

## Síntesis de poli(bis(4-aminobenzo-18-corona-6)fosfaceno)

Rogel-Hernández, E.<sup>1</sup>, Vazquez Altamirano, J.<sup>1</sup>, Espinoza-Gómez, H.<sup>1</sup>, Licea-Claveríe, A.<sup>2</sup>, Temores-Peña, J.<sup>1</sup>, Somanathan, R.<sup>2</sup> y Arndt, K.F.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana, México

<sup>2</sup>Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana, México

<sup>3</sup>Universidad Tecnológica de Dresden, Alemania

[eduardorogel60@gmail.com](mailto:eduardorogel60@gmail.com)

### 1. Resumen

Los polímeros inorgánicos, como los polifosfacenos, son materiales que han tomado un gran auge, debido a su gran versatilidad y por sus múltiples aplicaciones. Al igual, los éteres macro-cíclicos, tienen una gran capacidad de atrapar iones metálicos, por esta razón se hace muy atractivo el estudio de estos compuestos, y lograr conjuntar dichas propiedades. Pretendemos utilizar, este tipo de compuestos en el tratamiento de agua residual industrial y como sensores de metales. Nosotros hemos preparado al poli(bis(4-aminobenzo-18-corona-6)fosfaceno) por dos rutas alternativas: 1) por apertura térmica del hexaclorociclotrifosfaceno y su posterior adición del 4-aminobenzo-18-corona-6 y 2) polimerización catiónica de la fosforanimina ( $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ ) con su posterior adición del éter corona.

### 2.- Introducción

Los polifosfacenos son polímeros inorgánicos-orgánicos basados en la unidad repetitiva  $(\text{N}=\text{PR}_2)_n$ , donde R puede ser halógeno, orgánico u organometálico. De tal forma que las reacciones de sustitución se realizan sobre la macromolécula del poli(diclorofosfaceno), así, la selección del método dependerá del grupo lateral R que se quiera introducir, por ejemplo, RO, RNH, NRR', R-alquilo, etc., por lo que se pueden sintetizar una gran cantidad de polímeros. Las propiedades de estos polímeros varía dependiendo de los cambios del grupo R. Propiedades como hidrofiliidad, hidrofobicidad, propiedades ópticas, cristalinidad, se controlan por la naturaleza del grupo lateral R[1,2]. El método que mas se ha desarrollado para la síntesis del poli(diclorofosfaceno) es mediante la polimerización térmica por apertura de anillo del hexaclorociclotrifosfaceno ( $\text{N}=\text{PCl}_2$ )<sub>3</sub> a 250° C, pero no se puede tener un buen control del peso molecular, ya que se tienen polímeros heterogéneos[3,4,5]. Un método alternativo, para obtener al poli(diclorofosfaceno), es mediante la preparación de la fosforanimina ( $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ ) y su posterior polimerización vía catiónica a 25 °C, con un ácido de Lewis ( $\text{PCl}_5$ ) [6,7,8]. Pedersen[9] realizo estudios con poliéteres macrocíclicos para acomplejar iones metálicos, como

el Li, Na, K, Rb,Cs, Ag(I), Au(I), Ca, Sr, Ba, Cd, Hg(I), Hg(II), La(III), Tl(I), Ce(III) y Pb(II). Estos éteres corona resultan ser buenos anfitriones para muchos metales, de tal forma que se utilizan para transferir compuestos iónicos a una fase orgánica.

Nosotros buscamos sintetizar nuevos materiales polímeros inorgánicos con posible aplicación en el tratamiento de agua o como sensores de metales a entre 500 y 1000 ppm.

### 3. Condiciones experimentales

#### 3.1 Síntesis del 4-aminobenzo-18-corona-6

En un sistema de hidrogenación de 70 mL de capacidad se agregan 1.9 g de 4-nitrobenzo-18-corona-6, 20 mL de DMF y 0.2 g de Pd/CaCO<sub>3</sub> o Pd/Alumina. El sistema es sellado y llenado con nitrógeno (para verificar fugas) y finalmente con hidrógeno. La reacción se llevo a cabo en 2 días. Una vez que no exista absorción de hidrógeno la reacción es monitoreada, analizándose por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas ( $M^+=327$ ). La mezcla de reacción es puesta en un destilador para evaporar el solvente y el residuo es disuelto en 25 mL de agua y extraído con 50 mL de cloroformo. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y posteriormente se destilo el disolvente, con rendimiento del 85 %.

#### 3.2 Síntesis del polifosfaceno apertura del anillo del hexaclorociclotrifosfaceno, vía térmica.

En un vial de 1 mL se colocó 0.1 g hexaclorociclotrifosfaceno, recrystalizado previamente en hexano, se evacuo y se sello el vial. Posteriormente se sumergió en un baño de aceite y se calentó a 250 °C por 48 h. Finalmente se abrió el vial y se disolvió en benceno anhidro y se precipito en hexano. Obteniéndose un 95% de rendimiento, Figura 1.

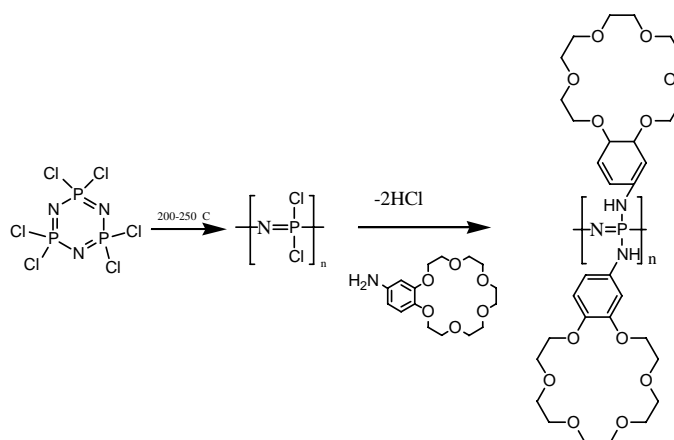


FIGURA 1. Síntesis del polifosfaceno a partir de la apertura del anillo

### 3.3 Síntesis del monómero de fosforanimina ( $Cl_3P=NSiMe_3$ )

En un sistema de reacción de 250 mL previamente seco y en atmósfera de argón, se adiciono trimesitil amiduro de litio,  $LiN(SiMe_3)_2$  (5.5 g, 0.33 mol), 90 mL de éter anhidro y se enfrió la mezcla hasta 0 °C. Enseguida se adiciono 2.9 mL de tricloruro de fósforo, gota a gota, por 30 minutos. A la mezcla resultante se dejo a temperatura ambiente con agitación por una hora. Se vuelve a enfriar a 0 °C y se le adiciono gota a gota 2.66 mL de  $SO_2Cl_2$  durante un periodo de 35 minutos y se continuo agitando durante una hora y a temperatura ambiente por 30 minutos. El producto se filtro sobre una cama de 1 cm de celita y se procedió a destilar los compuestos volátiles a 0 °C y a una presión reducida de 15 mmHg, para eliminar al  $ClSiMe_3$ . La fosforanimina es un liquido de color amarillo y se purifico por destilación a 25 °C y a 0.1 mmHg de vacío. Obteniéndose un 50 % de rendimiento.

### 3.4 Polimerización de la fosforanimina vía catiónica y del poli(bis(4-aminobenzo-18-corona-6)fosfaceno)

En un matraz 100 mL y en atmósfera inerte se adiciono 1.0 g de fosforanimina y se le agregaron 10 mL de diclometano anhidro y 0.01 g de  $PCl_5$  y se dejo en agitación constante a 25 °C hasta la formación de dos fases. Posteriormente se le agregaron 2 moles de 4-aminobenzo18-corona-6 y se dejo agitando toda la noche después se evaporo el disolvente a presión reducida y se purificó el polímero disolviéndolo en isopropanol y reprecipitándolo en hexano ( 5 veces). Obteniéndose el 93 %.

## 4.- Resultados y discusión

Se preparo el 4-nitrobenzo-18-corona-6 a partir del benzo-18-corona-6 y ácido nítrico obteniéndose un rendimientos del 85%. Su caracterización se realizo por IR-TF muestra una señal a  $3100\text{ cm}^{-1}$  asignada a  $C=CH$ ,  $2880\text{ cm}^{-1}$  asignada al  $-OCH_2$  y  $1509-1344\text{ cm}^{-1}$  ( $-NO_2$ ). Por MS:  $M^+$  357. el espectro de  $^1H$ -RMN: 3.6-4.2 ppm (m; 20H,  $CH_2O$ ), 6.9- 7.95 (m; 3H, arom.). En la Síntesis del 4-aminobenzo-18-corona-6 se obtuvieron rendimientos del 93%. Su caracterización se realizo por IR-TF: 3616-3360 ( $-NH_2$ ), 2920-2857 ( $CH_2O$ ). MS:  $M^+$  327.  $^1H$ RMN: 3.68-4.1 ppm (m; 25H,  $NH_2$  y  $CH_2O$ ), 6.2-6.7 ppm (m; 3H, arom.). La fosforanimina se preparo con buen rendimiento, y puesto que es inestable solo se pudo determinar por espectrometría de masas se tiene que su  $M^+$  es de 224. La síntesis del poli(fosfaceno), vía térmica se obtuvo con un rendimiento de 70% y su caracterización por IR-TF muestra un pico a  $1227\text{ cm}^{-1}$  que se asigna al estiramiento del  $N=P$ . Se preparo el poli(bis(4-aminobenzo-18-

corona-6)fosfaceno) a partir de la fosforanimina con buenos rendimientos. Se caracterizó por IR-TF mostrando los siguientes señales más importantes; a  $3363\text{ cm}^{-1}$  asignada al NH,  $3100\text{ cm}^{-1}$  al C=CH aromático,  $1512$  y  $1644\text{ cm}^{-1}$  a los estiramientos aromáticos, en  $1350\text{ cm}^{-1}$  al estiramiento C-O y a  $1226\text{ cm}^{-1}$  al estiramiento del enlace N=P.

## 5. Conclusiones

Con respecto a la síntesis del 4-nitrobenzo-18-corona-6 se obtuvieron buenos rendimientos y en su reducción para obtener al 4-aminobenzo-18-corona-6 se utilizaron dos catalizadores Pd/CaCO<sub>3</sub> al 5% y Pd/alumina al 5%, en ambos casos se obtuvieron muy buenos rendimientos, pero se requirió menor tiempo (36 h) para el primer catalizador que en el segundo (72 h).

En la polimerización del hexaclorociclotrifosfaceno vía térmica por apertura del anillo, los rendimientos fueron buenos, pero se han tenido problemas de entrecruzamiento, por lo que requerimos de encontrar temperaturas óptimas de polimerización. En la síntesis del monómero tricloro(trimetilsilil)fosforanimina, (Cl<sub>3</sub>P=NSiMe<sub>3</sub>) se obtuvieron buenos rendimientos, no mayores a los ya reportados (del orden del 40 %). La polimerización de la fosforanimina, vía catiónica, los rendimientos que se obtuvieron fueron muy buenos, comparados con los obtenidos por apertura del anillo, por lo que consideramos seguir esta ruta de síntesis del polifosfaceno.

## 6. Referencias

- [1] Mark, J.E.; Allcock, H.R.; West, R. Inorganic Polymers; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1992
- [2] Allcock, H.R.; Appl. Organometal. Chem. **1998**, 12, 659-666
- [3] Allcock, H.R.; Dudley, G.K.; Macromol. **1996**, 29, 1313-1319
- [4] Mourey, T.H.; Miller, S.M.; Ferrar, W.T. y Molaire, T.R.; macromol. **1989**, 22, 4286-4291
- [5] Allcock, H.R.; Kugel, R.L.; Valan, K.J.; Inorg. Chem. **1966**, 5, 1709-1715
- [6] Allcock, H.R.; Nelson, J.M.; Reeves, S.D.; Honeyman, Ch.H; Manners, I.; macromol. **1997**, 30, 50-56
- [7] Nelson, J.M.; Primrose, A.P.; Hartle, T.J.; Allcock, H.R.; macromol. **1998**, 31, 947-949
- [8] Wang, B.; Rivard, E.; Manners, I.; Inorg. Chem. **2002**, 41, 1690-1691
- [9] Pedersen, C.J. J. Am. Chem. Soc.; **1967**, 26, 7017-7036