



UNIVERSIDAD DE BURGOS

ÁREA DE QUÍMICA ORGÁNICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS

COMPLEMENTO AL PRACTICUM

**SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN DE LA
ESTRUCTURA DE UNA POLIAMIDA AROMÁTICA
FLUORESCENTE**

PRACTICUM

**ELABORACIÓN DEL CUADERNO DE GARGAS
GENÉRICO PARA TECHOS CONFORMADOS**

Pedro Antonio Estévez Bolívar

Curso: 2007-2008

Tutores: Dr. José Miguel García Pérez

Dr. Félix García García

Tutora Industrial: Ing. María Jesús García Holgado

COMPLEMENTO AL PRACTICUM
**SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN DE LA
ESTRUCTURA DE UNA POLIAMIDA AROMÁTICA
FLUORESCENTE**

ÍNDICE

COMPLEMENTO AL PRACTICUM

1. Introducción General	3
2. Sensores Químicos	6
2.1 Introducción.....	6
2.2 Estrategias en el diseño de sondas moleculares para aniones.....	7
2.2.1. Aproximación Unidad coordinante-Unidad Indicadora.....	8
2.2.2. Aproximación por ensayos de desplazamiento.....	8
2.2.3. Sondas Moleculares Fluorogénicas para aniones.....	9
3. Síntesis y Modificación del Polímero	14
3.1 Introducción.....	14
3.1.1. Síntesis del Monómero.....	15
3.1.2. Síntesis del Modelo.....	16
3.1.3. Síntesis del Polímero.....	17
3.1.4. Modificación del Modelo. Oxidación.....	19
3.1.4.1. Modificación del Polímero. Oxidación.....	20
3.1.5. Modificación del Modelo. Reducción del Modelo Oxidado.....	21
3.1.5.1. Modificación del Polímero. Reducción del Polímero Oxidado.....	22
3.2 Resultados y Discusión.....	22
4. Conclusiones	23

PRACTICUM

1. Introducción General	25
2. Descripción de la Función Techo	28
2.1 Sistemas Modulares.....	28
2.2 Componentes de Techo.....	28
3. Objetivo General	29
3.1 Objetivos Específicos.....	29
4. Resumen de Actividades	30
5. Clasificación y Descripción de los Ensayos Contenidos en el CdC	31
5.1 Descripción de los Ensayos.....	31
6. Conclusiones	35

1. Introducción General.

Los polímeros son macromoléculas, que 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. Todos estos factores les confieren distintas fuerzas de interacción entre sus cadenas, que son las que finalmente determinan un rol importante en sus propiedades.

Desde el comienzo de su explotación industrial entre los años 1870 y 1920 a partir de derivados de la celulosa (acetato y nitrato), los descubrimientos a mediados del siglo XIX de la vulcanización del caucho por C. Goodyear y de las resinas adhesivas de fenol-formaldehído, por L.H. Baekeland, la industria de los plásticos sintéticos como se denomina, ha tenido un crecimiento de tipo exponencial, representado actualmente el 50% de la industria química.

La ciencia de los polímeros se inició a partir de la introducción del concepto de macromolécula propuesto por Staundiger que le valió el premio Nobel en 1953. En las décadas de los años 50 y 60 debido al auge industrial que representaron los polímeros, la investigación sobre estos compuestos se basó en el estudio de los mecanismos de las reacciones de polimerización, la formación de copolímeros y las técnicas de caracterización. Posteriormente en los años 70 hasta finales de siglo pasado, hubo un cambio de dirección que supuso la consolidación de los conocimientos adquiridos y el avance de los métodos de transformación y producción, como consecuencia de los avances tecnológicos.

Actualmente las investigaciones en este campo se encuentran orientadas en la búsqueda de nuevos polímeros, mediante la síntesis de nuevos monómeros o a través de modificaciones en la estructura química de polímeros preexistentes, con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas y de resistencia, además de crear materiales con otro tipo de propiedades físico-químicas interesantes, como por ejemplo, polímero

fotosensibles, electroactivos, etc, para ser utilizados como material selectivo para técnicas de separación o análisis.

Es por ello que en los últimos años, en el ámbito de la ciencia y tecnología de los polímeros, ha surgido el interés de desarrollar, con este tipo de materiales, sistemas de detección y separación de contaminantes, que involucren especies iónicas o neutras. Generalmente, los materiales utilizados en este tipo de sistemas de detección, se basan en la modificación de sus propiedades químicas, fotoquímicas y/o electroquímicas, cuando tiene lugar la interacción con el analito, denominándose sensores químicos.

Las investigaciones básicas que se realizan sobre los sensores químicos de iones o compuestos neutros, se llevan a cabo con moléculas discretas que limitan su aplicación en disolución, lo que dificulta impiden su futura aplicación medioambiental en la detección y eliminación de contaminantes. 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 presentado por los compuestos antes mencionados, 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 éstos.
- ✓ 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. Este objetivo puede alcanzarse 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.

Con este objetivo en esta memoria se describen los trabajos realizados en el marco del “Practicum” del Máster de Química Avanzada dirigido a la síntesis de poliamidas aromáticas con cadenas laterales compuestas por una estructura de fluoreno conectada a la cadena principal por un grupo urea, y la modificación química del polímero mediante la oxidación del anillo del fluoreno a fluorenona, y su reducción a fluorenol. Todo ello con la vista puesta en una posible aplicación futura como sondas fluorogénicas para la detección de aniones.

2. Sensores Químicos.

2.1. Introducción.

La detección específica de aniones inorgánicos es de gran interés debido al importante papel que juegan estas especies en muchos procesos biológicos, industriales y medioambientales. Desde que en 1968 Park y Simmons describieron el primer receptor sintético para aniones capaz de encapsular iones cloruro, la investigación en este campo no ha dejado de aumentar, especialmente en los últimos 20 años.¹⁻³

Los receptores para aniones son, en general, más complejos que los receptores para especies catiónicas, debido a que los aniones tienen una mayor complejidad estructural, pues pueden presentar diferentes geometrías (esférica, tetraédrica, lineal, octaédrica, etc.), pueden cambiar de carga en función del pH del medio y son más grandes que los correspondientes cationes isoelectrónicos con lo que las interacciones electrostáticas son en general menores.¹

Cuando un determinado receptor para aniones está unido mediante un enlace covalente u otras interacciones a otra agrupación química que es capaz de transformar la coordinación que se produce sobre el anión en una señal macroscópica fácilmente medible, nos encontramos ante un quimiosensor molecular o sonda molecular.⁵ Cuando, además la transducción de la información se produce a través de un cambio de las propiedades fluorescentes o mediante un cambio de color se habla de sondas fluorogénicas o cromogénicas, respectivamente.⁶ En este proceso la información que se produce a nivel molecular, como puede ser la presencia o ausencia de un determinado anión, es amplificada a nivel macroscópico.

¹ F. P. Schmitdchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609.

² P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 486.

³ E. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-España, *Supramolecular Chemistry of Anions*, Wiley-VCH, New York, **1997**.

⁵ J. P. Desvergne, A. W. Czarnik, *Chemosensors for Ion and Molecule recognition*, NATO Asi Series, Kluwer Academic Publishers, London, 1997.

⁶ R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419.

2.2. Estrategias en el diseño de sondas moleculares para aniones.

El diseño y desarrollo de especies que puedan actuar como sensores químicos para aniones requiere, en general, la participación de dos componentes: una unidad o centro de coordinación y una unidad generadora de señal o indicadora. En el primero reside la función de coordinación a un cierto anión, mientras que la unidad indicadora cambia alguna de sus propiedades espectroscópicas (color o fluorescencia) cuando tiene lugar la coordinación del anión.

Por lo que respecta a la unidad coordinante, al momento de realizar su diseño se deben tener en cuenta las características especiales que presenta la química de coordinación de aniones, como son la forma y estructura del anión coordinante, su carga, la cual puede variar en función del pH, y su hidrofobicidad.^{3,7}

En general se puede decir que las fuerzas que gobiernan las interacciones entre las unidades de coordinación y los aniones pueden dividirse en:

- Interacciones electrostáticas.
- Interacción por formación de enlace de hidrogeno.
- Interacciones covalentes con centros metálicos.

Las interacciones electrostáticas con aniones se producen utilizando centros de coordinación con carga positiva permanente o con carga positiva variable que dependen del pH del medio.

Los grupos que tienen la capacidad para formar enlaces de hidrogeno, se caracterizan por tener un grupo electronegativo enlazado covalentemente a un átomo de hidrogeno que es capaz de interactuar, con otro átomo electronegativo perteneciente a la misma u otra molécula que tenga pares de electrones libres.

Los complejos metálicos también se han utilizado como centros de coordinación de aniones. Los metales con vacantes de coordinación disponibles en sus orbitales, son capaces de coordinarse con los aniones por medio de interacciones, que se caracterizan por ser más predominantes que las anteriormente mencionadas.

⁷ J.H. Hartley, T. D. James, C.J. Ward, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, **2000**, 3155.

Existen dos tipos de aproximaciones para el diseño de sondas moleculares para aniones. La unidad coordinante y la unidad indicadora pueden encontrarse covalentemente unidas, aproximación unidad coordinante-unidad indicadora, o pueden estar unidas a través de un complejo de coordinación, denominándose aproximación por ensayos de desplazamiento.

2.2.1. Aproximación unidad coordinante - unidad indicadora.

En la aproximación unidad coordinante - unidad coordinadora, el centro de coordinación se halla unido covalentemente a una unidad generadora de señal o unidad indicadora. Mediante un diseño adecuado del receptor se puede conseguir que la interacción del anión con la unidad coordinante produzca un cambio en la propiedades de la unidad indicadora como por ejemplo, variaciones en la intensidad de emisión en las sondas fluorogénicas. En la *Figura 1*, se presenta un esquema general de este tipo de interacción.

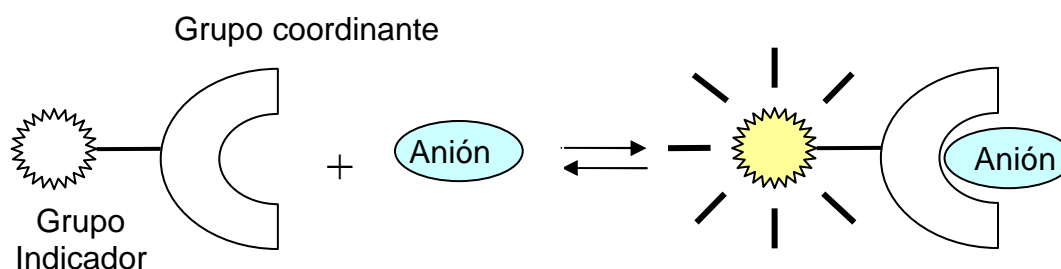


Figura 1. Aproximación unidad coordinante-unidad indicadora.

2.2.2. Aproximación por ensayos de desplazamiento.

En este caso la unidad coordinante y la unidad indicadora no se encuentran unidas por un enlace covalente sino por un complejo de coordinación. En presencia de un anión se produce una reacción de desplazamiento por la que la unidad coordinante pasa a formar un complejo con la especie aniónica, desplazando a la unidad indicadora hacia la disolución (*Figura 2*). Si las características espectroscópicas de la unidad indicadora cuando está formando el complejo, varían entre su estado libre y en forma de complejo, se obtiene una respuesta que está relacionada con la presencia del anión.

Por lo tanto, la constante de estabilidad para la formación del complejo entre la unidad coordinante y el anión ha de ser mayor que la constante de estabilidad de la unidad coordinante y la unidad indicadora, para que pueda producirse la reacción de desplazamiento y por tanto el reconocimiento del anión.

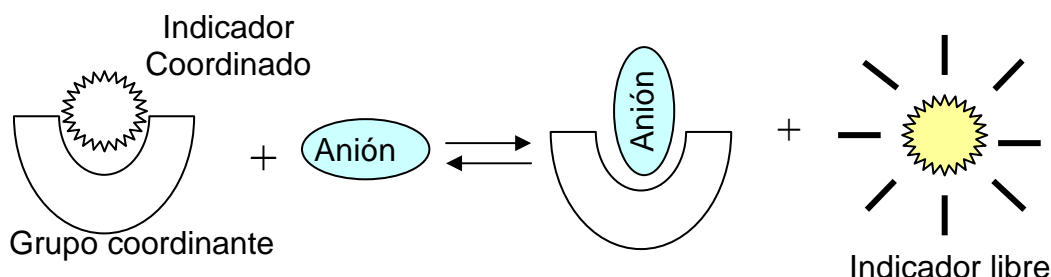


Figura 2. Aproximación por ensayos de desplazamiento.

2.2.3. Sondas moleculares fluorogénicas para aniones.

La luminiscencia puede ser definida como una emisión de radiación espontánea desde un estado excitado. Si la molécula excitada tiene la misma multiplicidad que la molécula en el estado fundamental se habla de fluorescencia. Se caracteriza porque al irradiar una molécula, ésta emite radiación a longitudes de onda mayores que la empleada para la excitación.

Existen diferentes procesos que permiten utilizar como señal de respuesta la variación de la intensidad de la fluorescencia tras el proceso de coordinación:

- PET (transferencia electrónica fotoinducida) y EET (desactivación por transferencia de energía).
- Excímeros.
- Efectos por la rigidez.

Transferencia electrónica fotoinducida (PET) y desactivación por transferencia de energía (EET).

Estos procesos se encuentran esquematizados en la *Figura 3*, donde la molécula en estado fundamental (I) es excitada con luz, lo que consigue promover un electrón desde el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO), al orbital no ocupado de más baja energía (LUMO) para dar el estado excitado (II). Sobre este esquema básico de orbitales moleculares puede

sucedir que un orbital de otra parte de la molécula, por ejemplo el centro coordinante, o de otra entidad molecular tenga una energía intermedia entre la del (HOMO) y (LUMO) del fluoróforo. Una nueva transferencia electrónica desde el LUMO del fluoróforo al orbital externo restaura el estado fundamental (III), en un proceso que se denomina una transferencia electrónica fotoinducida (PET). Cuando el proceso en vez de secuencial es sincrónico, es decir, si ocurre un intercambio simultáneo de dos electrones del LUMO al orbital externo y de este al HOMO, se habla de desactivación por transferencia de energía (EET).

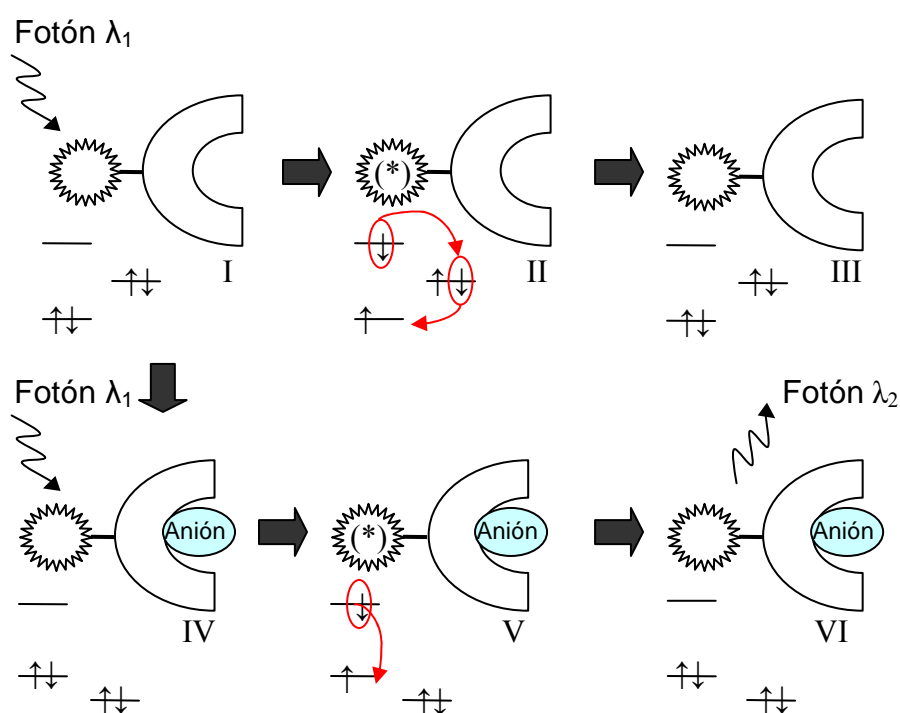
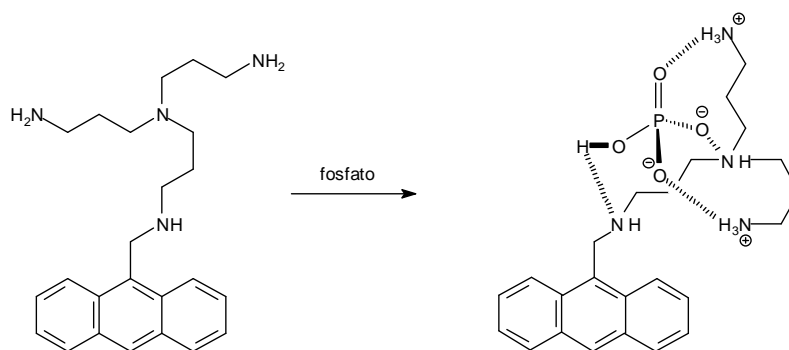


Figura 3. Procesos de PET y EET

Lo que se observa a nivel macroscópico es una baja intensidad de emisión (PET) o ausencia total de fluorescencia (EET). Cuando se produce la coordinación con un determinado anión (IV) el orbital externo que se situaba entre el HOMO y el LUMO del fluoróforo baja en energía. (Figura 3.) Puesto que ahora no es posible un mecanismo de desactivación por transferencia de electrones o de energía, el complejo excitado (V), puede pasar al estado fundamental (VI) emitiendo radiación fluorescente. A nivel macroscópico se observa un cambio de la intensidad de emisión y por tanto la detección del anión.

Por ejemplo, el compuesto en la *Figura 4* se muestra, un compuesto formado por una poliamina como unidad coordinante de aniones y el antraceno como unidad indicadora.⁸ Al coordinarse el anión fosfato con el compuesto, uno de sus grupos OH, forma un enlace de hidrógeno con el nitrógeno bencílico, provocando que el par libre de electrones del nitrógeno, después de coordinarse, baje su nivel de energía, con lo que se observa un aumento de la fluorescencia.



*Figura 4.*Sonda fluorogénica.

Excímeros.

Un excímero es un complejo formado por la interacción de una molécula de fluoróforo en el estado excitado con otra en el estado fundamental.⁹ Los excímeros presentan bandas de emisión desplazadas hacia el rojo (emisión del excímero) cuando se compara con la emisión del propio fluoróforo (emisión del monómero) y en numerosos casos se observan las dos emisiones (del monómero y del excímero) a la vez. Así la formación o ruptura de excímeros, como resultado de la adición de un anión, sirve para detectar la presencia del mismo (Figura 5).

Los excímeros se forman de manera habitual cuando:

- (I) Se emplean fluoróforos aromáticos y planos.
- (II) Cuando dos unidades del fluoróforo estén próximas en el espacio y sean capaces de dar interacciones (generalmente de apilamiento π), necesarias para la formación del excímero.

⁸ M. E. Huston, E. U. Akkaya, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8735.

⁹ P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gubnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.

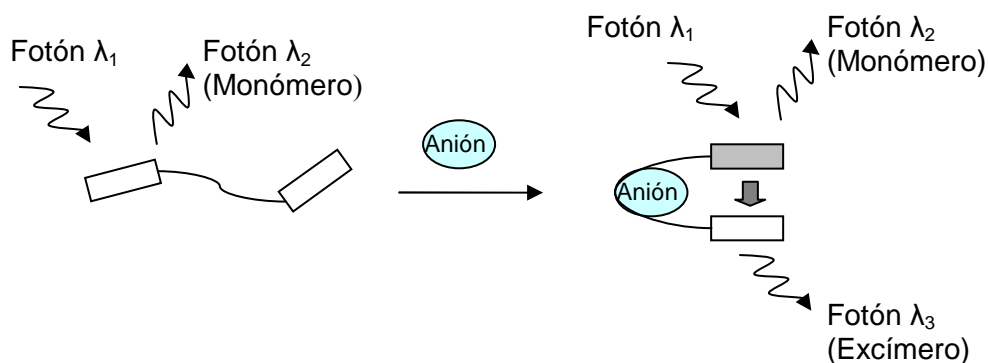


Figura 5. Formación de un excímero tras la interacción con un anión.

El siguiente ejemplo muestra el reconocimiento selectivo de pirofosfato empleando la formación de excímeros.¹⁰ El compuesto de la Figura 6, con grupos guanidinio como unidades coordinantes y pireno como unidad generadora de señal, muestra en metanol una banda de fluorescencia a 390 nm asignable a la emisión del pireno como monómero. El anión pirofosfato ($P_2O_7^{2-}$) se coordina con dos moléculas a través de los grupos guanidinio (mediante interacciones electrostáticas y por enlace de hidrógeno) lo que induce a la interacción vía apilamiento π de dos subunidades de pireno. Para este complejo formado con el pirofosfato se observa una nueva banda de emisión a 476 nm debido a la formación de un excímero intermolecular.¹¹

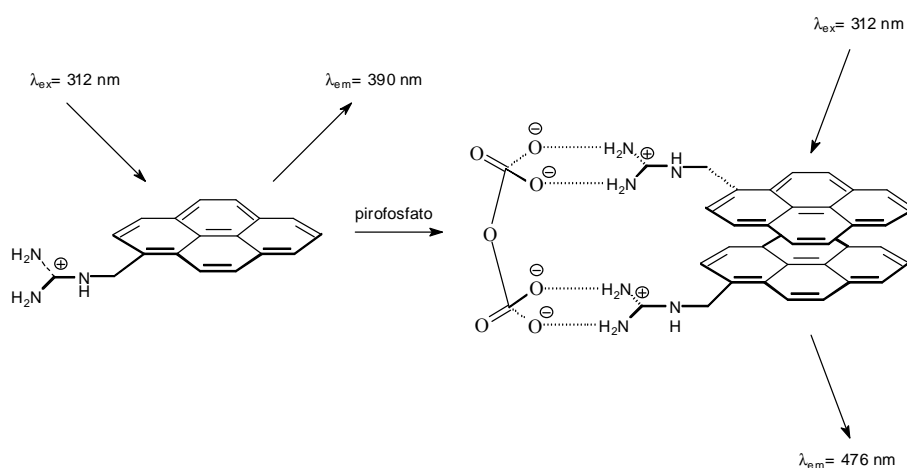


Figura 6. Formación de un excímero intermolecular.

¹⁰ S. Nishizawa, Y. Kato, N. Teramae, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9463.

¹¹ J. H. Liao, C. T. Chen, J. M. Fang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 561.

Efecto por la rigidez.

En este caso, como consecuencia de la coordinación del anión, puede tener lugar un aumento de la rigidez del complejo formado, lo que hace menos probable la desactivación no radiante del estado excitado, dando lugar a aumentos en la intensidad de emisión.¹² Muchos de los sistemas descritos basados en este concepto utilizan la unidad $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{+2}$ como unidad generadora de señal acoplada covalentemente a determinados grupos coordinantes de aniones. En estos sistemas se observa generalmente un aumento de la fluorescencia tras el proceso de coordinación. Como ejemplo se muestra la *Figura 7*, un complejo que contiene unidades amida como sitio de coordinación de aniones.¹³ La banda de emisión del complejo muestra un aumento en la intensidad tras la adición del anión dihidrógeno fosfato. El aumento de la intensidad se atribuye a un efecto de rigidez que adopta el complejo por la coordinación del fosfato con los grupos amidas impidiendo su libre rotación, en contraste con la falta de rigidez estructural del ligando cuando

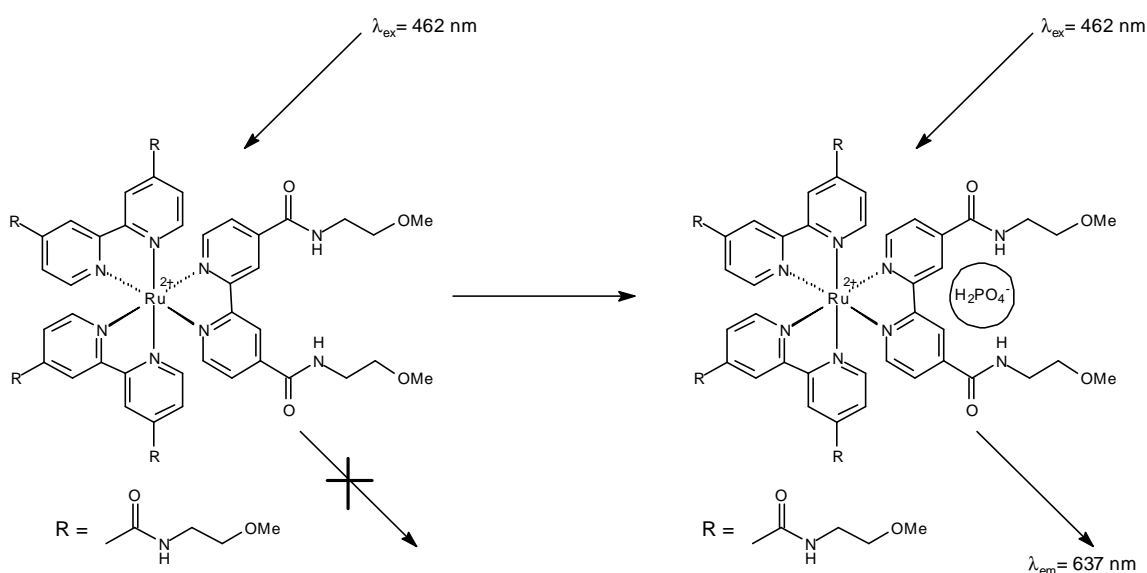


Figura 7. Complejo que contiene unidades amida como sitios de coordinación de aniones.

¹² P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 71.

¹³ F. Szemes, D. Heseck, Z. Chen, S. W. Dent, M. G. B. Drew, A. J. Goulden, A. R. Graydon, A. Grieve, R. J. Mortimer, T. J. Wear, J. S. Weightman, P. D. Beer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5868.

3. Síntesis y Modificación del Polímero.

3.1 Introducción.

La investigación presenta como uno de sus propósitos la síntesis de una poliamida aromática fluorescente, que tiene en su cadena lateral una unidad de fluoreno unida a la cadena principal a través de un grupo urea. La presencia del grupo fluoreno en la estructura polimérica, la especie que puede actuar como unidad indicadora, ya que esta molécula posee propiedades espectroscópicas de fluorescencia. Por su parte, el grupo urea actuara de unidad coordinante constituyendo, por tanto, un ejemplo de la síntesis de sondas fluorogénicas mediante la aproximación unidad coordinante-unidad indicadora.

La preparación de nuevos polímeros se puede abordar desde una doble vía:

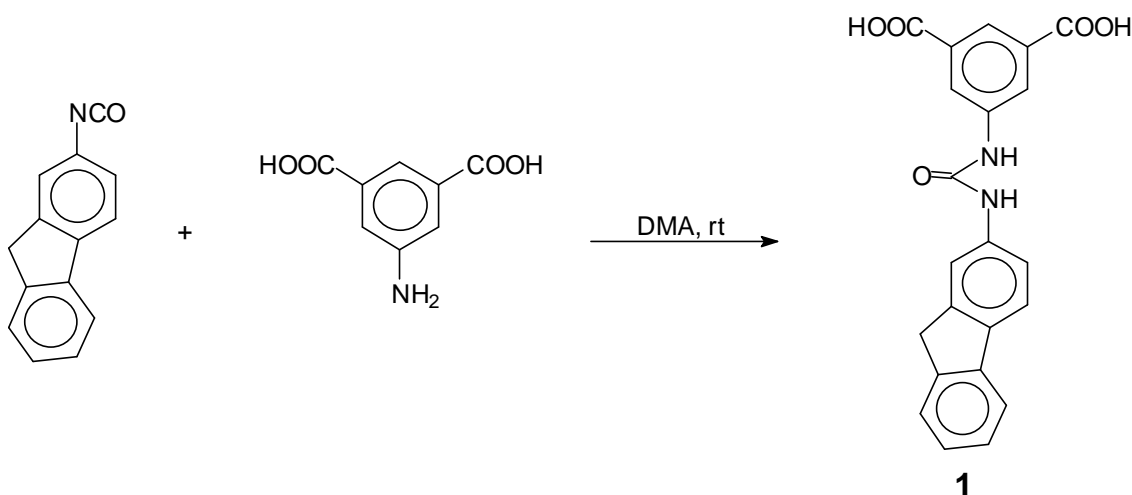
- a) La modificación de polímeros nuevos.
- b) La síntesis integral de nuevos monómeros y su posterior polimerización.

En este trabajo hemos requerido la primera vía, puesto que a partir de una poliamida con grupos receptores e indicadores podemos preparar nuevos sistemas poliméricos sensores mediante la modificación química de los grupos indicadores.

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, grupos amidas y urea, pueden ser sensibles a las condiciones de la 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, en primer lugar se ensayo la reactividad sobre compuestos modelo, sistemas que simulan la unidad repetitiva del polímero, lo que permitió establecer las reacciones químicas de modificación idóneos, así como las condiciones más adecuadas.

A continuación se describen la síntesis del monómero, los compuestos modelos y del polímero.

3.1.1. Síntesis del monómero



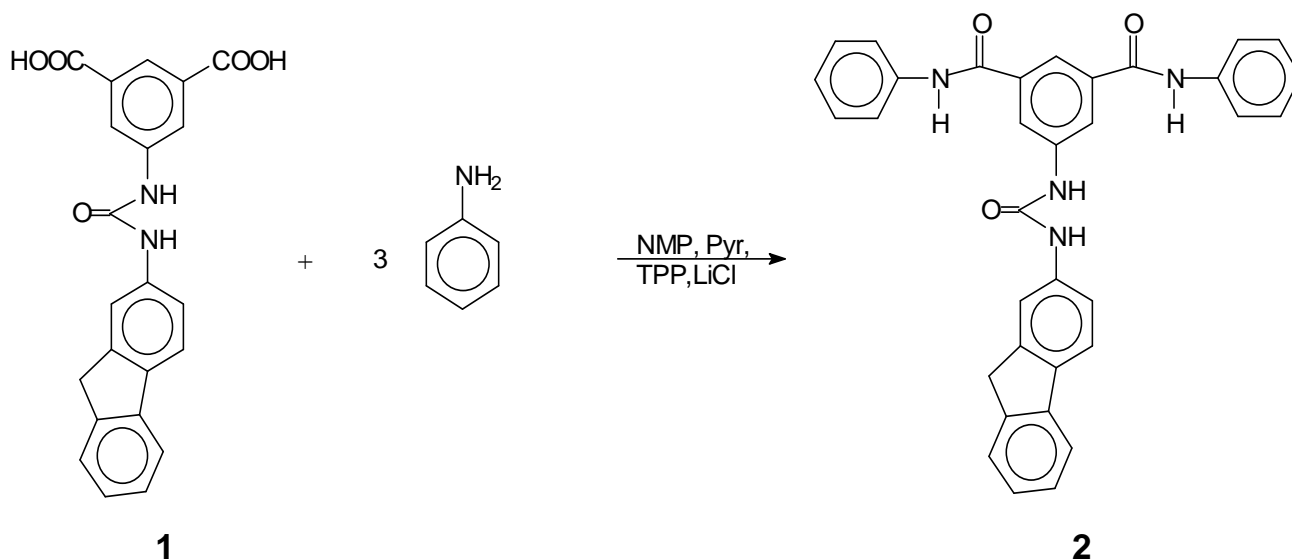
Esquema 1. Síntesis del monómero.

Ácido 5-[3-(9H-fluoren-2-il)ureido] isoftálico (**1**).

En un matraz Erlenmeyer de 50mL provisto de agitación mecánica se disuelven 50 mmol de ácido 5-aminoisoftálico en 10mL de *N,N*-dimetilacetamida. A continuación se agregan en porciones, 50 mmol de 9H-fluoren-2-il isocianato. Se mantiene la agitación durante 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se precipita sobre 300 mL de una solución de HCl al 10%. El producto se filtra, se lava con abundante agua destilada y se seca al aire. Se purifica mediante recristalización en etanol. El sólido final se recoge por filtración y se seca a 80°C en estufa de vacío durante 12 horas.

Rto.:88%. P.f.: 299°C. **RMN ¹H** (400 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 13.24 (s, 2H), 9.22 (s, 1H), 8.88 (s, 1H), 8.39 (s, 2H), 8.19 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.83 (d, 1H), 7.81 (d, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.36 (t, 1H), 7.26 (t, 1H), 3.93 (s, 2H).

3.1.2. Síntesis del modelo.

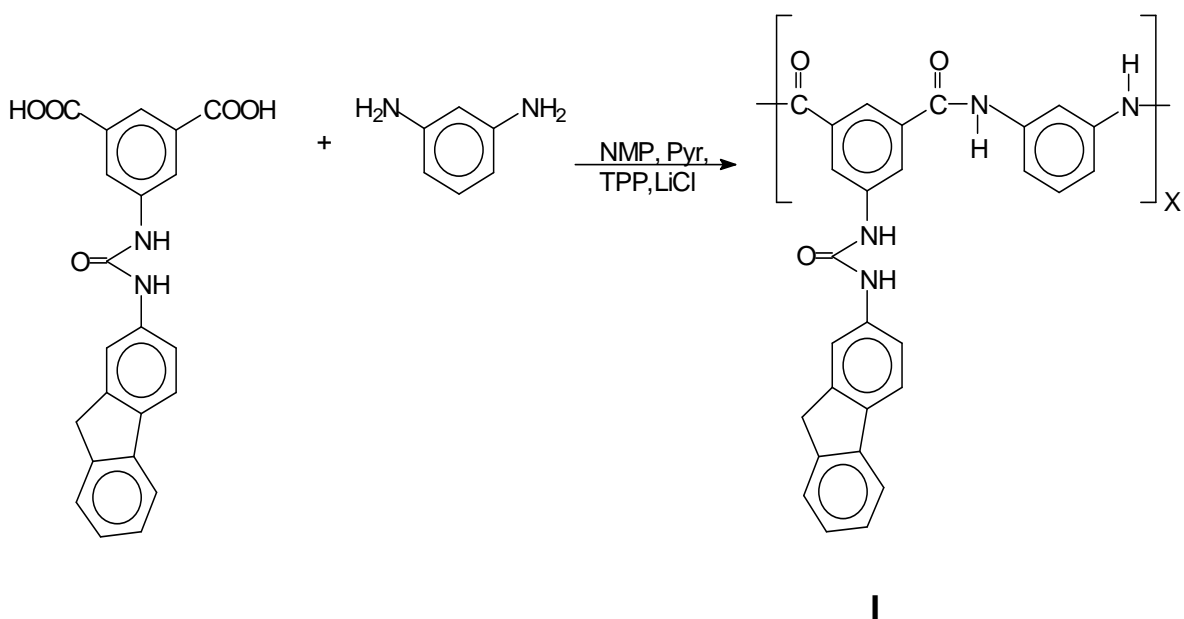


Esquema 2. Síntesis del modelo.

En un matraz Erlenmeyer de 3 bocas de 50mL provisto de agitación mecánica, refrigerante y corriente de nitrógeno, se mezclan 30 mmol de anilina, 10 mmol del compuesto (1), 1,4 g de cloruro de litio, 6 mL de piridina, 30 mmol de trifetilfosfina (TEP) y 20 mL de N-Metilpirrolidona (NMP). La mezcla se agita y se calienta a 110°C durante 4 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se retira la calefacción y se deja enfriar el sistema hasta temperatura ambiente. El compuesto se obtiene mediante precipitación con metanol. Una vez precipitado, se lava varias veces con metanol y agua destilada. Finalmente se deja secar al aire y luego a 80°C en estufa de vacío durante 12 horas.

Rto.:77%. **RMN¹H** (300 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 10, 49 (s, 2H), 9.23 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.24 (s, 2H), 8.17(s, 1H), 7.85 (m, 7H), 7.58 (d, 1H), 7.51(d, 1H), 7.40 (m, 5H), 7.29 (t, 1H), 7.17 (t, 2H), 3.95 (s, 2H).

3.1.3. Síntesis de polímero



Esquema 3. Síntesis del polímero.

En un matraz de 3 bocas de 50 mL provisto de agitación mecánica, refrigerante de reflujo y corriente de nitrógeno, se mezclan 10 mmol de m-fenilendiamina, 10 mmol del diácido (1), 1,4 g de cloruro de litio, 6 mL de piridina, 22 mmol de TPP y 20 mL de NMP. La mezcla se agita y se calienta a 110°C durante 4 horas, observándose un aumento progresivo de la viscosidad. Transcurrido el tiempo de reacción se retira la calefacción y se deja enfriar el sistema hasta temperatura ambiente. El polímero se obtiene en forma de fibras mediante precipitación en metanol de la disolución viscosa original. Una vez precipitado, se lava varias veces con metanol y agua. Finalmente, se extrae en un Soxhlet con acetona durante 24 horas y se seca a vacío a 80 °C durante doce horas. El rendimiento del polímero fue cuantitativo.

El polímero sintetizado, se caracterizó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C (RMN ^1H y ^{13}C), espectroscopía infrarroja y fluorescencia (Figura 8). Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se han llevado a cabo en un equipo Varian Inova 400, operando a 399,92 y 100,57 MHz, respectivamente, con dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) como disolvente.

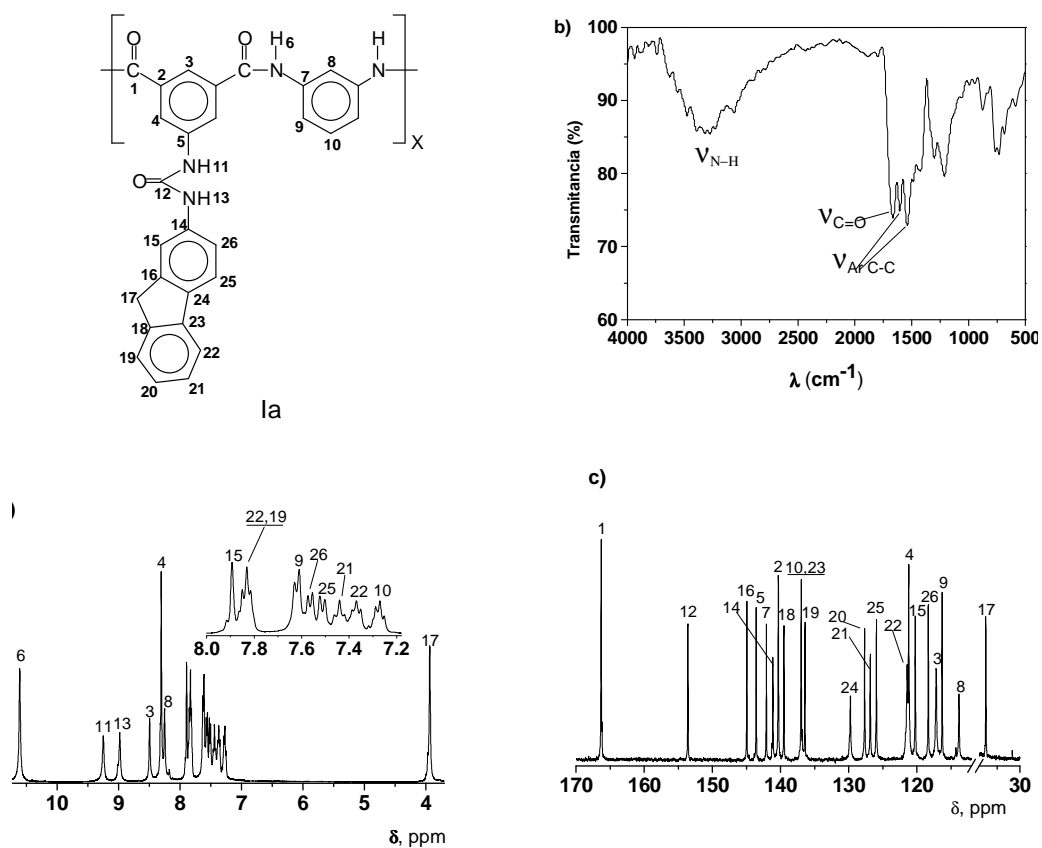


Figura 8. Caracterización de la poliamida: a) IR-FT, b) ^1H NMR y c) ^{13}C NMR

El espectro de emisión de la fluorescencia se realizó a una disolución del polímero en (NMP) a una concentración 10^{-4} M (Figura 9).

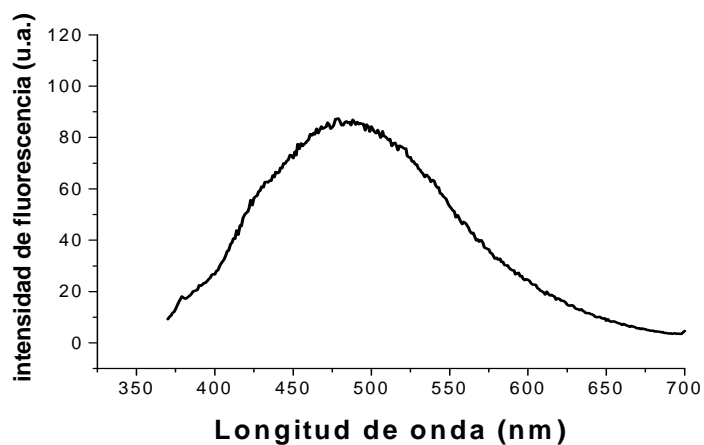
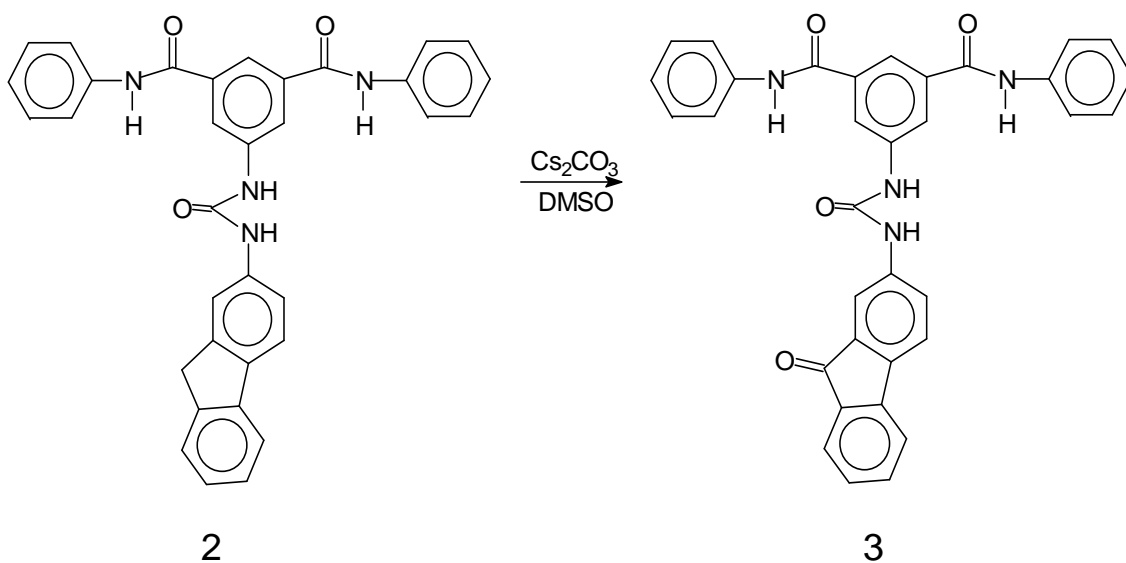


Figure 9. Espectro de emisión de la fluorescencia de la poliamida.

3.1.4. Modificación del modelo. Oxidación



Esquema 4. Reacción de oxidación del fluoreno a fluorenona en el modelo.

En un matraz Erlenmeyer de 50mL provisto de agitación mecánica se mezclan 0,56 mmol del compuesto (**2**) y 1,68 mmol de carbonato de cesio, con 20mL de dimetil sulfóxido (DMSO). Se mantiene la agitación durante 5 días a temperatura ambiente y a continuación se precipita sobre 100 mL de agua. El producto se filtra, se lava con abundante agua destilada y se seca al aire. Se purifica mediante recristalización en metanol. El sólido final se recoge por filtración y se seca a 60°C en estufa de vacío durante 12 horas.

Rto.:85%. **RMN¹H** (300 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 10, 47 (s, 2H), 9.29 (s, 1H), 9.17 (s, 1H), 8.29 (s, 2H), 8.20(s, 1H), 7.92 (s, 1H), 7.85 (m, 5H), 7.74 (t, 2H), 7.67(d, 1H), 7.42 (m, 5H), 7.33 (t, 1H), 7.17 (t, 2H).

Como ejemplo ilustrativo se muestra en la *Figura 10* el espectro RMN ^1H del modelo (3).

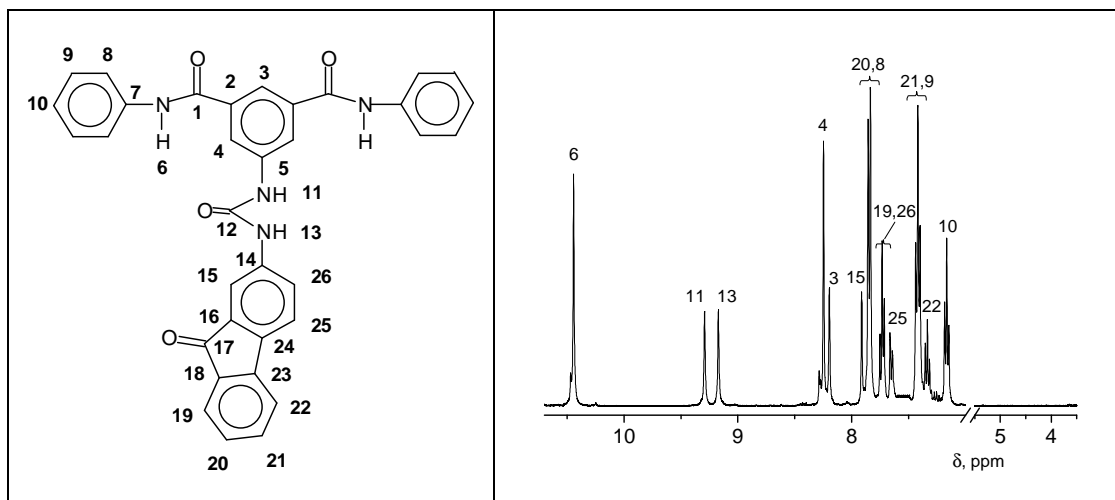
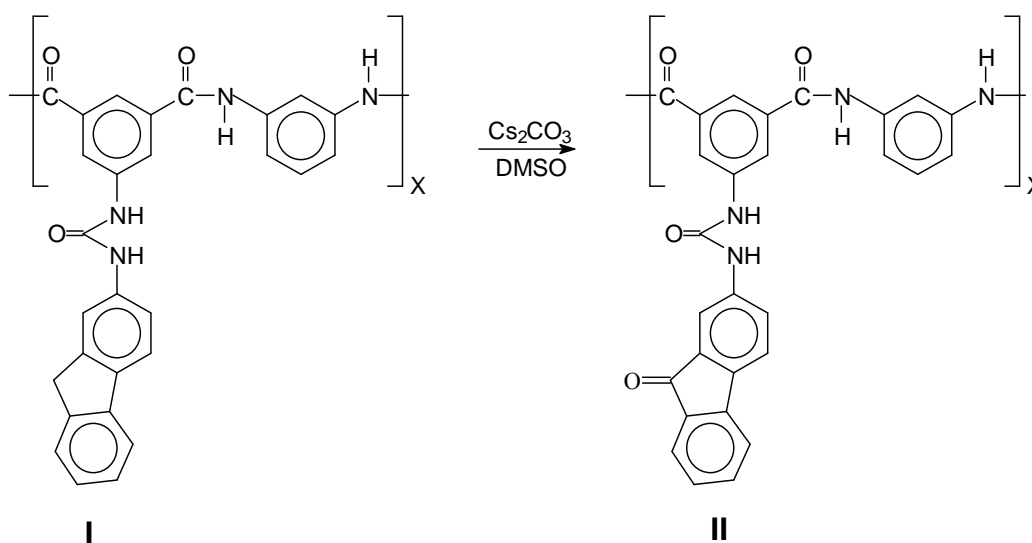


Figura 10. Espectro RMN ^1H del modelo oxidado.

3.1.4.1. Modificación del polímero. Oxidación

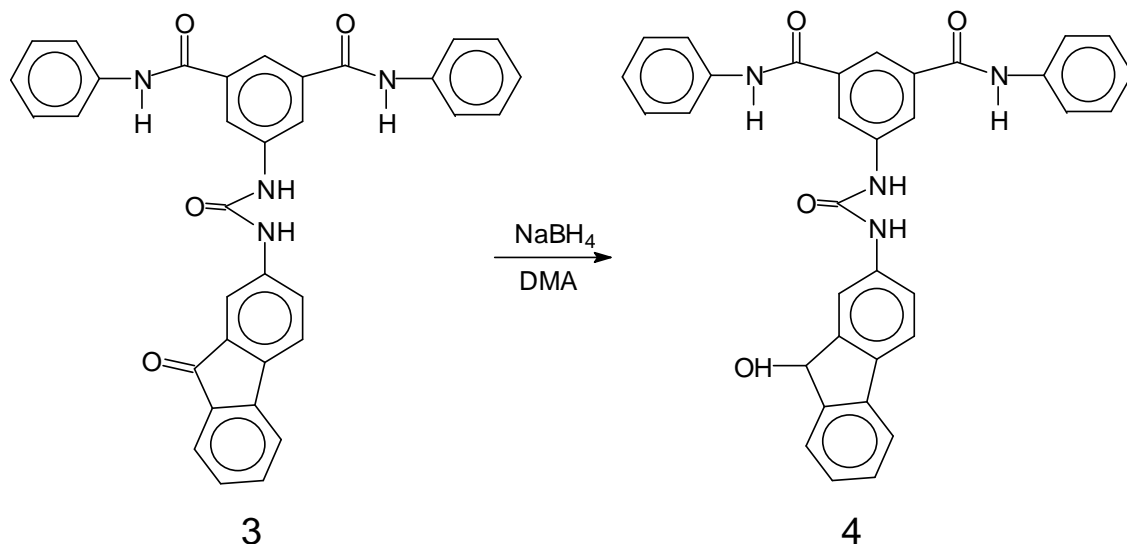


Esquema 5. Reacción de oxidación del fluoreno a fluorenona en el polímero.

En un matraz Erlenmeyer de 50mL provisto de agitación mecánica se mezclan 0,56 mmol del polímero (I) y 1,68 mmol de Cs_2CO_3 , con 20mL de DMSO. Se mantiene la agitación durante 5 días a temperatura ambiente y a continuación se precipita sobre 100 mL de agua. El producto se filtra, se lava con abundante agua destilada y se seca al aire. Finalmente, se extrae en un

Soxhlet con acetona durante 24 horas y se seca a 60 °C a estufa de vacío durante 12 horas. El rendimiento de la reacción fue de un 80%.

3.1.5. Modificación del modelo. Reducción del modelo oxidado.

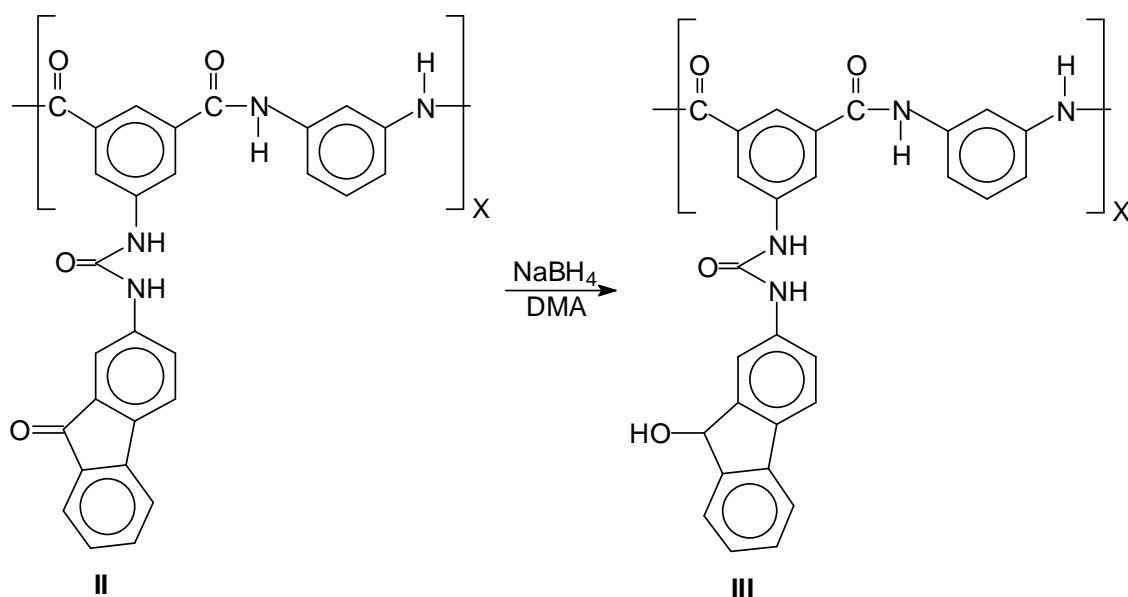


Esquema 4. Reacción de reducción de la fluorenona a fluorenol en el modelo.

En un matraz Erlenmeyer de 50mL provisto de agitación mecánica se mezclan 0,28 mmol del compuesto (**3**) y 0,56 mmol de borohidruro de sodio con 5 mL de dimetil acetamida (DMA). Se mantiene la agitación durante 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se precipita sobre 50 mL de una solución al 10% de HCl. El producto se filtra, se lava con abundante agua destilada y se seca al aire. Se purifica mediante recristalización en metanol. El sólido final se recoge por filtración y se seca a 60°C en estufa de vacío durante 12 horas.

Rto.: 77 %. **RMN¹H** (300 MHz, DMSO-d⁶): δ (ppm), 10.51 (s, 2H), 9.24 (s, 1H), 9.02 (s, 1H), 8.28 (s, 2H), 8.20 (s, 1H), 7.87 (m, 5H), 7.74 (d, 2H), 7.60 (d, 1H), 7.44 (m, 6H), 7.31 (t, 1H), 7.18 (t, 2H), 5.93 (d, 1H), 5.52 (d, 1H).

3.1.5.2. Modificación del polímero. Reducción del polímero oxidado.



Esquema 5. Reacción de reducción de la fluorenona a fluorenol en el polímero.

En un matraz Erlenmeyer de 50mL provisto de agitación mecánica se mezclan 0,28 mmol del Polímero (II) y 0,56 mmol de NaBH₄, con 5 mL de dimetil acetamida (DMA). Se mantiene la agitación durante 24 horas a temperatura ambiente y a continuación se precipita sobre 50 mL de una solución al 10% de HCl. El producto se filtra, se lava con abundante agua destilada y se seca al aire. Finalmente, se extrae en un Soxhlet con acetona durante 24 horas y se seca a 60 °C a estufa de vacío durante doce horas. El rendimiento de la reacción fue de un 73%.

3.2. Resultados y discusión.

En este trabajo se ha preparado con buen rendimiento y gran pureza una poliamida con grupos laterales receptores (urea) e indicadores (fluoreno), polímero adecuado para la preparación de materiales que se puedan estudiar en la detección selectiva de aniones.

Además, se han realizado reacciones químicas sencillas que han permitido la modificación química de las unidades indicadoras (fluoreno) del polímero, dando lugar a nuevos y prometedores materiales con presumibles propiedades receptoras e indicadoras.

4. CONCLUSIONES.

El trabajo en laboratorio de química orgánica me ha permitido formarme en el área de materiales poliméricos, un campo científico y eminentemente multidisciplinar. A través de la síntesis y caracterización de nuevos polímeros, así como en el diseño de estrategias de éxito en la planificación de un trabajo científico. En este sentido, he de resaltar el aporte de este trabajo en la preparación de nuevos materiales con posibles aplicaciones en la detección selectiva de aniones, a partir de polímeros bases que poseen en su cadena lateral, secuencias indicadoras y sensoras.

PRACTICUM

**ELABORACIÓN DEL CUADERNO DE GARGAS
GENÉRICO PARA TECHOS CONFORMADOS**

1. Introducción General.

Los inicios de Grupo Antolín datan de los años 50, en un taller especializado en frenos y dirección, donde la familia Antolín de la mano de los hermanos Avelino y José Antolín, inicia su gesta emprendedora en la industria de la automoción, con la invención de la rotula caucho metal para transporte pesado, su posterior patente y comercialización. A finales de esta década se crea la empresa ANSA donde comienza la fabricación de rótulas de dirección y suspensión del automóvil y se patenta un nuevo modelo de rótula. También se inicia el crecimiento y expansión de su infraestructura para atender la demanda de los principales fabricantes de camiones como Barreiros, Pegaso, etc. En 1968 empieza la diversificación de sus productos mediante una alianza estratégica con la empresa alemana Lemförder, líder en rótulas, para instalar en Burgos una fábrica que llegó a ser la de mayor calidad de Europa. En esta etapa logran obtener la licencia de patentes para fabricar piezas del interior del vehículo; asientos, paneles de puerta, cerraduras y elevalunas de ventanilla.

En los años 70 empiezan a desarrollar su capacidad innovadora con la creación de la tecnología Glasutec para los guarnecidos del techo en colaboración con los hermanos Fulcheri, creadores de la empresa Italiana piamontesa Pianfei, basada en un sándwich de poliuretano que les situó con el tiempo en posición de líderes mundiales.

En 1985 Se crea el holding Grupo Antolín con el fin de gestionar, coordinar y consolidar las actividades de las empresas en constante crecimiento. Su producción se reparte en tres funciones: techos, asientos y puertas. En los años 90 a raíz de la decisión de las empresas fabricantes de automóvil en España de centralizar sus oficinas de desarrollo en sus países de origen, el Grupo Antolín tomó la determinación de expandirse a nivel internacional, para seguir trabajando en conjunto y de la mano con sus clientes, como lo venían haciendo hasta ese momento.

Actualmente Grupo Antolín es una multinacional, líder en el diseño y producción de componentes de interior para la industria de la automoción. Está presente en 22 países con 86 plantas y 20 oficinas técnico-comerciales y cuenta con más de 10500 empleados.

Parte del éxito de Grupo Antolín como uno de los líderes más importantes a nivel mundial, como fabricante de componentes de interior en la industria de la automoción, se debe a que desde sus comienzos ha adoptado un Sistema de Gestión de la Calidad (Integral y Evolutivo), que se encuentra dividido en tres grandes apartados:

✓ **Calidad de Producto**

Basado en la disposición y utilización de los recursos de calidad a nivel operativo, desde el desarrollo de nuevos proyectos, hasta el seguimiento de la vida serie de los productos en fabricación, considerando en todo momento la comunicación y cercanía con sus clientes.

✓ **Calidad Percibida**

Comprende la visión desde el punto de vista del usuario final del vehículo, para conocer cuáles son las tendencias y necesidades del mercado actual, para poder compatibilizar con los intereses de los fabricantes y proveedores. En este apartado sale a relucir la importancia del diseño como una herramienta fundamental.

✓ **Calidad Total** (Iniciativa Estratégica de Mejora)

Es consecuencia de una reflexión estratégica de mejora continua. Se trata de la incorporación a todos los niveles de la organización de una metodología que permite la sistematización y evaluación económica de la mejora, la medición y reducción de la variabilidad de los procesos operativos y transaccionales, denominada Seis Sigma, con el fin de optimizar y garantizar la eficiencia de los procesos.

En Grupo Antolín la calidad se entiende como un modo de vida industrial, como una cultura que motiva a todas las personas de la compañía para lograr con esfuerzo y dedicación un objetivo común: garantizar la calidad de los productos que se traduce en la satisfacción de los clientes, del usuario final y por tanto, la supervivencia y el futuro.

Un punto Fundamental en la Gestión de la Calidad son los Sistemas de Información. Su función es disponer de herramientas ágiles de análisis y gestión de datos, así como también de documentos que describan de forma clara y eficaz los pasos a seguir en los procedimientos operativos, como por ejemplo, manuales, cuadernos de cargas, etc., con la finalidad de profundizar en el conocimiento de la fiabilidad de los productos y optimizar su gestión de la calidad.

Es por ello que el Departamento de Ingeniería de la Calidad Función Techo, se planteó la necesidad de diseñar un Cuaderno de Cargas (CdC) genérico, con el fin de evaluar y garantizar la calidad de los techos conformados, creados por Grupo Antolín, incluyendo los desarrollados mediante la aplicación de nuevas tecnologías. Durante el desarrollo de mi practicum en la empresa IRAUSA, S.A., perteneciente al Grupo Antolín he tenido la oportunidad de desarrollar labores destinadas a diseñar y realizar el CdC para techos fabricados por Grupo Antolín. A continuación se describen algunos aspectos del producto Función Techo, los objetivos, un resumen de las actividades realizadas durante las prácticas, la clasificación y los ensayos contenidos en el CdC y conclusiones.

2. Descripción de la Función Techo.

El techo conformado es parte esencial del interior del vehículo, porque además de dar esa sensación de confort por la móbida y placentera impresión que da el guarnecido, contiene un grupo de accesorios y mecanismos de gran funcionalidad, que otorgan más comodidad y seguridad en los automóviles.

El producto Función Techo identifica a nivel mundial a Grupo Antolín como pionero en la investigación y el desarrollo de tecnologías. En la actualidad se incorporan nuevas y complejas funcionalidades a los guarnecidos para crear los actuales sistemas modulares que incorporan componentes de acústica, seguridad, ocultación, iluminación, etc. Con el fin de mantenerse a la vanguardia y proporcionar a sus clientes soluciones idóneas a las necesidades actuales del competitivo mercado de la automoción. Esta oferta multitecnológica le permite ofrecer cualquier nivel de integración en las cadenas de suministro de sus clientes, en cualquier lugar del mundo.

2.1. Sistemas Modulares

El módulo de techo es la respuesta a la creciente complejidad de las funciones de la parte superior del habitáculo y un elemento esencial en el diseño del mismo, porque ofrece las siguientes ventajas:

- ✓ Mejora la ergonomía de los puestos de montaje ya que integra un gran número de funciones, facilitando así el proceso.
- ✓ Nueva forma de gestión de la diversidad industrial.
- ✓ Sistemas de entrega secuenciada.
- ✓ Previos al suministro del módulo, garantizan una mejor calidad del vehículo en producción, reduciendo los retoques.

2.2. Componentes de Techo.

La función techo puede adoptar diferentes configuraciones, desde el más simple guarnecido, hasta la más compleja integración modular conformada por los siguientes componentes: sustrato, parasoles, consolas, iluminación, asideros, conductos de aire acondicionado, sistemas de ocultación, pilares, electrónica, cableado, sistemas de fijación, seguridad acústica y vibraciones.

3. Objetivo General.

El objetivo principal se ha centrado en la elaboración del Cuaderno de Cargas (CdC) genérico, para techos conformados creados por Grupo Antolín, incluyendo los desarrollados mediante la implementación de nuevas tecnologías, con el propósito de simplificar la validación del producto y brindar una respuesta rápida y efectiva a las necesidades y exigencias de todos clientes.

3.1. Objetivos Específicos.

- Recopilar información sobre los tipos de ensayos, condiciones y parámetros de aceptación, descritos en cada uno de los cuadernos de carga, para techo conformado de todos los clientes de Grupo Antolin.
- Clasificar los ensayos de forma general en: ensayos de aspecto, acústica y vibración, rigidez, climáticos y otros.
- Organizar cada ensayo según la clasificación establecida y por cliente en una tabla de datos.
- Planificar reuniones con el personal del Departamento de Ingeniería Calidad Función Techo, para debatir y seleccionar los ensayos.
- Elaborar el Cuaderno de Cargas genérico para techos conformados.

La finalidad para realizar un cuaderno de cargas genérico e interno para techos conformados creados propiamente por Grupo Antolín, incluyendo los desarrollados mediante la utilización y puesta en prácticas de nuevas tecnologías, viene dada por la necesidad de simplificar el trabajo de validación, con el fin de garantizar el cumplimiento de la mayoría de las exigencias, parámetros y condiciones de los ensayos contenidos en cada uno de los cuaderno de cargas de los clientes de Grupo Antolín, para lograr el mayor grado de aceptación y satisfacción del producto, antes de ponerse a prueba e iniciar su etapa de comercialización en el mercado.

4. Resumen de Actividades.

A continuación se presenta un resumen de las actividades realizadas durante las prácticas, para la elaboración del CdC:

- ✓ Se recopiló información sobre los tipos de ensayos, condiciones y parámetros de aceptación, descritos en cada uno de los cuadernos de carga para techo conformado de todos los clientes de Grupo Antolín.
- ✓ Los ensayos fueron clasificados de manera general en: ensayos de aspecto, acústica y vibración, rigidez, climáticos y otros.
- ✓ Los ensayos se organizaron según la clasificación establecida y por cliente, en una tabla de datos.
- ✓ Se Planificaron reuniones con el personal del Departamento de Calidad de Techo, para debatir y seleccionar los ensayos, tomando como criterio principal de selección, los más representativos y que además estuvieran acordes con la capacidad operativa del Laboratorio Central.
- ✓ Se realizaron consultas al personal del Laboratorio Central y Acústica, sobre los ensayos especializados, con el fin de conocer su opinión y puntos de vista, para de facilitar el proceso de selección.
- ✓ Elaboración del Cuaderno de Cargas genérico para techos conformados.

5. Clasificación y Descripción de los Ensayos Contenidos en el CdC.

En la *Tabla 1*, se muestra la clasificación y los ensayos contenidos en el CdC.

Aspecto	Acústica y vibración	Rigidez	Climáticos	Otros
Ensuciamiento	Cabina Alfa	Bending flecha	Resistencia al calor	Fogging
Resistencia a los agentes de limpieza	Tubo de impedancia	Rigidez en probeta	Envejecimiento térmico	Resistencia a los microorganismos
Resistencia al manchado con agua	Vibración o ruidos	Rigidez local	Resistencia y/o envejecimiento a la humedad	Olor
Desgaste del color por agua		Rigidez en zona airbag	Ciclo climático	Combustibilidad
Contenido de agua		Dureza		Permeabilidad
Resistencia a la luz		Manipulación		COV
Abrasión				
Deformación y recuperación				
Resistencia al impacto.				

Tabla 1. Clasificación de ensayos.

5.1. Descripción de los ensayos.

A continuación se presenta una breve descripción de los ensayos. Los ensayos se aplican a los techos conformados o probetas que son cortes de techo que se realizan en dirección longitudinal y transversal.

Ensayos de aspecto.

- Ensuciamiento.

Evalúa la capacidad de absorción de la suciedad en probetas, comparando la superficie antes y después del ensayo, utilizando el método de escala grises.

- Resistencia a los agentes de limpieza.

Determina el desgaste del color por fricción, en presencia de algunos agentes de limpieza y perspiración.

- Resistencia al manchado con agua.

Determina la resistencia al manchado con agua a temperatura ambiente y aplicando una condición de secado.

- Desgaste del color por agua.

Determina el desgaste del color por la acción del agua.

- Contenido de agua.

Determina el contenido de agua en probetas.

- Resistencia a la luz.

Determina la degradación y decoloración, por exposición a la luz en probetas.

- Resistencia a la abrasión.

Determina la resistencia al deterioro en la superficie de la cara vista en probetas, cuando son sometidas a la abrasión.

- Deformación y recuperación.

Determina si existe deformación del techo conformado, cuando se somete a una carga por un tiempo determinado.

- Resistencia al impacto.

Determina la resistencia al impacto por una bola de acero en probetas.

Ensayos de acústica y vibración.

- Ensayo de cabina alfa.

Determina la absorción del sonido en diferentes posiciones del techo, en un intervalo amplio de frecuencias, utilizando una cabina alfa.

- Ensayo de tubo de impedancia.

Determina la absorción de sonido en probetas, en un intervalo amplio de frecuencias, mediante tubo de impedancia.

- Ensayos de ruido y vibración.

Determina la intensidad de ruidos presentes en el techo, cuando se somete a ciertas condiciones de vibración, en condiciones vehículo.

Rigidez

- Flecha (beding)

Determina la flexión en probetas cuando son sometidas a una razón constante de desplazamiento.

- Rigidez en probetas.

Determina la flexión en probetas, cuando son sometidas a una razón constante de desplazamiento.

- Rigidez local.

Determina la flexión en distintos puntos definidos en el techo, cuando es sometido a una carga constante y diferentes condiciones de temperatura y humedad, en condiciones vehículo.

- Rigidez en la zona airbag.

Determina la rigidez o resistencia al pliegue del techo conformado.

- Dureza.

Determina la dureza en probetas, utilizando un durómetro shore A.

- Manipulación.

Evalúa la rigidez del techo conformado, siguiendo las características de manipulación en la línea de montaje.

Otros.

- Fogging.

Evalúa el contenido de componentes volátiles en probetas, mediante una técnica de análisis fotométrico.

- Resistencia a los microorganismos.

Determina la presencia o ausencia de microorganismos, bajo condiciones de humedad y temperatura.

- Olor.

Determina la intensidad del olor, bajo condiciones de secado y humedad.

- Combustibilidad.

Determina la velocidad de combustibilidad en probetas.

- Permeabilidad.

Determina el paso del aire a través de una probeta, cuando esta es sometida a una presión negativa determinada.

- Compuestos Orgánicos Volátiles (COV).

Determina la cantidad de COV, contenidos en partes y función completa del techo y en probetas.

6. Conclusiones

Las prácticas realizadas en la empresa Grupo Antolín, me permitieron adquirir conocimientos básicos y esenciales en el área de calidad que contribuirán en el futuro con mi desarrollo personal y profesional. Además quiero destacar que mi labor realizada en la elaboración del CdC genérico para techos conformados, permitirá simplificar el proceso de validación de los techos creados y elaborados por el Grupo Antolín, con el fin de dar una respuesta rápida y efectiva a las necesidades y exigencias de todos los clientes.