

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLÍMERO OBTENIDO A PARTIR DEL MONÓMERO 1,1-DI(7-OCTEN-1-IL)SILACICLOBUTANO, VÍA ADMET.

HUMBERTO FRANCO CASTILLO^{1,*}

¹Universidad Icesi, Facultad de Ciencias Naturales, Programa de Química. Santiago De Cali (Colombia)

* Autor correspondiente: humberto.franco1@correo.icesi.edu.co

Diciembre 5, 2018

RESUMEN: En nuestra actualidad, la demanda de materiales poliméricos novedosos ha permitido que las áreas relacionadas a la síntesis e investigación de estos, desarrollen nuevas metodologías para su obtención. De manera especial, los polímeros que contienen en su estructura átomos, como silicio, llaman la atención de los investigadores debido a que dichos materiales poseen una estabilidad considerable, además de propiedades térmicas interesantes. Por esta razón, en este proyecto de investigación se sintetizó un monómero que contenía silicio y olefinas terminales en su estructura. Esta última característica mencionada, permitió llevar a cabo una polimerización vía ADMET de este mismo. Una vez obtenido el producto final, se determinaron las características estructurales por medio de espectroscopia IR y sus respectivas propiedades térmicas por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) obteniendo un polímero sumamente viscoso, el cual una vez se encuentra entrecruzado, adquiere un carácter sólido. A partir de los estudios térmicos realizados al producto final, no fue posible la obtención de dato alguno debido a que los termogramas que se obtuvieron, indican un posible entrecruzamiento previo indeseado o la obtención de moléculas con un bajo peso molecular.

Palabras Claves: Silicio; Catalizador de Grubbs; Polímeros novedosos; DSC; ADMET.

1. INTRODUCCIÓN

Tanto la síntesis, como el estudio de nuevos materiales se encuentran en constante innovación. Lo anterior es debido a la importancia y las numerosas aplicaciones que poseen algunas moléculas, especialmente los polímeros, en nuestro día a día. Uno de los grandes objetivos de dichos estudios es la producción de materiales novedosos, los cuales posean propiedades específicamente determinadas y estudiadas; estas deben suplir las necesidades para las que estos sean requeridos.

Ahora bien, con el propósito de generar cierto tipo de materias poliméricas, en la actualidad se diseñan monómeros de estructura específica. Esto con el objetivo de obtener compuestos con propiedades determinadas. Sin embargo, algunas de estas

propiedades, en especial las térmicas, pueden ser modificadas si se lleva a cabo un proceso de entrecruzamiento, posterior a la síntesis del polímero. Esto ha permitido plantear retos para la obtención de materiales termofijos, los cuales se caracterizan por ser rígidos debido a la presencia de múltiples enlaces que forman redes tridimensionales, denominadas estructuras entrecruzadas.¹

En general, una parte considerable de los materiales que nos rodean se encuentran conformados, en gran proporción, por diferentes moléculas las cuales son denominadas como polímeros. Estos son originados a partir de la unión de un cierto número de moléculas denominadas monómeros, generando cadenas de diferente morfología, longitud y características, esto

en función de la estructura monomérica. El proceso de unir estas es conocido como polimerización.²

Aunque existan polímeros originados de manera natural como las proteínas, carbohidratos y demás biomoléculas, los polímeros sintéticos desempeñan un papel fundamental en nuestras necesidades cotidianas; estos son de gran interés debido a las propiedades físicas que tienen, las cuales hacen que posean un sinnúmero de aplicaciones en la elaboración de materiales como las películas fotográficas, discos compactos, articulaciones artificiales, pegamentos, elaboración de plásticos, partes de carrocería, producción textil, etc.³

A pesar de que una gran cantidad de polímeros son obtenidos a partir de monómeros que involucran átomos comúnmente usados en química orgánica como lo son el carbono e hidrógeno, en la actualidad se aprecia un aumento en la investigación y producción de polímeros que involucren en su estructura elementos como silicio, nitrógeno, fósforo y azufre, debido a que estos poseen diferentes propiedades que los polímeros orgánicos promedio no poseen.⁴

Entre la gama de estos compuestos sintetizados, los que contienen átomos de silicio en su estructura monomérica han sido los de mayor interés; el enlace carbono-silicio posee propiedades similares a la del enlace carbono-carbono, por dicha razón estos forman compuestos estables tanto térmica como químicamente, caracterizados por tener propiedades conductoras, ópticas y térmicas, que los hace útil en aplicaciones de materiales, fabricación de elementos electrónicos, recubrimientos superficiales y desarrollo de fibras.⁵ No obstante, dichas propiedades dependerán de la estructura monomérica con que se desee trabajar, por lo que el diseño y síntesis de esta es un paso fundamental para la obtención del polímero deseado.

Hoy día, los polímeros se diseñan para satisfacer necesidades cada vez más precisas y específicas, por lo que obtener y sintetizar monómeros con características estructurales deseadas, es necesaria para realizar una posterior polimerización y lograr la obtención del producto de interés. Este tipo de polímeros pueden ser sintetizados por diversas vías, aunque algunas investigaciones realizadas han mostrado la efectividad y especificidad de la técnica ADMET.⁶

La metátesis de dienos acíclicos, comúnmente conocida como ADMET por su nombre en inglés, es una vía que permite polimerizar dienos terminales con el propósito de generar polímeros lineales con algunos de sus grupos en posiciones específicas. De manera teórica, puede considerarse como un proceso de carácter intra o intermolecular entre 2 olefinas, que generan un intercambio entre las dos moléculas del alqueno.

A grandes rasgos, este proceso implica un intercambio de grupos alrededor de los dobles enlaces, a partir de la presencia de especies carbeno-metálicas (catalizadores). Para llevar a cabo este tipo de polimerización, comúnmente son empleados elementos del bloque d (metales de transición) como molibdeno (Mo) o rutenio (Ru) los cuales fueron desarrollados por los investigadores Richard R. Schrock y Robert H. Grubbs.⁷

Entre los catalizadores utilizados (Ver figura 1), el denominado como "Grubbs de primera generación" hoy en día es el más empleado, debido a su alta compatibilidad con una amplia gama de grupos funcionales (exceptuando

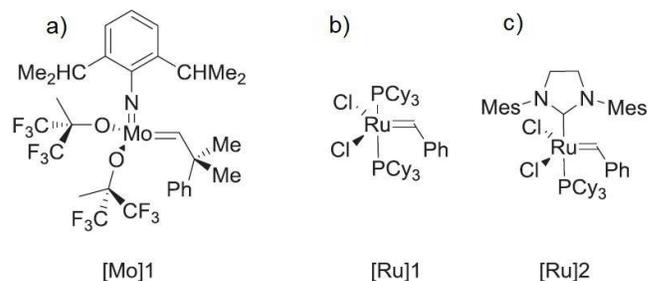


Fig. 1: Catalizadores comúnmente empleados en polimerización vía ADMET: a) catalizador de Schrock b) Catalizador de Grubbs de primera generación c) Catalizador de Grubbs de segunda generación

aminas y nitrilos). Además, no es necesario el uso de líneas de vacío o medios totalmente secos. Por otra parte, el catalizador de Schrock implica que las últimas condiciones mencionadas, estén presentes al momento de ser empleado, debido a que este es mucho más reactivo (Avenidaño, 2006) A pesar que los catalizadores de Grubbs son tolerantes al agua y el oxígeno, es recomendable llevar a cabo las polimerizaciones en Bulk (ausencia de solvente) con el fin de aumentar la posibilidad de que se generen colisiones efectivas, lo que conllevaría a un aumento en la eficiencia de la reacción. Sin embargo, una polimerización vía ADMET llevada a cabo en bulk, debe involucrar un monómero en estado líquido, por lo que la naturaleza del monómero es importante si se desea realizar este tipo de polimerizaciones bajo dicha condición.⁸

En el año de 1971, el investigador Yves Chauvin sugirió que el inicio de esta reacción se caracterizaba por la presencia de un carbeno metálico, el cual reacciona con las olefinas produciendo un intermediario metalociclobutano. Posteriormente, este último se rompe para dar paso a la formación de otra olefina y la aparición de un nuevo carbeno metálico.⁹ El mecanismo general propuesto por Yves para una metátesis corresponde al expuesto en la figura 2.

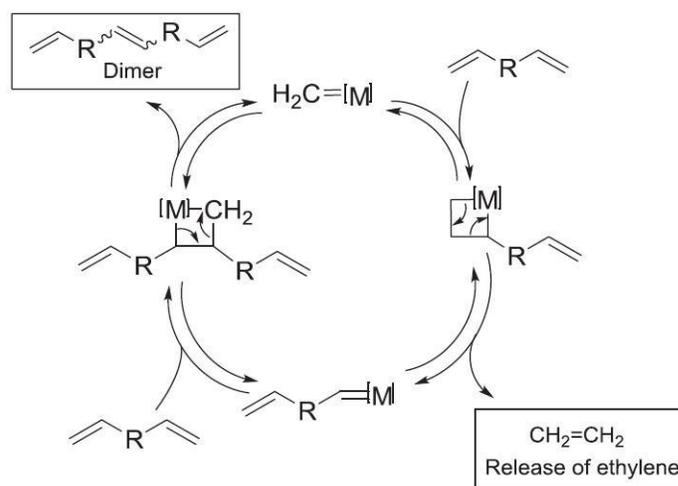


Fig. 2: Mecanismo cíclico de polimerización vía ADMET.

Por otra parte, el uso de compuestos organometálicos también desempeña un papel muy importante en la búsqueda de una estructura monomérica deseada; los elementos metálicos poseen valores de electronegatividad menor que el carbono. Es por esta razón que los compuestos organometálicos tienen un carácter carbaniónico, lo cual los hace útiles como reactivos sintéticos.¹⁰

Los reactivos organometálicos más relevantes en la síntesis orgánica son los compuestos de organomagnesio. Estos son comúnmente conocidos como reactivos de Grignard, en honor a un químico Francés (Victor Grignard) quien desarrolló metodologías eficientes para la obtención de reactivos derivados del magnesio y además demostró su gran potencial para la síntesis de alcoholes. Por estos estudios, se le otorgó el premio Nobel de química en el año 1912.¹¹

Los compuestos organomagnesianos o reactivos de Grignard, son preparados añadiendo un haluro de alquilo de interés a limaduras de magnesio, en presencia de solventes como éter etílico o THF, previamente secados. La reacción de obtención de estos compuestos se puede observar a continuación:

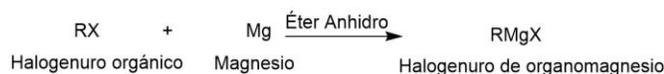


Fig. 3: Reacción general para la síntesis de un reactivo de Grignard

El grupo alquílico del halogenuro puede ser desde un grupo metílico o alquílico primario, secundario o terciario; además también pueden ser preparados a partir de compuestos que contengan grupos como cicloalquilos o arilos. A pesar de esto, es importante resaltar que el tipo de halógeno que involucra la cadena, también juega un papel importante en el nivel de reactividad; el orden de reactividad del halogenuro es $I > Br > Cl > F$.¹¹

En este tipo de reacciones, el solvente desempeña un papel vital para la formación del reactivo de Grignard: En este, el átomo de magnesio se encuentra rodeado por cuatro electrones, por lo que necesitaría dos pares más para alcanzar su octeto. Por esta razón, las moléculas del disolvente aportan los pares necesarios al coordinarse con el metal. Eso a su vez, permite que el reactivo sea soluble en el medio, evitando que se recubra la superficie del magnesio, lo cual las haría inertes ante la formación del compuesto.¹²

Es por todo lo planteado anteriormente, que el siguiente proyecto buscó la obtención de un material polimérico, que tuviese propiedades térmicas determinadas (termofijo) y potenciales, a partir de un proceso de entrecruzamiento de apertura de anillo. Como objetivo general, se planteó la obtención de un material polimérico novedoso por medio de la síntesis inicial del monómero 1,1-di(7-octen-1-il)silaciclobutano, para su posterior polimerización y determinación de propiedades térmicas.

2. METODOLOGÍA

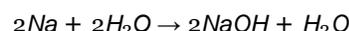
Para lograr la síntesis del monómero y obtención del polímero, se emplearon los reactivos 8-bromo-1-octeno, 1,1-diclorosilaciclobutano y el catalizador de Grubbs de primera generación, los cuales fueron comprados en la casa matriz Sigma-

Aldrich. En cuanto a los solventes requeridos como éter etílico, hexano ciclohexano y etanol; fueron suministrados por el almacén de reactivos de la Universidad Icesi. Es importante mencionar que cada uno de los reactivos empleados, se encontraban con un nivel de pureza considerablemente alto (99% aproximadamente).

A. Síntesis y purificación del monómero

Para obtener la estructura deseada en el monómero, fue necesario la síntesis de un reactivo de Grignard; Su producto se caracteriza por ser sensible a medios acuosos, y es por esta razón que la reacción deberá llevarse a cabo en solventes anhidros. Para esto, se realizó un proceso de secado del solvente con el fin de eliminar las trazas de agua presentes en el éter etílico.

El proceso de secado del solvente se ejecutó empleando sodio metálico (Na) y benzofenona como indicador de condiciones anhidras, siguiendo la reacción que se observa a continuación:



Un determinado volumen de éter etílico, fue adicionado en un balón de tres bocas, al cual posteriormente se adicionó pequeñas láminas de sodio metálico, esto con el fin de aumentar el área superficial de este último y que el proceso de secado fuese mucho más efectivo. Cabe resaltar que este procedimiento se realizó bajo atmósfera inerte, y es por esta razón que el sistema de reacción debió estar en presencia de un flujo constante de nitrógeno gaseoso. Una vez montado el sistema de reacción, se mantuvo a temperatura constante (35°C) y en reflujo por 24 horas.

Una vez transcurridas las 24 horas de reacción, el balón presentaba una coloración azul oscura debido a la reacción entre la benzofenona y el NaOH, lo que nos indicó que probablemente el proceso transcurrió de manera efectiva. Finalizado el proceso anterior, se procedió a destilar el solvente. Nuevamente, cada una de las etapas efectuadas, fueron realizadas bajo atmósfera inerte.

Una vez se contaba con éter etílico anhidro, se inició con el proceso de síntesis del monómero. Para ello, fue necesaria la síntesis de un reactivo de Grignard a partir del compuesto 8-bromo-1-octeno.

En un balón de tres bocas, previamente flameado, se adicionaron 1,02 g de virutas de magnesio; estas fueron maceradas durante un tiempo prolongado, lavadas con tolueno y calentadas a 120°C.

Cuando las virutas activadas de magnesio estuvieron dispuestas en el balón, se añadió un determinado volumen de éter anhidro. El proceso de síntesis del reactivo de Grignard, se debió llevar a cabo en un sistema cerrado y con un flujo constante de nitrógeno, con el fin de evitar la reacción con la humedad del medio ambiente.

La adición del reactivo halogenado fue realizada por medio de una jeringa, gota a gota, en presencia de un baño de hielo. En este caso, 3,4 mL de dicho reactivo fueron añadidas. Cuando la adición finalizó, se dejó que el sistema alcanzara temperatura ambiente y posteriormente se calentó con la ayuda de un baño de aceite por un periodo entre 3 y 4 horas. La respectiva reacción entre el haluro de alquilo y el magnesio, se observa en la figura 4.

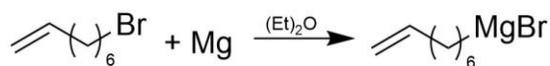


Fig. 4: Reacción de obtención del respectivo reactivo de Grignard a partir del 8-bromo-1-octeno.

Cuando la reacción de formación del reactivo de Grignard culminó, fue necesario transferirlo a otro balón por medio de una cánula; este último paso permitió la separación entre el reactivo de interés y el magnesio en exceso presente en el sistema de reacción. La transferencia del reactivo entre un balón y otro se facilitó con la presencia de una presión positiva en el balón que contiene la solución. En contraste, el balón que recibió el Grignard formado, se caracterizaba por tener una presión negativa (condiciones de vacío).

Con el propósito de concluir la formación del monómero deseado, se procedió a la adición del reactivo 1,1-diclorosilaciclobutano. Este se añadió gota a gota, en presencia de un baño de hielo. Terminada dicha adición, se le permitió a la mezcla alcanzar temperatura ambiente y posteriormente el sistema fue calentado a 45°C empleando un baño de aceite. Para impulsar la reacción de formación del monómero, el sistema se dejó en reflujo por aproximadamente 9 horas. Una vez más, este paso fue realizado bajo atmósfera inerte. La reacción de formación del monómero, se observa en la siguiente figura.

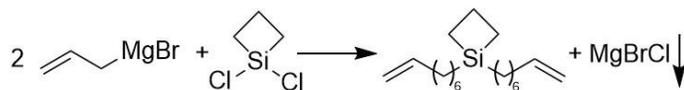


Fig. 5: Reacción de obtención del monómero de interés.

Pasadas 9 horas de reacción, el sistema fue abierto y se le adicionó agua para que el reactivo de Grignard que no haya reaccionado fuese desactivado. Puesto que el monómero corresponde a una especie orgánica, se realizó una separación líquido-líquido, empleando un solvente apolar. Con el proceso anterior, se logró remover los compuestos salinos formados en la reacción de sustitución nucleofílica. Para esto, se empleó un embudo de separación, del cual se extrajo únicamente la fase orgánica. Posteriormente, a la fracción extraída, se le adicionó sulfato de sodio con el objetivo de eliminar algunas trazas de agua presentes en esta. Seguidamente, fue filtrada y rotaevaporada.

Para finalizar, se realizó una cromatografía de columna de sílica en donde fueron recolectadas las fracciones que contenían el monómero de interés. Con el objetivo de seguir el proceso de purificación, las fracciones recogidas eran sembradas en placas TLC en paralelo con el proceso. Al tratarse de una especie sumamente apolar, el compuesto de interés apareció en las primeras fracciones recogidas.

B. Obtención y purificación del polímero

Con el fin de obtener el polímero de interés, se realizó una polimerización vía ADMET empleando el catalizador de Grubbs de primera generación.

Antes de iniciar este proceso, fue necesario desgasificar el monómero, a partir de su solidificación a bajas temperaturas y

condiciones de vacío: En presencia de un baño consistente de nitrógeno líquido, el monómero se encontraba en fase sólida. Una vez este baño era retirado, este empezaba a fundir debido a las condiciones de vacío, presentes en el sistema. Al momento de fundir, se observaba como pequeñas burbujas salían de este, haciendo visible el proceso de desgasificación. Este proceso se realizó por triplicado. Finalizado el ciclo anterior, se procedió a añadir el catalizador de Grubbs.

El proceso de polimerización se llevó a cabo en condiciones de vacío. Lo anterior con el fin de remover el etileno formado en el proceso de polimerización, y así inducir el equilibrio hacia la formación del producto. La reacción se dejó transcurrir por aproximadamente 48 horas y el final se caracterizó por la interrupción en la formación de etileno (burbujeo).

Con el fin de purificar el sólido obtenido, una fracción de este fue solubilizada en un solvente apolar y seguido a esto, se precipitó en metanol frío bajo agitación fuerte, al momento de añadir el polímero solubilizado. En el momento en que todo el polímero se encontró conglomerado en el beaker de reacción, se detuvo el proceso de agitación y se decantó el solvente presente. Debido a que el polímero presentaba una apariencia muy viscosa, se dispuso en un sistema en vacío con el objetivo de eliminar cualquier traza de solvente.

C. Caracterizaciones térmicas y estructurales

Cuando se contó con el producto final, tanto de monómero como de polímero, fue necesario llevar a cabo la caracterización estructural por medio de técnicas analíticas: Para el monómero se realizó un análisis de espectroscopía infrarroja (IR)-reflectancia total atenuada (ATR) con el fin de determinar cualitativamente, la presencia de algunos grupos funcionales esenciales, como lo son las olefinas. Por otra parte, al polímero se le realizaron análisis IR-ATR y calorimetría de barrido diferencial (DSC). Este último es específico para determinar las propiedades térmicas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Monómero sintetizado

Teniendo en cuenta que la reacción de formación del monómero, presenta una estequiometría 2:1 como se observa en la metodología, las cantidades reportadas eran las suficientes para obtener 2,02 g de producto. No obstante, en la práctica solo se obtuvo 0,68 g de este, lo que indica un rendimiento de aproximadamente 34%.

Este valor puede ser debido a algunas trazas de humedad presentes en los solventes, lo que conllevaría a la inactivación del reactivo de Grignard. De igual manera, los pasos de purificación también podría ser un factor por el cual el valor del rendimiento es sumamente bajo.

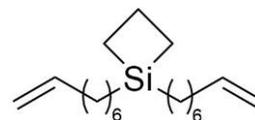


Fig. 6: Estructura del monómero sintetizado

El análisis IR del monómero presentado en la figura 6, se llevó a cabo empleando la técnica ATR la cual tiene su acción en el infrarrojo medio. Para dicho análisis se empleó una mínima cantidad de la muestra, la cual fue dispuesta en el instrumento para realizar el respectivo estudio.

En el espectro IR de la molécula (ver figura 9), se pueden observar algunas bandas correspondientes a los estiramientos de los metilenos: A 2852 cm^{-1} se aprecia la banda correspondiente al estiramiento simétrico. Mientras que la observada a 2921 cm^{-1} corresponde al estiramiento asimétrico. Adyacente a estas dos últimas bandas, se detalla una que aparece a 3076 cm^{-1} ; esta se considera como una respuesta a la vibración asimétrica de estiramiento de los grupos $=\text{C-H}$.¹³

Respecto a los carbonos olefinicos presentes en la molécula, en el espectro se puede observar una banda a 1640 cm^{-1} característica del estiramiento de los carbonos presentes en las olefinas terminales.

Otras de las bandas que resaltan en este espectro, son las que aparecen 907 y 991 cm^{-1} ; estas hacen referencia a las flexiones asimétricas y simétricas de los hidrógenos presentes en las olefinas, respectivamente.

A partir de las bandas observadas en el espectro infrarrojo, se puede asegurar, de manera cuantitativa, que se obtuvo el producto específico deseado debido a la presencia de grupos funcionales relevantes para el caso de estudio: un monómero con presencia de olefinas terminales. Sin embargo, para asegurar la obtención de esta especie química sería necesario un análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) tanto protónico, como de carbono. Con estos últimos, se podría establecer la estructura exacta. Esto gracias a que la especie de interés en este estudio, posee 6 tipos de carbono diferenciados por sus ambientes químicos. En este trabajo de grado, no fue posible llevar a cabo este tipo de análisis. No obstante, los espectros IR fueron comparados con los obtenidos en un estudio previo realizado; en este estudio, se sintetizó de manera exitosa un monómero de estructura similar el cual puede ser observado a continuación.¹⁴

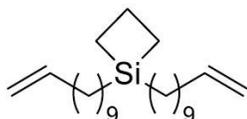


Fig. 7: Estructura del monómero sintetizado por Gómez¹⁴

En la estructura presentada en la figura 7, se puede observar que al comparar ambos monómeros, la única diferencia radica en que el sintetizado por Gómez, posee un mayor número de carbonos entre cada una de las olefinas terminales y el átomo de silicio. En el último estudio mencionado, se tenía como objetivo sintetizar el monómero presentado, la respectiva obtención del polímero y el estudio de sus propiedades térmicas. Adicionalmente, es importante resaltar que en este se realizaron los estudios de resonancia magnética nuclear (ver figura 8) con el objetivo de garantizar la síntesis del monómero anteriormente expuesto.

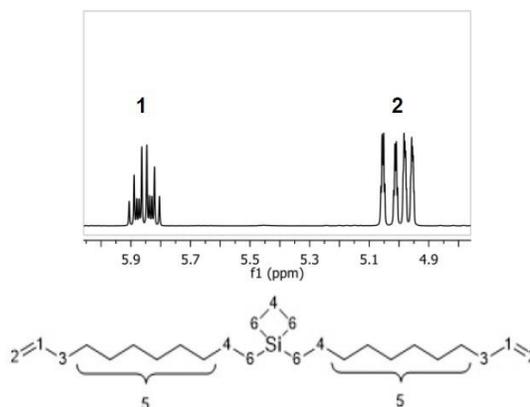


Fig. 8: Fracción del espectro RMN protónico obtenido por Gómez

Del espectro presentado, se pueden destacar algunas señales que presentan desplazamientos a $5,8$ y $5,0$ ppm puesto que son características para los hidrógenos de las olefinas terminales.¹⁵

Es por todo lo anterior y debido a que la síntesis realizada por Gómez estuvo soportada en análisis espectroscópicos, se llevó a cabo la comparación entre los espectros obtenidos mediante espectroscopía infrarrojo de ambos estudios, como se observa en la figura 9.

A pesar de que en la comparación realizada no se observa exactamente el mismo espectro para ambas especies, es importante destacar la presencia de las bandas principales, las cuales fueron mencionadas anteriormente. La diferencia de intensidades entre las bandas de ambos no es un factor decisivo para que no se concluya una síntesis exitosa del producto principal, sin embargo y como se dijo anteriormente, la presencia de las bandas correspondientes a los grupos característicos dentro de la molécula, nos puede llevar a la conclusión de que para este caso de estudio se obtuvo el producto deseado.

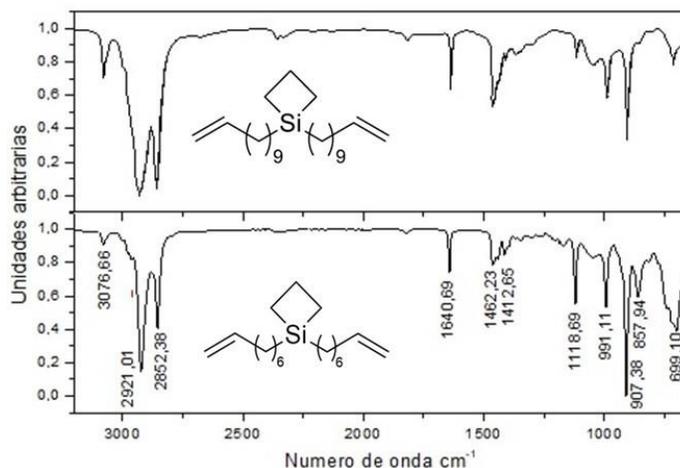


Fig. 9: Comparación de los espectros IR: obtenido por Gómez (Superior) Obtenido en el presente estudio (Inferior)

B. Obtención del polímero via ADMET

Tal y como se planteó en la metodología, para la obtención de un polímero lineal que contara con grupos funcionales en posiciones específicas, se llevó a cabo una polimerización vía ADMET empleando el catalizador de Grubbs de primera generación. Es útil mencionar nuevamente que previo a la polimerización, el monómero debió ser purificado a través de una columna y posteriormente fue desgasificado. La reacción general para obtener el polímero se observa a continuación.

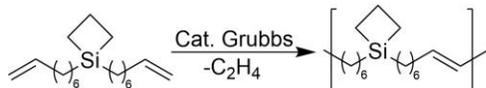


Fig. 10: Estructura química del polímero obtenido

Nuevamente, con el fin de determinar la presencia de grupos funcionales se realizó un estudio de espectroscopía infrarroja. Debido a la alta similitud que existe entre el monómero y su respectivo polímero, es de esperarse que al comparar ambos espectros, compartan cierto número de bandas en común. En este se puede apreciar las vibraciones correspondientes al estiramiento de los metilenos presentes en las cadenas alquílicas: La primera se destaca a 2918 cm^{-1} (asimétrico) y la segunda a 2850 cm^{-1} (simétrico). Otra de las bandas correspondiente a la presencia de los metilenos, es la que aparece a 1461 cm^{-1} ; esta es característica para vibraciones simétricas en el plano.¹³

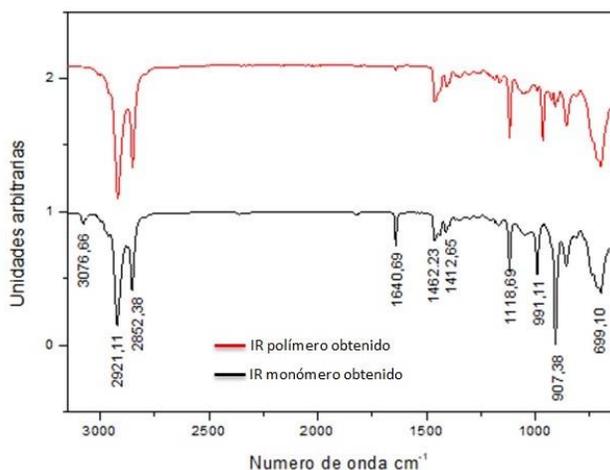


Fig.11: Comparación entre los espectros IR para polímero(superior) y monómero (inferior) obtenido

Ahora bien, al comparar los espectros obtenidos tanto para el monómero como para el polímero en el estudio realizado, podemos notar el cambio en algunas bandas: en el espectro del monómero se destaca una banda que aparece a 1640 cm^{-1} , la cual corresponde al estiramiento de carbonos olefínicos terminales. Sin embargo, dicha banda no se aprecia en el espectro IR del polímero obtenido, lo que confirma la reducción de estos debido al proceso de polimerización. Otra de las bandas que presenta una variación apreciable, es la que aparece a 907 cm^{-1} ; esta es característica de las flexiones asimétricas presentadas por los átomos de hidrógeno en los alquenos terminales. De igual manera, se observa que la banda que aparecía a 3076 cm^{-1} , ahora se encuentra ausente.

Es importante resaltar que la banda correspondiente al anillo de silaciclobutano (1119 cm^{-1}) se encuentra presente en ambos espectros.¹⁶

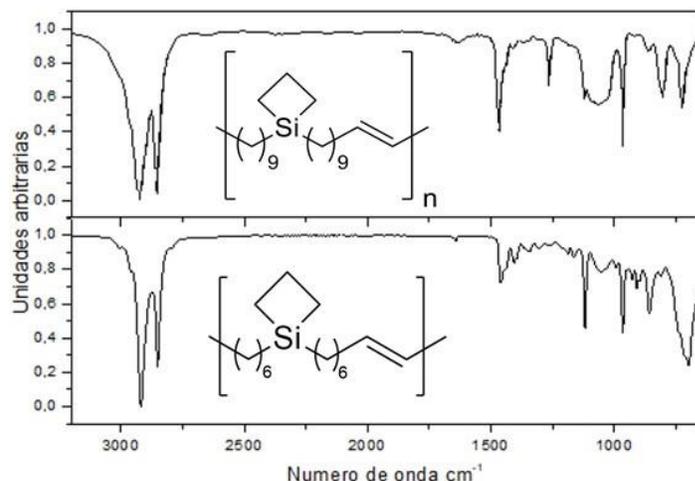


Fig. 12: Comparación de los espectros IR correspondientes para polímero: obtenido por Gómez (Superior) Obtenido en el presente estudio (Inferior)

Al analizar y comparar los espectros presentados en la figura 11, podemos deducir que las bandas correspondientes a los grupos de mayor importancia se encuentran presentes en ambos. A pesar de su divergencia entre algunas bandas, nuevamente esta comparación permite determinar de manera cuantitativa la obtención exitosa del producto final. No obstante, el hecho de que a partir del espectro se concluya que se obtuvo el polímero, no se puede asegurar que el producto sea de una alta masa molecular. Es importante mencionar que para el polímero de Gómez no se contó con análisis RMN.

C. Estudio de las propiedades térmicas mediante DSC

Con el fin de determinar las propiedades térmicas del polímero obtenido, se realizó un estudio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) empleando un equipo DSC Q2000. Para ello, se emplearon 7.120 mg de muestra. En el análisis se realizaron dos ciclos iniciales entre -80 y 120 °C con variación de 10 °C/min . Posteriormente, se llevaron a cabo otros tres ciclos entre -80 y 280 °C con variación de 10 °C/min , incluyendo dos isotermas a 280 °C en los primeros dos ciclos que involucraron dicha temperatura. Para efectos de reporte, solo se tuvo en cuenta a partir del tercer ciclo realizado, puesto que los dos iniciales se consideran etapas en las que se elimina el historial térmico del compuesto. Es decir, en estos ciclos la molécula cambia su distribución espacial debido al cambio en la temperatura.

A partir de la configuración del equipo, en el termograma observado en la figura 13, las transiciones exotérmicas deberían apreciarse en dirección hacia arriba. Sin embargo, en este no es posible apreciar transición de fase alguna. Nuevamente, al comparar los datos con los obtenidos por Gómez se puede observar que este tipo de polímeros presentan una temperatura de transición vítrea y de fusión definidas, debido a que se trata de polímeros lineales los cuales son denominados como perfectos. En el termograma obtenido por Gómez (Ver figura 14), se aprecia que el polímero obtenido presenta un ligero cambio en la capacidad calorífica a -44 °C , lo que se podría interpretar como

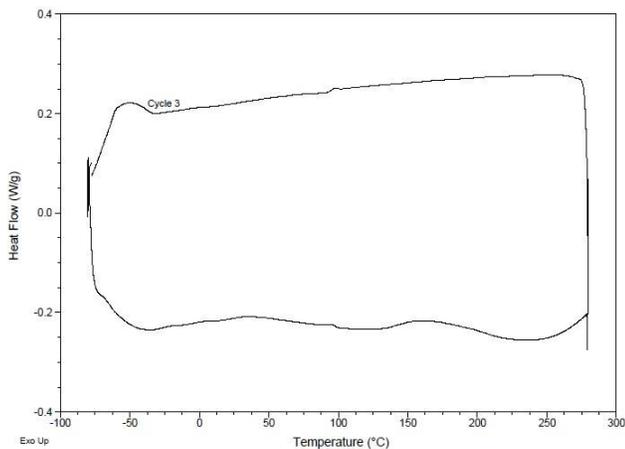


Fig. 13: Resultados obtenidos a partir del análisis DSC realizado al polímero obtenido

un punto de transición vítrea. De igual manera, tanto a 69°C como a 78°C se aprecian dos picos, correspondientes a un cambio de fase endotérmico. Dicho cambio en la capacidad calorífica corresponde al proceso de fusión del polímero. A partir de esto, podemos asegurar que una vez se realiza un análisis DSC a los polímeros de esta familia, debemos obtener temperaturas definidas correspondientes a los diferentes cambios de fases.

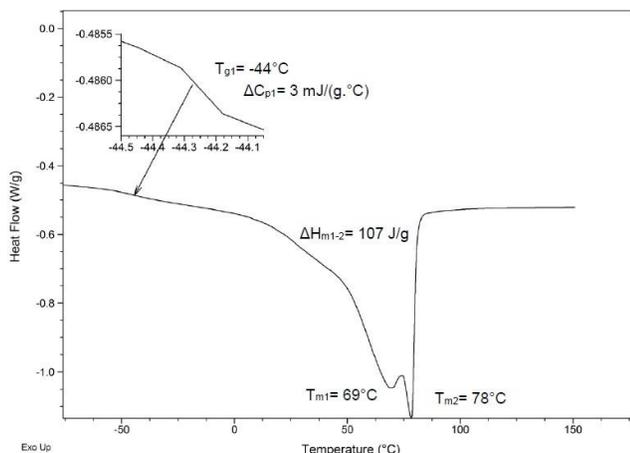


Fig. 14: Termograma obtenido para el polímero sintetizado por Gómez

A pesar de que por medio del análisis realizado a través de espectroscopía infrarroja se concluyó una síntesis efectiva del polímero, los resultados presentados en el termograma obtenido demuestran que probablemente no se obtuvieron cadenas poliméricas con un peso molecular lo suficientemente grande. Es decir, en este caso el producto principal de la polimerización fueron oligómeros (moléculas de bajo peso molecular) lo que indica que el proceso de polimerización no fue llevado a cabo de manera óptima.

Para llevar a cabo un proceso óptimo de polimerización vía ADMET, existen múltiples factores que deben ser debidamente controlados, los cuales podrían conllevar a la obtención de polímeros con pesos moleculares de 80000 g/mol.⁸

En primer lugar, uno de los factores importantes en este tipo de reacción es el tiempo: debido a que se trata de un tipo

de policondensación, usualmente es requerido un tiempo de reacción largo para lograr polímero de alto peso molecular. El largo tiempo de reacción, a su vez requiere un catalizador estable en tiempos prolongados (por lo menos una semana), que cuente con un funcionamiento preciso. Esto con el fin de evitar su inactivación prematura.⁸

En el proyecto, aunque se empleó el catalizador de Grubbs de primera generación, el cual se caracteriza por ser específico y estable aún en presencia de oxígeno, el tiempo en el que se llevó a cabo la reacción, no fue el suficiente para dejar que esta continuara. Razón por la cual es posible que se haya obtenido oligómeros como producto final.

Otro factor importante que se debe tener en cuenta es la pureza del monómero. Esta es otra característica importante a tener en cuenta, debido a que la presencia de cualquier traza contaminante o que los subproductos de las reacciones previas no se hayan retirado en su totalidad, generaran especies que promueven reacciones secundarias o reacciones que induzcan la desactivación del catalizador. De esta manera se impediría el proceso de polimerización en una etapa temprana, lo que conllevaría a la obtención de cadenas con bajo peso molecular. Debido a que los tiempos necesarios para llevar a cabo una polimerización de este tipo son relativamente largos, se debe asegurar un sistema de reacción con condiciones estables, es decir bajo nivel de oxígeno y humedad. Por tal motivo, la desgasificación previa a la polimerización, es un paso de vital importancia ya que en este se elimina gran parte del aire que queda atrapado en el monómero.

Ahora bien, una de las transiciones que se esperaba observar en este caso de estudio era una fusión del material polimérico. Sin embargo, al observar nuevamente el termograma presentado en la figura 13, podemos ver que en este no observa alguna transición correspondiente a dicho cambio de estado. Teóricamente, cuando un polímero se encuentra entrecruzado, este carecerá de temperatura de fusión (material infusible) y sólo será visible su temperatura de transición vítrea. La razón de dicho comportamiento radica en que las cadenas de estos materiales forman un arreglo tridimensional en forma de red, generando un conglomerado de cadenas entrelazadas y organizadas.

Para el presente caso de estudio, el polímero obtenido contaba con la posibilidad de generar un material entrecruzado, una vez se le aplicara calor: la teoría indica que el anillo de silaciclobutano cuenta con la posibilidad de abrirse con rangos de temperatura entre 160-210°C y posteriormente enlazarse con otra cadena equivalente, como se observa en la figura 15.¹⁶

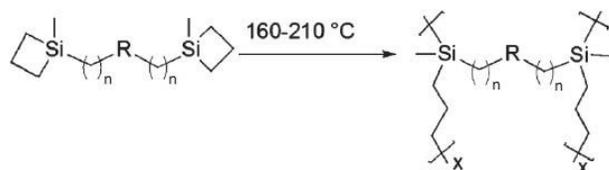


Fig. 15: Reacción de entrecruzamiento de anillos de silaciclobutano, inducida por temperatura

Existe la posibilidad de que el polímero analizado, se haya entrecruzado y por esta razón no es visible un pico correspondiente a la fusión del material. Es por dicha razón,

que es de gran importancia fijar una temperatura a la cual se realizan los estudios de este tipo de materiales poliméricos, con el fin de evitar este tipo de reacciones adversas.

Finalmente se puede decir que el desempeño de una polimerización vía ADMET depende de un número de variables relacionadas al proceso. Para este caso, el no haber tenido el control específico en alguna o cada una de ellas, conllevó a la obtención de cadenas con bajo peso molecular. Con dichos productos no es posible determinar las propiedades térmicas del polímero deseado.

4. CONCLUSIONES

A partir de los espectros obtenidos de las diferentes técnicas instrumentales realizadas, se pudo confirmar la síntesis del monómero 1,1-di(7-octen-1-il)silaciclobutano, a partir de la síntesis de un reactivo de Grignard. Esta última reacción involucró el reactivo 8-bromo-1-octeno, que fue el responsable de realizar la doble sustitución nucleofílica en el anillo de 1,1-diclorosilaciclobutano.

El monómero sintetizado se encontraba en fase líquida, presentando una coloración translúcida y de carácter viscoso. Su bajo rendimiento se debió posiblemente a las estrictas condiciones que se deben mantener durante cada una de las reacciones implicadas, especialmente en las que involucran el reactivo de Grignard.

De igual manera, a partir de los espectros y las comparaciones realizadas, se puede decir que el polímero se obtuvo de manera efectiva. Este producto se caracterizó por ser un líquido sumamente viscoso. No obstante, el producto final obtenido no presentó las características necesarias para poder llevar a cabo un estudio de propiedades térmicas, a partir de un análisis DSC. Seguramente, el hecho de no haber tenido muy en cuenta las condiciones de polimerización, produjo un producto final de bajo peso molecular.

5. RECOMENDACIONES

A partir del trabajo realizado y de los resultados obtenidos, se recomienda realizar nuevamente el trabajo llevado a cabo. Esto con el fin de continuar el respectivo estudio sistemático de esta familia de polímeros. En los futuros proyectos que se relacionen al presentado, es de suma importancia tener control en cada una de las variables (pureza del monómero, tiempo de reacción, condiciones del sistema, uso de solvente, catalizador empleado, etc.) que podrían afectar el desempeño del proceso de polimerización.

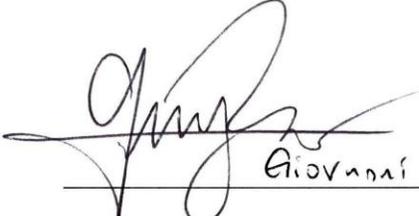
Así mismo, el respectivo proceso de obtención de monómero deberá llevarse a cabo con las precauciones correspondientes, debido a que este involucra la preparación de un reactivo de Grignard.

REFERENCIAS

1. Seimour, R. B., Carraher, C. E. (1995). *Introducción a la química de los polímeros*. (Reverte, Ed.) (3° Ed). Barcelona.
2. Wade, L. G. (2012). *Polímeros Sintéticos*. In E. Pearson (Ed.), *Química Orgánica* (Vol 2, p. 1222). México D.F.
3. Bruce, Y. (2008b). *Polímeros Sintéticos*. In Pearson Education (Ed.), *Química Orgánica* (5° Ed, p. 1233). México D.F.
4. Charles, E. (2010). *Inorganic Polymers*. In Taylor Francis (Ed.), *Introduction to polymer chemistry* (Second edi, p. 287). Boca Raton (Florida).
5. Brzezinska, K. R., Schitter, R., Wagener, K. B. (2000). Carbosilane/carbosiloxane-based ADMET homopolymers and copolymers possessing latent reactivity, *38*(9), 1544–1550.
6. Wagener, K. B., Matloka, P. (2006). The acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization approach to silicon containing materials. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *257*, 89–98. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.06.006>
7. Avendaño, C. (2006). Perspectiva de las reacciones de metátesis. *El Premio Nobel de Química del año 2005. Anales de La Real Academia Nacional de Farmacia*, *72*(1), 107–137.
8. Li, H., Caire da Silva, L., Schulz, M. D., Rojas, G., Wagener, K. B. (2017). A review of how to do an acyclic diene metathesis reaction. *Polymer International*, *66*(1), 7–12. <https://doi.org/10.1002/pi.5188>
9. Davidson, T. A., Wagener, K. B. (2016). *Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization*. *Materials Science and Technology*, *1*. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/9783527603978.msto226>
10. March, J., Smith, M. B. (2007). *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. (Jhon Wiley Sons, Ed.) (6th ed.). New Jersey.
11. Carey, F. A. (2003). *Compuestos Organometálicos*. In McGraw-Hill Interamericanal (Ed.), *Química Orgánica* (p. 592). México D.F.
12. Bruce, Y. (2008a). *Compuestos Organometálicos*. In Pearson Education (Ed.), *Química Orgánica* (5° Ed, p. 466). Mexico D.F.
13. Insuasty, B., Bouchard, A., Quiroga, J. (1993). *Uso de la espectroscopía ultravioleta e infrarroja en análisis orgánico*. Universidad del Valle. Facultad de ciencias. Departamento de Química.
14. Gómez, V. (2017) *Polimerización de 1,1-di(10-undecen-1-il)silaciclobutano vía ADMET mediante el catalizador de Grubbs de primera generación*. Universidad Icesi. Facultad de ciencias naturales. Departamento de química.
15. UGR (2003) *Espectroscopía RMN: Desplazamientos Químicos característicos de protones en distintos grupos funcionales (Quiored)* Universidad de Granada. España.
16. Delgado, P. Matloka, P., Zuluaga, F., Wagener, K. (2012) *Synthesis and thermal crosslinking of carbosiloxane and oligo polymers*. <https://doi.org/10.1002/pola.25048>



APROBADO POR:


Giovanni Rojas
Director(a) del Proyecto.

Nora E. Valderruten

Evaluador (a)