



UNIVERSIDAD DE BURGOS

ÁREA DE QUÍMICA ORGÁNICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS

PRACTICUM y COMPLEMENTO AL PRACTICUM

Síntesis y modificación de la estructura de una copoliamida aromática fluorescente: estudio de su aplicación como sensor de cianuro.

Hamid El Kaoutit

Master de Química Avanzada. Curso 2008-2009

Tutores: José Miguel García Pérez y Félix Clemente García García

ÍNDICE

1. Introducción general.....	4
2. Síntesis y modificación del Copolímero	10
2.1. Introducción.....	10
2.2. Parte experimental	11
2.2.1. Purificación de disolventes, monómeros comerciales y reactivos.....	11
2.2.2. Técnicas instrumentales.....	11
2.2.3. Síntesis del monómeros.....	11
2.2.4. síntesis del modelo	13
2.2.5. Modificación química del modelo: oxidación	14
2.2.6. Reacción del modelo oxidado con malononitrilo	14
2.2.7. Síntesis y caracterización de copolímeros	16
2.2.8. Modificación química sobre copoliamida.....	18
3. Modelo (V) como sensor colorimétrico hacia aniones.....	22
4. Conclusiones.....	27

Introducción general

1. Introducción general.

Los polímeros forman parte de una amplia gama de materiales de gran relevancia a nivel científico, tecnológico e industrial. Esto se debe a que poseen una gran variedad de propiedades físicas y mecánicas, que se encuentran relacionadas intrínsecamente con su estructura, que deriva de la naturaleza del monómero y del tipo de enlace que forman a lo largo de la cadena polimérica, además de los grupos laterales del tipo mono o poli funcional que puedan presentar. Las distintas fuerzas de interacción entre sus cadenas juegan un rol importante en las propiedades finales de estos materiales.

Un polímero es una molécula muy grande o macromolécula constituida por la unión repetida de muchas unidades (monómeros) a través de enlaces covalentes. La unidad estructural que se repite a lo largo de la cadena polimérica se denomina unidad repetitiva y la reacción en la cual los monómeros se unen entre sí para formar el polímero se denomina reacción de polimerización. En general, atendiendo al proceso por el que se preparan, los polímeros se pueden dividir en dos grandes grupos:

- *Polímeros de condensación o por etapas:* se forman a partir de monómeros polifuncionales a través de diversas reacciones orgánicas en las que dos grupos funcionales dan lugar a otro diferente con la posible eliminación de alguna molécula pequeña, tal como agua, etanol, cloruro de hidrógeno, etc. Algunos ejemplos son: poliamidas, poliimidas, poliésteres, policarbonatos, etc.
- *Polímeros de adición o en cadena:* en general se forman a partir de reacciones de adición de dobles enlaces, sin la pérdida de moléculas pequeñas, por lo que la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida. El grupo más importante de éste tipo de polímeros corresponde a los formados a partir de monómeros vinílicos. Algunos de los más conocidos son: polietileno, polipropileno, policloruro de vinilo, poliestireno, etc.

Las investigaciones en el campo de las macromoléculas se centran principalmente en la síntesis de nuevos monómeros y en el estudio de las propiedades de los nuevos polímeros derivados de ellos. Asimismo, los polímeros convencionales siguen siendo objeto de estudio, con el propósito de mejorar sus propiedades y ampliar su campo de aplicaciones. Adquieren así importancia los polímeros que contienen grupos funcionales en la cadena lateral de su unidad estructural, que los hace especialmente útiles en importantes aplicaciones específicas.

Dentro de los polímeros de condensación, las poliamidas constituyen una importante familia de polímeros debido, fundamentalmente, a que poseen buenas propiedades térmicas y un buen balance de propiedades mecánicas, constituyendo materiales resistentes y tenaces. En su día estos polímeros constituyeron una revolución tecnológica en el campo de materiales y abrieron la puerta al avance que en los años siguientes experimentó la Química Macromolecular.

Las investigaciones sobre poliamidas, orientadas a cubrir la demanda de materiales de elevada resistencia térmica y mecánica provocada por el rápido avance de la tecnología, comenzaron con la combinación de monómeros alifáticos, cicloalifáticos y alifático-aromáticos, y culminaron en los años sesenta con la aparición de las primeras especies totalmente aromáticas.¹ Como ha sucedido con otros polímeros a lo largo de la historia, los últimos pasos en la investigación para descubrir y explotar los métodos de síntesis adecuados se vieron favorecidos por el interés que despertaron los polímeros totalmente aromáticos como potenciales materiales de alta resistencia térmica.

Lo que distingue a las poliamidas aromáticas de las alifáticas es, naturalmente, su composición química y sus propiedades, presentando las poliamidas aromáticas mejores niveles de resistencia mecánica y química. Las poliamidas aromáticas derivadas del ácido tereftálico (1,4-bencenodicarboxílico) y del ácido isoftálico (1,3-bencenodicarboxílico)² son las especies más estudiadas, y que han despertado mayor interés. La estabilidad térmica de las unidades tereftaloilo e isoftaloilo está entre las más altas, mientras que los fenilenos sustituidos en orto, del ácido ftálico, son mucho más inestables y ofrecen unos niveles de propiedades mecánicas inferiores.^{3,4} Por consiguiente, se han sintetizado poliisofталамidas y politereftalamidas con una gran variedad de restos aromáticos, derivados de prácticamente todas las diaminas aromáticas conocidas.^{5,9}

Entre las innumerables especies descritas, las poliamidas aromáticas que han adquirido mayor interés industrial son la poli(*m*-fenilenisofталamida), MPIA, y la poli(*p*-

¹ H. Lee, D. Stoffey, K. Neville, "New Linear Polymers", McGraw-Hill, Nueva York, 1967

² L. Vallbrecht, *Aromatic Polyamides* en "Comprehensive Polymer Science", G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt eds., Pergamon Press Ltd., Oxford, 1989, Vol. 5

³ D. Tanner, J. A. Fitzgerald, B. R. Phillips, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1989, **28**, 649

⁴ H. H. Yang, "Aromatic High-Strength Fibers", *Interscience*, Nueva York, 1989

⁵ H. Manami, M. Nakazawa, Y. Oishi, M. A. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1990, **28**, 465

⁶ C. P. Yang, S. H. Hsiao, C. J. Huang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1992, **30**, 597

⁷ T. Nishikubo, A. Kameyama, T. Nakajima, K. Kishi, *Polymer J.* 1994, **35**, 873

⁸ J. Liu, D. C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.* 1994, **111**, 177

⁹ A. E. Lozano, J. G. de la Campa, J. de Abajo, J. Preston, *Polymer* 1994, **35**, 873

fenilentereftalamida), PPTA, que fueron desarrolladas por Du Pont con los nombres de Nomex®¹⁰ y Kevlar®,¹¹ respectivamente (Figura 1).

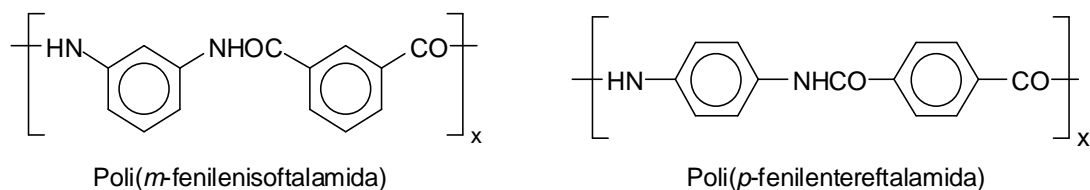


Figura 1. Estructura de las poliamidas aromáticas MPIA y PPTA

Las poliamidas aromáticas, o aramidias, poseen módulos extremadamente altos, resistencia térmica excelente, puntos de fusión elevados, en muchos casos mayores de 500 °C, que se encuentran a veces por encima del punto de descomposición, baja inflamabilidad y mejor resistencia a la oxidación que las poliamidas alifáticas. Sus extraordinarias propiedades se explican por una estructura química muy regular, elevada rigidez molecular y una densidad de energía cohesiva extraordinariamente alta.

Actualmente las investigaciones en este campo se encuentran orientada a la búsqueda de nuevos polímeros mediante la síntesis de nuevos monómeros o a través de modificaciones en la estructura química de polímeros preexistentes, además de hacia el desarrollo de materiales con otro tipo de propiedades físico-químicas interesantes, como por ejemplo, polímero fotosensibles, electroactivos, etc., para ser utilizados como material selectivo en técnicas de separación o análisis. En este sentido, en los últimos en el ámbito de la ciencia y tecnología de los polímeros, ha surgido el interés de desarrollar nuevos materiales que incorporen en su estructura unidades capaces de modificar sus propiedades químicas, fotoquímicas y/o electroquímicas en presencia de un determinado analito, es decir, construir sensores químicos poliméricos.

En general las investigaciones básicas que se realizan sobre sensores químicos de iones o compuestos neutros, se llevan a cabo con moléculas discretas. Estas moléculas orgánicas e inorgánicas no suelen ser solubles en agua, por lo que su aplicación en el campo de los sensores se encuentra muy limitada, ya que se han de utilizar en disoluciones orgánicas u orgánico-acuosas. Sin embargo, el interés mayoritario de este tipo de sistemas se encuentra en sus aplicaciones en medios acuosos, tanto desde el punto de vista industrial, como medioambiental y biológico.

El empleo de sistemas receptores incorporados en materiales polímeros, como las membranas densas, donde el receptor se encuentra anclado covalentemente a la matriz polimérica, soslayaría el inconveniente que presentan estas sustancias simples,

¹⁰ Hannell, J. W. *Polym News* 1925, 1, 8; Stephens, C. W. Patente EEUU 3,049,518 (8/14/62); King, F. W. Patente EEUU 3,079,219 (2/26/63).

¹¹ Wilfong, R. E.; Zimmerman, J. *J Appl Polym Sci* 1973, 17, 2039

al tratarse de un material que presentaría propiedades mecánicas e hidrofília controlables, lo que permitiría su acoplamiento a sistemas de detección espectroscópicos y serían útiles en la determinación concentración de analitos en medios orgánicos y acuosos.

Para diseñar un polímero que pueda ser utilizado como material selectivo en un sensor químico se deben tener en cuenta las siguientes características:

- El polímero ha de poseer una alta capacidad de absorción de los compuestos específicos y fundamentalmente una selectividad hacia estos.
- En aplicaciones acuosas, el material debe ser resistente a la hidrólisis por agua caliente y disoluciones acuosas ligeramente ácidas y básicas. En otros medios, el polímero ha de ser resistente a disolventes orgánicos y aceites.
- Deberá tener una adecuada resistencia química y en polímeros de condensación, una solubilidad moderada, de forma que pueda ser transformado por los métodos convencionales de *casting* y que mantenga su integridad frente a disolventes comunes.
- El polímero ha de estar libre de contaminación de cualquier tipo, en particular trazas de metales o iones metálicos.
- El porcentaje del compuesto específico absorbido en equilibrio debe ser alto, pero ha de mostrar un balance cinético equilibrado en los ciclos de absorción-desorción en medios acuosos u orgánicos.
- El comportamiento del polímero no debe verse afectado sensiblemente con los cambios de temperatura.

El grupo de investigación de Polímeros de la Universidad de Burgos, tiene una amplia experiencia en la síntesis y caracterización de nuevos polímeros con aplicaciones especiales. Entre estas aplicaciones se encuentra el diseño de materiales portadores de estructuras que puedan servir como sistemas de detección de sustancias neutras o iónicas.

Básicamente el diseño de polímeros portadores de un sistema que actúe como un sensor químico puede realizarse bien mediante la síntesis directa del polímero a partir de monómeros que incorporen unidades sensibles a la presencia de un analito, o también por la modificación química del polímero mediante la introducción de nuevas funcionalidades en la estructura que permitan una mayor sensibilidad y/o selectividad a un determinado analito.

El objetivo fundamental del trabajo que constituye el Practicum y el Complemento al Practicum que aquí se presenta ha sido la síntesis de una copoliámida, preparada por copolimerización de la *m*-fenilendiamina con dos diácidos, el ácido isoftálico y un derivado de éste, que porta en la posición cinco del anillo un grupo urea conectado a un anillo de fluoreno. La elección de estos grupos se basa en los requerimientos que debe cumplir un sensor químico en la detección de aniones: debe presentar un centro de coordinación para el anión (grupo urea) que se encuentra conectado al centro capaz de traducir la coordinación del anión en una señal detectable como puede ser un cambio de color o de fluorescencia. El grupo fluoreno unido a la urea en nuestro caso actúa como unidad indicadora.

La modificación química sobre el anillo de fluoreno de esta poliamida ha permitido la preparación de un material que presenta cambios de color en presencia de iones cianuro, lo que constituye un ejemplo de un sistema macromolecular con aplicaciones tecnológicas en el campo de los sensores químicos.

La Memoria se ha dividido en dos partes. En primer lugar se describirá la síntesis y la caracterización tanto de los monómeros como del polímero, así como de los modelos de poliamida y las reacciones llevadas a cabo sobre el polímero y sobre los modelos. Posteriormente se describirán los estudios realizados sobre la estructura de poliamida modificada, a través de su compuesto modelo, encaminados a su empleo como sistema de detección de aniones, en especial de cianuro.

Síntesis y modificación del copolímero

2. Síntesis y modificación del copolímero.

2.1. Introducción

En esta parte del trabajo se describe la síntesis y la modificación química de una copoliámida aromática en la que uno de los comonómeros diácido presenta en su cadena lateral una unidad de fluoreno unida a un grupo urea. Como ya se ha indicado, uno de los objetivos del trabajo fue el diseño de una especie capaz de actuar como sensor químico. Basándonos en la definición clásica de sensor químico, el cual debe estar constituido por un centro de coordinación que se encuentra unido a una unidad indicadora que debe ser capaz de transformar la interacción de un determinado analito en una señal medible, hemos seleccionado para el diseño de nuestro sensor químico al grupo urea, como centro de coordinación unido covalentemente al grupo fluoreno, que actuará como unidad indicadora.

También se ha comentado que a la hora de abordar la síntesis de un polímero con unos requerimientos estructurales determinados se puede optar por una de las siguientes vías:

- La modificación de polímeros nuevos.
- La síntesis integral de los monómeros con la estructura deseada y su posterior polimerización.

Para la síntesis de la copoliámida que se describe en este trabajo se ha optado por la preparación de un polímero a partir de monómeros como los que acabamos de describir, y la modificación química del grupo fluoreno de este polímero, mediante reacciones orgánicas convencionales, que nos ha permitido obtener la copoliámida con las características estructurales adecuadas para su posterior estudio como sensor químico.

En general las reacciones de modificación son sencillas desde el punto de vista de la química orgánica. Sin embargo, la modificación de la estructura química de un polímero puede resultar compleja, ya que este tipo de compuestos presentan una solubilidad limitada en los disolventes habituales utilizados en la síntesis orgánica. Otra complicación que se puede presentar es que los grupos funcionales presentes en el polímero, como los grupos amida y urea, pueden ser sensibles a las condiciones de reacción, pudiendo afectar de forma importante al peso molecular del polímero y, por tanto, provocar la pérdida de sus propiedades mecánicas. Teniendo esto en cuenta, se han diseñado estrategias de síntesis que han permitido modificar la estructura de la unidad indicadora (anillo de fluoreno), con rendimientos prácticamente cuantitativos, sin

menoscabo de las propiedades mecánicas del material de partida. Antes de llevar a cabo las modificaciones sobre la estructura del polímero, éstas se realizaron sobre un compuesto modelo, que es básicamente una sustancia simple que contiene la unidad estructural del polímero, y que permite estudiar la idoneidad de los procesos propuestos, previa a su realización sobre el polímero, ensayando las condiciones de reacción que resulten mas adecuadas.

A continuación se describen la síntesis y caracterización del monómero, del modelo y de la copoliamida, así como las transformaciones químicas que se realizaron sobre el modelo y el polímero.

2.2. Parte experimental.

2.2.1. Purificación de disolventes, monómeros comerciales y reactivos

Los disolventes y reactivos comerciales empleados se utilizaron sin purificación previa, a menos que se indique lo contrario. La N-metil-2-pirrolidona (NMP), se destiló dos veces a presión reducida sobre pentóxido de fósforo, y se almacenó sobre tamices moleculares de 4 Å. La piridina se mantuvo a reflujo durante una noche con KOH, se destiló a presión atmosférica y se almacenó sobre tamices moleculares. El cloruro de litio se secó en un horno a 400 °C durante 12 horas, inmediatamente antes de ser utilizado. El trifenilfosfito (TPP) se purificó por doble destilación a presión reducida sobre hidruro cálcico y se almacenó sobre tamices moleculares de 4 Å. La diamina m-fenilendiamina (MPD) se purificó mediante doble sublimación a 0,1 mmHg y 80 °C.

2.2.2. Técnicas instrumentales

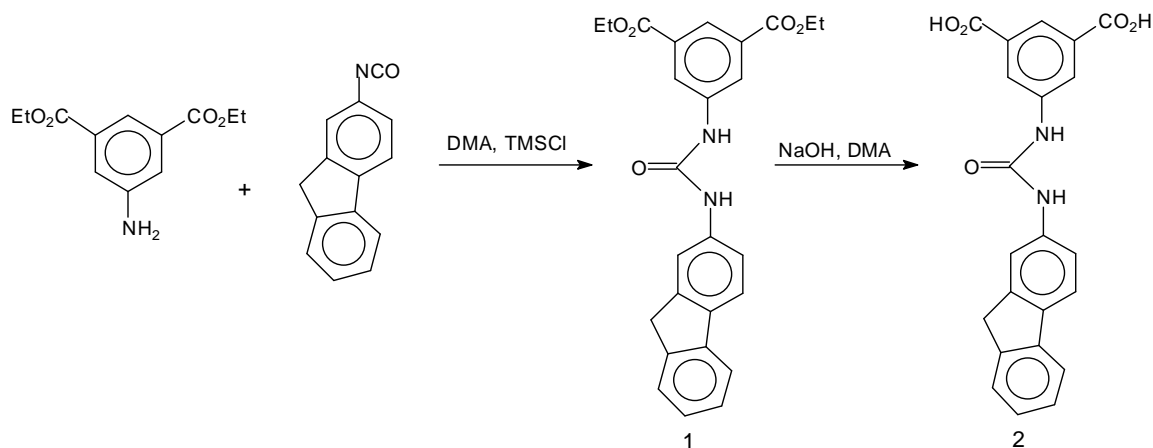
Los compuestos intermedios, así como monómeros, modelos y polímeros sintetizados se caracterizaron mediante análisis elemental, espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono (RMN ¹H y ¹³C), y espectroscopia de infrarrojo como técnicas de determinación estructural.

Los espectros de RMN ¹H y ¹³C se registraron en un equipo Varian Innova 400, operando a 399,92 y 100,57 MHz, respectivamente, utilizando dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d⁶) como disolvente y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. El análisis elemental se realizó en un analizador LECO CHNS-932.

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier se registraron en un espectrómetro Nicolet IR-FT.

2.2.3. Síntesis del monómero

El monómero diácido, ácido 5-[3-(9H-fluoren-2-il)ureido] isoftálico (**2**), se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Esquema 1.



Esquema 1

Ácido 5-[3-(9H-fluoren-2-il)ureido] isoftálico (**2**)

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL provisto de agitación magnética, se disuelven 24 mmol de 5-amino isoftalato de dietilo en 100 mL de N,N-dimetilacetamida (DMA). A continuación se añaden 3,7 mL de trimetilclorosilano y 24 mmol del 9H-fluoren-2-il isocianato. Se mantiene la agitación durante 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se precipita sobre 500 mL de HCl 10%. El producto, 5-[3-(9H-fluoren-2-il)ureido] isoftalato de dietilo (**1**) se filtra, se lava bien con agua destilada y se seca al aire. Se purifica mediante recristalización en etanol. El sólido se recoge por filtración y se seca a 80°C en estufa de vacío durante 12 horas.

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se añaden 27 mmol del compuesto (**1**), 7 mL de NaOH (10%), y 100 mL de N,N-dimetilacetamida (DMA). Se calienta la disolución a reflujo durante 24h, y a continuación se precipita sobre 500 mL de HCl 10%. El producto, se filtra, se lava bien con agua destilada y se seca a 80 °C en estufa a vacío, hasta peso constante. Rto: 92%. P.f: 299±1°C.

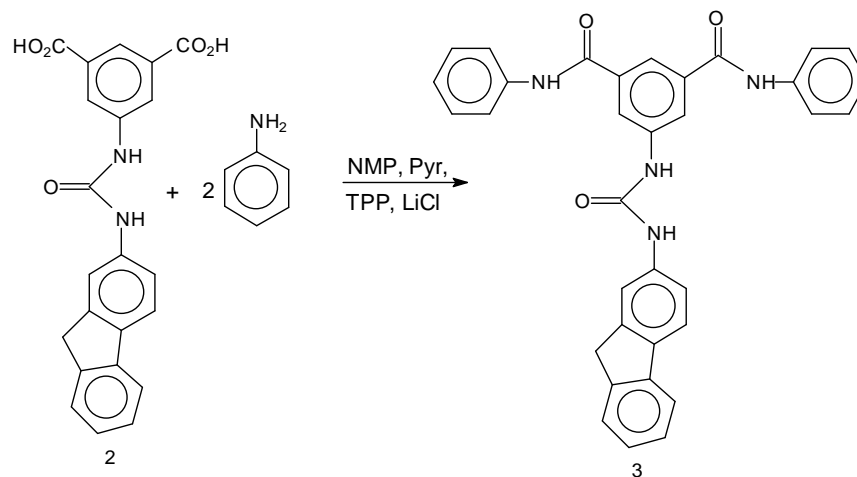
RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 13,26 (s, 2H); 9,35 (s, 1H); 9,02(s, 1H); 8,38 (s, 2H); 8,18(s, 1H); 7,88(s, 1H); 7,83 (d, 1H); 7,81 (d, 1H); 7,56 (d, 1H); 7,5(d, 1H), 7,36 (t, 1H), 7,26 (t, 1H), 3,93 (s, 2H).

RMN ¹³C (100,6 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 167,73; 153,59; 144,93; 143,60; 142,12; 141,57; 139,52; 136,42; 132,83; 127,69; 126,85; 125,96; 124,23; 123,63; 121,19; 120,26; 118,40; 116,36; 37,52.

IR-FT (cm⁻¹): ν_{N-H}: 3280; ν_{O-H}: (3648 - 2750); ν_{C=O}: 1716 1640; δ_{N-H}: 1610; ν_{Ar C=C}: 1558

2.2.4. Síntesis del modelo

Una vez sintetizado el monómero diácido, se procedió a la preparación del compuesto modelo, tal como se indica en el Esquema 2.



Esquema 2

N,N'-difenil-5-[3-(9H-fluoren-2-il)ureido]isofthalamida (**3**)

En un matraz Erlenmeyer de 3 bocas de 50 mL provisto de agitación mecánica, refrigerante y corriente de nitrógeno, se mezclan 7,7 mmol del diácido (**2**), 1,08 g de cloruro de litio, 30 mmol de anilina, 15,5 mL de NMP, 4,6 mL de piridina y 18,5 mmol de trifetilfosfito (TPP). La mezcla se agita y se calienta a 110°C durante 4 horas. El producto se precipita en metanol, se filtra y se lava se varias veces con metanol. Se seca a 80°C en estufa de vacío durante 12 horas. Rto: 72,6%. Pf: 268±1°C

Análisis elemental (C₃₄H₂₆N₄O₃) Calculado: C 75,82 %; H 4,87%; N 10,4%
Experimental: C 74,26 %; H 4,99%; N 10,54%

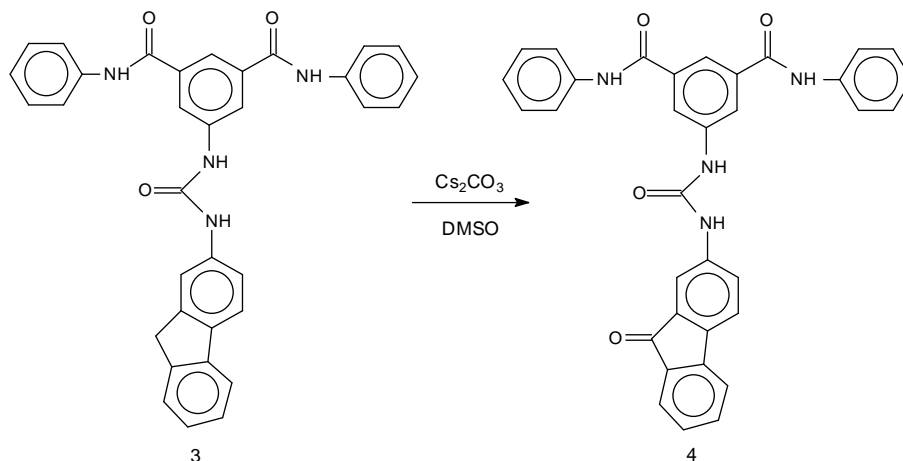
RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 10,47 (s, 2H), 9,2 (s, 1H), 8,94 (s, 1H), 8,26 (s, 2H), 8,17(s,1H), 7,86(m, 7H), 7,6 (d, 1H), 7,57 (d, 1H), 7,42 (m, 5H), 7,29 (t, 1H), 7,17 (t, 2H), 3,96 (s, 2H).

RMN ¹³C (100,6 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 166,16; 153,49; 144,89; 143,62; 142,04; 141,23; 141,03; 140; 139,45; 136,85; 129,70; 129,60; 127,74; 127,63; 126,57; 126,39; 124,82; 121,25; 120,8; 120,2; 118,25; 116,22; 37,45.

IR-FT (cm⁻¹): ν_{N-H}: 3284; ν_{C=O}: 1692; 1646; δ_{N-H}: 1607; ν_{Ar C=C}: 1561.

2.2.5. Modificación química del modelo (3): oxidación

En primer lugar se llevó a cabo la oxidación del carbono C9 del anillo de fluoreno del modelo (3) por reacción con carbonato de cesio en dimetilsulfóxido, obteniendo la correspondiente fluorenona, tal como se indica en el Esquema 3.



N,N'-difenil-5-[3-(9-oxo-9H-fluoren-2-il)ureido]isoftalamida (4)

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL provisto de agitación magnética, se mezclan 3,62 mmol del modelo (3), 10,86 mmol de carbonato de cesio y 20 mL de dimetil sulfóxido (DMSO). Se mantiene la agitación durante 6 días a temperatura ambiente. El producto se precipita sobre 100 mL de agua, se filtra y se lava varias veces con agua. Se seca a 60°C en estufa de vacío durante 24 horas. Rto: 92,5%. Pf: 226±1°C.

Análisis elemental (C₃₄H₂₆N₄O₃) Calculado: C 73,90%; H 4,38%; N 10,14%

Experimental: C 70 %; H 4,87%; N 9,40%

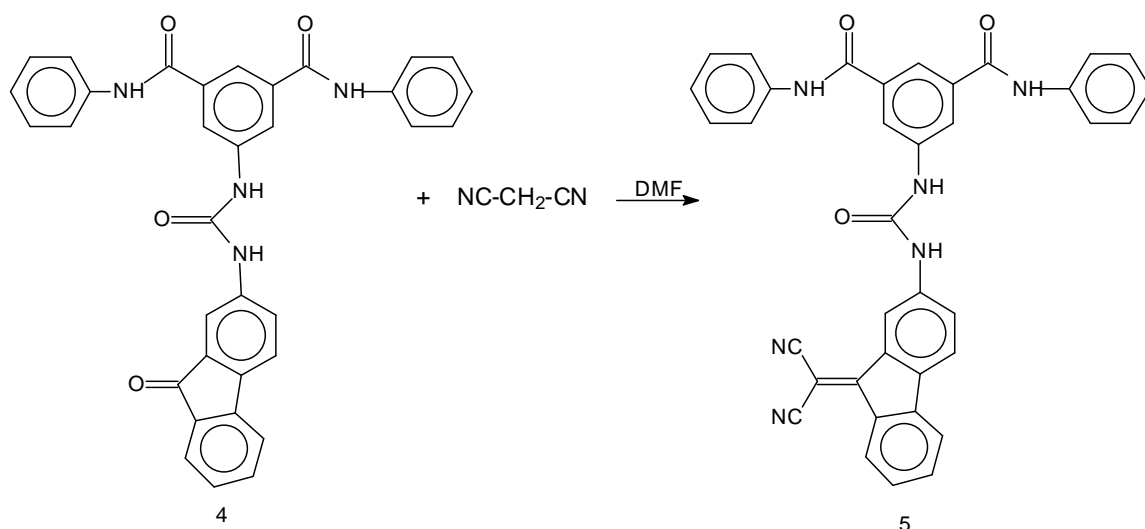
RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 10,48(s,2H); 9,47(s,1H); 9,35(s,1H); 8,29(s,2H); 8,22(s,1H); 7,95(s,1H); 7,88(d,4H); 7,67(m,5H); 7,42(t,4H); 7,31(t,1H); 7,17(t,2H),

RMN ¹³C (100,6 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 194,08 ; 166,20; 153,53; 145,37; 145,22; 141,87; 141,07; 140,03; 138,28; 136,96; 136,31; 135,20; 134,38; 129,64; 129,30; 129,64; 124,80; 124,82; 122,62; 121,59; 121,33; 121,17; 115,10.

IR-FT (cm⁻¹): ν_{N-H}: 3280; ν_{C=O}: 1704,1649; δ_{N-H}: 1597; ν_{Ar C=C}: 1553.

2.2.6. Reacción del modelo oxidado (4) con malononitrilo

La fluorenona (4) se hizo reaccionar con malononitrilo para obtener el correspondiente derivado, tal como se indica en el Esquema 4. Como ejemplo en la Figura 2, se muestran los espectros de ¹H RMN, ¹³C RMN y IR-FT para este compuesto.



Esquema 4.

N,N'-difenil-5-(3-[9-(dicianometil)-9H-fluoren-2-il]ureido)isoftalamida (**5**)

En un matraz Erlenmeyer de 25 mL provisto de agitación magnética se mezclan 1 mmol del modelo (4); 2 mmol de malononitrilo, y 4 mL de DMF. Se mantiene la agitación durante 6 días a 100°C y a continuación se precipita sobre 100 mL de agua. Una vez precipitado se lava varias veces con agua y se seca al aire. Finalmente se extrae en un Soxhlet con acetona durante 24 horas y seca a 60°C en estufa de vacío durante 24 horas, obteniendo un sólido de color marrón. Rto: 85,71%. Pf: 297±1°C.

Análisis elemental (C₃₄H₂₆N₄O₃) Calculado: C 69,40%; H 3,88%; N 14,39%
 Experimental: C 65,33 %; H 5,30%; N 16,81%

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 10,44(s,2H); 9,16(s,1H); 9,15(s,1H); 8,21(s,2H); 8,18(s,1H); 8,13(s,1H); 8,01(d,1H); 7,85(d,4H); 7,78(t,1H); 7,57(s,1H); 7,56(s,1H); 7,48(t,1H); 7,41(t,4H); 7,26(t,1H); 7,16(t,2H).

RMN ¹³C (100,6 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 166,18; 161,2; 153,5; 143,14; 141,5; 140,8; 140; 136,90; 136,20; 136,06; 136; 134,23; 129,60; 129,10; 126,70; 124,80; 124,60; 122,70; 121,36; 120,90; 116,90; 114,40; 114,10; 76,20.

IR-FT (cm⁻¹): ν_{N-H}: 3290; ν_{C=N}: 2213, ν_{C=O}: 1680, 1646; δ_{N-H}: 1610; ν_{Ar C=C}: 1547.

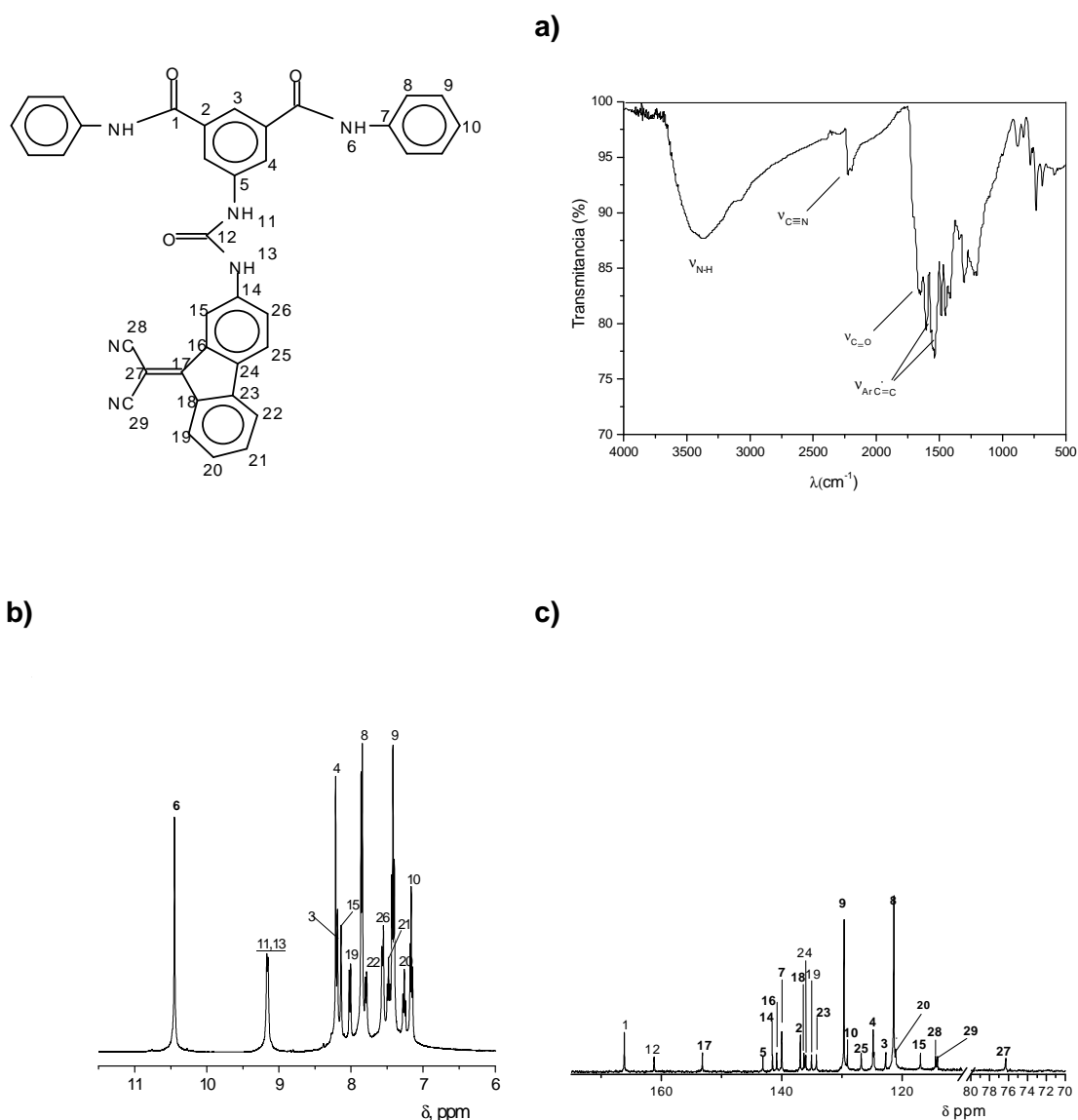
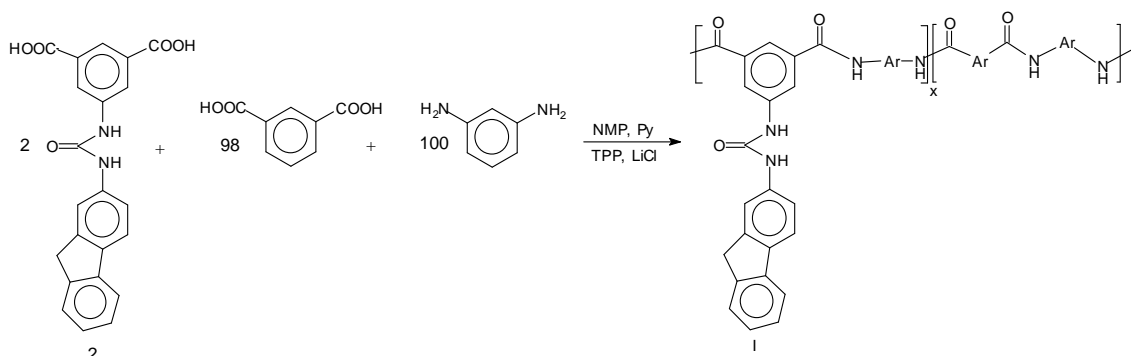


Figura 2. Caracterización del modelo (5) [a): IR-FT; b): RMN ^1H ; y c): RMN ^{13}C].

2.2.7. Síntesis de la copoliamida

La síntesis del polímero se realizó por copolimerización del monómero (2) y del ácido isoftálico con *m*-fenilendiamina (Esquema 5). Cabe señalar que debido a la pequeña proporción de este comonómero en la composición final de la copoliamida, no ha sido posible su caracterización por resonancia magnética nuclear, por lo que nos hemos basado en su espectro de FT-IR para este fin. Esto puede verse en la Figura 3 donde se muestran los espectros de RMN ^1H , RMN ^{13}C e IR-FT para este polímero.



Esquema 5

La policondensación se realizó a alta temperatura, utilizando el método de Yamazaki-Higashi, utilizando la relación estequiométrica que se indica en el Esquema 5, por lo que resulta una copoliámidas con un porcentaje del 2% en moles del monómero que porta la estructura que actuará como sensor químico. El proceso seguido se describe a continuación:

En un matraz Erlenmeyer de 3 bocas de 100 mL provisto de agitación mecánica, refrigerante y corriente de nitrógeno, se mezclan 0,26 mmol del monómero (2), 1,8 g de cloruro de litio, 12,8 mmol de *m*-fenilendiamina, 13 mmol de ácido isoftálico, 26 mL de NMP, 7,7 mL de piridina y 28 mmol de trifenilfosfito (TPP). La mezcla se agita y se calienta a 110°C durante 4 horas. El compuesto se obtiene mediante precipitación con metanol. Una vez precipitado, se lava varias veces con metanol y agua destilada. Finalmente se seca a 80°C en estufa de vacío durante 12 horas. El rendimiento fue cuantitativo.

RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 10,52 (s, 2H); 8,52 (s, 1H); 8,37 (s, 1H); 8,12 (d, 2H); 7,65(t,1H), 7,53(d, 2H): 7,635(t, 1H)

RMN ¹³C (100,6 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 166,30; 140,28; 136,14; 131,74; 129,76; 129,60; 128,05; 117,17; 113,82.

IR-FT (cm⁻¹): ν_{N-H}: 3285; ν_{C=O}: 1690, 1643; δ_{N-H}:1613; ν_{Ar C=C}: 1530.

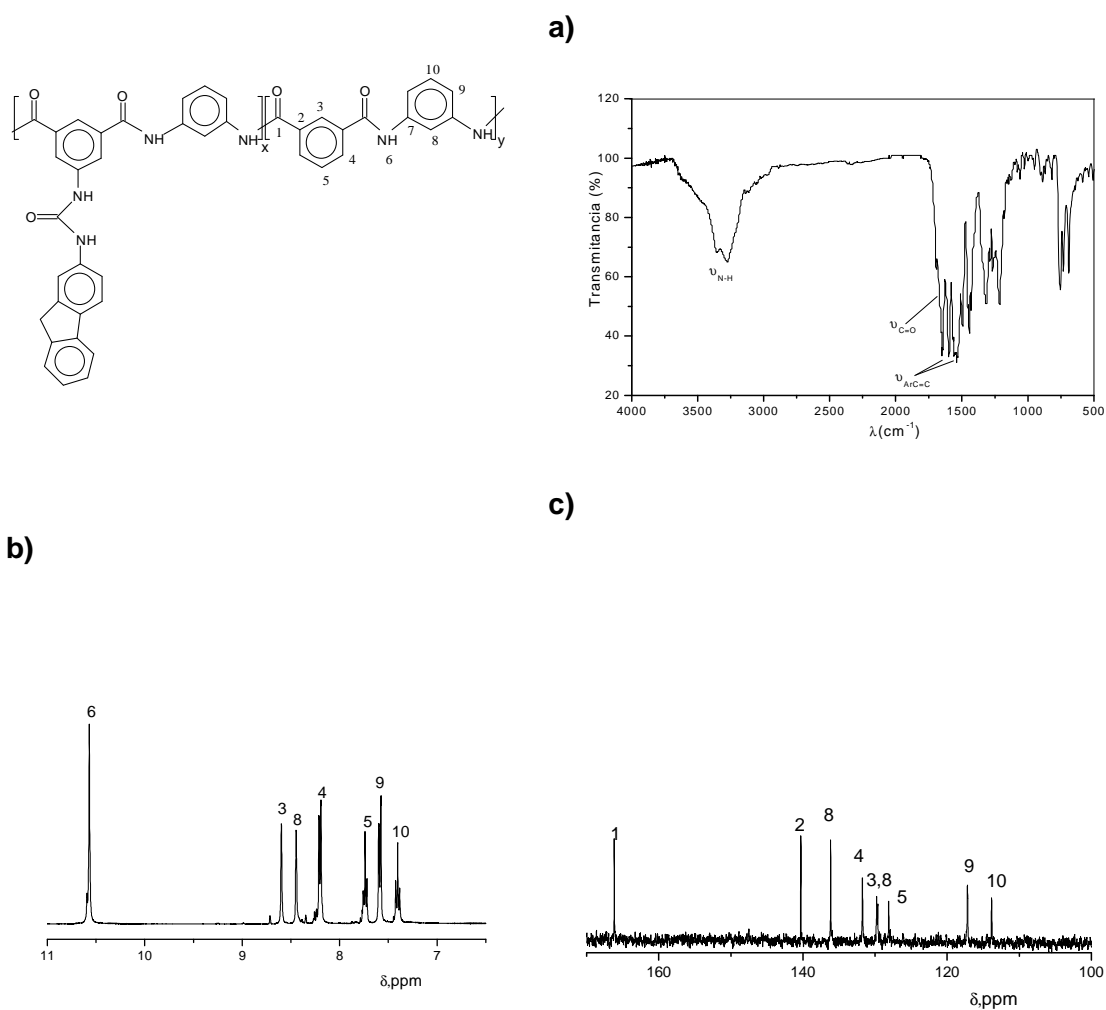
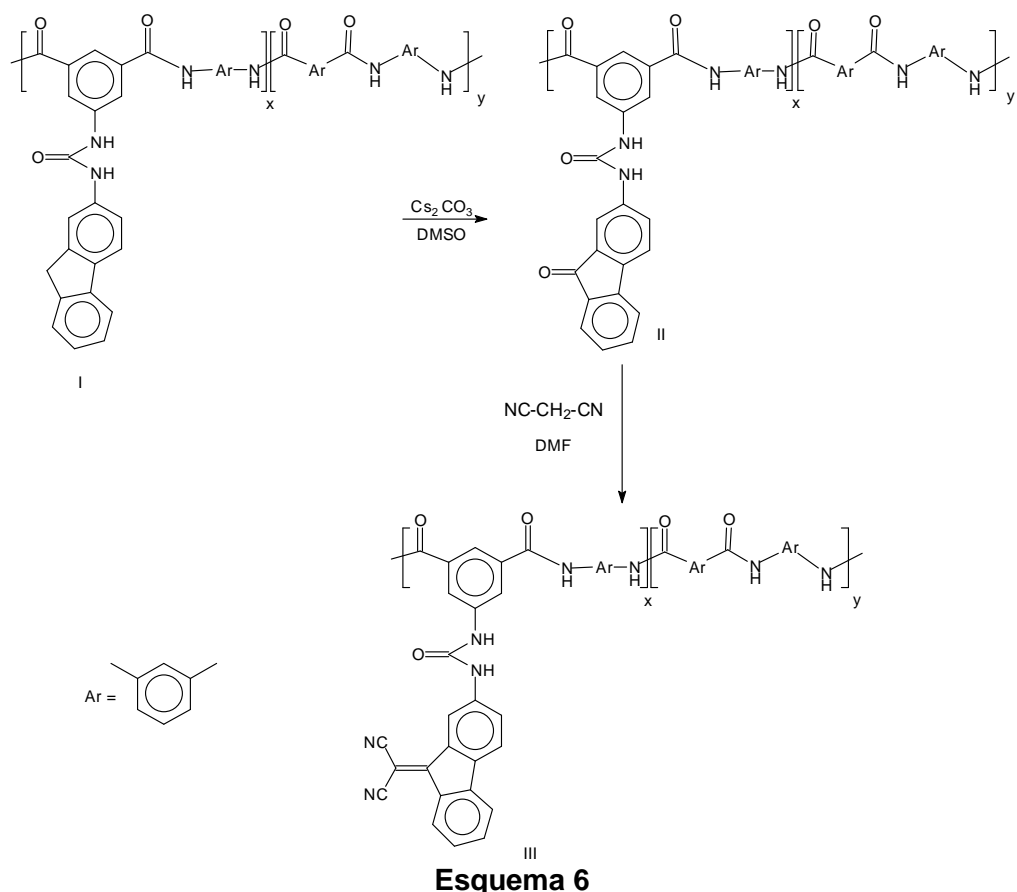


Figura 3. Caracterización del copolímero (I) [a): IR-FT; b): RMN ¹H; y c): RMN ¹³C].

2.2.8. Modificación química sobre copoliamida

Sobre la copoliamida sintetizada se realizaron las mismas modificaciones químicas que sobre el modelo, comenzando por su la oxidación del carbono C9 del anillo de fluoreno, obteniendo la correspondiente fluorenona (II). El tratamiento posterior de esta fluorenona con malononitrilo conduce finalmente al compuesto deseado (III) como se muestra en el Esquema 6. Una vez mas se debe indicar que no es posible determinar por la técnica de resonancia la estructura del las copoliamidas II y III, por lo que se recurrió a la FT-IR como técnica de caracterización. Como comparación en la Figura 4 se muestran los espectros de FT-IR de las copoliamidas I y III, donde puede observarse la aparición en la copoliamida III de la banda de tensión a 2192 cm⁻¹ correspondiente al grupo nitrilo.



Oxidación:

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL provisto de agitación magnética se mezclan 4,18 mmol del copolímero **(I)**, 12,50 mmol de carbonato de cesio en 20 mL de dimetil sulfóxido (DMSO). Se mantiene la agitación durante 6 días a temperatura ambiente y a continuación se precipita sobre 100 mL de agua. Una vez precipitado se lava varias veces con agua y se seca a 60°C en estufa de vacío durante 24 horas.

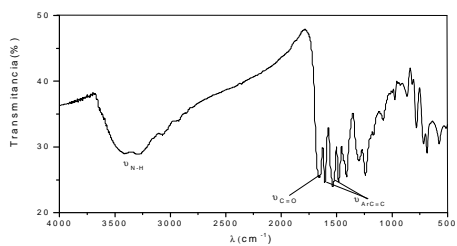
IR-FT (cm⁻¹): $\nu_{\text{N-H}}$: 3290; $\nu_{\text{C=O}}$: 1671, 1649; $\delta_{\text{N-H}}$: 1613; $\nu_{\text{Ar C=C}}$: 1530.

Reacción con malononitrilo:

En un matraz Erlenmeyer de 25 mL provisto de agitación magnética se mezclan 0,27 mmol del copolímero **(II)**; 0,72 mmol de malononitrilo, y 4 mL de DMF. Se mantiene la agitación durante 6 días a reflujo y a continuación se precipita sobre 100 mL de agua. Una vez precipitado se lava varias veces con agua y se seca al aire. Finalmente se extrae en un Soxhlet con acetona durante 24 horas y se seca a 60°C en estufa de vacío durante 24 horas.

IR-FT (cm⁻¹): $\nu_{\text{N-H}}$: 3282; $\nu_{\text{C=O}}$: 1672, 1649; $\delta_{\text{N-H}}$: 1610; $\nu_{\text{Ar C=C}}$: 1540

Copolímero II



Copolímero III

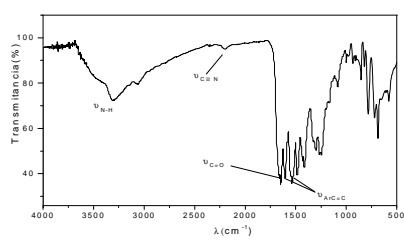
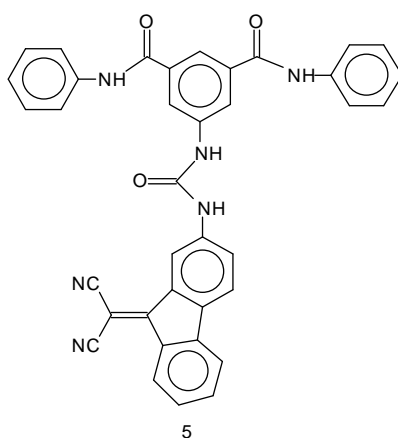


Figura 4. Caracterización por FT-IR de los copolímeros (II) y (III)

3. Modelo (V) como sensor colorimétrico hacia aniones.

3. Modelo (V) como sensor colorimétrico hacia aniones.

En un estudio preliminar de la capacidad de interacción selectiva de las poliamidas con grupos urea y fluoreno modificados, se ha realizado un análisis de las posibilidades que presenta el modelo (5) como sensor selectivo hacia aniones. Se ha elegido este modelo porque posee dos grupos ciano electrón atractores conectados por un sistema conjugado con un grupo urea, conocido receptor selectivo de diversos aniones. La combinación de estos factores hace previsible que el modelo se comporte como sensor colorimétrico.



Además, la presencia del grupo fluoreno conduce, habitualmente, a compuestos fluorescentes, por lo que en un futuro se podrá analizar el comportamiento de todos los modelos y los polímeros como sondas fluorescentes.

El análisis de la capacidad como sensor hacia aniones del modelo (5) se ha de llevar a cabo en disolución, ya que se trata de un compuesto discreto. Así, se ha realizado el estudio cualitativo como sensor molecular colorimétrico en disolución de dimetilsulfóxido y de mezclas de dimetilsulfóxido con agua (DMSO/H₂O: 80/20). A estas disoluciones se les han añadido diversos aniones, como metanosulfonato sódico, cloroacetato de sodio, *p*-toluensulfonato de sodio, oxalato potásico, acetato de litio, trifluoroacetato de litio, benzoato de litio, cianuro sódico, hidróxido sódico, carbonato potásico, dihidrogenofosfato de litio, fosfato de litio, fluoruro potásico, bromuro de litio, cloruro de litio, fluoruro de tetrabutilamunio, yoduro de tetrabutilamunio, y yoduro potásico. La respuesta cromogénica obtenida se observa en las Figuras 5 a 8.



Figura 5. Disoluciones de compuesto (5) en DMSO con adición, de izquierda a derecha, de: nada, CH_3SO_3^- , $\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3CO_2^- , F_3CCO_2^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ y NaCN^- .

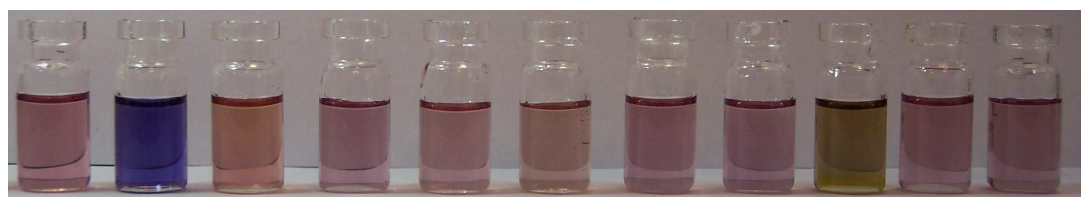


Figura 6. Disoluciones de compuesto (5) en DMSO con adición, de izquierda a derecha, de: nada, OH^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , PO_4^{3-} , F^- , Br^- , Cl^- , $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NF}$, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NI}$, e I^- .

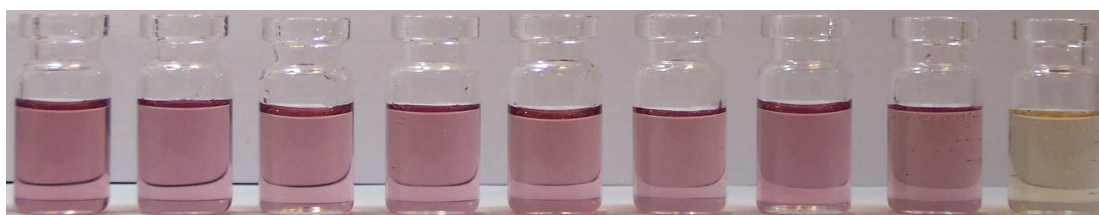


Figura 7. Disoluciones de compuesto (5) en DMSO : H_2O (80:20) con adición, de izquierda a derecha, de: nada, CH_3SO_3^- , $\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$, $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3CO_2^- , F_3CCO_2^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ y NaCN^- .

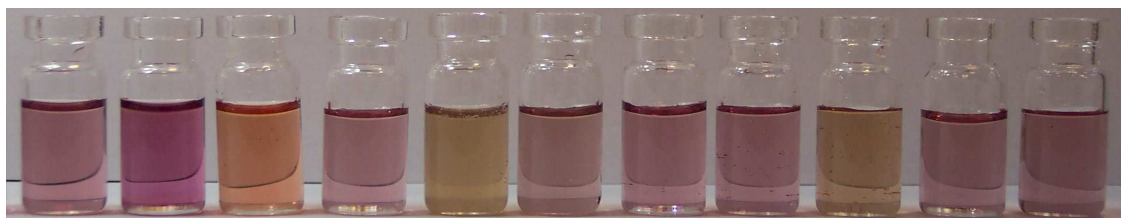


Figura 8. Disoluciones de compuesto (5) en DMSO : H_2O (80: 20) con adición, de izquierda a derecha, de: nada, OH^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , PO_4^{3-} , F^- , Br^- , Cl^- , $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NF}$, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NI}$, e I^- .

La adición de diversos aniones a disoluciones orgánicas y orgánico-acuosas del modelo (5) da lugar a diversos cambios de color, siendo estos cambios específicos de los aniones utilizados. Estos cambios observados visualmente se pueden comprobar a través de los espectros UV/Vis (Figura 9).

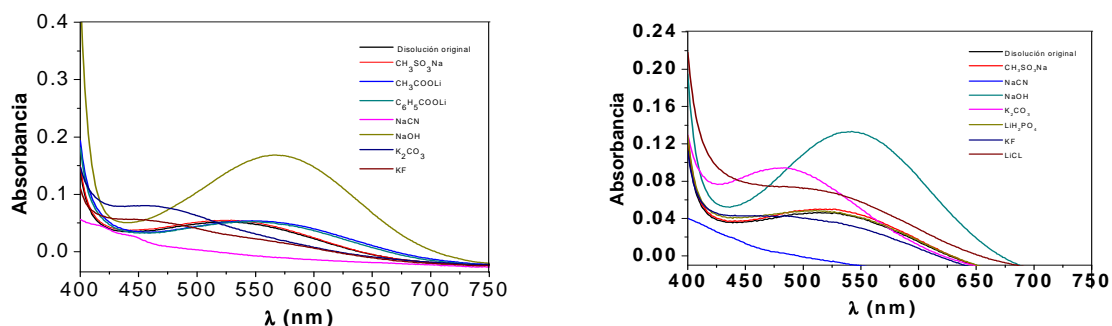


Figura 9. Espectro UV-visible del modelo (5) en DMSO (izquierda) y en DMSO/H₂O (derecha) tras la adición de diferentes aniones en una relación molar (5):anión 1:1.

Sin embargo, el cambio más significativo y más específico de color se produce tras la adición de aniones cianuro, tanto en medios acuosos como orgánicos (Figura 10). Este hecho se puede aprovechar para calibrar el sistema como sensor (Figura 11), llegando a alcanzar un límite de detección de aniones cianuro de 0,1 ppm.

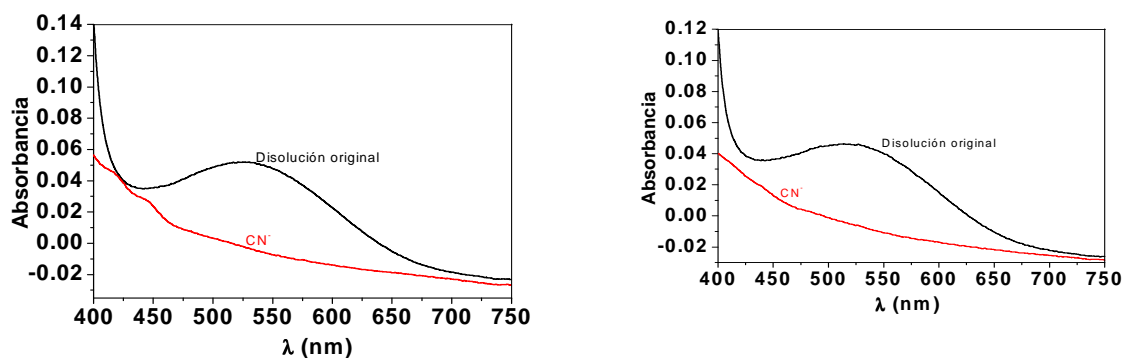


Figura 10. Espectro UV-visible del modelo (5) en DMSO (izquierda) y en DMSO/H₂O (derecha) tras la adición de cianuro en una relación molar (5):anión 1:1.

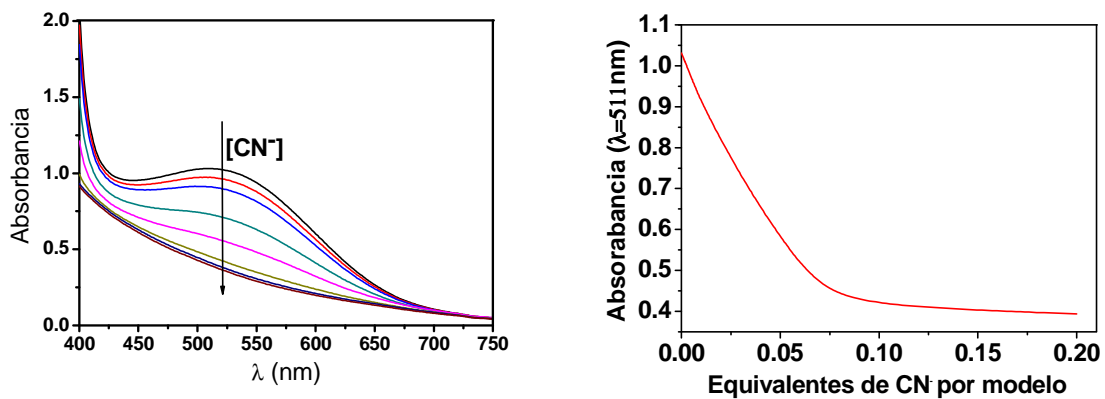


Figura 11. Curvas de valoración de aniones cianuro mediante disoluciones del modelo (5) en DMSO [izquierda: espectros UV/Vis tras la adición paulatina de cianuro, desde cero a 0,2 equivalentes de cianuro por modelo; representación de la absorbancia a 511 nm vs el número de equivalente de cianuro por modelo]. La concentración de (5) fue de 3×10^{-2} M.

Conclusiones

4. Conclusiones

Se han sintetizado y caracterizado tres compuestos modelo de poliamida (**3,4** y **5**), así como tres copoliamidas (**I, II** y **III**).

Sobre los compuestos modelo se han ensayado modificaciones químicas de la estructura, que se han llevado a cabo posteriormente en los copolímeros.

Se ha analizado preliminarmente la interacción selectiva de uno de los modelos (**III**) con diversos aniones. Esta interacción ha resultado ser selectiva y ha dado lugar a variaciones en los cambios de color de diluciones de este modelo en medios acuosos y orgánicos.

Estos cambios de color han resultado ser especialmente interesantes para el anión cianuro. El estudio realizado por UV/Vis permite calibrar un sistema de detección para este anión con un límite de detección relativamente bajo, de 0,1 ppm.

Estos resultados avalan la tesis inicial, presumiendo que las membranas densas, filmes o películas elaboradas con poliamidas con el mismo grupo sensor (**III**) poseerán capacidad de interaccionar selectivamente con aniones, permitiendo fabricar, en última instancia, materiales de detección a simple vista de aniones de interés medioambiental, o equipos sencillos por deposición del material en el extremo de una fibra óptica y conexión a un equipo portátil UV/Vis diodo-array.