



APROBADO POR:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'G. Rojas', is written over a horizontal line. The signature is fluid and cursive.

Giovanni Rojas, Ph. D
Director del Proyecto.

Nora E. Valderruten

Nora Valderruten, Ph. D
Evaluadora.



Obtención y caracterización del polímero poli 1,1-di(4-penten-1-il)silaciclobutano a base de silicio sintetizado vía ADMET

Isabel Cristina Gálvez Valencia

Programa de Química con énfasis en Bioquímica, Facultad de Ciencias Naturales
Universidad Icesi, Santiago de Cali, Valle del Cauca, Colombia

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Palabras claves:

Silicio, polimerización vía ADMET, reactivo de Grignard, catalizador de Grubbs, propiedades térmicas, entrecruzamiento.

RESUMEN

Debido a la necesidad de nuevas propiedades en polímeros, se ha incluido el silicio como átomo en la estructura principal de éstos, dando como resultado nuevos materiales con diferentes propiedades térmicas. Con esto en mente, se realiza la polimerización vía ADMET de un monómero que contiene un anillo con un átomo de silicio, obtenido mediante un reactivo de Grignard. Éste material polimérico contiene un anillo de silaciclobutano lábil, propenso a abrirse, provocando un entrecruzamiento en el material final.

Tabla de contenido

1. INTRODUCCIÓN	2
2. METODOLOGÍA	4
Instrumentación.....	4
Síntesis del monómero	4
Purificación y caracterización del monómero.....	5
Obtención y purificación del polímero	5
Caracterización del polímero	5
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	5
4. CONCLUSIONES	8
5. REFERENCIAS.....	9

1. INTRODUCCIÓN

La metátesis de dienos acíclicos (ADMET) hace referencia a una polimerización en la cual α,ω dienos producen exclusivamente polímeros lineales con estructuras primarias insaturadas, liberando etileno ¹. Este proceso es una polimerización por etapas, la cual genera

la eliminación de etileno, desplazando el equilibrio hacia la producción del polímero. Esto se logra con una reacción en bulk bajo condiciones de vacío ^{1,2}. Esta metátesis se lleva a cabo usando los catalizadores de Schrock y de Grubbs; de forma que la reacción general es la mostrada a continuación.

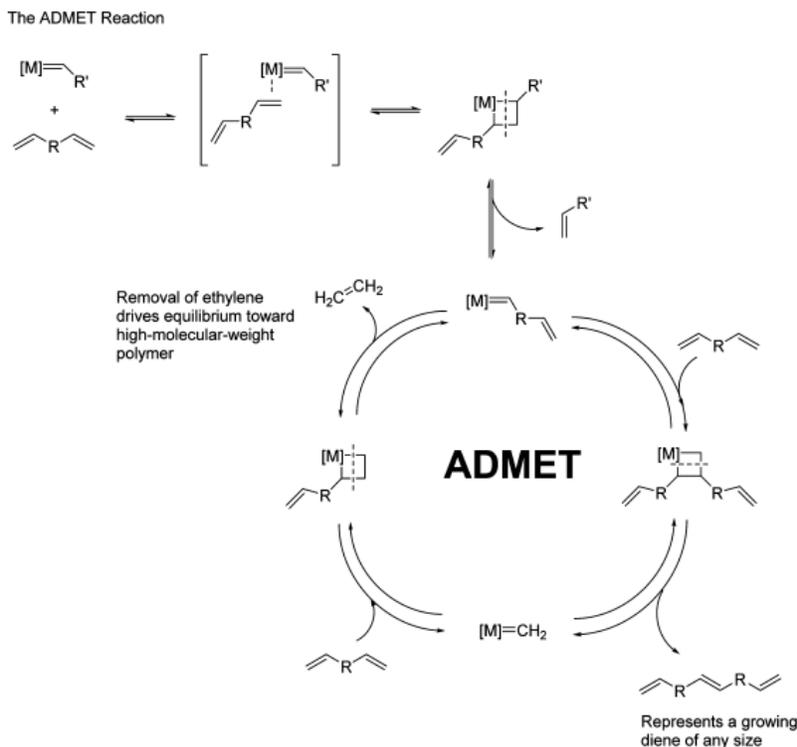


Figura 1. Mecanismo de ciclo de reacción para ADMET. Tomado de ³

Teniendo en cuenta que se va a realizar una polimerización vía ADMET, es importante resaltar que el monómero que se vaya a usar debe ser apropiado ya que debe tener enlaces dobles terminales que permitan la polimerización.

Este tipo de reactivos pueden ser sintetizados mediante un reactivo de Grignard, ya que éstos permiten la adición de cadenas de carbono. Al adicionar una cadena de carbonos a otra molécula, es necesario tener en cuenta que se requiere de un ataque nucleofílico por parte de un carbono. Para que esto suceda es necesario que el carbono esté enlazado a un átomo menos electronegativo, como un metal. De esta forma, éstos compuestos actúan como si fueran carbaniones ⁴.

En el marco de la síntesis de monómeros que contienen silicio, ya se ha estudiado el uso de reactivos de Grignard para la obtención de dichos compuestos con alta eficiencia, empleando como reactivos un clorosilano y el Grignard. En estos casos se da un ataque nucleofílico al átomo de silicio, formando el alquilsilano respectivo ⁵.

En la búsqueda de materiales versátiles, se han estudiado polímeros que no se compongan enteramente de carbono e hidrógeno, con este objetivo en mente se han incorporado átomos de silicio en la estructura. Algunos de

estos polímeros son los polisilanos, que se caracterizan por tener enlaces Si-Si; los polisiloxanos, que poseen enlaces Si-O; y policarbosilanos, que tienen una estructura -SiR₂-. Esta variedad de enlaces hace que las propiedades de ellos sean diferentes, de tal forma que los polisilanos son compuestos conductores que se pueden usar como materiales ópticos no lineales ². Los polisiloxanos son polímeros que gracias a su alta estabilidad térmica son usados como fluidos hidráulicos, resinas y antiespumantes ^{2,6}. Por último, los policarbosilanos que contienen metales han cobrado interés como materiales con propiedades redox, magnéticas, ópticas y catalíticas superiores ⁷.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, se puede observar la importancia de seguir trabajando con polímeros que contengan silicio, siguiendo los cambios en su estabilidad térmica y estructural, antes y después de un entrecruzamiento. Este análisis va a permitir aportar conocimientos en la síntesis de polímeros que contienen silicio, además de ofrecer el producto como material polimérico novedoso que sea capaz de cambiar sus propiedades térmicas al entrecruzarse.

2. METODOLOGÍA

Los reactivos 5-bromo-1-penteno, 1,1-diclorosilaciclobutano y el catalizador de Grubbs de primera generación fueron comprados a Sigma-Aldrich y usados sin tratamientos posteriores debido a su alta pureza de 95%, 97% y 97% respectivamente. El magnesio y los solventes empleados fueron suministrados por el almacén de la Facultad de Ciencias Naturales de la Universidad Icesi.

Instrumentación

Las muestras (50 mg) tanto de monómero como de polímero infrarrojo medio, fueron analizadas por reflectancia total atenuada usando discos de KBr. Se utilizó el equipo espectrofotómetro IR Nicolet 6700, Thermoscientific del Laboratorio de Instrumentación Química de la universidad Icesi.

Por su parte, los estudios de calorimetría de barrido diferencial se llevaron a cabo en un calorímetro de barrido diferencial Q2000 del Laboratorio de Instrumentación Química de la universidad Icesi; usando una celda vacía como referencia, con una rampa de temperatura de 10 °C/min desde -80 hasta 280 °C. Los datos reportados pertenecen al tercer ciclo de calentamiento.

Síntesis del monómero

Para iniciar la síntesis del monómero es necesario preparar un reactivo de Grignard, por ende, se requirió que el solvente y demás materiales estuvieran secos. Como primera medida, se realizó el secado del éter etílico como solvente a usar.

En un balón de tres bocas purgado con nitrógeno y previamente flameado se añadieron aproximadamente 100 mL de éter etílico junto con una barra de agitación, permitiendo la entrada de nitrógeno por una de las bocas, garantizando una atmósfera inerte. Paralelamente, se cortaron trozos de sodio metálico sumergidos en hexano. Posteriormente se adicionaron dichos trozos de sodio al balón con éter etílico. Como indicador de la reacción se usó 1,5 g de benzofenona. Una vez se tuvo todos los reactivos en el balón, se acopló a un condensador y se dejó durante 24 horas este sistema, incluyendo cuatro horas en reflujo a 45 °C. Se dio por terminada reacción cuando se notó un color azul oscuro/morado. Este color es debido que la benzofenona al reaccionar con el sodio una especie

cetilo Na-Benzofenona, la cual es de un azul oscuro, esta especie se forma solo cuando el sodio deja de reaccionar con el agua, por ende, es un indicador del término de la reacción⁸. Finalmente, se destiló el éter seco, manteniendo la atmósfera inerte.

Seguidamente, se debió preparar un reactivo de Grignard, razón por la cual fue necesario mantener una atmósfera inerte a través de todo el proceso, además de flamear y purgar toda la vidriería.

Como primera medida fue necesario activar 1,0562 g de magnesio, que en este caso se realizó mediante lavados con tolueno y calentando a 120 °C durante 10 horas.

Una vez activado el magnesio, se adicionó 20 mL de éter seco junto con el magnesio a un balón de tres bocas, permitiendo la entrada de nitrógeno por una de ellas. Después, con una jeringa se añadió el 2,3 mL (19,4 mmol) de 5-bromo-1-penteno (Figura 2a). Luego se empezó un reflujo en baño de aceite a 45 °C durante cuatro horas, hasta que hubo un cambio de color de rojo/café a gris opaco, este cambio debido a la formación de sal durante la reacción.

Finalizada la síntesis del reactivo de Grignard, éste se transfirió a otro balón, previamente flameado y purgado con nitrógeno, por medio de una cánula seca por diferencia de presiones; de esta forma se dio la separación del producto de interés del exceso de magnesio.

Para continuar, se agregó 1,1 mL (9,2 mmol) de 1,1-diclorosilaciclobutano gota a gota (Figura 2b). Una vez terminada la adición, se empezó un reflujo en baño de aceite a 45 °C durante 10 horas. Una vez finalizado el reflujo, se agregó agua al sistema para desactivar el reactivo de Grignard que pueda haber quedado sin reaccionar.

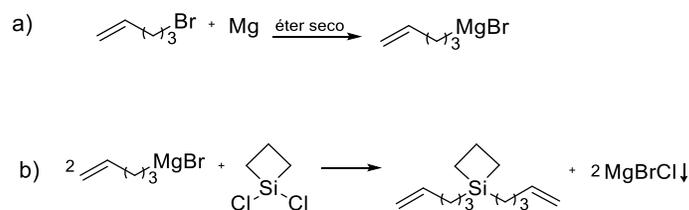


Figura 2. (a) Síntesis de reactivo de Grignard. (b) Síntesis del monómero.

Purificación y caracterización del monómero

Para separar el monómero se realizaron dos separaciones de fases líquido – líquido con hexano, correspondiente a las dos corridas de síntesis de monómero. De esta manera, se recogieron las fases orgánicas y se secaron con sulfato de sodio anhidro, finalizando con una rotaevaporación.

Llegado a este punto, se recogieron los dos crudos y se juntaron para realizar una cromatografía de columna en sílica con fase móvil de 9:1 heptano:octano, para obtener un rendimiento de 6,7%.

Para caracterizar estructuralmente el monómero se realizó un análisis de infrarrojo mediante ATR.

Obtención y purificación del polímero

Para llevar a cabo la polimerización ADMET, fue necesario degasificar el monómero, este proceso se realizó mediante la técnica de freeze-pump-thaw en un balón, en la cual se congeló el monómero en condiciones de vacío hasta que empieza a fundirse, punto en el cual se cierra la llave de vacío. Este ciclo se repitió cinco veces.

Teniendo el monómero listo, se agregó al balón el catalizador de Grubbs de primera generación, para dar paso a la polimerización (Figura 3), manteniendo el vacío para asegurar la eliminación de etileno. Este montaje se dejó en agitación durante dos días, hasta que dejó de observarse el desprendimiento de etileno, en dicho punto se dio por terminada la polimerización.

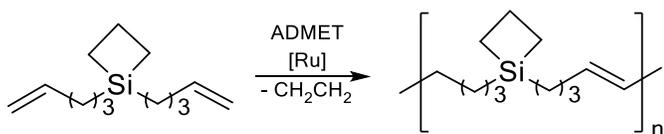


Figura 3. Polimerización vía ADMET del monómero.

Para la purificación, se solubilizó el polímero en una pequeña cantidad de ciclohexano y se llevó a cabo una precipitación en metanol frío. Para recuperar el polímero se realizó una rotaevaporación.

Caracterización del polímero

Para finalizar, se realizó un análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC), el cual permitió determinar las transiciones térmicas del material.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Teniendo en cuenta las cantidades utilizadas para la síntesis del monómero en ambas corridas, se determinó que el reactivo límite era el 1,1-diclorosilaciclobutano; por lo que la masa que se debió obtener era de 3,8681 g. Sin embargo, se obtuvo un rendimiento del 6,7%; este valor tan bajo se puede adjudicar a varios factores: como primera medida, se sabe que la obtención de este producto se da mediante un reactivo de Grignard, razón por la cual se debieron mantener siempre las condiciones anhidras. En caso de no conservar esta atmosfera, el reactivo se inactiva, produciendo el alcano correspondiente. Se sospecha que esto puede haber pasado en algún momento de la reacción, ya que gracias al monitoreo mediante TLC se pudo observar que el producto monosustituido estaba en mayor cantidad. Esto puede significar que la reacción se empezó a dar de forma efectiva, pero en algún punto el reactivo de Grignard se desactivó; explicando así la menor proporción de monómero frente al producto monosustituido. Otro factor que explica el rendimiento tan bajo es el hecho de que la purificación requirió de varias columnas de cromatografía, de manera que es muy posible que se haya perdido monómero durante las mismas.

Consecuentemente, se realizó el análisis IR del monómero, comparando con el 1,1-di(10-undecen-1-il)silaciclobutano⁹ (Figura 4). Cabe resaltar que la diferencia entre ambos compuestos es la cantidad de carbonos entre el anillo de silaciclobutano y las olefinas terminales. En el caso del 1,1-di(4-penten-1-il)silaciclobutano hay tres carbonos, mientras que en el 1,1-di(10-undecen-1-il)silaciclobutano son nueve.

Como se puede observar en la figura anterior, ambos espectros son parecidos, esto es debido a que la estructura entre ellos es similar, ya que como se mencionó previamente la diferencia son la cantidad de carbonos intercalantes entre el ciclo y las olefinas.

De esta manera, los dos espectros muestran señales a 3076 cm^{-1} , la cual corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico del =C–H olefínico. También se pueden encontrar señales a 2920 cm^{-1} y 2853 cm^{-1} , pertenecientes a vibraciones de estiramiento de los metilenos asimétrico y simétrico, respectivamente; acompañadas también por las flexiones simétrica a 1460 cm^{-1} , y asimétrica a 721 cm^{-1} .

¹. Por otra parte, a 1640 cm^{-1} se ve reflejada la tensión de los enlaces C=C de las olefinas terminales, acompañada por las deformaciones C-H fuera del plano simétrica y

asimétrica a 994 cm^{-1} y 908 cm^{-1} , respectivamente. Finalmente, se puede reconocer la banda correspondiente al anillo de silaciclobutano a 1118 cm^{-1} .

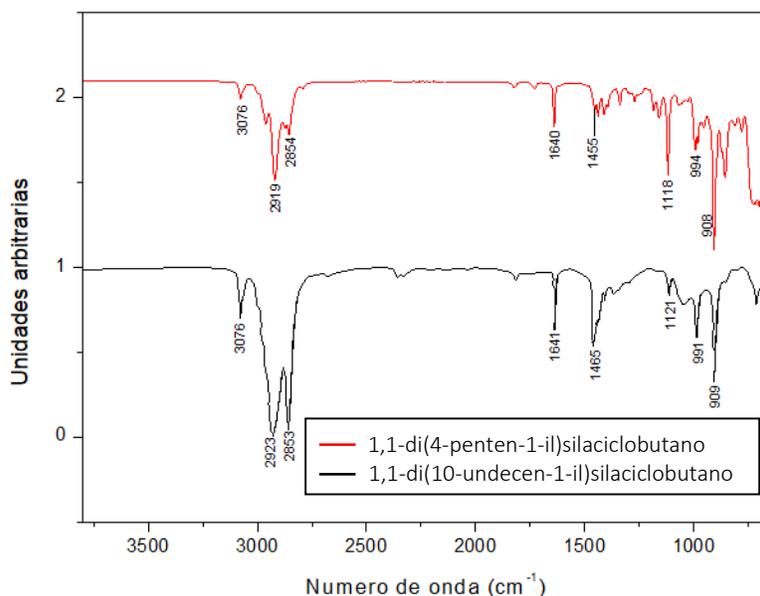


Figura 4. Espectros IR de los monómeros.

Gracias a la comparación con un compuesto ya estudiado, se logró determinar la síntesis exitosa del 1,1-di(4-penten-1-il)silaciclobutano, comprobando las señales más características del monómero como los son las olefinas terminales y el anillo de silaciclobutano. Además, se pueden apreciar las diferencias entre ambas moléculas. Estas diferencias radican principalmente en las intensidades de las señales. De manera que las señales que

pertencen a estiramientos y flexiones de metilenos ($2923, 2853, 1465\text{ cm}^{-1}$), son más intensas para aquel compuesto que tiene nueve metilenos entre olefinas y anillo.

De forma análoga se realizó un análisis comparativo entre los polímeros obtenidos a partir de los distintos monómeros (Figura 5).

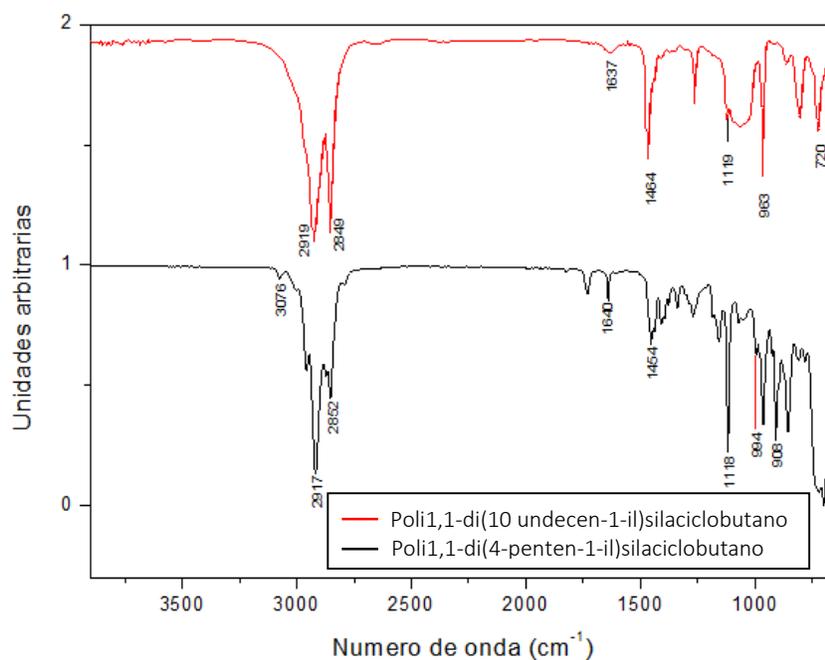


Figura 5. Espectros IR de los polímeros.

Como se puede apreciar, nuevamente hay dos vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico, características de los metilenos a 2917 cm^{-1} y 2852 cm^{-1} , respectivamente. De igual forma, se encuentran las flexiones simétricas en el plano de estos metilenos a 1454 cm^{-1} . Asimismo, se identifica la señal que pertenece al anillo de silaciclobutano a 1118 cm^{-1} .

Al comparar los espectros de los monómeros con sus respectivos polímeros, se puede ver que algunas señales disminuyen su intensidad. Una de estas señales es la que identifica olefinas terminales a 1640 cm^{-1} ; adicionalmente, se encuentran las bandas a 994 cm^{-1} y 908 cm^{-1} , correspondientes a las flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano de los hidrógenos del alqueno terminal. Esto pasa ya que hay menos moléculas vibrando, debido a que el número de enlaces dobles terminales decrece durante la polimerización.

A pesar de que las variaciones en las intensidades de las señales anteriores son un indicio de que la polimerización

si se dio, la señal que lo confirma es la que se encuentra a 964 cm^{-1} , ya que esta señal identifica una deformación C–H fuera del plano para alquenos trans. Teniendo en cuenta las estructuras del monómero y del polímero, se sabe que esta señal no se debe encontrar para el monómero, pero sí para el polímero.

Con el análisis anterior, se sabe que la polimerización fue exitosa, sin embargo, no se puede determinar si el polímero está entrecruzado o en su forma lineal, ya que la diferencia estaría en los átomos que conforman el anillo de silaciclobutano, pero estas señales se solapan con las de la cadena alquílica del polímero. De forma que son indistinguibles mediante un análisis IR.

En cuanto al polímero, se obtuvo un material sólido y de color marrón. Siguiendo la caracterización, se realizó una calorimetría de barrido diferencial, con el objetivo de determinar sus propiedades térmicas, comparando así con el polímero ya estudiado.

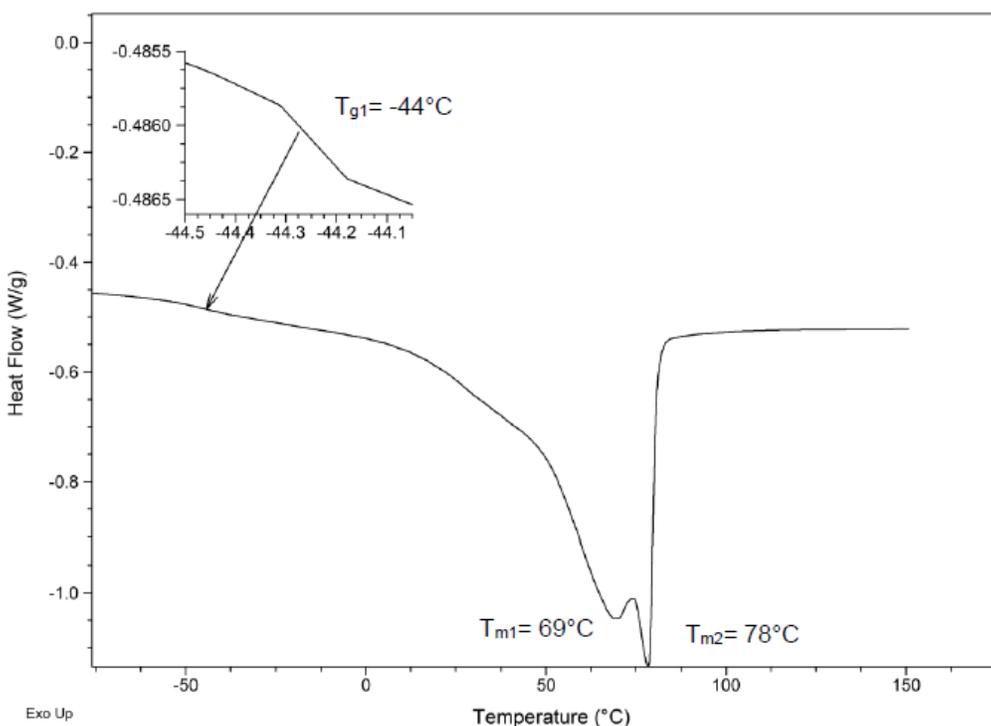


Figura 6. Termograma del 1,1-di(10-undecen-1-il)silaciclobutano.

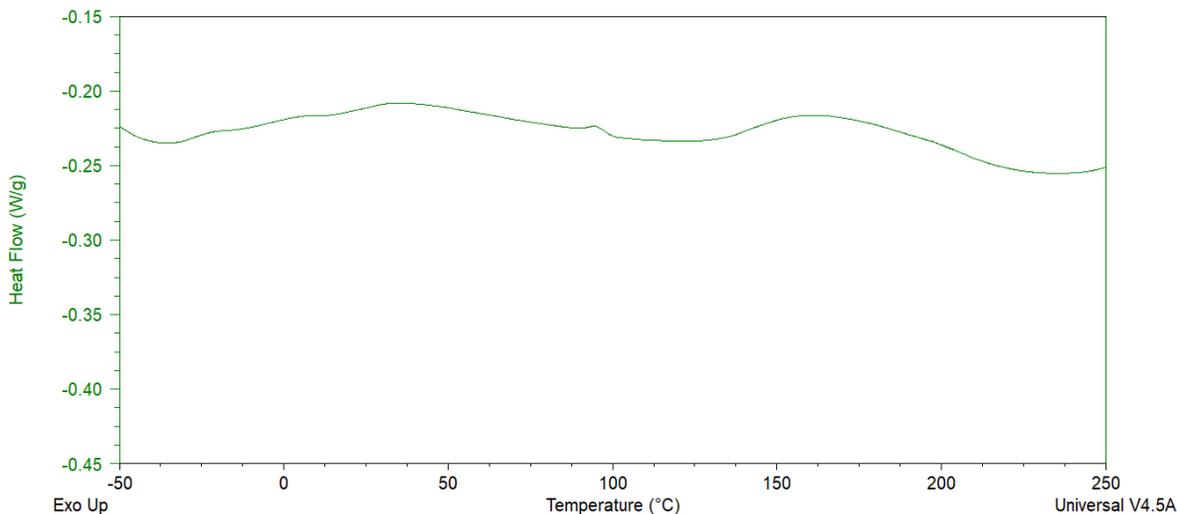


Figura 7. Termograma del poli 1,1-di(4-penten-1-il)silaciclobutano.

Como se puede observar en la Figura 6, el polímero preparado anteriormente a este trabajo presenta dos temperaturas de fusión (T_m) a 69 °C y 78 °C; esto se debe a que el empaquetamiento entre las cadenas y el polímero mismo no es uniforme, por lo tanto, algunas cadenas funden primero que otras. Adicionalmente, se encuentra una temperatura de transición vítrea (T_g) a -44 °C, lo que quiere decir que es un material semicristalino que a temperaturas por debajo de ésta retiene su estructura quebradiza, y por el contrario adquiere flexibilidad cuando la sobrepasa, esto gracias a que las cadenas fluyen libremente.

El comportamiento esperado para el poli 1,1-di(4-penten-1-il)silaciclobutano (Figura 7) era el descrito anteriormente, aunque teniendo en cuenta la disminución de carbonos se esperaba una disminución en la temperatura de fusión (en su estado no entrecruzado). Sin embargo, esto no fue encontrado.

Como se puede observar en la Figura 7, el nuevo material parece no presentar ninguna temperatura de fusión o de transición vítrea, esto no coincide con lo encontrado anteriormente. La explicación a esto radica en el entrecruzamiento. Estos polímeros son capaces de someterse a un entrecruzamiento mediante la apertura del ciclo de silaciclobutano, esta apertura está reportada en un rango de temperatura aproximada entre 160 °C y 210 °C¹⁰, dando como resultado el polímero mostrado en la Figura 8. Es posible que, a pesar de haber tomado precauciones, este proceso se haya dado durante el proceso de secado a alta temperatura y vacío del polímero. Al darse un entrecruzamiento, ya no se va a evidenciar una temperatura de fusión, ya que las cadenas no van a poder fluir libremente¹¹.

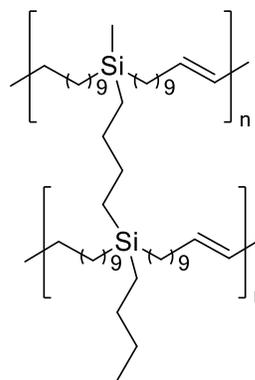


Figura 8. Estructura del material obtenido entrecruzado.

Lo anterior se puede demostrar mediante pruebas de solubilidad. En dichas pruebas se obtuvo como resultado la insolubilidad en compuestos apolares como hexano y ciclohexano. Esto demostró la formación de una red compacta derivada del entrecruzamiento por apertura del anillo de silaciclobutano.

4. CONCLUSIONES

Fue posible la síntesis del monómero 1,1-di(4-penten-1-il)silaciclobutano, mediante un reactivo de Grignard. Gracias a éste se logró la obtención del polímero correspondiente, vía ADMET. Este polímero se caracterizó por ser un material sólido, de color marrón.

El espectro IR del monómero presentó señales características que lograron confirmar la identidad del mismo; adicionalmente, se pudo relacionar este espectro con el del polímero, ratificando señales y justificando la disminución de intensidad de otras. De igual manera, se

realizó una comparación entre estos productos y otros dos compuestos de estructura muy similar, caracterizados previamente.

A partir del DSC del polímero y su comparación con un material similar, se logró evidenciar el entrecruzamiento, debido a la falta de temperatura de fusión. Hecho que fue corroborado mediante pruebas de solubilidad. Debido a esto la caracterización mediante RMN no se llevó a cabo.

5. REFERENCIAS

1. Buchmeiser, M. R. *Metathesis polymerization*. (Springer, 2005).
2. Odian, G. *Principles of polymerization*. (Wiley-Interscience, 2004).
3. Li, H., Caire da Silva, L., Schulz, M. D., Rojas, G. & Wagener, K. B. A review of how to do an acyclic diene metathesis reaction. *Polym. Int.* **66**, 7–12 (2017).
4. Yurkanis, P. *Química Orgánica. Journal of Chemical Information and Modeling* **53**, (2013).
5. Arkles, B., Silverman, G. & Rakita, P. GRIGNARD REAGENTS AND SILANES REPRINTED FROM HANDBOOK OF GRIGNARD REAGENTS. (1996).
6. Braun, D., Ritter, H., Cherdron, H., Rehahn, M. & Voit, B. *Polymer synthesis: Theory and practice*. (Springer, 2010).
7. Mandal, B. K. *Polymer synthesis Strategies and tactics*. (Covalent Press, Inc, 2009).
8. Simas, A. B. C., Pereira, V. L. P., Barreto Jr., C. B., Sales, D. L. de & Carvalho, L. L. de. An expeditious and consistent procedure for tetrahydrofuran (THF) drying and deoxygenation by the still apparatus. *Quim. Nova* **32**, 2473–2475 (2009).
9. Gómez, V. POLIMERIZACIÓN DE 1,1-di(10-undecen-1-il)silaciclobutano VÍA ADMET MEDIANTE EL CATALIZADOR DE GRUBBS DE PRIMERA GENERACIÓN. (Universidad Icesi, 2017).
10. Delgado, P. A., Matloka, P., Zuluaga, F. & Wagener, K. B. Synthesis and thermal crosslinking of carbosiloxane and oligo(oxyethylene) polymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **50**, 431–440 (2012).
11. Stevens, M. *Polymer Chemistry An Introduction*. (Oxford University Press, 1999).