

## Silsesquioxanos derivados de la polimerización de (3-metacriloxipropil) trimetoxisilano: evolución de la distribución de masa molar y fracción de ciclos intramoleculares

Eisenberg, P.<sup>(i)</sup>; Erra-Balsells, R.<sup>(ii)</sup>; Ishikawa, Y.<sup>(iii)</sup>; Lucas, J. C.<sup>(i)</sup>; Nonami, H.<sup>(iii)</sup>; Williams, R. J. J.<sup>(iv)</sup>

- <sup>(i)</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico para la Industria Plástica (CITIP)  
<sup>(ii)</sup> Departamento de Química Orgánica (FCEyN, UBA)  
<sup>(iii)</sup> Plant Biophysics / Biochemistry Research Laboratory, College of Agriculture, Ehime University, Japan  
<sup>(iv)</sup> INTEMA (UNdMP), CONICET; Mar del Plata

La reacción de policondensación de (3-metacriloxipropil) trimetoxisilano fue llevada a cabo en masa (sin agregado de solvente), empleando ácido fórmico 98 % (p/p) (relación molar HCOOH/Si = 3 o 6), a 50°C o 70°C, durante periodos de tiempo de hasta un mes (1). Los silsesquioxanos (SSO) resultantes fueron caracterizados por NMR 1H, IR-FT, SEC, UV-MALDI-TOF MS (espectrometría de masa con desorción / volatilización / ionización inducida por un fotosensibilizador (matriz) excitado por un láser ultravioleta con analizador por tiempo de vuelo, modo lineal, reflector y PSD) (Figura 1 a, b y c), y ESI-TOF MS (espectrometría de masa con volatilización/ionización inducida por nebulización en un campo eléctrico (ESI), con analizador por tiempo de vuelo (TOF)) (Figura 1 a, b y c).

La concentración de grupos Si-OCH<sub>3</sub> residual, y de los productos volátiles CH<sub>3</sub>OH y HCOOCH<sub>3</sub>, generados en el transcurso de la reacción fue evaluada cuantitativamente por NMR 1H durante la etapa inicial de la síntesis (Figura 2 a y b). Al cabo de 2 días de reacción a 50°C, o de alrededor de 6 horas a 70°C, los SSO resultantes presentaban principalmente grupos Si-OH residuales y sólo trazas de grupos Si-OCH<sub>3</sub>, resultado confirmado por FTIR y UV-MALDI-TOF MS en modo reflector.

La reacción de policondensación continúa lentamente, durante el periodo de almacenamiento a temperatura ambiente, principalmente a través de la condensación de los grupos silanol residuales (Si-OH + Si-OH).

La fracción promedio de ciclos intramoleculares (2, 3) aumenta continuamente durante la policondensación. Para un producto de reacción típico, con especies involucrando de 6 a 24 átomos de silicio, se obtuvo un valor de  $f_{prom} = 0,81$ . El valor obtenido evidencia la presencia de estructuras relativamente cerradas. El espectro MS/MS mostró la fragmentación de uno o más grupos ésteres unidos al átomo de silicio, seguido de un reordenamiento de McLafferty (4).

La adición de agua a la formulación inicial (relación molar 3:1 H<sub>2</sub>O/Si), dio lugar a una disminución en la velocidad de policondensación y a una disminución de la fracción promedio de ciclos intramoleculares, resultando en la formación de estructuras más abiertas.

El empleo de ácido fórmico produce entonces SSO que presentan una fracción de ciclos intramoleculares superior respecto de los SSO sintetizados a partir de formulaciones convencionales.

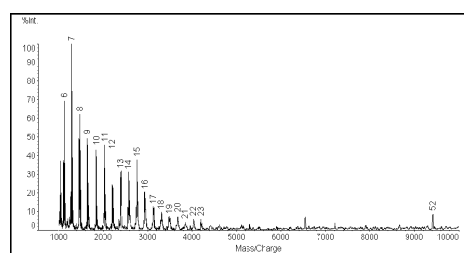
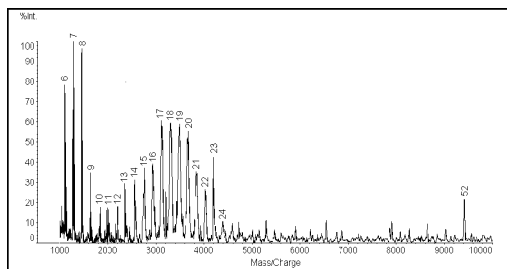
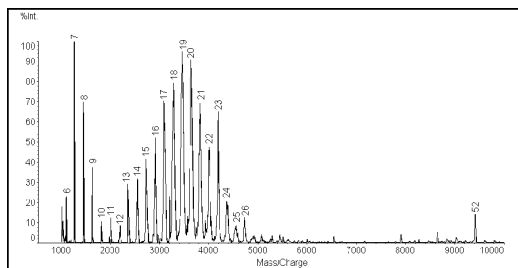


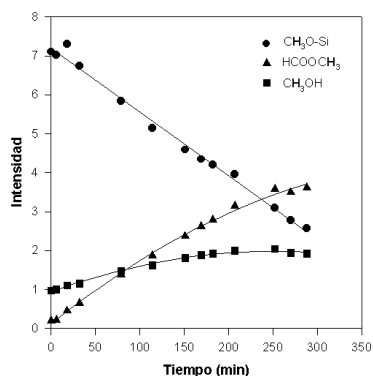
Figura 1 a: Espectro UV-MALDI-TOF de SSO1 (HCOOH/Si = 3; H<sub>2</sub>O/Si = 3,16; T = 50°C; 12 días)



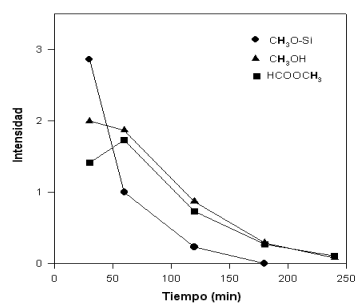
**Figura 1 b:** Espectro UV-MALDI-TOF de SSO2 ( $HCOOH/Si= 3$ ;  $H_2O/Si= 0,16$ ;  $T= 50^{\circ}C$ ; 2 días)



**Figura 1 c:** Espectro UV-MALDI-TOF de SSO4 ( $HCOOH/Si= 6$ ;  $H_2O/Si= 0,31$ ;  $T= 70^{\circ}C$ ; 9 días)



**Figura 2 a:** Evolución de la intensidad de las señales RMN  $^1H$  correspondientes al grupo  $-OCH_3$  presentes en  $Si(OCH_3)$ , formiato de metilo ( $HCO-OCH_3$ ) y metanol ( $CH_3-OH$ ) en función del avance de reacción (SSO2,  $50^{\circ}C$ ,  $HCOOH/Si= 3$ ).



**Figura 2 b:** Evolución de la concentración de los protones del grupo metilo correspondiente a los grupos  $Si(OCH_3)$ ,  $CH_3OH$  y  $HCOOCH_3$ , durante las primeras 4 horas de reacción (SSO3,  $70^{\circ}C$ ,  $HCOOH/Si= 3$ ).

## REFERENCIAS:

- (1) Sharp, K. J. Sol-Gel Sci. Technol. 1994, 2, 35.
- (2) Wallace, W. E.; Guttman, C. M.; Antonucci, J. M. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1999, 10, 224.
- (3) Wallace, W. E.; Guttman, C. M.; Antonucci, J. M. Polymer 2000, 41, 2219.
- (4) McLafferty, F. W.; Turecek, F.; Interpretation of Mass Spectra, 4th Ed., University Science Books, Sausalito, California, 1993, p. 81.

Para mayor información contactarse con:

Patricia Eisenberg – [patsy@inti.gov.ar](mailto:patsy@inti.gov.ar)

[Volver a página principal](#) ◀