EtOAc y se lavó secuencialmente con 700 mL de HCl 1M (1x), 400 mL de NaHCO<sub>3</sub> saturado (1x), 500 mL de NaCl saturado (1x) y luego se seco sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La eliminación de los volátiles da 2c como un aceite incoloro que se cristalizó como un sólido incoloro y se secó posteriormente bajo vacío (96.3 g, 0.211 mmol, 96%): mp 84-87°C; IR (neto) λ<sub>max</sub> 2953, 1501, 1441, 1230, 1184, 1137, 1015, 911, 828, 810, 773, 592, 563, 539 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.07 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 6.72 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 1.62 (s, 6H), 0.98 (s, 18H), 0.19 (s, 12H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.4, 143.8, 127.8, 119.3, 41.9, 31.2, 25.8, 18.3, -4.3; GC-MS (EI) m/z = 456.4 [M]<sup>+</sup>.

10 (4,4'-(Propano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno))bis(oxi)bis(trimetilsilano) (2b) se adquirió de Gelest, Inc. y se utilizó como se recibió.

20 (4,4'-(Propano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno))bis(oxi)bis(tert-butildifenilsilano) (2d) se preparó a partir de (4,4'-(propano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno))bis(oxi)bis(trimetilsilano) siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "BB" de bis-sililo, con sustitución de cloruro de tert-Butildimetilsililo con cloruro de tert-butildifenilsililo. La purificación a través de cromatografía flash (SiO<sub>2</sub>, 0→5% de EtOAc-hexanos; R<sub>f</sub> = 0.5 a 10% de EtOAc-hexanos) produjo 2d como un sólido cristalino blanco (aproximadamente 27.8 g, 39.4 mmol, 90%): mp 94-98°C; IR (neto) λ<sub>max</sub> 1501, 1442, 1230, 1164, 1138, 913, 822, 797, 773, 742, 700, 594, 563, 541, 502 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.86 (dd, J = 1.6, 8.0 Hz, 8H), 7.57-7.38 (m, 12H), 7.01 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.79 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 1.63 (s, 6H), 1.25 (s, 18H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.4, 143.6, 135.7, 133.3, 129.9, 127.8, 127.6, 119.0, 41.7, 31.1, 26.7, 19.6;

25 (4,4'-(Propano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno))bis(oxi)bis(triisopropilsilano) (2e) se preparó a partir de (4,4'-(propano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno))bis(oxi)bis(trimetilsilano) siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "BB" de bis-sililo, con sustitución de cloruro de tert-Butildimetilsililo con cloruro de triisopropilsililo. 2e se aisló como un aceite incoloro, viscoso (23.1 g, 42.5 mmol, 97%): IR (neto) λ<sub>max</sub> 2943, 2864, 1604, 1504, 1462, 1257, 1176, 1106, 1012, 912, 882, 833, 743, 680, 609, 559, 482 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.07 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.79 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 1.64 (s, 6H), 1.36-1.18 (m, 6H), 1.13 (d, J = 7.2 Hz, 36H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.8, 143.7, 127.8, 119.3, 41.9, 31.3, 18.1, 12.8; LRMS (EI) m/z = 497.4 [M - CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

30 Bisfenol AF (2,2-bis(4-hidroxifenol)hexafluoropropano) se obtuvo de Oakwood Chemicals y se utilizó como se recibió.

35 4,4'-(Perfluoropropano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno) disulfurofluoridato (4a) se preparó a partir de Bisfenol AF siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "AA" de bis-fluorosulfato. 4a se aisló como sólido cristalino blanco: mp 128-130°C; IR (neto) λ<sub>max</sub> 1506, 1450, 1261, 1240, 1208, 1163, 1144, 1019, 968, 911, 840, 805, 768, 737, 697, 645, 575, 536 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.53 (app d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.42 (dd, J = 0.6, 9.2 Hz, 4H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 150.4, 133.6, 132.6, 123.7 (q, J = E287.5 Hz), 121.3, 64.2 (app t, J = 25.8 Hz); <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 38.2, -64.1; LRMS (EI) m/z = 500.0 [M]<sup>+</sup>.

40 (4,4'-(Perfluoropropano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno))bis(oxi)bis(trimetilsilano) (4b) se preparó a partir de Bisfenol AF siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "BB" de bis-sililo, con sustitución de cloruro de tert-Butildimetilsililo con cloruro de trimetilsililo y omitiendo el lavado de HCl. 4b se aisló como un sólido beige: mp 46-50°C; IR (neto) λ<sub>max</sub> 2959, 1611, 1513, 1450, 1242, 1204, 1168, 1135, 967, 912, 828, 753, 737, 700, 545, 505 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.25 (d, J = 9.2 Hz, 4H), 6.81 (d, J = 9.1 Hz, 4H), 0.29 (s, 4H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.9, 131.7, 126.4, 124.6 (q, J = 287.8 Hz), 119.6, 63.9 (t, J = 25.5 Hz), -0.32; <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -64.4; LRMS (EI) m/z = 480.2 [M]<sup>+</sup>.

45 (4,4'-(Perfluoropropano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno))bis(oxi)bis(tert-butildimetilsilano) 4c se preparó a partir de Bisfenol AF siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "BB" de bis-sililo. 4c se aisló como un sólido cristalino blanco: mp 167-170°C; IR (neto) λ<sub>max</sub> 2952, 2932, 2859, 1611, 1513, 1468, 1275, 1244, 1202, 1168, 1134, 968, 911, 830, 804, 777, 727, 701, 667, 556 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.24 (d, J = 8.7, 4H), 6.80 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 0.99 (s, 18H), 0.23 (s, 12H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156.2, 131.7, 126.3, 124.6 (app d, J = 285.1 Hz), 119.6, 63.8 (t, J = 25.2 Hz), 25.8, 18.3, -4.3; <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -64.4; LRMS (EI) m/z = 451.0 [M - Si(Me)<sub>2</sub>t-Bu]<sup>+</sup>.

Naftaleno-2,7-diol se adquirió de Acros Organics y se utilizó como se recibió.

55 Disulfurofluoridato de Naftaleno-2,7-diilo 5a se preparó a partir de naftaleno-2,7-diol siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "AA" de bis-fluorosulfato. 5a se aisló como polvo blanco (12.3 g, 38 mmol, 87%): mp 122-124°C; IR (neto) λ<sub>max</sub> 1439, 1365, 1219, 1187, 1137, 1115, 960, 922, 896, 839, 801, 637, 582, 530, 470 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.36 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 8.28 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 7.82 (dd, J = 2.4, 9.1 Hz, 2H); <sup>13</sup>C RMN

(100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 148.3, 133.3, 131.6, 120.9, 119.5; <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 38.1; LRMS (EI) m/z = 324.0 [M]<sup>+</sup>.

5 2,7-Bis(trimetilsililoxi)naftaleno 5b se preparó a partir de naftaleno-2,7-diol siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "BB" de bis-sililo, con sustitución de cloruro de tert-Butildimetilsililo con cloruro de trimetilsililo. 5b se aisló como un aceite amarillo (13.1 g, 43.5 mmol, 99%): IR (neto) λ<sub>max</sub> 2958, 2856, 1630, 1604, 1507, 1460, 1427, 1365, 1250, 1211, 1151, 1110, 909, 833, 743, 697, 612, 489 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.69 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.12 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 6.99 (dd, J = 2.3, 8.8 Hz, 2H), 0.37 (s, 18H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.6, 136.2, 129.3, 125.4, 120.0, 114.0, -0.42; LRMS (EI) m/z = 304.1 [M]<sup>+</sup>.

4,4'-Oxidifenol se adquirió de AK Scientific y se utilizó como se recibió.

10 4,4'-Oxibis(4,1-fenileno) disulfurofluoridato 6a se preparó a partir de 4,4'-oxidifenol siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "AA" de bis-fluorosulfato. 6a se aisló como sólido cristalino blanco (8.2 g, 22.5 mmol, 75%): mp 53-55°C; IR (neto) λ<sub>max</sub> 1499, 1443, 1230, 1162, 1132, 1100, 909, 839, 818, 768, 754, 602, 540, 501 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.36 (dtd, J = 0.9, 3.7, 10.6 Hz, 4H), 7.11 (dt, J = 3.7, 9.3 Hz, 4H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156.4, 145.8, 122.9, 120.6; <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 36.9; LRMS (EI) m/z = 366.0 [M]<sup>+</sup>.

15 (4,4'-Oxibis(4,1-fenileno)bis(oxi))bis(tert-butildimetilsilano) (6c) se preparó a partir de 4,4'-oxidifenol siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "BB" de bis-sililo. 6c se aisló como un aceite claro, incoloro, viscoso (11.9 g, 27.8 mmol, 93%): IR (neto) λ<sub>max</sub> 2930, 2857, 1491, 1451, 1251, 1213, 1144, 1096, 908, 871, 835, 778, 691, 504 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6.89-6.82 (m, 4H), 6.80-6.77 (m, 4H), 0.99 (s, 18H), 0.19 (s, 12H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 152.1, 151.3, 120.9, 119.6, 25.8, 18.3, -4.3; LRMS (EI) m/z = 430.3 [M]<sup>+</sup>.

20 4-hidroxibenzoato de 4-hidroxifenilo se preparó a través de la condensación de hidroquinona con ácido 4-hidroxibenzoico según se describe por Goldfinger et al. en el documento WO 2009/023759 A2.

25 4-(fluorosulfonilo)benzoato de 4-(Fluorosulfonilo)fenilo (7a) se preparó a partir de 4-hidroxibenzoato de 4-hidroxifenilo siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "AA" de bis-fluorosulfato. La purificación a través de cromatografía flash (SiO<sub>2</sub>, 5→15% de EtOAc-hexanos; R<sub>f</sub> = 0.52 a 20% de EtOAc-hexanos) produjo 7a como un polvo blanco (1.77 g, 4.5 mmol, 45%): mp 103-105°C; IR (neto) λ<sub>max</sub> 1740, 1497, 1443, 1260, 1230, 1135, 1068, 1015, 909, 801, 757, 689, 612, 540, 491 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.34 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.52 (dd, J = 0.7, 9.0, 1H), 7.47-7.40 (m, 1H), 7.36 (d, J = 9.3 Hz, 1H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 163.2, 153.6, 150.3, 147.5, 132.9, 129.5, 123.7, 122.5, 121.5; <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 38.8, 37.24; LRMS (EI) m/z = 393.8 [M]<sup>+</sup>.

30 4-(tert-butildimetilsililo)benzoato de 4-(tert-Butildimetilsililo)fenilo (7c) se preparó a partir de 4-hidroxibenzoato de 4-hidroxifenilo siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "BB" de bis-sililo. La purificación a través de cromatografía flash (SiO<sub>2</sub>, 2% de EtOAc-hexanos; R<sub>f</sub> = 0.56 a 5% de EtOAc-hexanos) produjo 7c como un polvo blanco (2.05 g, 4.4 mmol, 45%): mp 69-73°C; IR (neto) λ<sub>max</sub> 2956, 2928, 2857, 1737, 1601, 1501, 1442, 1252, 1232, 1187, 1160, 1067, 1010, 904, 822, 782, 692, 540, 501 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.10 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.06 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.93 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.87 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 1.01 (s, 9H), 1.00 (s, 9H), 0.26 (s, 6H), 0.22 (s, 6H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.3, 160.7, 153.3, 145.2, 132.3, 122.8, 122.6, 120.7, 120.2, 25.8, 25.8, 18.4, 18.3, -4.2, -4.3; LRMS (EI) m/z = 458.2 [M]<sup>+</sup>.

4,4'-Tiodifenol se adquirió de Alfa Aesar y se utilizó como se recibió.

40 4,4'-Tiobis(4,1-fenileno) disulfurofluoridato (8a) se preparó a partir de 4,4'-tiodifenol siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "AA" de bis-fluorosulfato. 8a se aisló como sólido cristalino blancuzco (17.1 g, 44.7 mmol, 98%): mp 54-56°C; IR (neto) λ<sub>max</sub> 1485, 1442, 1230, 1177, 1139, 1101, 1014, 909, 835, 803, 769, 581, 540, 496 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.44 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.32 (dd, J = 0.9, 9.0 Hz, 4H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 149.3, 136.2, 133.0, 122.2; <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 37.7; LRMS (EI) m/z = 382.0 [M]<sup>+</sup>.

45 (4,4'-Tiobis(4,1-fenileno)bis(oxi))bis(tert-butildimetilsilano) (9c) se preparó a partir de 4,4'-tiodifenol siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "BB" de bis-sililo. 9c se aisló como un aceite claro, incoloro, viscoso (20.3 g, 46 mmol, 99%): IR (neto) λ<sub>max</sub> 2929, 2856, 1586, 1485, 1444, 1254, 1231, 1140, 1072, 1013, 907, 821, 804, 772, 739, 673, 585, 521, 498 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.20 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.77 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 0.98 (s, 9H), 0.19 (s, 6H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.2, 132.7, 128.1, 121.0, 25.8, 18.3, -4.3; LRMS (EI) m/z = 446.3 [M]<sup>+</sup>.

Bis(4-hidroxifenil)metanona se adquirió de AK Scientific y se utilizó como se recibió.

50 Disulfurofluoridato de 4,4'-carbonoilbis(4,1-fenileno) (9a) se preparó a partir de bis(4-hidroxifenil)metanona siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "AA" de bis-fluorosulfato. 9a se aisló como sólido cristalino blanco (11.1 g, 29.3 mmol, 98%): mp 91-94°C; IR (neto) λ<sub>max</sub> 1672, 1591, 1440, 1409, 1268, 1231, 1138, 1015, 907, 808, 761, 667, 632, 540, 494, 466 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.97-7.87 (m, 4H), 7.60-7.45 (m, 4H); <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 192.8, 152.7, 137.0, 132.3, 121.3; <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 38.6; LRMS (EI) m/z = 378.0 [M]<sup>+</sup>.

- Bis(4-(tert-butildimetilsililoxi)fenil)metanona (9c) se preparó a partir de bis(4-hidroxifenil)metanona siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "BB" de bis-sililo. 9c se aisló como un sólido incoloro de bajo punto de fusión (13.3 g, 30 mmol, 99%): IR (neto)  $\lambda_{\max}$  2960, 2930, 2857, 1651, 1596, 1505, 1466, 1254, 1160, 1105, 904, 836, 803, 773, 713, 682, 494  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.73 (app d, J = 8.8 Hz, 4H), 6.90 (app d), J = 8.8 Hz, 4H), 1.00 (s, 18H), 0.25 (s, 12H);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  194.9, 159.7, 132.3, 131.4, 119.8, 25.7, 18.4, -4.2; LRMS (EI) m/z = 442.3  $[\text{M}]^+$ .
- 4-hidroxi-(4-hidroxifenil)benzamida se preparó en cuatro etapas con ácido 4-hidroxibenzoico y 4-aminofenol según se describe por (a) C. H. Röhrig, C. Loch, J.-Y. Guan, G. Siegal, M. Overhand, Chem. Med. Chem. 2007, 2, 1054-1070; (b) P. W. Elsinghorst, J. S. Cieslik, K. Mohr, C. Tränkle, M. Gütschow, Journal of Medicinal Chemistry 2007, 50, 5685-5695.
- 4-(Fluorosulfoniloxi)-N-(4-(fluorosulfoniloxi)fenil)benzamida (10a) se preparó a partir de 4-hidroxi-(4-hidroxifenil)benzamida siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "AA" de bis-fluorosulfato. La purificación a través de cromatografía flash produjo 10a como un polvo blanco (1.86 g, 4.7 mmol, 50%): mp 160-167°C; IR (neto)  $\lambda_{\max}$  3417, 1677, 1600, 1524, 1503, 1437, 1405, 1309, 1258, 1225, 1176, 1138, 1104, 1018, 910, 864, 849, 833, 804, 775, 694, 616, 542, 510, 469  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.70 (s, 1H), 8.15 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 7.80 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 9.0 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  164.5, 151.5, 145.2, 139.5, 135.4, 130.6, 121.9, 121.4;  $^{19}\text{F}$  RMN (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  39.6, 38.27; LRMS (EI) m/z = 393.0  $[\text{M}]^+$ .
- 4-(tert-Butildimetilsililoxi)-N-(4-(tert-butildimetilsililoxi)fenil) benzamida (10c) se preparó a partir de 4-hidroxi-(4-hidroxifenil)benzamida siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "BB" de bis-sililo. La purificación a través de cromatografía flash produjo 10c como un polvo blanco (2.26 g, 4.9 mmol, 61%): mp 209-210°C; IR (neto)  $\lambda_{\max}$  3298, 2952, 2929, 2889, 2856, 1640, 1603, 1505, 1469, 1406, 1254, 1168, 1101, 1009, 909, 833, 777, 733, 690, 505  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.81 (s, 1H), 7.75 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.88 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.81 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 0.99 (s, 9H), 0.98 (s, 9H), 0.22 (s, 6H), 0.19 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  165.4, 159.0, 152.5, 131.9, 128.9, 128.0, 122.0, 120.5, 120.3, 25.7, 25.7, 18.4, 18.3, 4.3, 4.3; LRMS (EI) m/z = 457.3  $[\text{M}]^+$ .
- 4,4'-Sulfonildifenol se adquirió de Alfa Aesar y se utilizó como se recibió.
- Disulfuoridato de 4,4'-sulfonilbis(4,1-fenileno) (11a) se preparó a partir de 4,4'-sulfonildifenol siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "AA" de bis-fluorosulfato. 11a se aisló como polvo blanco (7.5 g, 91%): mp 118-122°C; IR (neto)  $\lambda_{\max}$  1586, 1486, 1451, 1405, 1324, 1291, 1231, 1178, 1139, 1103, 1015, 907, 850, 810, 783, 688, 589, 574, 538, 509, 466  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.10 (d, J = 9.1 Hz, 4H), 7.53 (d, J = 8.3 Hz, 1H);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  153.1, 141.3, 130.7, 122.5;  $^{19}\text{F}$  RMN (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  39.2; LRMS (EI) m/z = 413.9  $[\text{M}]^+$ .
- (4,4'-Sulfonilbis(4,1-fenileno)bis(oxi)bis(tert-butildimetilsilano) (11c) se preparó a partir de 4,4'-sulfonildifenol siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "BB" de bis-sililo, con sustitución de cloruro de tert-Butildimetilsililo con cloruro de trimetilsililo. 11c se aisló como a polvo blanco (8.8 g, 92%): mp 135-137°C; IR (neto)  $\lambda_{\max}$  2930, 2857, 1587, 1492, 1469, 1314, 1273, 1151, 1105, 902, 838, 781, 757, 679, 645, 616, 574, 542  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.79 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 6.88 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 0.96 (s, 18H), 0.2 (s, 12H);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  160.0, 134.5, 129.6, 120.1, 25.6, 18.3, -4.3; LRMS (EI) m/z = 478.2  $[\text{M}]^+$ .
- Disulfuoridato de 4,4'-(3-oxo-1,3-dihidroisobenzofuran-1,1-diil)bis(4,1-fenileno) (12a) se preparó a partir de fenoltaleina siguiendo el procedimiento general para la preparación de monómeros "BB" de bis-sililo, con sustitución de cloruro de tert-butildimetilsililo con cloruro de trimetilsililo. 12a se aisló como un sólido blanco: mp 93-98°C; IR (neto)  $\lambda_{\max}$  1761, 1500, 1443, 1410, 1288, 1229, 1139, 1081, 1016, 974, 938, 906, 846, 802, 753, 691, 638, 571, 534, 503, 476  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.00 (ddd, J = 0.8, 1.1, 7.7 Hz, 1H), 7.79 (td, J = 1.2, 7.5 Hz, 1H), 7.65 (td, J = 0.9, 7.5 Hz, 1H), 7.57 (dt, J = 0.8, 7.8 Hz, 1H), 7.47 (d, J = 9.1 Hz, 4H), 7.35 (dd, J = 0.8, 9.1 Hz, 4H);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168.7, 150.4, 150.2, 141.1, 135.0, 130.4, 129.4, 126.8, 125.4, 124.0, 121.5, 89.7;  $^{19}\text{F}$  RMN (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  37.9; LRMS (EI) m/z = 489.1  $[\text{M}]^+$ .
- Ácido 3,5-Bis(tert-butildimetilsililoxi)benzoico se preparó mediante protección de TBS global de ácido 3,5-dihidroxibenzoico, seguida por liberación selectiva de la fracción de ácido según se describe por M. E. El-Khouly, E. S. Kang, K.-Y. Kay, C. S. Choi, Y. Aaraki, O. Ito, Chem. Eur. J. 2007, 13, 2854-2863.
- Butil-3,5-bis(tert-butildimetilsililoxi)benzamida (13c). Un matraz de fondo redondo de 50 mL equipado con una barra de agitación y septo de caucho se cargó con ácido 3,5-Bis(tert-butildimetilsililoxi)benzoico (0.76 g, 2.0 mmol) y se colocó bajo argón. Se agregó 15 mL de DCM seco seguido por la adición de hidroxibenzotriazol (HOBT; 0.3 g, 2.2 mmol) y N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC; 0.45 g, 2.2 mmol) en ese orden mediante eliminación parcial del septo. La lechada resultante se agitó a temperatura ambiente durante 10 min. Luego se agregó Butan-1-amina (0.3 mL, 0.22 g, 3.0 mmol) en forma de gotas y la mezcla de reacción se agitó durante la noche. La solución heterogénea resultante luego se filtró sobre un embudo Buchner y el filtrado se diluyó adicionalmente con DCM y se lavó con HCl 0.5 M. La capa acuosa se extrajo una vez más con DCM y los orgánicos combinados se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La mezcla de reacción cruda luego se concentró sobre gel de sílice a través de evaporación rotativa y se sometió a cromatografía flash ( $\text{SiO}_2$ , 10% de EtOAc-hexanos;  $R_f$  = 0.3 a 10% de EtOAc-hexanos) para proporcionar 13c como un sólido cristalino blanco (0.76 g, 1.8

mmol); mp 114-117°C; IR (neto)  $\lambda_{\max}$  3294, 2929, 2857, 1632, 1583, 1543, 1438, 1334, 1253, 1163, 1027, 1004, 935, 829, 778, 692, 667, 486  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.81 (d, J = 2.1 Hz, 2H), 6.43 (t, J = 2.1 Hz, 1H), 6.02 (app s, 1H), 3.41 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.58 (p, J = 7.7 Hz, 2H), 1.39 (sex, J = 7.2 Hz, 2H), 0.97 (s, 18H), 0.95 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 0.19 (s, 12H);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  167.3, 156.8, 137.1, 114.9, 112.1, 39.9, 31.8, 25.8, 20.3, 18.3, 13.9, -4.3; LRMS (EI) m/z = 437.3 [M] $^+$ .

5

Difluoruro de bifenil-4,4'-disulfonilo (14). Cloruro de bifenil-4,4'-disulfonilo (adquirido de TCI chemicals; 5.0 g, 0.014 mol) se disolvió en 40 mL de acetonitrilo y 5 mL de agua con agitación. A esta mezcla se agregó 4 eq. de  $\text{KHF}_2$  acuoso saturado (1.2 g). La reacción se permite continuar durante 3 horas. La mezcla se extrajo dos veces con 30 mL de acetato de etilo. Las fracciones orgánicas se combinaron, se lavaron con agua, solución salina, y luego se secaron sobre  $\text{MgSO}_4$ . El solvente se eliminó bajo vacío para proporcionar 14 como un sólido amarillo (4.1 g, 90%): mp 194-197°C; IR (neto)  $\lambda_{\max}$  1589, 1405, 1205, 1095, 816, 771, 750, 709, 569, 535, 493  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.16 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.88 (dd, J = 0.7, 8.7 Hz, 4H);  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  145.9, 133.4 (d, J = 15.2 Hz), 129.4, 128.9;  $^{19}\text{F}$  RMN (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  66.1; LRMS (EI) m/z = 318.0 [M] $^+$ .

10

Ejemplo 12. Cribado de catalizador mediante reacción de fenilfluorosulfato (15) y tert-butildimetil(p-toliloxi)silano (16).

15

Configuración experimental: Una solución madre de acetonitrilo 0.5 M de los reactivos de partida se preparó de la siguiente manera: fenilfluorosulfato (15) (2.667 g, 12.0 mmol), tert-butildimetil(p-toliloxi)silano (16) (2.112 g, 12.0 mmol) y difenilmetano (estándar, 0.403 g, 2.4 mmol) se disolvieron en acetonitrilo muy seco para obtener 24 mL (combinado mL) de solución madre, que se coloca posteriormente bajo atmósfera de argón. Se parcelaron alícuotas de 0.4 mL en frascos de centelleo de 1 mL, proporcionando de esta manera sesenta reacciones individuales de 0.2 mmol. Aproximadamente 10 o 20% mol de catalizador, como se muestra en la Tabla 8, luego se agregó a los frascos de reacción. El espacio superior se enjuagó con argón y las mezclas de reacción se agitaron durante 24 hrs a temperatura ambiente. Finalmente, alícuotas de 15 mL de cada mezcla de reacción se diluyeron con 1 mL de EtOAc y se sometieron a análisis de punto final GC/MS para determinar el rendimiento, si lo hay, de sulfato de fenil toliolo (17) y cualquier subproducto 4-metilfenol (18). Los puntos finales calculados mostrados en la Tabla 8 no se confirmaron mediante aislamiento y se consideraron "crudos." Los porcentajes mostrados en la Tabla 8 pueden variar en  $\pm 5\%$  y están destinados a servir como una visión general de los catalizadores efectivos para esta reacción

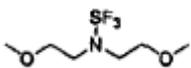
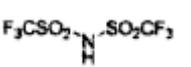
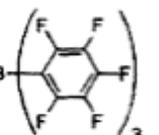
20

25

Tabla 8

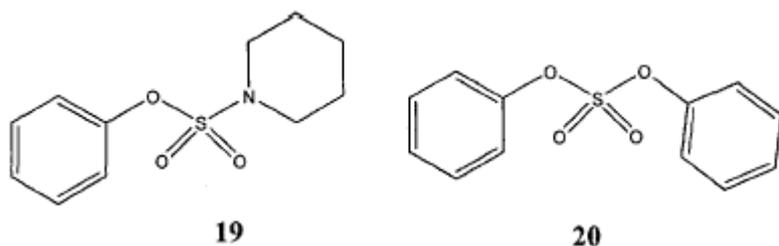
Catalizador (mol % de ) <sup>a</sup>	Rendimiento del prod. 17	Materiales de partida restantes <sup>[c]</sup>		Información adicional
0. sin Catalizador	0%	100% 15	100% 16	
1. 10% de Trietilamina	0%	100% 15	100% 16	
2. 10% de DMAP	0%	100% 15	100% 16	
3. 10% de Piridina	0%	100% 15	100% 16	
4. 10% de DABCO	0%	100% 15	100% 16	
5. 10% de 4-Cianoquinuclidina	0%	100% 15	100% 16	
6. 10% de Imidazol	0%	100% 15	100% 16	
7. 10% de Proton Sponge	0%	100% 15	100% 16	
8. 10% de <i>n</i> -Butil amina	<1%	<95% 15	>100% 16	
9. 10% de Piperidina	~5%	<85% 15	>85% 16	Contiene 18 (5%) y 19
10. 10% de Bencimidazol	0%	100% 15	100% 16	
11. 10% de K+OAc-	0%	100% 15	100% 16	
12. 10% de PhO-Na+ ·3H <sub>2</sub> O	<1%	<90% 15	100% 16	Contiene 20
13. 20% de NaOMe	0%	100% 15	100% 16	
14. 10% de Na acetato de etilo	0%	100% 15	100% 16	
15. 10% de Kftalimida	>1%	>95% 15	>95% 16	
16. 20% de KOH	>1%	>95% 15	>95% 16	

ES 2 661 381 T3

Catalizador (mol % de ) <sup>a</sup>	Rendimiento del prod. 17	Materiales de partida restantes <sup>[c]</sup>		Información adicional
17. 10% de NaCN	0%	100% 15	100% 16	
18. 10% de NaN <sub>3</sub>	0%	100% 15	100% 16	
19. 20% de NaOH	0%	100% 15	100% 16	
20. 10% de BaOH · 8H <sub>2</sub> O	0%	100% 15	100% 16	
21. 10% de KO <sup>t</sup> Bu	<20%	~80% 15	~80% 16	
22. 10% de 1,2-bis(metilamino)etano	>1%	>95% 15	>95% 16	
23. 10% de 1,2-diaminociclohexano	0%	100% 15	100% 16	
24. 20% de NaN(CN) <sub>2</sub>	0%	100% 15	100% 16	
25. 10% de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0%	100% 15	100% 16	
26. 10% de K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<5%	>90% 15	>95% 16	
27. 10% de CsF	>90%	<5% 15	<5% 16	
28. 20% de KF	~60%	>30% 15	<20% 16	Contiene 18 (5%)
29. 10% de TASF	>90%	<5% 15	<5% 16	
30. 10% de Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> F <sup>-</sup>	>90%	<5% 15	<5% 16	
31. 10% de Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	0%	100% 15	100% 16	
32. 10% de 	~40%	>50% 15	<5% 16	Contiene 18 (25%)
33. 20% de NaI	0%	100% 15	100% 16	
34. 10% de PPh <sub>3</sub>	0%	100% 15	100% 16	
35. 20% de PMe <sub>2</sub> Ph	0%	100% 15	100% 16	
36. 10% de DBU	>95%	0% 15	0% 16	
37. 10% de DBN	>95%	<5% 15	<5% 16	
38. 10% de TMG	>95%	0% 15	0% 16	
39. 10% de TBD	>70%	>25% 15	10% 16	Contiene 18 (20%)
40. 10% de BEMP	>95%	0% 15	0% 16	
41. 10% de <i>t</i> -Bu-P <sub>4</sub>	>95%	0% 15	0% 16	
42. 10% de MeTBD	>95%	0% 15	0% 16	
43. 10% de 	0%	>95% 15	<15% 16	Contiene 18 (80%)
44. 10% de 	~80%	<20% 15	<5% 16	Contiene 18 (10%)

Catalizador (mol % de ) <sup>a</sup>	Rendimiento del prod. 17	Materiales de partida restantes <sup>[c]</sup>		Información adicional
45. 10% de				
46. 20% de Et <sub>4</sub> N+OH-	~20%	>55% <b>15</b>	<20% <b>16</b>	Contiene <b>18</b> (45%)
47. 20% de NaBF <sub>4</sub>	0%	100% <b>15</b>	100% <b>16</b>	
48. 10% de TiCl <sub>4</sub> ·2THF	0%	100% <b>15</b>	>70% <b>16</b>	Contiene <b>18</b> (25%)
49. 10% de SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0%	100% <b>15</b>	<5% <b>16</b>	Contiene <b>18</b> (95%)
50. 10% de BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub>	0%	100% <b>15</b>	<5% <b>16</b>	Contiene <b>18</b> (90%)
51. 10% de ZnCl <sub>2</sub>	0%	100% <b>15</b>	100% <b>16</b>	
52. 10% de ZnBr <sub>2</sub>	0%	100% <b>15</b>	100% <b>16</b>	
53. 10% de AlEt <sub>3</sub>	0%	100% <b>15</b>	100% <b>16</b>	
54. 10% de Et <sub>2</sub> AlCl	0%	100% <b>15</b>	100% <b>16</b>	

5 En la Tabla 8, la cantidad de catalizador se midió lo más cerca posible a 10 o 20% en moles. El porcentaje de producto en la mezcla de reacción bruta se calculó a partir de una curva de calibración basada en la molaridad derivada del compuesto 17. El rendimiento puede variar en ±5%. El porcentaje de material de partida restante se derivó de la concentración de la mezcla de reacción inicial en referencia al difenilmetano (estándar interno). El rendimiento real de 15 y 16 puede variar en ±5%. El porcentaje de 4-metilfenol 18 se refiere al material de partida 16, es decir, el rendimiento real de 18 puede variar en ±5%. En algunos casos, el producto observado fue el derivado de éster de sulfato/sulfamoilo mixto de fenol y piperidina (Compuesto 19) o difenilsulfato 20.



10

Ejemplo 13. Comparación del presente método de polimerización con el método de Firth (US 3,733,304) para la preparación de poli(sulfato de bisfenol A).

15 Poli(sulfato de bisfenol A) se preparó mediante el método de Firth (documento US 3,733,304), es decir, mediante reacción de bisfenol de disodio con bisfenol A-bisfluorosulfato en clorobenceno a aproximadamente 150 a 165°C. El producto resultante se precipitó en agua según se describe por Firth, y luego se analizó mediante GPC en relación con los estándares de poliestireno, como se describe aquí. La traza de GPC se muestra en el Panel A de la Figura 15. La polidispersidad del polímero preparado de acuerdo con el método de Firth fue aproximadamente 6 cuando se integró con el pico de oligómero cíclico en aproximadamente 22 minutos de tiempo de elución. Para comparación, un GPC de poli(sulfato de bisfenol A) de la preparación a gran escala en el Ejemplo 1 aquí, preparado de acuerdo con la presente invención, se muestra en el Panel B de la Figura 15. Como es evidente a partir de las dos trazas de GPC, el presente método proporciona un producto de mayor peso molecular con una polidispersidad mucho más estrecha y un subproducto oligomérico significativamente menos cíclico.

20 Ejemplo 14. Estabilidad del poli(sulfato de bisfenol A) en diversas condiciones de procesamiento.

25 El poli(sulfato de bisfenol A) se preparó bajo condiciones a granel, sin solvente (fundición pura de monómeros 2a y 2c, sin solvente utilizando 1% de catalizador BEMP a 120°C) a escalas de 2 mmol, 20 mmol y 250 mmol. Las muestras de polímero se disolvieron en DMF y las trazas de GPC de estos materiales se compararon con una muestra redisuelta de la película fina del Ejemplo 5 (preparada a partir del polímero a gran escala del Ejemplo 1). Las trazas de GPC se muestran en la Figura 16, y muestran claramente que los polímeros que tienen sustancialmente el mismo perfil de peso

molecular se obtuvieron en cada escala. También es evidente que el procesamiento del polímero en una película no afectó significativamente el perfil de peso molecular. Adicionalmente, una muestra del polímero a gran escala del Ejemplo 1 se calentó con una pistola de calor durante un período prolongado, y otra muestra se calentó y forzó a través de un filtro de 0.45 micras, ninguno de los cuales afectó significativamente el perfil de peso molecular de las muestras (véase Figura 16).

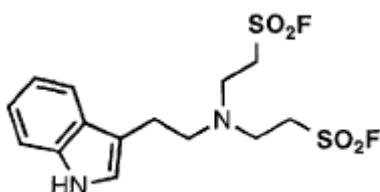
EJEMPLO 15. Preparación de poli(sulfato de bisfenol A) a partir de bis-silil-bisfenol A y fluoruro de sulfurilo.

Un matraz Schlenk de 100 mL que contenía una llave de paso de vidrio esmerilado, equipada con una barra de agitación y un septo de caucho se secó a la llama bajo vacío (7 mm Hg). Después de enfriar a temperatura ambiente, el recipiente de reacción se pesó (sin una atmósfera interna), se cargó con fluoruro de sulfurilo gaseoso ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ) y finalmente se volvió a pesar para determinar la cantidad de  $\text{SO}_2\text{F}_2$  (752 mg, 7.37 mmol). ((Propano-2,2-diilbis(4,1-fenileno))bis(oxi))bis(tert-butildimetilsiano) (3.30 g, 7.22 mmol) disuelto en 7 mL de DMF anhidra y 2-tert-butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosforina (BEMP; 368  $\mu\text{L}$ , 101 mg, 0,368 mmol) como una solución 1M en hexanos luego se agregaron al recipiente de reacción en ese orden y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 20 minutos, como un sistema cerrado (a la atmósfera). El recipiente de reacción se colocó después en un baño de aceite a  $150^\circ\text{C}$  y poco después la evolución de los solventes de bajo punto de ebullición (presumiblemente hexanos y terc-butilfluorodimetilsilano (TBSF)) era visible en las paredes del recipiente de reacción. La reacción progresó como un sistema cerrado a  $150^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, en cuyo punto se abrió la llave de paso liberando así hexanos gaseosos y TBSF, luego se continuó calentando durante 2 h adicionales como un sistema abierto. La mezcla de reacción se retiró entonces del baño de aceite como un líquido viscoso, ligeramente amarillo claro y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La adición directa de la mezcla de reacción a 200 mL de MeOH dio como resultado la precipitación de polisulfato de BPA como un sólido fibroso blanco. El secado al vacío a  $80^\circ\text{C}$  durante 3 h produjo 1.966 g (94%) con  $M_n$  de 95.000 Da con base en estándares de poliestireno.

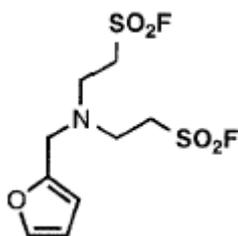
Ejemplo 16. Monómeros de fluorosulfonilo preparados a partir de aminas primarias mediante reacción con fluoruro de etileno y sulfonilo (ESF).

La Figura 17, Panel A, ilustra una síntesis fácil de bis(2-fluorosulfoniletil)aminas mediante reacción de aminas primarias con ESF en DCM o ácido acético. El Panel B de la Figura 17 ilustra cuatro ejemplos de dichos monómeros preparados de esta manera. La Figura 17, Panel C, ilustra algunos ejemplos de polímeros preparados a partir de estos monómeros y un monómero de bis-silil-bisfenol A.

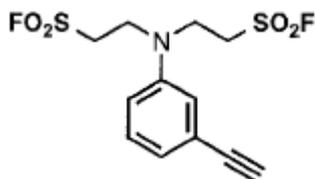
Procedimiento general para la reacción de ESF con aminas primarias y secundarias. La amina de partida (1 equiv.) se disolvió en DCM (aproximadamente 0.1 a 0.5 M en el sustrato) y se trató con ESF (aproximadamente 1 a 2.5 equivalentes) siguiendo un procedimiento adaptado de Hyatt et al. (J. Org. Chem., 1979, 44: 3847-3858). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante varios minutos a una hora, monitorizando la conversión mediante LCMS. Al finalizar, el DCM y el exceso de ESF se eliminaron utilizando un evaporador rotativo y se secaron, proporcionando un producto virtualmente libre de cualquier impureza. En ciertos casos, la cromatografía en columna se puede utilizar para obtener muestras analíticamente puras de aductos ESF.



Fluoruro de 2,2'-((2-(1H-Indol-3-il)etil)azanediil)dietanosulfonilo: Siguiendo el procedimiento general descrito anteriormente con 2 equivalentes de ESF y agitación la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 3 horas proporcionó una mezcla analíticamente pura, que se obtuvo mediante cromatografía de columna flash (hexano/EtOAc - 9/1 a 6/4). El producto se obtuvo como aceite amarillo en rendimiento cuantitativo (1.9 g).  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.04 (s, 1H), 7.57 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.37 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.23 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.16 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.01 (br s, 1H), 3.48 - 3.39 (m, 4H), 3.15 - 3.05 (m, 4H), 2.96 - 2.89 (m, 2H), 2.89 - 2.80 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  RMN (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 136.3, 127.1, 122.3, 122.2, 122.1, 119.6, 118.5, 113.0, 111.5, 54.2, 49.4 (d, J = 13.2 Hz), 47.9, 23.3;  $^{19}\text{F}$  RMN (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): +57.9;  $R_f$  (hexano/EtOAc - 7/3): 0.27; ESI-MS (m/z): 381  $[\text{MH}]^+$ .

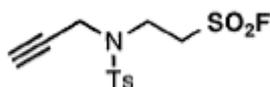


Fluoruro de 2,2'-((Furan-2-ilmetil)azanediil)dietanosulfonilo: Siguiendo el procedimiento general descrito anteriormente en DCM (0.33 M) en presencia de 2 equiv. De ESF se proporcionó un producto crudo, que se purificó mediante cromatografía de columna (hexano/EtOAc - 95/5 a 7/3). El producto se obtuvo como aceite amarillo en 99% de rendimiento (1.6 g). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.41 (dd, J = 1.9, 0.8 Hz, 1H), 6.37 (dd, J = 3.2, 1.9 Hz, 1H), 6.28 (dd, J = 3.2, 0.7 Hz, 1H), 3.81 (s, 2H), 3.53 (td, J = 6.9, 3.6 Hz, 4H), 3.16 (td, J = 7.0, 1.2 Hz, 4H); <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 149.9, 143.1, 110.7, 110.1, 49.6, 49.4 (d, J = 11.1 Hz), 47.9; <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): +57.9; R<sub>f</sub> (hexano/EtOAc - 7/3): 0.47; ESI-MS (m/z): 340 [MNa]<sup>+</sup>.

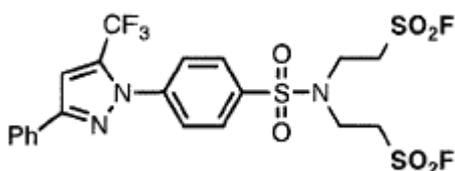


Fluoruro de 2,2'-((3-Etililfenil)azanediil)dietanosulfonil (adaptado de Hyatt et al. J. Org. Chem., 1979, 44:3847-3858): ESF (1.8 mL; 20 mmol) se agregó a anilina (1.17 g; 10 mmol) en ácido acético glacial (3 mL) y mezcla de reacción se agitó a 50°C durante 24 hrs. Luego de terminación, el producto crudo se aisló mediante filtración, se lavó con hexanos y se recrystalizó a partir de CCl<sub>4</sub>-DCM. El producto se obtuvo como cristales marrones claros en 87% de rendimiento (2.94 g). m.p. 98-100°C. <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.31 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 7.10 - 7.06 (m, 1H), 6.85 - 6.82 (m, 1H), 6.78 - 6.73 (m, 1H), 4.01 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 3.67 - 3.59 (m, 4H), 3.10 (s, 1H); <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 144.0, 130.5, 124.3, 124.2, 117.6, 115.0, 83.3, 78.0, 48.3 (d, J = 14.4 Hz), 46.8; <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): +57.2; ESI-MS (m/z): 338 [MH]<sup>+</sup>.

Procedimiento General para la reacción de ESF con sulfonamidas y alcoholes: El material de partida (1 equiv.) y trifetilfosfina (0.1 equiv.) se disolvieron en DCM (0.33M en sustrato) y se trataron con ESF (aproximadamente 1 a 2.5 equiv.). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche, monitorizando la conversión por LCMS/GCMS/TLC. Luego de terminación, se eliminaron el DCM y un exceso de ESF utilizando evaporador rotativo y el producto crudo se purificó en cromatografía de columna corta.



Siguiendo el procedimiento general para la reacción ESF con sulfonamidas, el fluoruro de 2-(4-metil-N-(prop-2-in-1-il)fenilsulfonamido) etanosulfonil se obtuvo como un sólido blanco con 78% de rendimiento (251 mg), R<sub>f</sub> (hexano/EtOAc - 5/1): 0.25; m.p. 125-126°C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.74 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 4.15 (d, J = 2.5 Hz, 2H), 3.87 - 3.80 (m, 2H), 3.71 - 3.65 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 2.19 (t, J = 2.5 Hz, 1H); <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 144.8, 134.5, 130.1, 127.9, 76.2, 75.0, 50.4 (d, J = 16.0 Hz), 41.9, 38.8, 21.8; <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 55.9; ESI-MS (m/z): 320 [MH]<sup>+</sup>.



Siguiendo el procedimiento general para la reacción de ESF con sulfonamidas, del fluoruro de 2,2'-(((4-(3-fenil-5-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il)fenil)sulfonil)azanediil)-dietanosulfonilo se obtuvo como un sólido blanco con 60% de rendimiento (175 mg). R<sub>f</sub> (hexano/EtOAc - 5/1): 0.21; m.p. 135-137°C; <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.84 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.47 - 7.43 (m, 1H), 7.43 - 7.39 (m, 1H), 7.28 - 7.23 (m, 3H), 6.80 (s, 1H), 3.86 - 3.80 (m, 4H), 3.71 - 3.66 (m, 4H); <sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 145.4, 144.8 (d, J = 38.3 Hz), 143.9, 135.7, 130.0, 129.4, 129.0, 128.8, 128.6, 117.4 (d, J = 336.3 Hz), 107.2, 50.7, 50.6 (d, J = 16.1 Hz), 45.6; <sup>19</sup>F RMN (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): +59.4, -62.8; ESI-MS (m/z): 588 [MH]<sup>+</sup>.

Las realizaciones preferidas de esta invención se describen aquí, que incluyen el mejor modo conocido por los inventores para llevar a cabo la invención. Las variaciones de esas realizaciones preferidas pueden ser evidentes para aquellos medianamente versados en la técnica tras leer la descripción anterior. Los inventores esperan que los expertos comunes empleen dichas variaciones según sea apropiado, y los inventores pretenden que la invención se ponga en práctica de otra manera que la específicamente descrita aquí. De acuerdo con lo anterior, esta invención incluye todas las modificaciones y equivalentes del objeto expuesto en las reivindicaciones adjuntas al presente como lo permite la ley aplicable. Más aún, cualquier combinación de los elementos descritos anteriormente en todas las variaciones posibles de los mismos está abarcada por la invención a menos que se indique lo contrario en la presente o se contradiga claramente por el contexto.

## REIVINDICACIONES

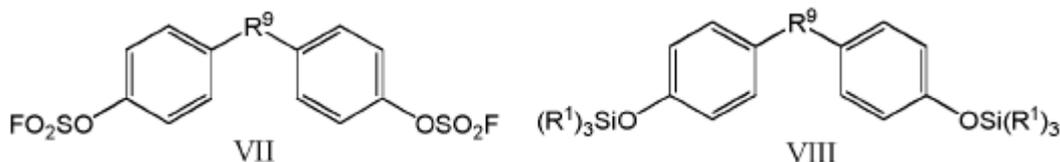
1. Un método de polimerización que comprende la etapa de poner en contacto una composición de monómeros líquida con un catalizador básico, en el que la composición de monómeros comprende por lo menos un compuesto de la fórmula F-X-F y por lo menos un compuesto de la fórmula  $(R^1)_3Si-Z-Si(R^1)_3$ ; en la que:
- 5 cada  $R^1$  es independientemente un grupo hidrocarbilo;
- X tiene la fórmula  $-A(-R^2-A)_n-$ ;
- cada A es independientemente  $SO_2$ ,  $C(=O)$ , o Het;
- $R^2$  comprende una primera fracción orgánica;
- n es 0 o 1;
- 10 Het es un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono y por lo menos un átomo de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo, y cuando A es Het, el sustituyente F se une a un átomo de carbono del anillo heteroaromático del mismo;
- Z tiene la fórmula  $-L-R^3-L-$ ;
- cada L es independientemente O, S, o  $N(R^4)$ ;
- 15  $R^3$  comprende una segunda fracción orgánica;
- cada  $R^4$  es independientemente H o una tercera fracción orgánica; y
- en la que los sustituyentes F y  $(R^1)_3Si$  forman un subproducto de fluoruro de sililo de la fórmula  $(R^1)_3Si-F$  cuando los grupos A y L respectivos de los monómeros se condensan para formar una cadena de polímeros X-Z; y en la que el catalizador básico comprende por lo menos un material seleccionado del grupo que consiste de una amidina, una guanidina, un fosfaceno, un carbeno heterocíclico de nitrógeno, un alcóxido terciario, y una sal de fluoruro.
- 20
2. El método de la reivindicación 1 en el que:
- cada  $R^1$  es independientemente un grupo alquilo o arilo;
- X tiene la fórmula  $-A(-R^2-A)_n-$ ;
- cada A es  $SO_2$ ;
- 25  $R^2$  comprende una primera fracción orgánica;
- n es 0 o 1;
- Z tiene la fórmula  $-L-R^3-L-$ ;
- cada L es independientemente O; y
- 30  $R^3$  comprende una segunda fracción orgánica que comprende por lo menos un grupo arilo o heteroarilo directamente unido a cada L; en el que preferiblemente el n es 0 y/o Het es una 1,3,5-triazina.
3. El método de la reivindicación 1 o 2 en el que la composición de monómeros incluye (i) un compuesto en el que X incluye un sustituyente F adicional sobre un grupo de activación de sulfonilo, carbonilo, o heteroarilo, A, de tal manera que el sustituyente F adicional también reacciona con un sustituyente  $(R^1)_3Si$  sobre un grupo de enlace del átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno, L, para formar un fluoruro de sililo, y el grupo de activación se condensa con el grupo de
- 35 enlace para introducir un punto de ramificación en el polímero; y/o (ii) un compuesto en el que Z incluye un sustituyente de sililo adicional,  $(R^1)_3Si$ , sobre un grupo de enlace del átomo de oxígeno, azufre o nitrógeno, L, de tal manera que el sustituyente de sililo adicional también reacciona con un sustituyente F sobre un grupo de activación de sulfonilo, carbonilo, o heteroarilo, A, para formar un fluoruro de sililo y el grupo de enlace se condensa con el grupo de activación para introducir un punto de ramificación en el polímero.
- 40
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que (i) n es 1;  $R^2$  es  $-L^1-R^5-L^1-$ ; cada  $L^1$  es independientemente seleccionado del grupo que consiste de O, S, y  $N(R^4)$ ; cada  $R^4$  es independientemente H o la tercera fracción orgánica; y  $R^5$  comprende una fracción orgánica; o (ii) n es 1;  $R^2$  es  $-L^1-R^5-$ ;  $L^1$  se selecciona del grupo que consiste de O, S, y  $N(R^4)$ ;  $R^4$  es H o la tercera fracción orgánica; y  $R^5$  es una fracción orgánica.
- 45
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el catalizador básico comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste de:

- (a) 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU);
- b) por lo menos un fosfaceno seleccionado del grupo que consiste de 2-tert-butylimino-2-dietilamino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosforina (BEMP) y 1-tert-butil-4,4,4-tris-(dimetilamino)-2,2-bis[tris(dimetilamino)- fosforanilidenamino]-2λ<sup>5</sup> 4λ<sup>5</sup>-catenadi(fosfaceno) (P<sub>4</sub>-t-Bu);
- 5 (c) por lo menos una sal de fluoruro seleccionada del grupo que consiste de CsF, CsFHF, KF, fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF), y tris(dimetilamino)sulfonio-difluorotrimetilsilicato (TASF);
- (d) por lo menos una guanidina seleccionada del grupo que consiste de 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), y 7-metil-1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-eno (MTBD); y
- 10 (e) por lo menos un carbeno heterocíclico de nitrógeno seleccionado del grupo que consiste de un imidazol-2-ilideno, un 1,2,4-triazol-5-ilideno, un tiazol-2-ilideno, y un imidazolin-2-ilideno.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que
- (1) cada A es SO<sub>2</sub>;
- (2) cada R<sup>2</sup> comprende una fracción arilo o heteroarilo ya sea directamente unido a un grupo A o unido a A a través de un átomo de oxígeno adherido a la fracción arilo o heteroarilo;
- 15 (3) el polímero comprende una cadena polimérica representada por una fórmula seleccionada del grupo que consiste de:
- Fórmula (I): (-A(-R<sup>2</sup>-A)<sub>n</sub>-L-R<sup>3</sup>-L)<sub>x</sub>-;
- Fórmula (II): (-A-R<sup>2</sup>-A-L-R<sup>3</sup>-L)<sub>y</sub>-;
- Fórmula (III): (-A-L<sup>1</sup>-R<sup>5</sup>-L<sup>1</sup>-A-L-R<sup>3</sup>-L)<sub>z</sub>-;
- 20 Fórmula (IV): (-A-L<sup>1</sup>-R<sup>5</sup>-A-L-R<sup>3</sup>-L)<sub>m</sub>- ;
- Fórmula (V): (-A-L-R<sup>3</sup>-L)<sub>p</sub>-; y
- Fórmula (VI): (-A-R<sup>2</sup>-A-L-R<sup>3</sup>-L)<sub>a</sub>-(-A-L<sup>1</sup>-R<sup>5</sup>-L<sup>1</sup>-A-L-R<sup>3</sup>-L)<sub>b</sub>-(-A-L<sup>1</sup>-R<sup>5</sup>-A-L-R<sup>3</sup>-L)<sub>c</sub>-(-A-L-R<sup>3</sup>-L)<sub>d</sub>-;
- en la que:
- cada A es independientemente SO<sub>2</sub>, C(=O), o Het;
- 25 cada L y L<sup>1</sup> es independientemente O, S, o N(R<sup>4</sup>);
- cada R<sup>2</sup> y R<sup>5</sup> independientemente comprende una primera fracción orgánica;
- cada R<sup>3</sup> comprende una segunda fracción orgánica;
- cada R<sup>4</sup> es independientemente H o una tercera fracción orgánica;
- cada n es independientemente 0 o 1;
- 30 cada Het es independientemente un heterociclo aromático que comprende por lo menos dos átomos de carbono y por lo menos un átomo de nitrógeno en un anillo heteroaromático del mismo, y cuando A es Het, el sustituyente F se une a un átomo de carbono del anillo heteroaromático del mismo;
- cada uno de x, y, z, m, y p es el número promedio de unidades de repetición en el polímero y tiene un valor de por lo menos 10; y
- 35 cada uno de a, b, c, y d es el número promedio de unidades de repetición respectivas, e independientemente puede ser 0 o mayor, dado que la suma de a, b, c, y d es por lo menos 10;
- (4) uno o más de los R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, y R<sup>5</sup>, comprenden una fracción seleccionada del grupo que consiste de un hidrocarburo, un heterociclo, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido, un análogo de péptido, y una combinación de dos o más de los mismos; y/o
- 40 (5) uno o más de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, y R<sup>5</sup> se sustituye mediante por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste de hidroxilo, halógeno, nitro, -C(O)R<sup>6</sup>, -C(O)OR<sup>6</sup>, -C(O)N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -CN, -SO<sub>v</sub>R<sup>6</sup>, -SO<sub>v</sub>N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, R<sup>6</sup>SO<sub>v</sub>N(R<sup>6</sup>)-, -N(R<sup>6</sup>)SO<sub>v</sub>R<sup>6</sup>, -SO<sub>3</sub>R<sup>6</sup>, -N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -N(R<sup>6</sup>)OR<sup>6</sup>, -N(R<sup>6</sup>)C(O)R<sup>6</sup>, -N(R<sup>6</sup>)C(O)OR<sup>6</sup>, -N(R<sup>6</sup>)C(O)N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -OC(O)N(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, -OC(O)OR<sup>6</sup>, azido, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, arilo, ariloxi, heteroarilo, poli(etilenooxi), poli(etilenooxi) terminado en alquinilo, un ácido graso, un carbohidrato, un aminoácido, y un polipéptido; en el que cada R<sup>6</sup> es independientemente H, alquilo, o arilo, y v es 0, 1, o 2.
- 45

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que la composición de monómeros

(A) comprende (a) dos o más compuestos diferentes de la fórmula F-X-F, (b) dos o más compuestos diferentes de la fórmula  $(R^1)_3Si-Z-Si(R^1)_3$ , o (c) una combinación de ambos (a) y (b); en el que los dos o más compuestos diferentes de la fórmula  $(R^1)_3Si-Z-Si(R^1)_3$  opcionalmente difieren en la selección de  $R^1$ , Z, o ambos  $R^1$  y Z; y/o

5 (B) comprende por lo menos un compuesto de la fórmula VII y por lo menos un compuesto de la fórmula VIII:



en la que cada  $R^1$  es independientemente un grupo alquilo o arilo, y cada  $R^9$  es independientemente un enlace covalente,  $C(CH_3)_2$ ,  $C(CF_3)_2$ , o  $SO_2$ .

10 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que la mezcla de monómeros líquida comprende una mezcla de los monómeros disueltos en un solvente y/o comprende una mezcla fundida de los monómeros.

9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que el monómero F-X-F comprende fluoruro de sulfuro de silicio ( $FSO_2F$ ) o un monómero de bisfluorosulfonilo de la fórmula  $F-SO_2-CH_2CH_2-N(R^{11})-CH_2CH_2-SO_2-F$ , en la que  $R^{11}$  comprende una fracción orgánica tal como una fracción seleccionada del grupo que consiste de un hidrocarburo, un heterociclo, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido, un análogo de péptido, y una combinación de dos o más de los mismos; en la que  $R^{11}$  opcionalmente se sustituye mediante por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste de hidroxilo, halógeno, nitro,  $-C(O)R^6$ ,  $-C(O)OR^6$ ,  $-C(O)N(R^6)_2$ ,  $-CN$ ,  $-SO_vR^6$ ,  $-SO_vN(R^6)_2$ ,  $R^6SO_vN(R^6)-$ ,  $-N(R^6)SO_vR^6$ ,  $-SO_3R^6$ ,  $-N(R^6)_2$ ,  $-N(R^6)OR^6$ ,  $-N(R^6)C(O)R^6$ ,  $-N(R^6)C(O)OR^6$ ,  $-N(R^6)C(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)OR^6$ , azido, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, arilo, ariloxi, heteroarilo, poli(etilenooxi), poli(etilenooxi) terminado en alquino, un ácido graso, un carbohidrato, un aminoácido, y un polipéptido; en la que cada  $R^6$  es independientemente H, alquilo, o arilo, y v es 0, 1, o 2.

10. Un polímero que comprende una cadena polimérica que tiene una fórmula seleccionada del grupo que consiste de:

Fórmula (I):  $(-A(-R^2-A)n-L-R^3-L)_x-$ ;

Fórmula (II):  $(-A-R^2-A-L-R^3-L)_y-$ ;

Fórmula (III):  $(-A-L^1-R^5-L^1-A-L-R^3-L)_z-$ ;

25 Fórmula (IV):  $(-A-L^1-R^5-A-L-R^3-L)_m-$ ;

Fórmula (V):  $(-A-L-R^3-L)_p-$ ; y

Fórmula (VI):  $(-A-R^2-A-L-R^3-L)_a(-A-L^1-R^5-L^1-A-L-R^3-L)_b(-A-L^1-R^5-A-L-R^3-L)_c(-A-LR^3-L)_d-$ ;

en la que:

cada A es  $SO_2$ ;

30 cada L y  $L^1$  es independientemente O, S, o  $N(R^4)$ ;

cada  $R^2$  y  $R^5$  independientemente comprende una primera fracción orgánica;

cada  $R^3$  comprende una segunda fracción orgánica;

cada  $R^4$  es independientemente H o una tercera fracción orgánica;

cada n es independientemente 0 o 1;

35 cada uno de x, y, z, m, y p es el número promedio de unidades de repetición en el polímero y tiene un valor de por lo menos 10;

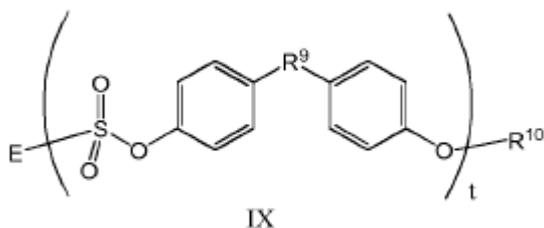
cada uno de a, b, c, y d es el número promedio de unidades de repetición respectivas, e independientemente puede ser 0 o mayor, dado que la suma de a, b, c, y d es por lo menos 10;

40 el polímero incluye un grupo de la fórmula E-A- en uno o ambos extremos de la cadena de polímeros, en la que cada E es independientemente fluoro,  $OR^8$ ,  $NHR^8$ ,  $N(R^8)_2$ , azido, CN, o  $SR^8$ , y cada  $R^8$  es independientemente una fracción orgánica; y en la que el polímero tiene un índice de polidispersidad de peso molecular (PDI) de menos de 2.2 con base

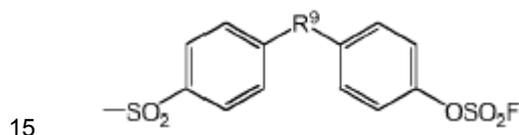
en la cromatografía de permeación de gel utilizando estándares de poliestireno, e incluye menos de 5 por ciento en peso de oligómeros cíclicos.

5 11. El polímero de la reivindicación 10 en el que uno o más de las fracciones orgánicas  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^8$  se seleccionan del grupo que consiste de un hidrocarburo, un heterociclo, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido, un análogo de péptido, y una combinación de dos o más de los mismos; en la que uno o más de  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^8$  opcionalmente se sustituye mediante por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste de hidroxilo, halógeno, nitro,  $-C(O)R^6$ ,  $-C(O)OR^6$ ,  $-C(O)N(R^6)_2$ ,  $-CN$ ,  $-SO_vR^6$ ,  $-SO_vN(R^6)_2$ ,  $R^6SO_vN(R^6)-$ ,  $-N(R^6)SO_vR^6$ ,  $-SO_3R^6$ ,  $-N(R^6)_2$ ,  $-N(R^6)OR^6$ ,  $-N(R^6)C(O)R^6$ ,  $-N(R^6)C(O)OR^6$ ,  $-N(R^6)C(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)OR^6$ , azido, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, arilo, ariloxi, heteroarilo, poli(etilenooxi), poli(etilenooxi) terminado en alquino, un ácido graso, un carbohidrato, un aminoácido, y un polipéptido; en la que cada  $R^6$  es independientemente H, alquilo, o arilo, y v es 0, 1, o 2.

12. El polímero de la reivindicación 10 en el que el polímero comprende un compuesto de la fórmula IX:



en la que  $R^{10} = H$  o



15

y en la que t es el número promedio de unidades de monómero y es por lo menos 10, cada E es independientemente fluoro,  $OR^8$ ,  $NHR^8$ ,  $N(R^8)_2$ , azido, CN, o  $SR^8$ ; cada  $R^8$  es independientemente una fracción orgánica; y cada  $R^9$  es independientemente un enlace covalente,  $C(CH_3)_2$ ,  $C(CF_3)_2$ , o  $SO_2$ .

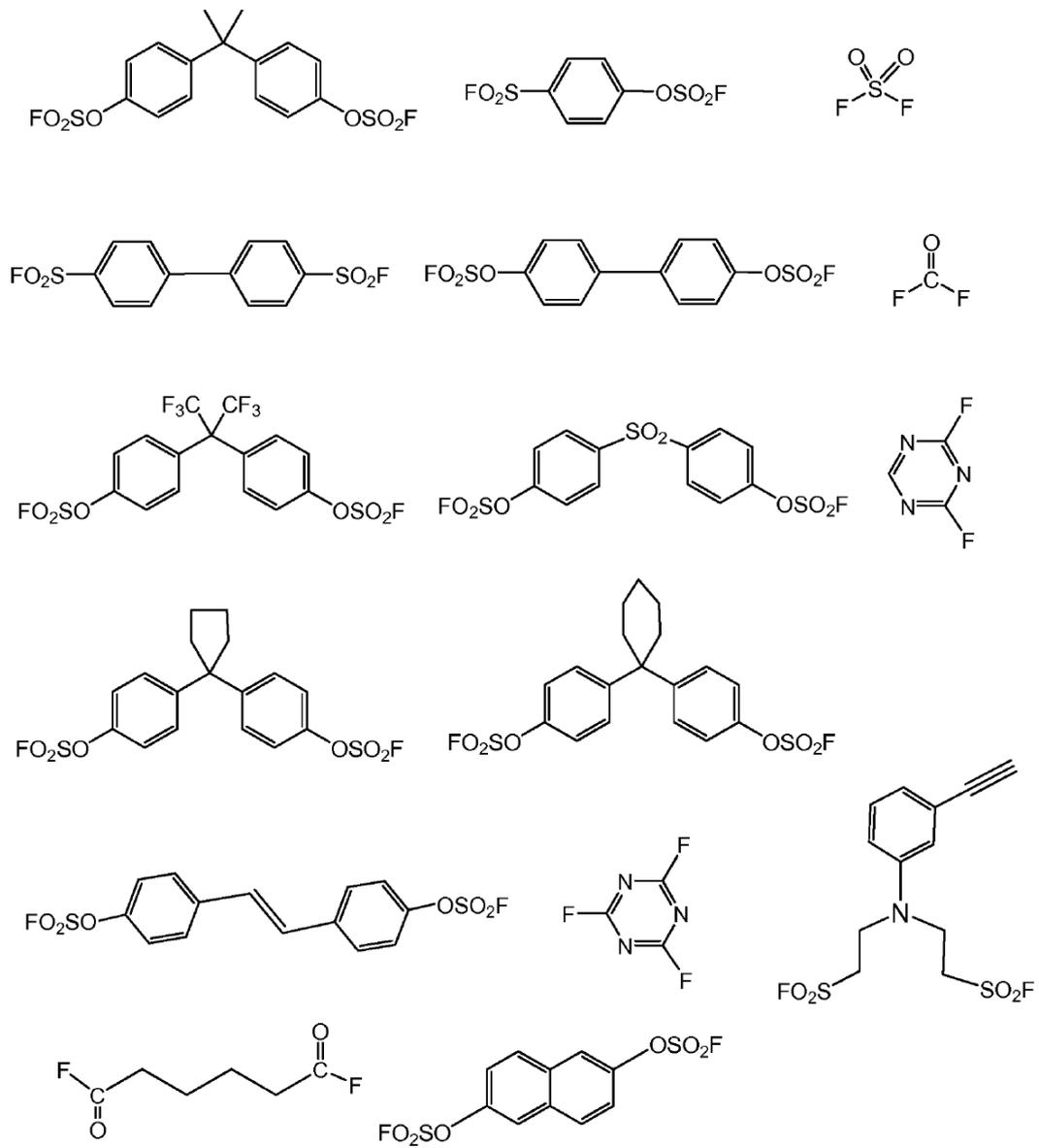
20 13. El polímero de la reivindicación 10 o 11 en la que el polímero tiene la fórmula (I):  $(-A-(R^2-A)n-L-R^3-L)_x-$ , en la que cada  $R^2$  es independientemente  $-CH_2CH_2-N(R^{11})-CH_2CH_2-$ , en la que  $R^{11}$  comprende una fracción orgánica tal como una fracción seleccionada del grupo que consiste de un hidrocarburo, un heterociclo, un carbohidrato, un aminoácido, un polipéptido, un análogo de péptido, y una combinación de dos o más de los mismos; en la que  $R^{11}$  opcionalmente se sustituye mediante por lo menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste de hidroxilo, halógeno, nitro,  $-C(O)R^6$ ,  $-C(O)OR^6$ ,  $-C(O)N(R^6)_2$ ,  $-CN$ ,  $-SO_vR^6$ ,  $-SO_vN(R^6)_2$ ,  $R^6SO_vN(R^6)-$ ,  $-N(R^6)SO_vR^6$ ,  $-SO_3R^6$ ,  $-N(R^6)_2$ ,  $-N(R^6)OR^6$ ,  $-N(R^6)C(O)R^6$ ,  $-N(R^6)C(O)OR^6$ ,  $-N(R^6)C(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)N(R^6)_2$ ,  $-OC(O)OR^6$ , azido, alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, fluoroalquilo, fluoroalcoxi, arilo, ariloxi, heteroarilo, poli(etilenooxi), poli(etilenooxi) terminado en alquino, un ácido graso, un carbohidrato, un aminoácido, y un polipéptido; en la que cada  $R^6$  es independientemente H, alquilo, o arilo, y v es 0, 1, o 2.

14. El polímero de la reivindicación 10 en el que el polímero es poli(sulfato de bisfenol A).

30 15. Una película o lámina transparente, sustancialmente incolora que comprende el poli(sulfato de bisfenol A) de la reivindicación 14.

35 16. Un método para preparar la película o lámina de la reivindicación 15 que comprende granular el poli(sulfato de bisfenol A), y que comprende los gránulos a una presión elevada a una temperatura mayor de la temperatura de transición vítrea de los mismos; en la que preferiblemente la presión elevada es por lo menos 68,947 kPa (25,000 libras por pulgada cuadrada (psi)) y la temperatura está en el rango de 200 a 250°C.

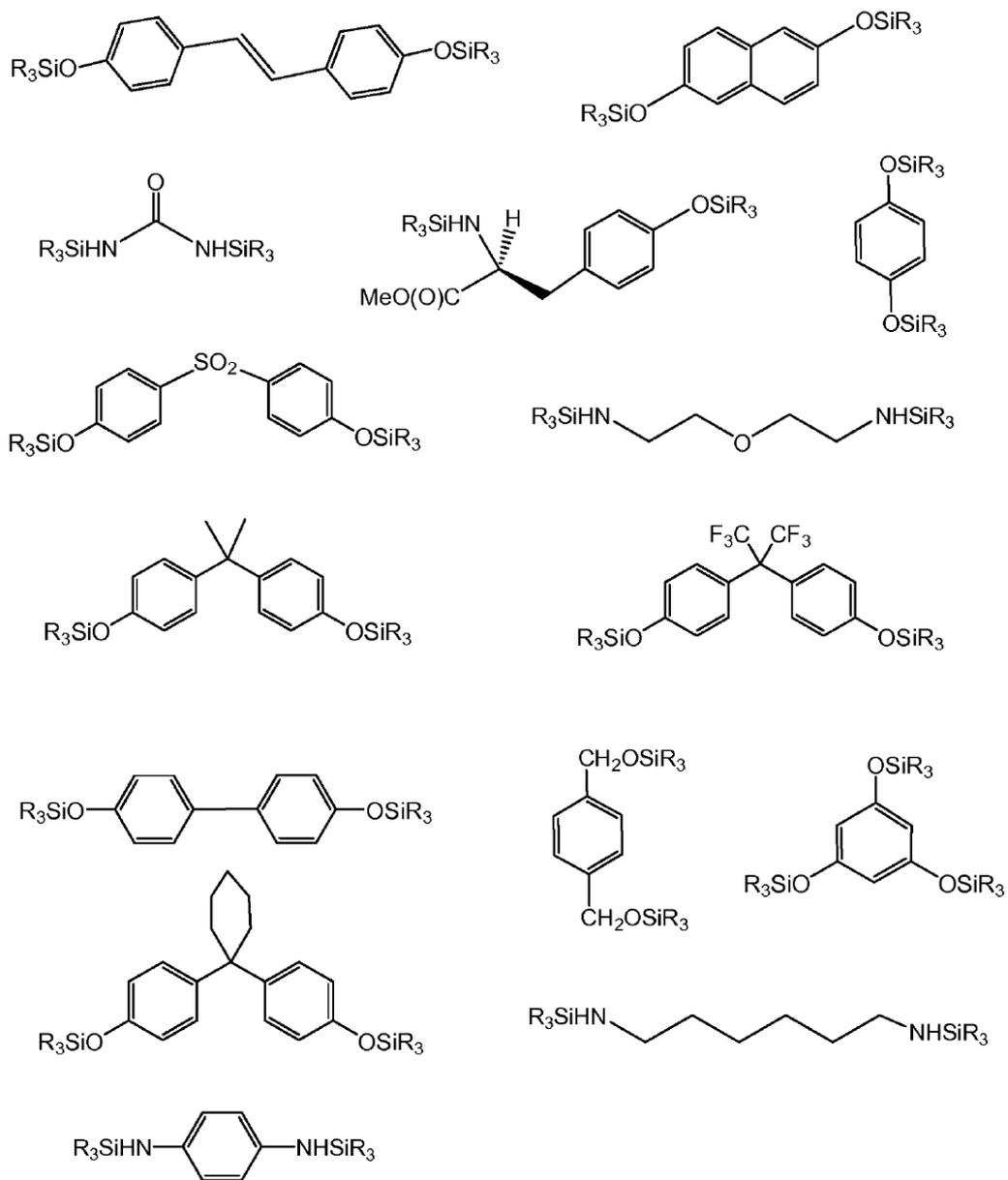
**A** Monómeros F-X-F



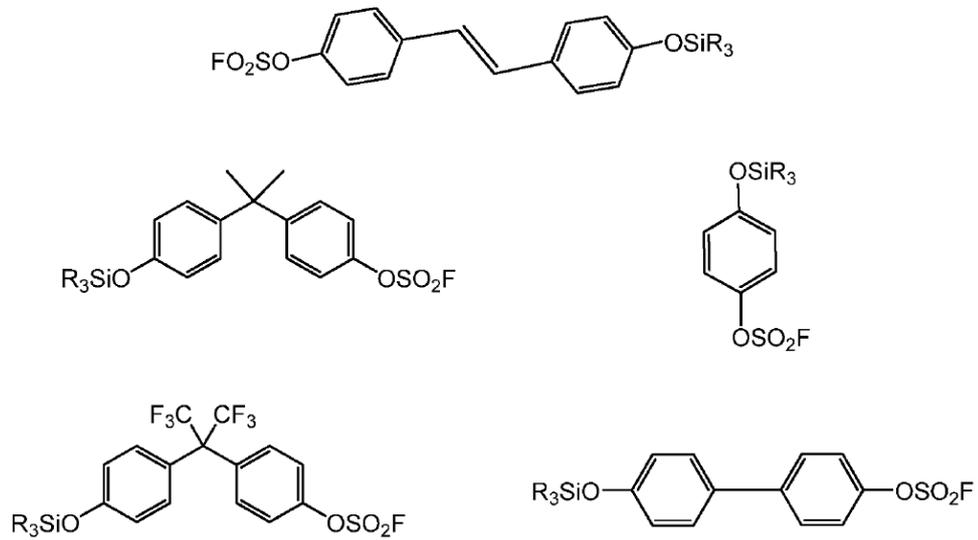
**FIG. 1**

**B** Monómeros Si-Z-Si

Cada R independientemente = alquilo, arilo, arilaquilo, etc.

**FIG. 1 (cont.)**

- C** Monómeros F-X-Z-Si  
Cada R independientemente = alquilo, arilo, arilaquilo, etc.



**FIG. 1 (cont.)**

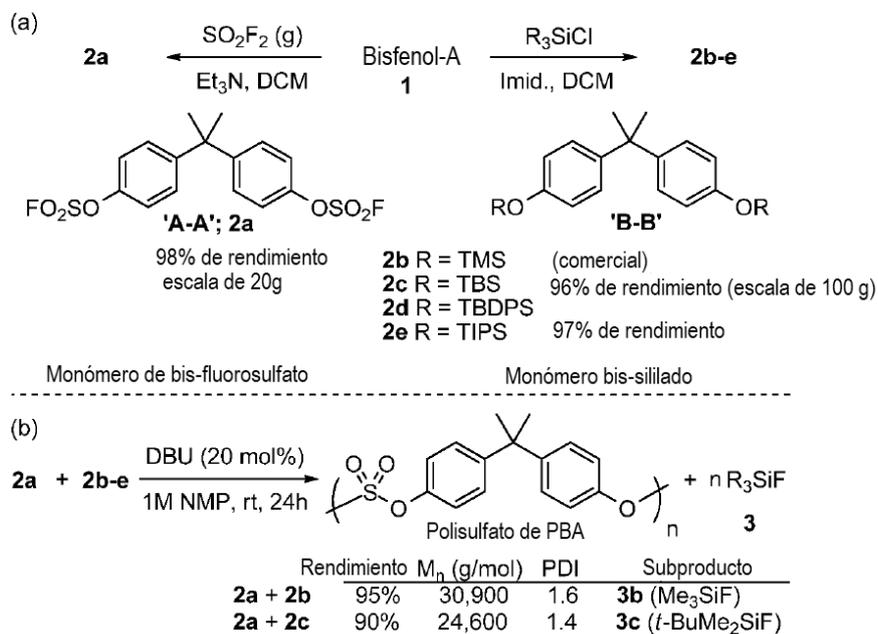
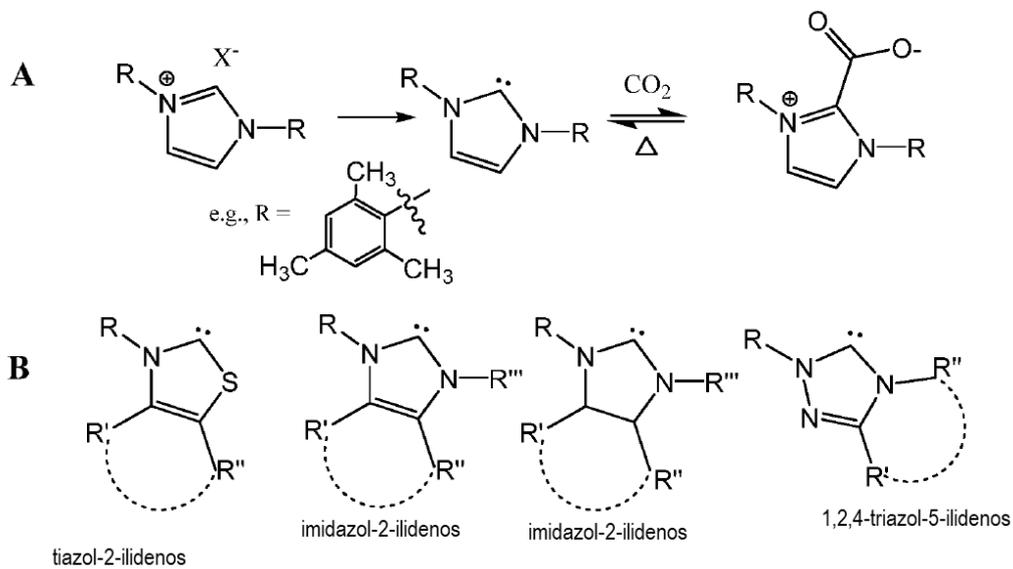
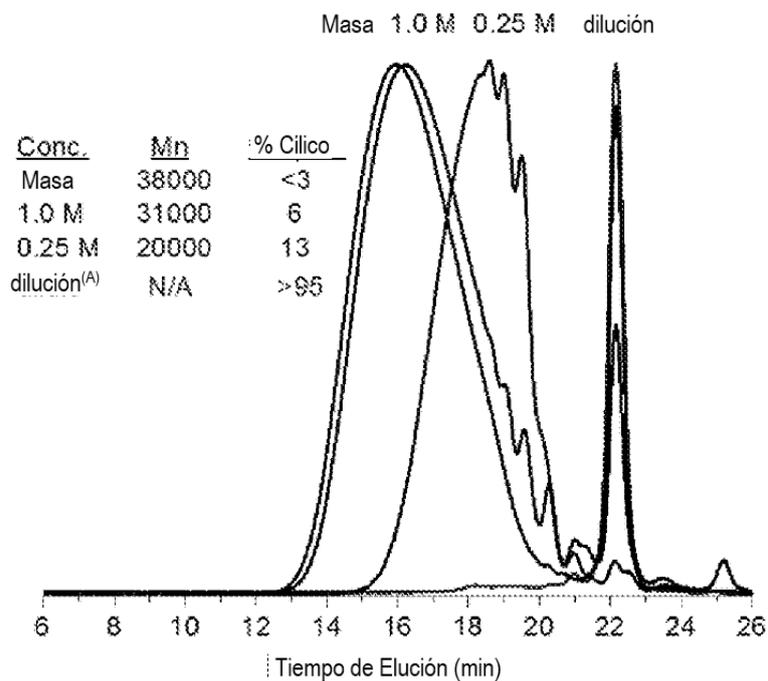


FIG. 2

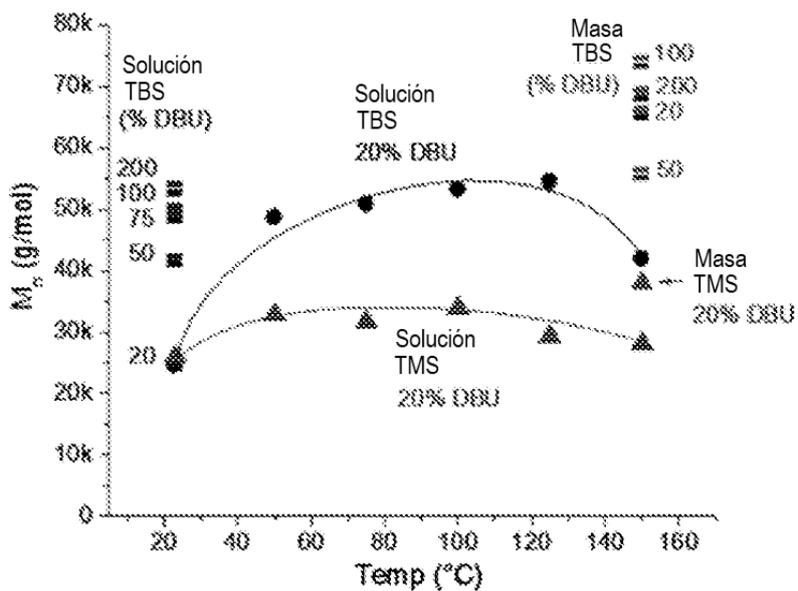


Los grupos R, R', R'' pueden ser alquilo o arilo; R' y R'' opcionalmente pueden estar ligados en un anillo.

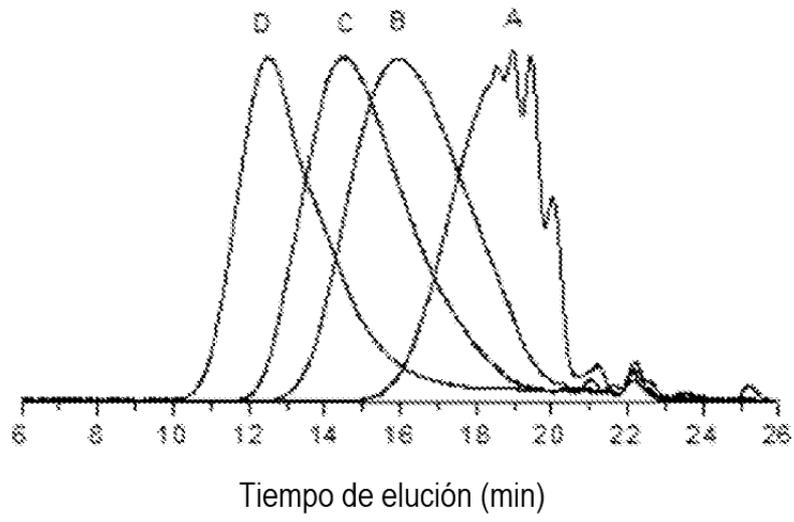
FIG. 3



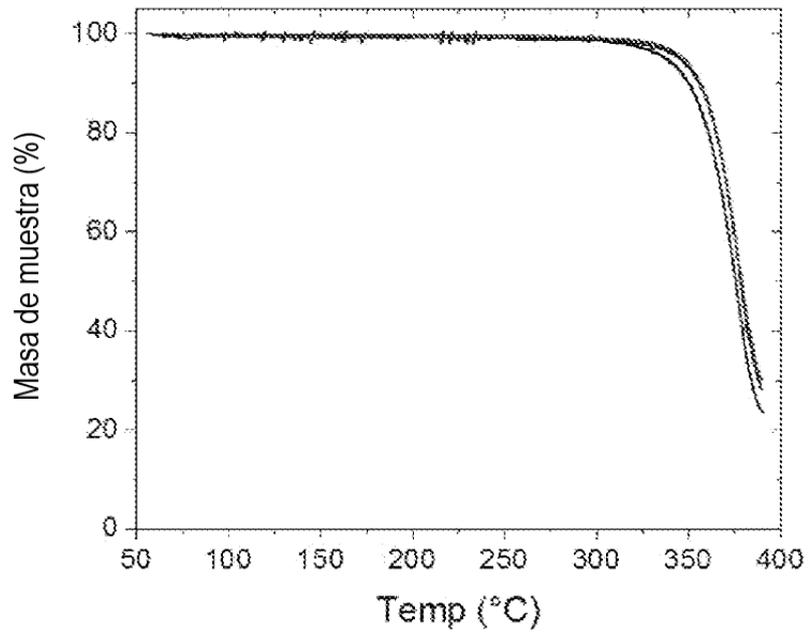
**FIG. 4**



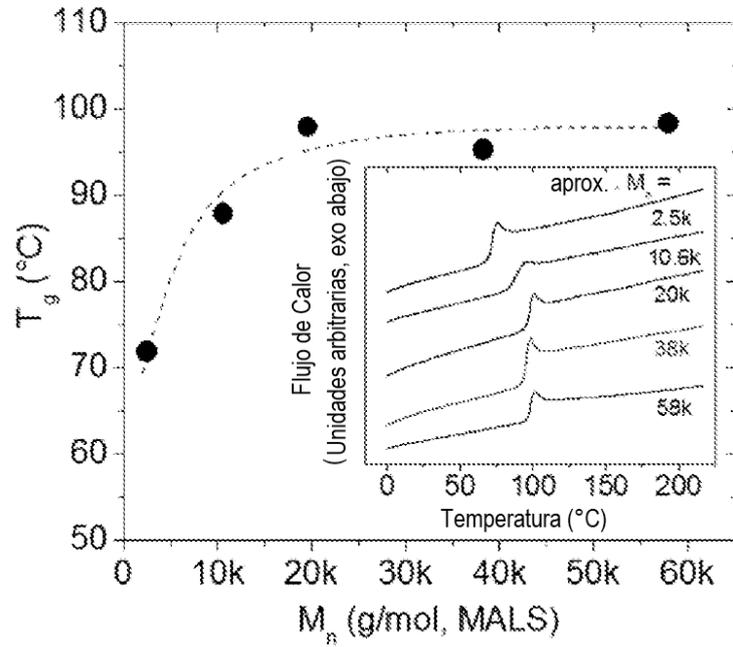
**FIG. 5**



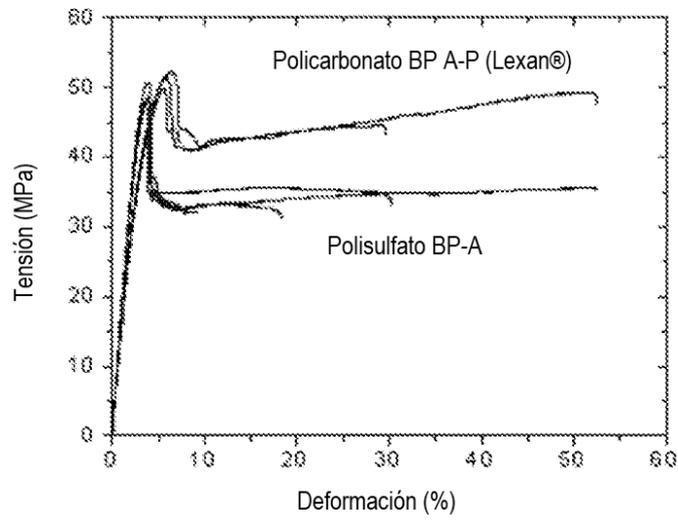
**FIG. 6**



**FIG. 7**



**FIG. 8**



**FIG. 9**

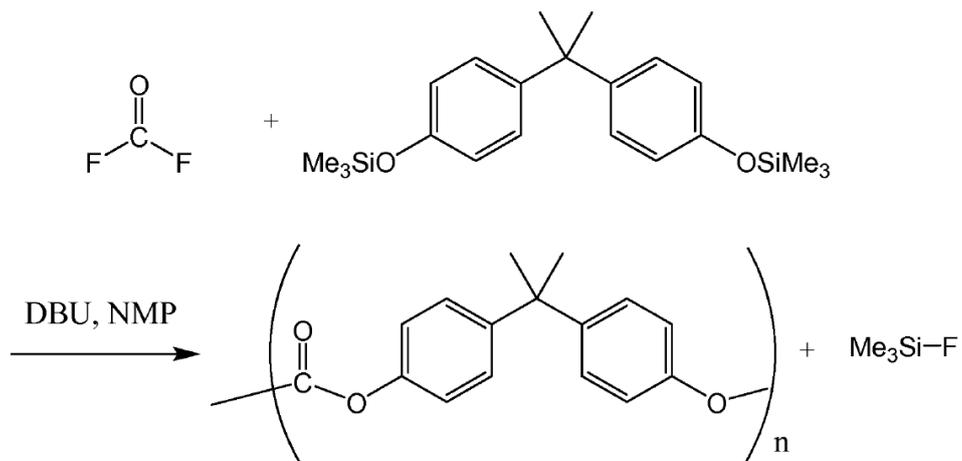
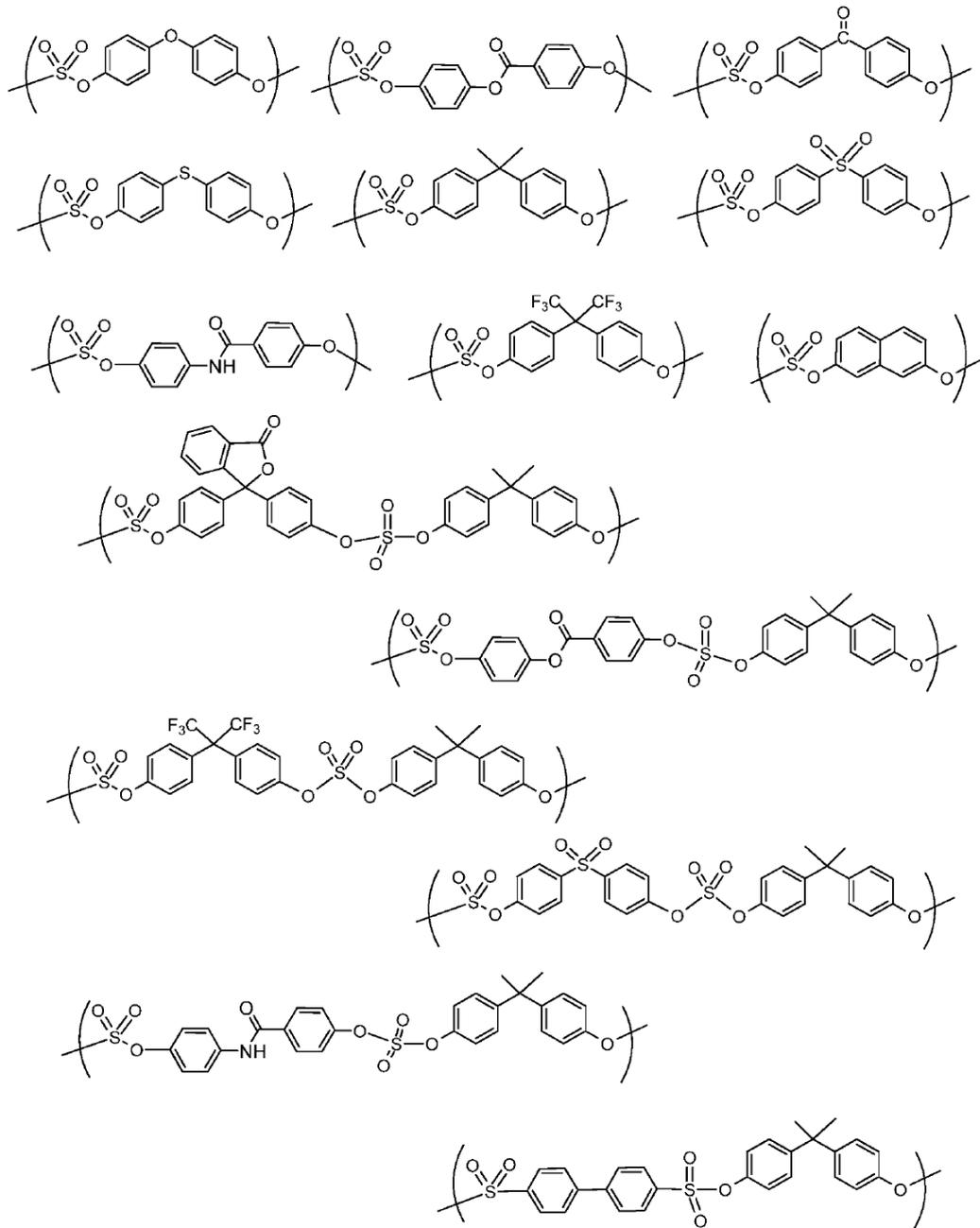


FIG. 10



**FIG. 11**

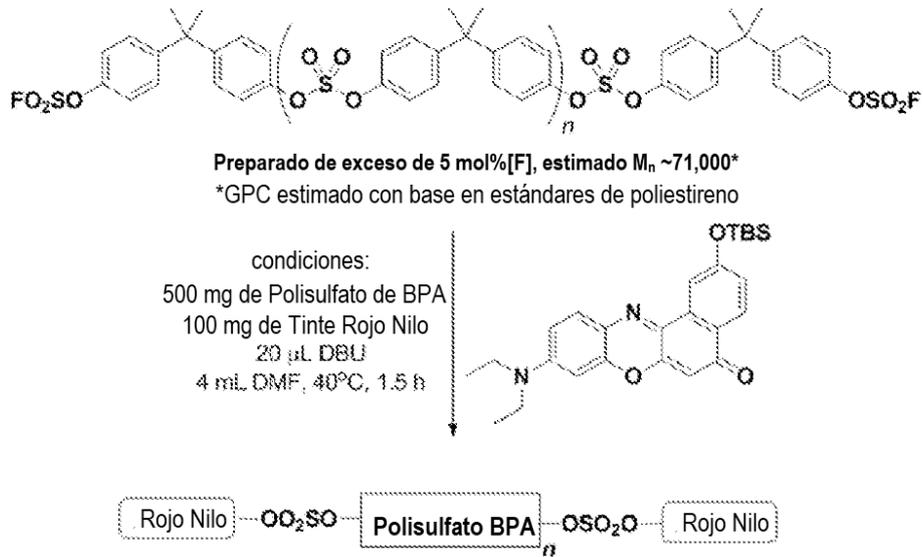


FIG. 12

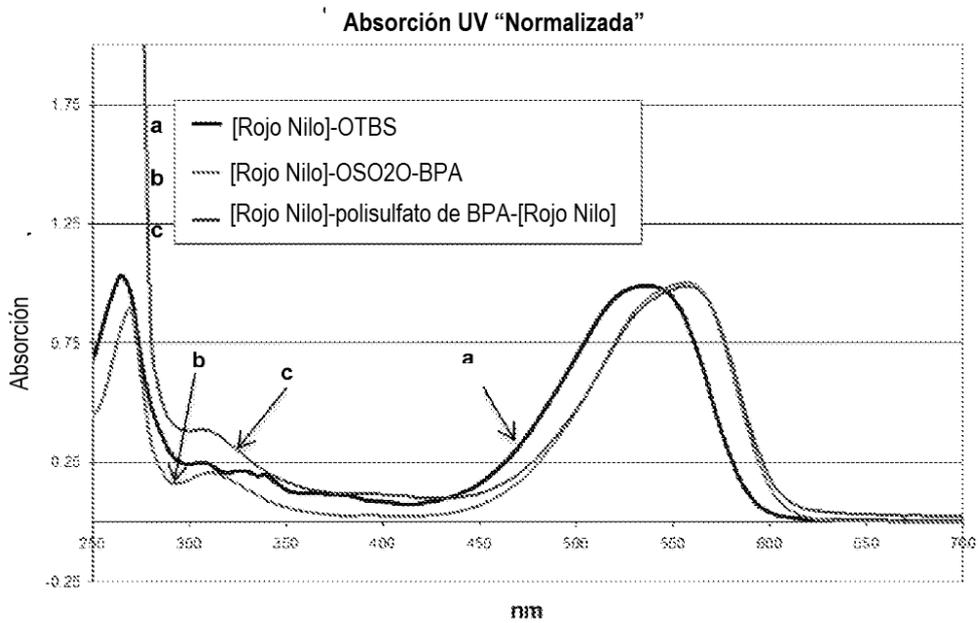
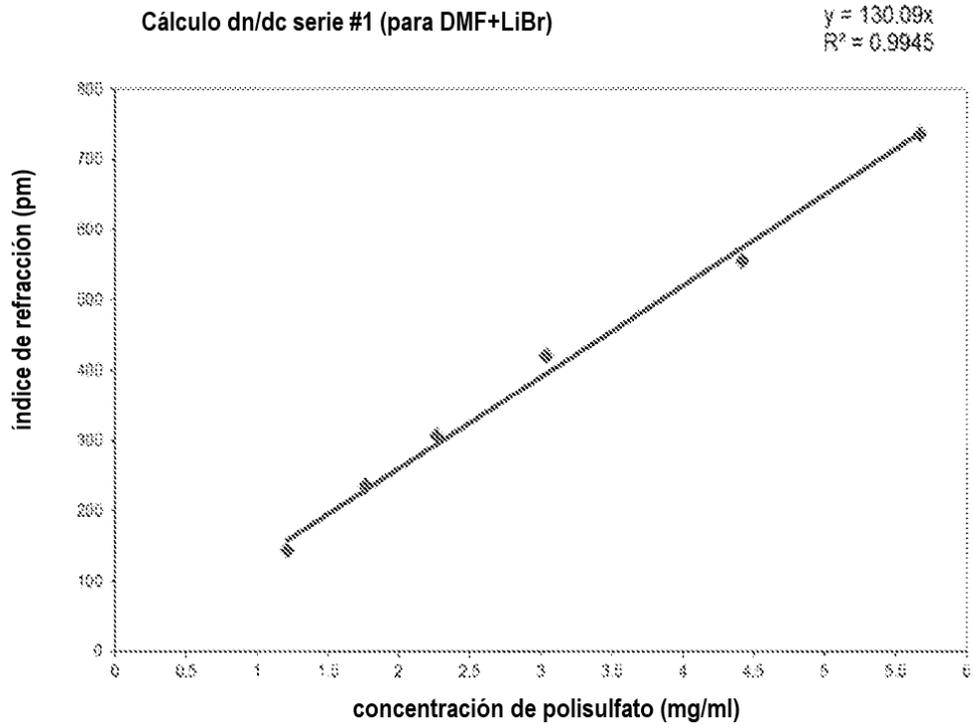


FIG. 13

(a)



(b)

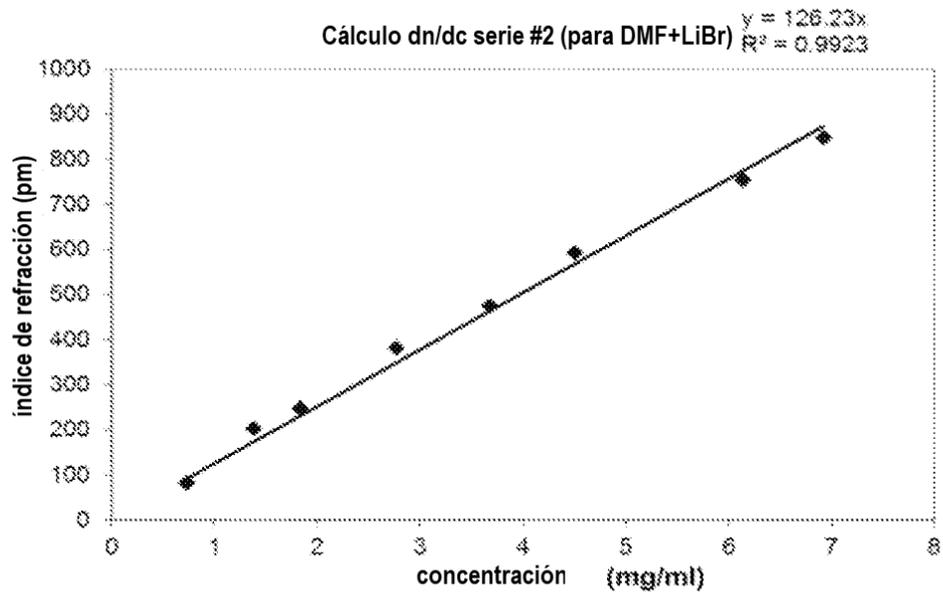


FIG. 14

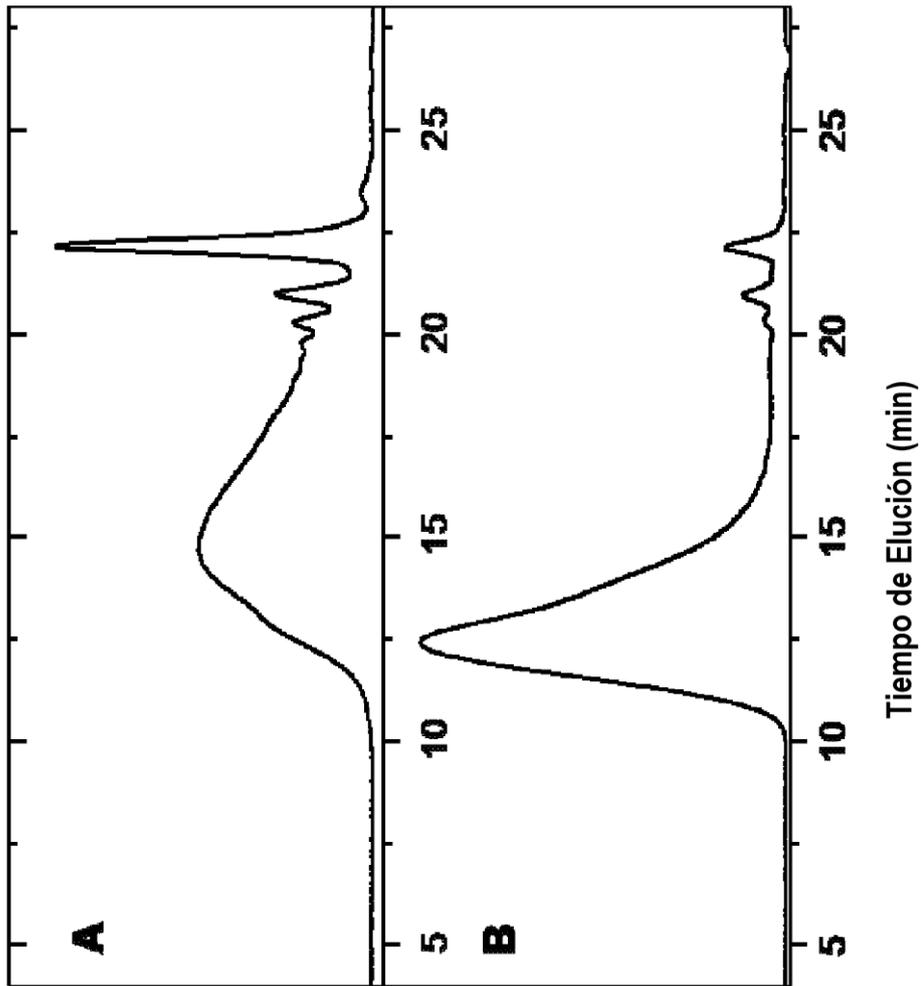


FIG. 15

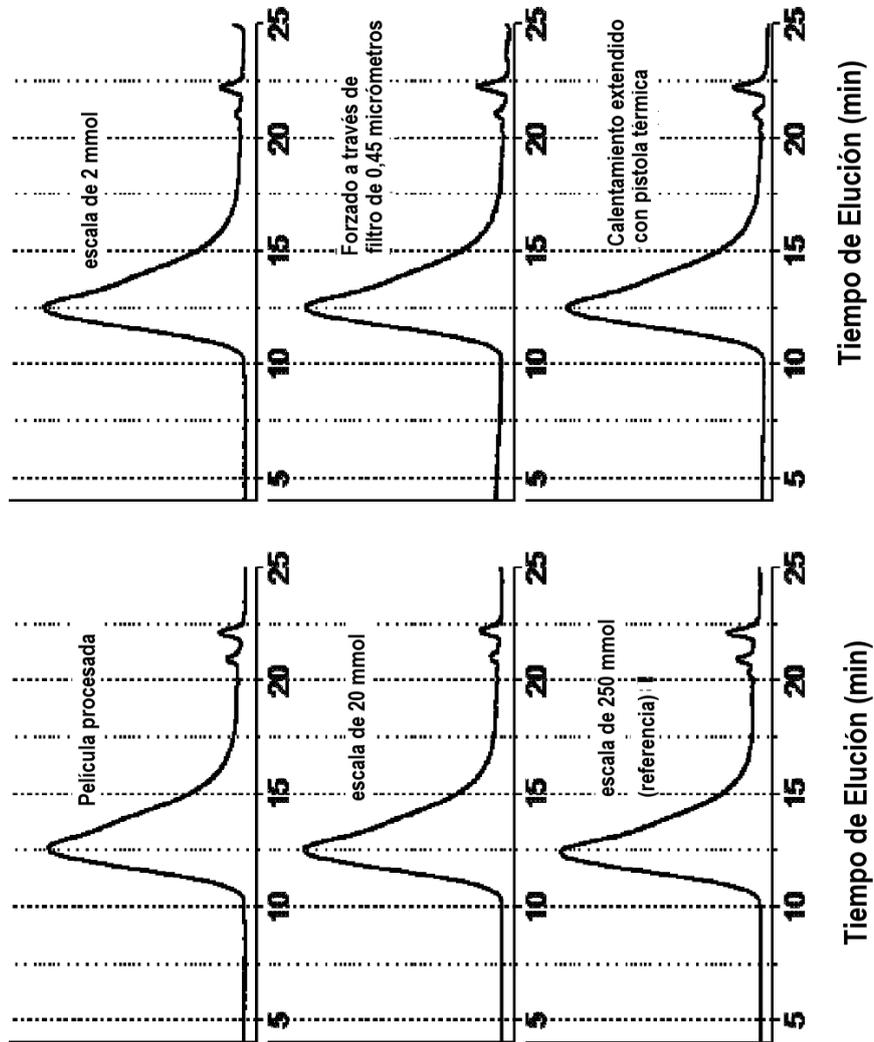


FIG. 16

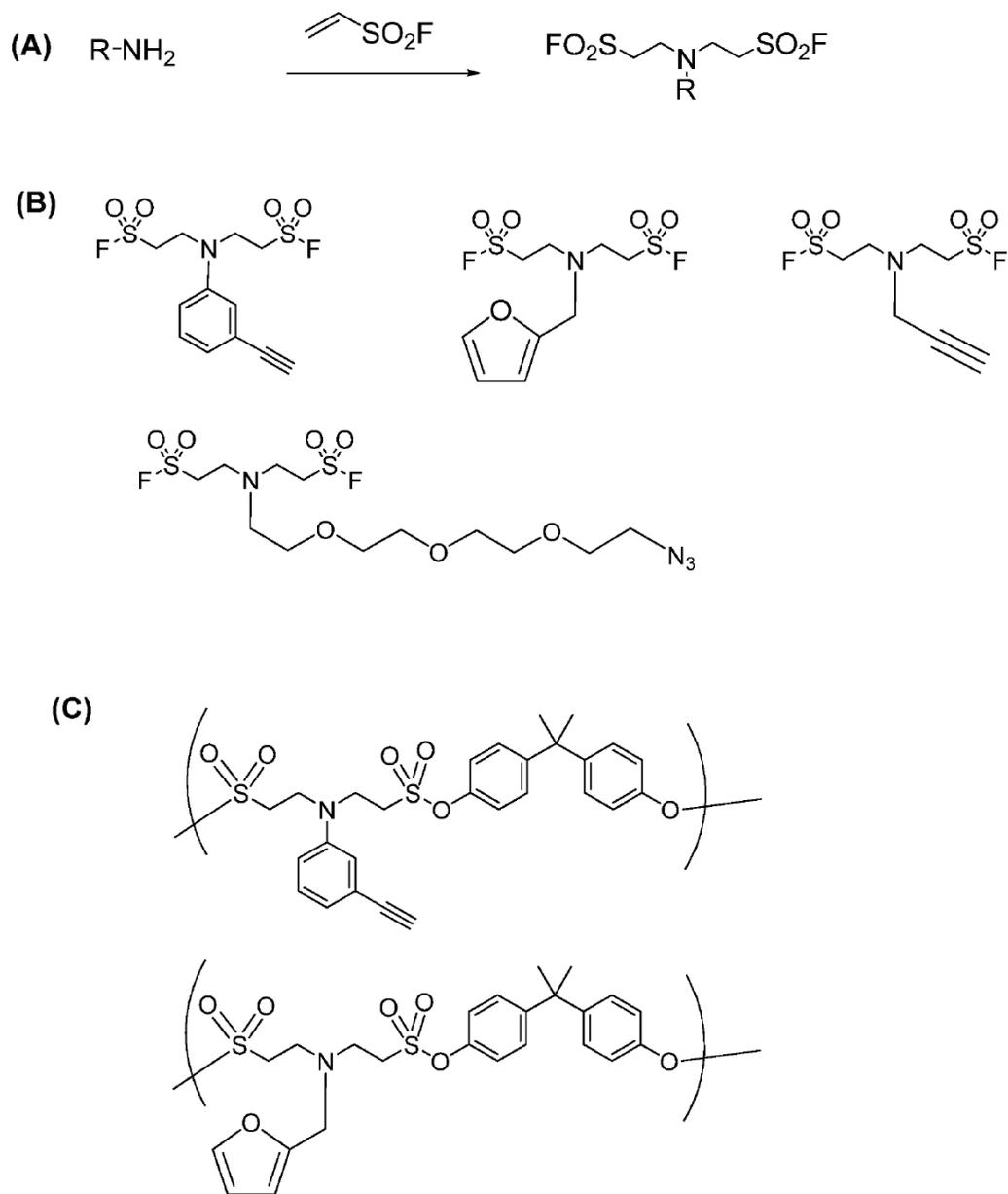


FIG. 17