

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

**“ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA RELACIÓN
ENTRE LOS ESTADOS CONFORMACIONALES DE LOS
POLISILANOS Y LOS GRUPOS SUSTITUYENTES UNIDOS AL
SILICIO: EL CASO DEL POLIDIMETILSILANO”.**

Alvaro José Castillo Zeceña

Químico

Guatemala, marzo de 2020

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

**“ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA RELACIÓN
ENTRE LOS ESTADOS CONFORMACIONALES DE LOS
POLISILANOS Y LOS GRUPOS SUSTITUYENTES UNIDOS AL
SILICIO: EL CASO DEL POLIDIMETILSILANO”.**

INFORME DE TESIS

**Presentado por:
Alvaro José Castillo Zeceña**

**Para optar al título de
Químico**

Guatemala, marzo de 2020

**HONORABLE
JUNTA DIRECTIVA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

M.A. Pablo Ernesto Oliva Soto	Decano
Licda. Miriam Roxana Marroquín Leiva	Secretaria
Dr. Juan Francisco Pérez Sabino	Vocal I
Dr. Roberto Enrique Flores Arzú	Vocal II
Licdo. Carlos Manuel Maldonado Aguilera	Vocal III
Br. Giovani Rafael Funes Tovar	Vocal IV
Br. Carol Merarí Caceros Castañeda	Vocal V

DEDICATORIA

A mis madres: Alicia Zeceña Sandoval y Olga Sandoval Ardón.

A quienes debo todo lo que tengo y todo lo que soy, por brindarme el don de la vida y enseñarme a vivirla. Esto es por ellas y para ellas.

A mis hermanos: Kevin Alberto Castillo Zeceña, Jenny Sabrina Zeceña Sandoval.

Por la compañía incondicional, por aguantar todas las desavenencias y darme muchas de las cosas más importantes de mi vida como son mis sobrinas Jimena y Renata para quienes espero siempre ser un ejemplo a seguir.

A mis tíos, Mizael, Mirza, Saúl, Lety, Julio, Lesvia, Luis, Hernán, Roxana y Lisette; a los primos Zeceña a mi cuñado y a mis chaparros Jimena, Renata y Martín.

La familia con la que siempre puedo contar y quienes han sido mis padres, madres y hermanos. Siempre estaré para ustedes, gracias por todo.

A mis asesores, Dr. José Antonio Villegas Gasca y Dr. Abraham Alejandro Vásquez Mencos.

Por recibirme con los brazos abiertos, por siempre estar en la mejor disposición de brindarme sus conocimientos y darme el último empujón del camino.

A mi Alma Mater

Universidad de San Carlos de Guatemala, que tantos profesionales de bien ha formado, espero siempre ser uno de ellos y retribuir durante el resto de mi vida todo lo brindado.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Química de la Universidad de Guanajuato, especialmente al Laboratorio de Ciencia y Tecnología del Silicio y sus profesores: Toño Villegas, Jorge Cervantes, Toño Guerra, Miguel y Gilberto. Por haberme acompañado durante los 4 meses en los que se desarrolló este trabajo y brindarme absolutamente todos los recursos para la realización de este trabajo de tesis. Estaré eternamente agradecido.

Al Departamento de Química Orgánica. Donde descubrí mi vocación y conocí gente maravillosa: Profesores, auxiliares, personal administrativo y estudiantes: **Mario Rodas, Byron López, Byron Fuentes, José León, Óscar, Rodrigo, Fermín, Pancho, Celeste y Licda. Diana Pinagel** quien me enseñó una lección valiosa.

A mis compañeros: Sergio, Bico, Janet, Peppa y Kitze' con quienes compartí los momentos más importantes y difíciles pero también los más alegres de la carrera, gracias por nunca dejar a nadie atrás.

A mis amigos: Julio, Denisse, Gaby, Lorena, Diego, David, Carlos, Mynor, Herbert, Guillermo, Andrés Villagrán, Maritza, Karla, Lauramaría, Andrés Rodríguez, Billy, Ángel, Jhonatan, Kevin del Cid, Karen, René, Carlos Fernández, Jorge, Ale Díaz, Guillermo Salazar, Chúa, Analu, Hanita, Mariel, Amezquita, Cristian, Fabiola, Danery, Fernanda, Renato, Amanda, Gaby, Mario, Rony, Nancy, Jose Carlos, Emerson, Carmen, Emilee, Andrea, Axel, Velvett y a los gordos: Davis, Denis, Dany, Kincho, Pili, Andrea, Stefany, Azael, Omar y Moncho. Con quienes puedo decir que he compartido mis mejores tiempos.

A mi novia Ana Hernández y a mi mejor amiga Lucy Palacios por ser las dos personas más importantes que conocí en la universidad y ser incondicionales conmigo.

Al Personal Docente, Administrativo y Escuelas de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, a mis profesores y auxiliares: Licda. Idolly Carranza, Licda. Saraí Toledo, Lic. Oswaldo Martínez, Lic. Omar Velásquez, Licda. Bessie Oliva, Licda. Patricia Navas, Dra. Silvia Echeverría, Lic. Manuel Muñoz, Lic. Mynor Ordóñez, Lic. Enio Cano, Licda. Julia Cali, Licda. Mary Ruano, Licda. Nora Guzmán, Licda. Flor Lara, Licda. Nohemí Orozco. Personal Administrativo: Delmy, Miriam, Carlos Palencia, Don Giovanni, Don Sergio y en especial a Don Panchito.

Índice

I.	Resumen	1
II.	Introducción	4
III.	Antecedentes	6
A.	El Silicio Elemental	6
1.	Obtención del Si elemental con Alto Grado de Pureza	6
2.	Aspectos de la Química del Silicio	7
3.	La Tecnología Basada en el Silicio	11
B.	Aspectos Generales de Algunos Polímeros Basados en el Silicio	14
1.	Polisiloxanos	14
2.	Policarbosilanos	15
3.	Polisilazanos	16
C.	El Caso Particular de los Polisilanos	17
1.	Síntesis	17
2.	Algunas Aplicaciones de los Polisilanos	22
3.	Propiedades Físicas Importantes en los Polisilanos	24
4.	Las Propiedades Electrónicas de los Polisilanos	26
D.	Estados Isoméricos Rotacionales en las Conformacionales Locales	27
IV.	Justificación	30
V.	Objetivos	31
A.	General	31
B.	Objetivos Específicos	31
VI.	Hipótesis	32
VII.	Materiales y Métodos	33
A.	Campo de Estudio y Muestra de Interés	33
1.	Campo de Estudio: Polímeros Monoatómicos de Silicio.	33
2.	Muestra: Polisilanos simétricos con sustituyentes dialquilo.	33
3.	Materiales	33
B.	Metodología Aplicada en la Investigación	35
1.	Tratamientos de la Muestra para su Exposición ante Luz UV	35
2.	Caracterización Estructural de las Muestras Irradiadas de PDMSi	37

3.	Estudio Basado en una Simulación Teórica	44
4.	Diseño de la Metodología para la Investigación	45
VIII.	Resultados	46
A.	Metodología para las Irradiación de las Muestras de PDMSi	46
B.	Muestras de PDMSi ante Espectrofotometría Ultravioleta	47
1.	UV en Estado Sólido	47
2.	Estudio de las Muestras del PDMSi en Disolución en THF	49
C.	Espectroscopía Infrarroja para las Muestras Estudiadas de PDMSi	49
D.	Espectroscopía Raman para las Muestras Estudiadas de PDMSi	50
E.	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹ Si PDMSi	51
F.	Índice de Refracción para las Muestras Irradiadas de PDMSi	53
G.	Patrones de Difracción de Rayos X para las Muestras de PDMSi	53
H.	Calorimetría Diferencial de Barrido para Muestras de PDMSi	54
I.	Estados Isoméricos Rotacionales para Cadenas Cortas de PDMSi	55
IX.	Discusión de Resultados	59
1.	Caracterización Espectroscópica de las Muestras Irradiadas	59
2.	Propiedades Ópticas y Térmicas de las Muestras Irradiadas	68
3.	Estados Isoméricos Rotacionales de los Tetrámeros.	70
X.	Conclusiones	72
XI.	Recomendaciones	75
XII.	Referencias Bibliográficas	76
XIII.	Anexos	79

Índice de Tablas

Tabla 1: Composición aproximada de algunos vidrios comunes.....	13
Tabla 2: Reactivos Utilizados.....	33
Tabla 3: Material de Cristalería Utilizada.....	34
Tabla 4: Instrumental de Laboratorio Utilizado.....	34
Tabla 5: Equipo de Cómputo Utilizado en la Simulación e Ilustraciones.....	35
Tabla 6: Software Utilizado para el Desarrollo de la Simulación e Ilustraciones.....	35
Tabla 7: Caracterización de la Lámpara de Mercurio.....	36
Tabla 8: Tiempos de Irradiación de las Muestras de PDMSi.....	36
Tabla 9: Aspecto de las Muestras de PDMSi Durante la Irradiación.....	46
Tabla 10: Picos de Absorción Máxima UV para las Muestras Irradiadas de PDMSi.....	48
Tabla 11: Elucidación de las Bandas de Absorción y Vibraciones IR Correspondientes de las Muestras Irradiadas de PDMSi.....	49
Tabla 12: Elucidación de las Bandas de Absorción Raman y Vibraciones Correspondientes de las Muestras Irradiadas de PDMSi.....	50
Tabla 13: Desplazamientos Químicos de ²⁹Si RMN y Núcleos Asociados Correspondientes de las Muestras Irradiadas de PDMSi.....	51
Tabla 14: Proporción de las Especies Formadas a través de la Integración del Área de las Bandas de ²⁹Si RMN.....	52
Tabla 15 Índices de Refracción de las Muestras Irradiadas de PDMSi Disueltas en THF a 23°C.....	53
Tabla 16: Reflexiones Presentadas para las Muestras Analizadas de PDMSi.....	53
Tabla 17: Análisis Térmicos Obtenidos a partir de DSC.....	54
Tabla 18: Entalpías Relativas de los Estados Isoméricos Rotacionales para el Tetrámero del PDMSi, Butano y Butasilano.....	57
Tabla 19: Energías de Disociación para los Enlaces Si—Si.....	57

Índice de Figuras

Figura 1: Estructura de un Polímero de Silano (1 y 2) y un Copolímero en el Cual la Unidad Fundamental está Compuesta de Dos o más Centros Tetraédricos.....	5
Figura 2: Geometrías De Enlace Del C Y El Si.	7
Figura 3: Estructura Del SiF ₅ ⁻ (Trigonal Bipiramidal) Y SiF ₂ ⁻ (oxígenooctaédrica).	8
Figura 4: Enlace π Si—X Con El Orbital dxy Del Si (Izquierda) vs Enlace Sinérgico σ^* Del Si Con El Átomo Z Y La Interacción π Si—X (Derecha).	9
Figura 5: Enlace π Si—OH Con el Orbital dxy Del Si (Izquierda) vs Enlace σ^* Del Si Con El Átomo Z Y La Interacción π Si—OH (Derecha).	10
Figura 6: Estructura Del Dióxido De C Y Dióxido De Si.	11
Figura 7: Estructura De Un Polisiloxano Con Enlaces Silicio-O Intercalados Y Los Sustituyentes Sobre El Silicio.	14
Figura 8: Formación De Oligómeros Cíclicos De 5 Y 6 Miembros Formados Por Los Fenómenos Llamados “End-Biting” Y “Back-Biting”.....	19
Figura 9: Deslocalización Electrónica σ (Polisilano) y Deslocalización Electrónica π (Polieno).....	26
Figura 10: Diagrama De Orbitales Moleculares Si—Si Y Formación De Una Banda De Conducción	27
Figura 11: $\lambda_{\text{máx}}$ como función de la Longitud De Cadena De Los Polímeros De Si.	28
Figura 12: Energía De Los Estados Isoméricos Rotacionales Básicos Para Alcanos Y Extendidos Propuestos Para Polisilanos.	29
Figura 13: Estructura Desarrollada y Condensada del PDMSi.....	36
Figura 14: Excitación Electrónica Ocasionada al Absorber un Fotón de Luz Ultravioleta.....	37
Figura 15: Modos de Vibración Tridimensionales que Presentan las Moléculas en Espectroscopía Infrarroja.	39
Figura 16: Transiciones Vibracionales IR-Raman.	40
Figura 17: Esquema de Funcionamiento de RMN, los Núcleos son Alineados por un Campo Magnético y Luego Perturbados por una Radiofrecuencia....	41
Figura 18: Esquema de Difracción Producida por un Cristal (Ley de Bragg).43	
Figura 19: Esquema de un DSC de Flujo de Calor con Sistema de Medición de Disco.	44

Figura 20: Espectro Ultravioleta de las Muestras Irradiadas de PDMSi.....	47
Figura 21: Longitudes de Onda de Máxima Absorbancia de las Muestras Irradiadas de PDMSi.....	47
Figura 22: Espectro Obtenido para el PDMSi Disuelto en THF a T° Ambiente.	49
Figura 23: Espectro Infrarrojo de las Muestras Irradiadas de PDMSi.....	49
Figura 24: Espectros Raman de las Muestras Irradiadas de PDMSi.....	50
Figura 25: Espectros de ²⁹Si RMN para las Muestras Irradiadas de PDMSi..	51
Figura 26: Patrón de Difracción de Rayos X para las Muestras Irradiadas de PDMSi.....	53
Figura 27: Termograma de las Transiciones de Fase Presentes en las Muestras Irradiadas de PDMSi.....	54
Figura 28: Entalpías Relativas de los Estados Isoméricos Rotacionales del Butano.....	55
Figura 29: Entalpías Relativas de los Estados Isoméricos Rotacionales del Tetrasilano.....	56
Figura 30: Entalpías Relativas de los Estados Isoméricos Rotacionales del Permetiltetrasilano.....	56
Figura 31: Fuerza de Enlace Promedio vs. Número de Enlaces Si—Si.....	58
Figura 32: Comparación de Espectros IR y Raman para la muestra de PDMSi 0.....	64
Figura 33: Radicales Formados durante la Fotodegradación del PDMSi.....	65
Figura 34: Mecanismo de Fotodegradación del PDMSi en Fase Sólida.....	66
Figura 35: Celda Unitaria del PDMSi de tipo monoclinica.....	67
Figura 36: Apariencia y Manejo del PDMSi en Fase Sólida.....	79
Figura 37: Procedimiento de Irradiación Inicial en fase sólida del PDMSi.....	79
Figura 38: Proceso de Irradiación del PDMSi para la Obtención de Espectros.....	80
Figura 39: Proceso de Aislamiento de las Muestras de PDMSi para su Tratamiento UV.....	80
Figura 40: Muestras Irradiadas de PDMSi Empaquetadas para las Pruebas Especroscópicas.....	81

Glosario de Términos

²⁹Si RMN: Resonancia Magnética Nuclear del isótopo Silicio-29.

λ_{\max} : Lambda máxima, longitud de onda de máxima absorbancia.

$\pm C$: Conformación Cisoide (40° y 320°).

$\pm D$: Conformación Deviant (150° y 195°).

$\pm G$: Conformación Gauche (60° y 240°).

$\pm O$: Conformación Orto (90° y 270°).

$\pm T$: Conformación Transoide (165° y 210°).

***TT*:** Conformación Todo-Trans eclipsada, global (0°).

***AT*:** Conformación Anti Trans (180°).

C: Símbolo químico del Carbono.

Da: Dalton, unidad de masa atómica.

DFT: Density Functional Theory (Teoría del Funcional de Densidad).

DSC: Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría Diferencial de Barrido).

Enlace σ : Enlace sigma, enlace simple.

Enlace π : Enlace pi, enlace múltiple doble o triple.

FTIR: Fourier Transform Infra-red: Infrarrojo de Transformada de Fourier.

Me: Metilo, grupo $-\text{CH}_3$.

nm: Nanómetros.

PDMSi: Poli(dimetilsilano), $([\text{CH}_3]_2\text{Si})_n$.

PDMSiO: Poli(dimetilsiloxano) $([\text{CH}_3]_2\text{SiO})_n$.

PM: Peso molecular pesado.

RIS: Estados Isoméricos Rotacionales.

Si: Símbolo químico del Silicio.

SiO₂: Dióxido de Silicio.

T°: Temperatura.

THF: Tetrahidrofurano.

UV: Luz ultravioleta (10-400 nanómetros).

I. Resumen

En este trabajo de investigación, se llevó a cabo un estudio teórico-experimental de los efectos de la irradiación UV sobre los cambios conformacionales en los Estados Isoméricos Rotacionales (RIS extendida) del poli(dimetilsilano) (PDMSi), esto en función del tipo de sustituyente unido al Si. Este estudio tiene como objetivo fundamental comparar dichos cambios conformacionales con las propiedades electrónicas del polisilano, cuyo origen es la deslocalización electrónica de tipo σ - σ^* que se presenta en los enlaces covalentes Si—Si.

Se procedió a un tratamiento en fase sólida del polisilano tomando como referencia el PDMSi sometiéndolo a un proceso de irradiación por tiempos establecidos empleando una lámpara UV comercial previamente caracterizada. Para analizar los cambios estructurales generados por la fotodegradación del PDMSi, las muestras irradiadas fueron sometidas a distintas pruebas de caracterización en estado sólido: UV, IR, Raman, ^{29}Si RMN, XDR y DSC; así mismo se realizaron pruebas en disolución irradiadas con la misma lámpara UV y se les determinó su índice de Refracción con THF como solvente.

Se llevó a cabo una simulación teórica de los mapas energéticos para los Estados Isoméricos Rotacionales (RIS extendido) para el tetrámero representativo del PDMSi (Permetiltetrasilano), Polisilano (Tetrasilano) y Polietileno (Butano) comparando las energías relativas de los pozos energéticos y desviaciones en los mínimos energéticos mediante un escaneo de superficie, utilizando DFT con el funcional ω -B97X-D3 con el que se realizaron distintos pasos de optimización escaneando los ángulos diedros (0 a 360°) entre los 4 átomos de la cadena principal relajando todos los demás ángulos y longitudes de enlace hasta obtener una molécula optimizada para cada ángulo diedro analizado.

En las pruebas espectroscópicas UV e IR se determinó que el polímero estudiado era el PDMSi con un PM estimado entre 2000 y 3000 Da. La fotodegradación consecuencia de la irradiación UV, produjo estructuras oligoméricas (acortamiento de cadena), entrecruzamientos y formación de especies

oxigenadas, las cuales se evidenciaron a través de las espectroscopías UV, IR, Raman y RMN.

A continuación, para la espectroscopía UV, se analizó el desplazamiento hipsocrómico en la $\lambda_{\text{máx}}$, comparándolo con el acortamiento de cadena principal, es decir, con la fotodegradación del polisilano. Se observó una disminución en las intensidades de las $\lambda_{\text{máx}}$ UV asociado a la generación de oligómeros que fotoblanquean ante este tipo de irradiación UV. Los picos de $\lambda_{\text{máx}}$ obtenidos se asociaron a las conformaciones adoptadas por el PDMSi en fase sólida y se utilizaron para estimar el grado de concatenación del polímero inicial utilizado.

Los espectros IR y Raman proporcionaron la información necesaria para determinar la identidad del polímero, así como la estabilidad química de la estructura básica del PDMSi luego de las irradiaciones UV. La espectroscopía Raman es fundamental para determinar los cambios conformacionales locales en la cadena de PDMSi como producto del acortamiento de la cadena y la formación de oligosilanos ya que, al existir una desviación en los RIS, esto se traduce en la aparición de bandas intermedias en los espectros Raman que no se evidencian en los espectros IR que no varían sustancialmente de una muestra a otra.

La espectroscopía de ^{29}Si RMN permitió confirmar la presencia de productos de fotodegradación de la cadena de PDMSi como consecuencia de los tratamientos de irradiación UV mediante la aparición de nuevos desplazamientos químicos. Estos desplazamientos junto con la integración de las áreas de los picos emergentes y los radicales sililo reportados para los polisilanos permitieron proponer un mecanismo para la fotodegradación.

Los resultados de la obtención de índices de refracción permitieron determinar que las propiedades ópticas intrínsecas del material no varían en función del tiempo de exposición al presentarse los mismos valores de n para todas las muestras estudiadas. Los espectros UV en disolución evidenciaron la necesidad de caracterizar el polímero en fase sólida ya que fue imposible elucidar los espectros debido a la baja solubilidad del polisilano estudiado.

Además de la fotodegradación, otra consecuencia sobre la estructura polimérica fueron los cambios en los RIS extendidos que, a su vez, generan cambios en la estructura cristalina, provocando deformaciones en las redes del PDMSi. Estos cambios se evidencian en las pruebas de XRD y análisis térmico DSC al observar variaciones leves en los ángulos de difracción y cambios en las T°s de la transición cristalina principal que este polisilano sufre como resultado de la irradiación UV, lo que es una clara señal de modificaciones en el empaquetamiento molecular.

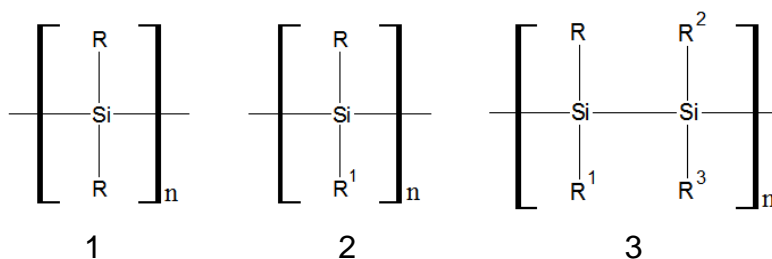
El estudio computacional permitió determinar las diferencias en los mínimos energéticos y las barreras conformacionales teóricas de los tetrámeros estudiados y comparar estas con los cambios conformacionales ocurridos como consecuencia de la irradiación UV sobre el PDMSi, evidenciados en los estudios espectroscópicos y el análisis térmico.

II. Introducción

De inicio se ha de destacar que los polímeros inorgánicos basados en el Si son todos del tipo sintético, ya que en la naturaleza no ha sido posible encontrar estructuras que contengan más de dos átomos de Si concatenados, ni mucho menos una sucesión unidimensional de unidades monoméricas que contengan Si. Esto se debe a la forma en la que el Si se encuentra usualmente, o sea, en forma de silicatos, que son redes tridimensionales de Si y oxígeno y que son muy estables químicamente. Por otra parte, los polisilanos, que son polímeros monoatómicos de Si, tienen un alto potencial de aplicación en el área tecnológica como materiales fotosensibles y como precursores cerámicos. Cabe destacar que los polisilanos poseen una propiedad muy inusual en sus enlaces covalentes Si-Si que es el de presentar deslocalización electrónica de tipo σ , la cual, entre otras, le confiere propiedades cromóforas, esto es, una fuerte absorción en la región UV; propiedad que resulta de gran interés científico y tecnológico.

En estos polímeros basados en el Si, la cadena principal o esqueleto está constituida por la concatenación de átomos de Si, a diferencia de los polisiloxanos, cuya cadena principal es heteroatómica, átomos de Si concatenados en forma alternada con átomos de oxígeno. La estructura del polisilano es muy parecida a la de los homólogos polímeros orgánicos homoatómicos como las poliolefinas; sin embargo, el hecho de que su cadena principal sean únicamente de Si hace que sea relativamente difícil conseguir una concatenación que permita generar cadenas poliméricas muy extensas; aun así, este tipo de enlaces le proporciona al material propiedades completamente inusuales. Varias de éstas provienen básicamente de las características electrónicas de los enlaces Si—Si, que influyen fuertemente en los estados conformacionales (locales y globales) que asumen y generan una muy inusual y, hasta el momento, inexplicable deslocalización de los electrones que forman los enlaces σ (deslocalización σ) (Mark, Allcock, & West, 2005).

Figura 1: Estructura de un Polímero de Silano (1 y 2) y un Copolímero en el Cual la Unidad Fundamental está Compuesta de Dos o más Centros Tetraédricos.



Los polisilanos pueden ser vistos como análogos unidimensionales del Si elemental, que es la base de la mayoría de los semiconductores que se utilizan en la electrónica moderna; de forma tal, que sus propiedades ópticas y electrónicas resultan ser muy interesantes y provoca que dicho comportamiento sea poco igualado por otros materiales, con excepción de los poligermanos y poliestanos que son considerablemente más caros y difíciles de conseguir. Actualmente la aplicación principal de los polisilanos es la de precursores de cerámicos del β -carburo de Si, siendo todavía limitado el aprovechamiento de sus propiedades fotosensibles, y por ende, que no se conozca su verdadero alcance en sus potenciales aplicaciones (Mark, Allcock, & West, 2005).

Entonces, parte esencial del presente trabajo de investigación, tratará sobre los llamados organosilanos los cuales poseen cadenas laterales de grupos orgánicos del tipo alquilo, arilo, hidrógeno, Me_2Si , ferrocenil, etc. (Mark, Allcock, & West, 2005) Estos sustituyentes tienen una fuerte influencia en las propiedades que asumen los polisilanos pues afectan tanto la conformación como los efectos que provienen de la deslocalización electrónica de tipo σ - σ^* . Llevar a cabo una comparación entre el tipo de grupo lateral y de los efectos de la deslocalización electrónica sobre los estados conformacionales en polisilanos, en particular en el PDMSi, resulta ser el objetivo central de este trabajo de investigación.

III. Antecedentes

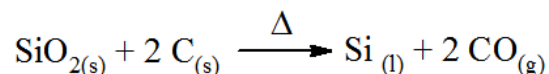
A. El Silicio Elemental

El Si se localiza en el grupo 14 de la tabla periódica, mismo al cual pertenece el C por lo que usualmente, se le conoce como un análogo de éste y aunque muchas de sus propiedades son similares (como el hecho de ser capaz de formar 4 enlaces), su química resulta ser muy diferente.

En su estado elemental es un sólido de aspecto cristalino de color gris metálico. A pesar de su apariencia, éste no es clasificado como un metal, debido a que presenta una conductividad eléctrica muy baja. En adición a lo anterior, es termodinámicamente inestable y tiende a oxidarse, su baja reactividad con el oxígeno, agua y otros reactivos químicos comunes puede explicarse por una lenta cinética de reacción (Rayner, 2000).

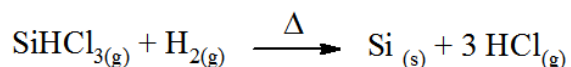
1. Obtención del Si elemental con Alto Grado de Pureza

El Si elemental no se encuentra en estado puro en la naturaleza. Éste se obtiene calentando dióxido de Si (SiO_2) con coque a una T° de más de los 2000 °C en un horno eléctrico; luego, el Si líquido se drena del horno bajo la reacción (ver esquema de reacción 1) (Rayner, 2000).



Esquema de Reacción 1: Obtención Del Silicio Elemental

Para obtener Si con un grado de alta pureza (requerido en la industria de los semiconductores), el Si “crudo” se calienta a una T_0 de los 300 °C en una corriente de cloruro de hidrógeno (HCl) gaseoso. El triclorosilano (SiHCl_3) (ver esquema de Reacción 2) que se obtiene se destila repetidamente hasta que los niveles de impurezas sean inferiores a una parte en mil millones (Rayner, 2000).

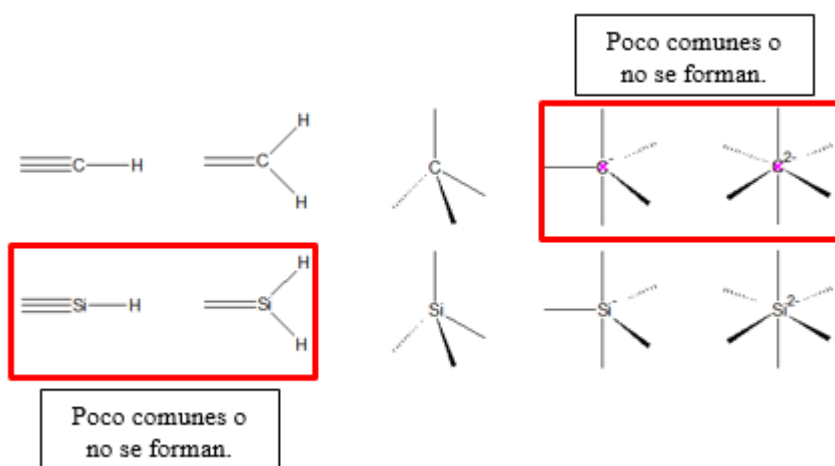


Esquema de Reacción 2: Purificación Del Silicio

2. Aspectos de la Química del Silicio

El Si, como se señaló previamente, no se encuentra en la naturaleza como un elemento en estado puro, sino oxidado, generalmente formando silicatos; cabe mencionar, que el Si es el segundo elemento de mayor abundancia en la corteza terrestre (28%) superado únicamente por el oxígeno (49.5%). El Si posee 3 isótopos naturales: ^{28}Si (92.18%), ^{29}Si (4.71%) y ^{30}Si (3.21%), siendo únicamente el ^{29}Si activo en los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN), la cual es una de las principales técnicas de caracterización. El Si generalmente se asocia con el C por pertenecer al mismo grupo de elementos, esto genera confusión en cuanto a su reactividad pues, a menos que sus 4 sustituyentes sean C, éste se comporta de forma totalmente diferente ya que es capaz de formar 5 o 6 enlaces con otros elementos cambiando su geometría y longitudes de enlace. Por ejemplo, los silanos tienen una reactividad mayor a sus análogos carbonados, esto se explica por 3 propiedades que posee el Si comparado con las C: Mayor tamaño, baja electronegatividad y la disponibilidad de orbitales *d* con baja energía (Brook, 2000).

Figura 2: Geometrías De Enlace Del C Y El Si (Brook, 2000).



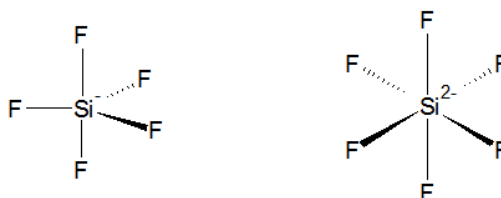
a) Electronegatividad del Si

La electronegatividad del Si hace que usualmente se polarice de forma inversa al C, pues funciona como un elemento electropositivo con excepción de enlaces con algunos elementos como metales alcalinos (Brook, 2000).

b) Formación de enlaces con el Si

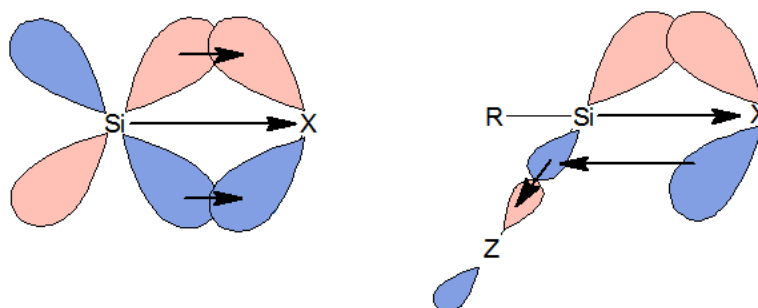
Los enlaces covalentes Si-Si poseen propiedades distintas a los del C, sus enlaces con halógenos u O son excepcionalmente fuertes mientras que, con nitrógeno, hidrógeno y otros átomos de Si, los enlaces son más débiles, de forma inversa a la situación que se presenta con su análogo orgánico. El Si rara vez presenta reacciones radicalares, ya que, en su mayor parte son del tipo iónico, generalmente utiliza los orbitales 3s y 3p para formar compuestos tetraédricos quirales con hibridación del tipo sp^3 y también de manera menos común que el C, el Si forma enlaces múltiples, especialmente en fase gaseosa (ver Fig. 2). El Si también tiene orbitales del tipo d energéticamente disponibles, los cuales se han utilizado para explicar el Si extra coordinado (de 5 o 6 enlaces), sin embargo, se ha empezado a restar importancia a estos orbitales d ya que, para formar estos compuestos, normalmente se requieren ligantes muy electronegativos, que usualmente toman las posiciones axiales en el trigonal bipyramidal Penta-coordinada y en la octaédrica Hexa-coordinada (ver Fig. 3) (Brook, 2000).

Figura 3: Estructura Del SiF_5^- (Trigonal Bipyramidal) Y SiF_6^{2-} (octaédrica) (Brook, 2000).



Hay que recordar, que, en la química del C, los esqueletos son formados por enlaces casi exclusivamente del tipo covalente, mientras que en el Si esto no sucede debido a la diferencia de electronegatividad que existe entre los heteroátomos y este. Las interacciones tienden a una naturaleza mucho más iónica con la formación de una interacción secundaria tipo π como la que se da en los complejos metálicos, anteriormente explicada por la interacción de orbitales d y soportada por experimentos de ^{29}Si RMN. Actualmente, estudios de simulación *ab-initio* y más experimentación de ^{29}Si RMN sugieren un enlace σ dirigido al heteroátomo y una interacción lateral con orbitales σ^* del Si en el que el heteroátomo es donador para la densidad electrónica (ver Fig. 4) (Brook, 2000).

Figura 4: Enlace π Si—X Con El Orbital d_{xy} Del Si (Izquierda) vs Enlace Sinérgico σ^* Del Si Con El Átomo Z Y La Interacción π Si—X (Derecha)(Brook, 2000).



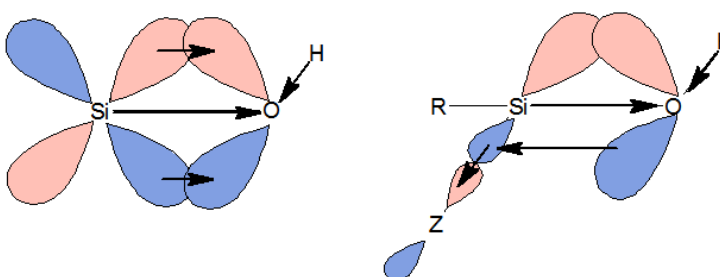
La formación de este enlace sinérgico del Si explica muchas de las propiedades de sus compuestos en comparación con sus análogos basados en el C, por ejemplo:

- La alta acidez de los silanoles que se explica por la pérdida de la densidad electrónica por parte del oxígeno al donar sus electrones en la interacción lateral.
- Bajas energías de torsión alrededor del enlace siloxano Si—O—Si y en el enlace con otros heteroátomos, lo cual se explica por la donación de la densidad electrónica del oxígeno, que

provoca la pérdida de una nube electrónica y, por lo tanto, una hibridación más dirigida hacia los orbitales sp con un ángulo mucho más abierto y permisivo para los sustituyentes con grupos voluminosos.

- Baja barrera energética de inversión piramidal en la conformación local de sililaminas debido a que el estado intermediario entre ambas está estabilizado por el traslape de los orbitales entre el Si y el N_2 .
- Enlaces inesperadamente cortos para el Si—OR, Si—N y Si—F; en estos, la longitud del enlace es mucho menor que la suma de los radios covalentes de ambos átomos, esto es debido a que el enlace formado es mucho más fuerte que un σ ; en total, este resulta ser equivalente a un enlace del tipo $\sigma + \frac{1}{2} \pi$ (Brook, 2000).

Figura 5: Enlace π Si—OH Con el Orbital d_{xy} Del Si (Izquierda) vs Enlace σ^* Del Si Con El Átomo Z Y La Interacción π Si—OH (Derecha)(Brook, 2000).



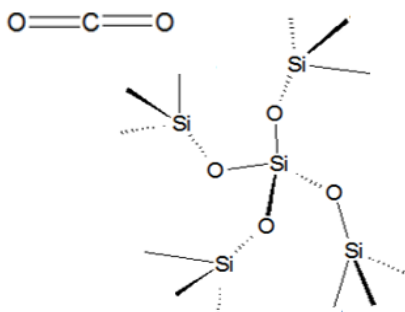
Por otra parte, la baja electronegatividad del átomo Si hace que los enlaces con heteroátomos posean un importante carácter iónico, esto se evidencia porque al comparar la diferencia de electronegatividades, se obtiene que las energías de disociación de enlace son directamente proporcionales a la electronegatividad del heteroátomo, así pues, a más electronegativo el heteroátomo es más fuerte el enlace al aumentar las contribuciones iónicas (Brook, 2000).

3. La Tecnología Basada en el Silicio

c) Materiales ópticos

La forma cristalina más común del Si es como dióxido (SiO_2) llamado sílice o mejor conocido como cuarzo. Casi toda la arena se compone de SiO_2 mas impurezas de óxidos metálicos, generalmente hierro. El SiO_2 y su análogo carbonado, tienen fórmula similar; sin embargo, el CO_2 es un gas a T° ambiente mientras que el SiO_2 , es un sólido que funde a una T° de $1600\text{ }^\circ\text{C}$ y se evapora a una T° de los $2230\text{ }^\circ\text{C}$. La diferencia en el punto de fusión y ebullición yace en que el CO_2 es una molécula triatómica, mientras que el SiO_2 , forma largas cadenas de enlaces covalentes Si—O en las cuales, cada átomo de Si está unido a 4 átomos de oxígeno que comparte con sus vecinos, cada átomo de oxígeno se encuentra unido a dos átomos de Si, lo que es consistente con la fórmula SiO_2 y formando así una gran red cristalina (ver Fig. 6).

Figura 6: Estructura Del Dióxido De C Y Dióxido De Si.



En adición a lo arriba señalado, el SiO_2 sólo reacciona ante ácido fluorhídrico o flúor húmedo y ante sodio fundido (Rayner, 2000). El SiO_2 es utilizado principalmente para preparar materiales con aplicaciones ópticas ya que fotoblanquea a la luz visible y ultravioleta, además presenta un bajo coeficiente de expansión por lo que prácticamente no se deforma con la T° (Rayner, 2000).

d) Gel de Sílice

La sílice también puede presentarse como un gel, el cual es un hidrato de dióxido de Si que se utiliza como agente desecante, debido a sus propiedades higroscópicas; por tal razón, es utilizado en laboratorios, aparatos e incluso equipo médico para mantenerlos secos aún en climas húmedos. La ventaja que posee es que, al calentarse, el agua se escapa de la estructura cristalina y es posible volver a reutilizarse (Rayner, 2000).

e) Presencia del Silicio en el Vidrio

El vidrio es un material no cristalino, obtenido en buena medida, a base de dióxido de Si. Por ser un material amorfo, el vidrio resulta un material viscoso al fundirse, pero al enfriarse reduce drásticamente su viscosidad, pero sin llegar a tener una estructura cristalina ordenada. Se ha empleado como material durante al menos 5000 años y aunque es difícil calcular una cifra exacta, en la actualidad, su producción anual debe ser de alrededor de los 100 millones de toneladas. Al ser casi en su totalidad silicatos, el vidrio presenta una red tridimensional basada en el SiO_2 . Por otra parte, el vidrio de cuarzo se obtiene calentando cuarzo puro a una T° mayor a los 2000°C y vertiéndolo en moldes (Rayner, 2000). Al incorporarle otros óxidos, las propiedades como: punto de fusión, coeficiente de expansión térmica, dureza o propiedades ópticas, pueden ser modificadas, tal es el caso del vidrio de sosa y cal que tiene un punto de fusión bajo, el borosilicato que se usa en cristalería de laboratorio que es resistente a choques térmicos o el vidrio de plomo con un alto índice de absorción de radiación que los hace útiles como escudos de radiación de alta energía (ver Tabla 1) (Rayner, 2000).

Tabla 1: Composición aproximada de algunos vidrios comunes (Rayner, 2000).

Componente	Vidrio de sosa y cal	Vidrio de borosilicato	Vidrio de plomo
SiO ₂	73	81	60
CaO	11	—	—
PbO	—	—	24
Na ₂ O	13	5	1
K ₂ O	1	—	15
B ₂ O ₃	—	11	—
Otros	2	3	<1

f) El Silicio con Aplicación en Semiconductores:

El Si es el semiconductor más utilizado en el área de la electrónica, sobre todo en las aleaciones de Si-germanio que son las más estudiadas y las que tienen las propiedades más favorables para la mayoría de aplicaciones en esta área, esto tiene que ver con varias de las propiedades del Si, tales como: su dureza mecánica, ser un óxido dieléctrico de alta eficiencia, y contactos reproducibles, aunque, curiosamente, ninguna de éstas está relacionada con las propiedades semiconductoras del Si. Muchos de los procesos industriales están diseñados para el Si y muchas de sus propiedades sobreviven a la aleación con otros materiales, al menos, en cierta cantidad, las aleaciones del tipo Si-germanio (Si-Ge), que son las más utilizadas (Rockett, 2008).

La solubilidad de cada componente de la aleación se mantiene estable para un alto rango de T°s; sin embargo, las aleaciones de Si-Ge cambian sus propiedades conductoras en función de la proporción de ambos en la mezcla. Estas aleaciones tienen su uso primario en la ingeniería de las brechas entre las bandas de conducción. La adición gradual del Ge al Si reduce la brecha de la energía mínima de la banda de conducción, hasta llegar a una proporción de 0.85 en la que la energía mínima

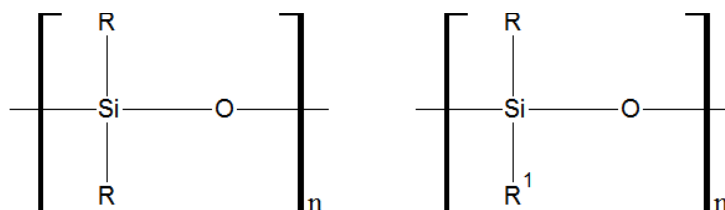
permanece estable. A partir de esta proporción, la energía disminuye rápidamente hasta alcanzar la energía estándar para el Ge (Rockett, 2008).

B. Aspectos Generales de Algunos Polímeros Basados en el Silicio

1. Polisiloxanos

Los llamados polisiloxanos son polímeros heteroatómicos basados en el Si, que en su estructura básica tienen átomos alternados de Si y oxígeno lo que le proporciona una mayor estabilidad a la cadena principal, sintetizándose cadenas poliméricas más extensas que aquellas obtenidos con silanos, esto es, con puros átomos de Si en su cadena principal. Los polisiloxanos son unos de los polímeros inorgánicos más estudiados y de mayor importancia, comercialmente hablando debido a su amplia gama de aplicaciones. El enlace Si—O provee una estabilidad térmica considerable, lo que es muy importante al usarlo a altas T°s como agentes transferentes de calor y elastómeros de alta eficiencia. El oxígeno intercalado entre los átomos de Si provee a la cadena principal características físicas de considerable interés científico; por ejemplo: la diferencia de tamaño que existe entre el átomo de Si sustituido y el de oxígeno sin sustituir, es lo que le da a la cadena una sección transversal muy irregular, esto influye en la forma en que se va a “empacar” molecularmente, o sea, en un estado amorfo. Sumado a lo anterior, los ángulos de enlace alrededor del oxígeno son mucho más amplios que los del Si lo que hace que la cadena plana todo-*trans* (*TT*) se aproxime a una serie de polígonos cerrados (Mark, Allcock, & West, 2005).

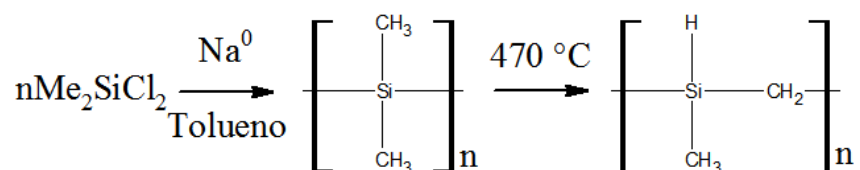
Figura 7: Estructura De Un Polisiloxano Con Enlaces Silicio-O Intercalados Y Los Sustituyentes Sobre El Silicio.



Entre las características más importantes de los polisiloxanos se encuentra su estructura, flexibilidad, T^os de transición, permeabilidad y otras propiedades físicas. Sus aplicaciones incluyen fluidos de alto rendimiento, elastómeros y recubrimientos, modificadores de superficie, membranas de separación de gases, fotorresistencias, lentes de contacto suave, implantes corporales y sistemas de liberación controlada (Mark, Allcock, & West, 2005).

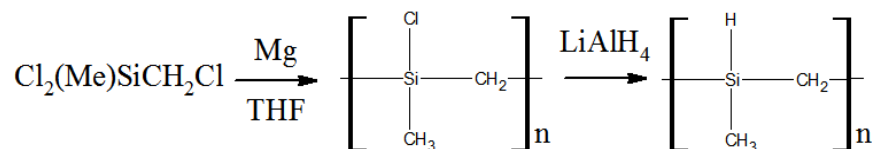
2. Policarbosilanos

Los policarbosilanos son polímeros heteroatómicos, análogos a los polisiloxanos en los que los átomos de C toman el lugar de los átomos de oxígeno; una diferencia sustancial es que el átomo de C si puede tener sustituyentes por lo que, estructuralmente, son más parecidos a los polisilanos o a las poliolefinas. Estos cambios estructurales son de gran interés debido a las potenciales aplicaciones que pueden darse a estos materiales. Otro tipo de policarbosilanos, son aquellos que varían en su proporción de Si—C en la cadena principal; en estos polímeros, la síntesis reportada a partir de polisilanos, previamente formados a través de una reacción tipo Wurtz (ver esquema de reacción 3):



Esquema de Reacción 3: Síntesis De Policarbosilanos Mediante La Reacción De Wurtz.

Una alternativa a esta reacción es la de un acoplamiento tipo Grignard de clorometil-metildiclorosilano en THF, seguido de una reducción del policlorocarbosilano con LiAlH₄ (ver esquema de reacción 4):



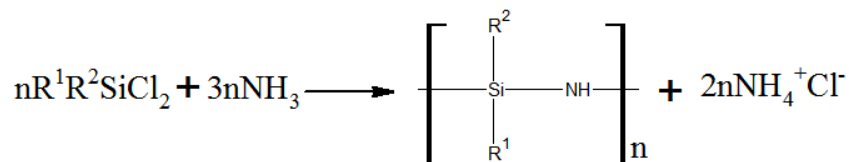
Esquema de Reacción 4: Síntesis De Policarbosilanos Mediante La Reacción De Grignard.

Estos polímeros poseen una alta estabilidad térmica y química, tanto en atmósferas inertes, como en el aire; por ejemplo, el poli(dimetilsililenometileno) ha sido estudiado tanto en fase sólida como en disolución, tal así que parece ser que su estabilidad térmica en atmósfera inerte sea mayor que la del poli(dimetilsiloxano) pero menos estable en el aire, como es de esperarse, por la oxidación de los grupos metileno (Jones, Ando, & Chojnowski, 2000). Entre los polímeros derivados de estos se encuentran: los poli(n-alquilsililenometileno)s, poli(arilsililenometileno)s y los poli(dialcoxisililenometileno)s (Jones, Ando, & Chojnowski, 2000).

3. Polisilazanos

Estos polímeros son análogos isoelectrónicos de los polisiloxanos, con la diferencia de que en su estructura poseen nitrógeno en lugar de oxígeno. Sus aplicaciones tecnológicas y estudios en general son muy limitados, debido a su alta reactividad con cualquier compuesto prótico, agua y oxígeno. Otra razón de su poco estudio es la dificultad para sintetizar cadenas lineales de alto peso molecular y que varias de las rutas análogas utilizadas para su síntesis resultan en una mezcla de compuestos cíclicos o de oligómeros de bajo peso molecular y de estructura compleja.

La forma más común para sintetizar estos polímeros es la condensación por aminólisis y es análoga a la preparación hidrolítica de los polisiloxanos, formándose oligómeros y polisilazanos de bajo peso molecular. Hay que destacar que se presenta un alto impedimento estérico de sus grupos laterales (ver esquema de reacción 5) (Jones, Ando, & Chojnowski, 2000).



Esquema de Reacción 5: Síntesis De Polisilazanos Mediante Aminólisis.

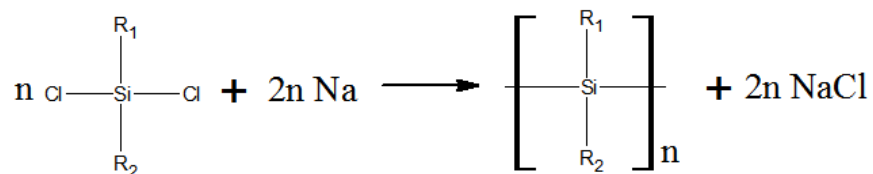
C. El Caso Particular de los Polisilanos

1. Síntesis

a) Deshalogenación Reductiva (Condensación de Diclorosilanos con Metales Alcalinos):

En la química del Si resulta complicado desarrollar métodos sencillos para la síntesis rápida y estable de precursores de los polisilanos que proporcionen polymerizaciones sencillas y controlables; tal como ocurre en la química orgánica para los polímeros basados en el C.

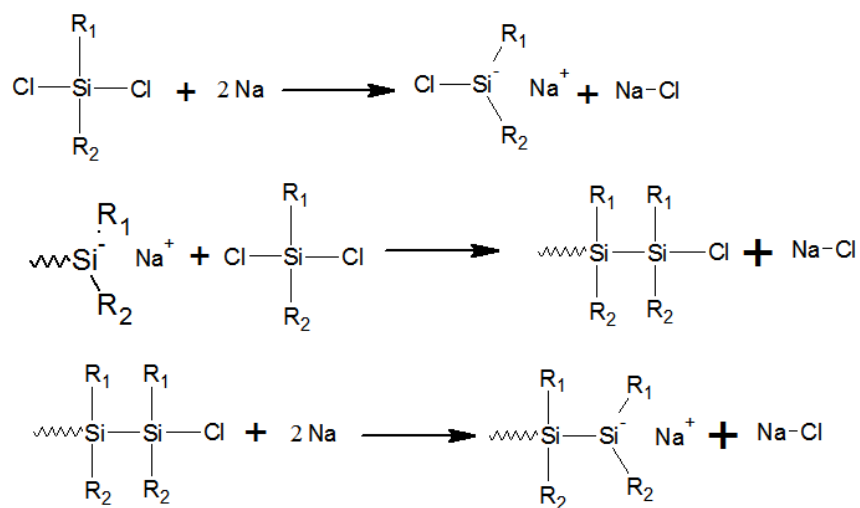
La mayoría de los polisilanos son sintetizados mediante una deshalogenación reductiva conocida como la reacción de Wurtz (ver esquema de reacción 6), que utiliza el correspondiente diclorodiorganosilano y un metal alcalino como sodio o potasio.



Esquema de Reacción 6: Síntesis De Polisilanos Mediante La Reacción De Wurtz.

Este método desarrollado por (Kipping & Sands, 1921) hace casi 100 años, se sigue utilizando para la formación de polisilanos e involucra una reacción muy exotérmica que a menudo, se desarrolla utilizando tolueno o xileno a T°s de ebullición, con posibilidades de ignición. Pocos grupos funcionales pueden soportar estas condiciones, a menos que estén bien protegidos (Jones, Ando, & Chojnowski, 2000). Otro de los problemas que se presenta con este método, es que la distribución de pesos moleculares suele ser ancha y polimodal y se ha evidenciado que

el uso de diferentes metales o proporciones de estos genera distintas mezclas de la reacción; por ejemplo: el uso de litio favorece la formación de oligómeros ciclados de 5 a través de un “*end-biting*” y de 6 miembros a través de un “*back-biting*” debido a la baja reactividad del metal; por otra parte, el uso de aleaciones de potasio y sodio aumentan el tamaño de la cadena carbonada por su alta reactividad pero, al permanecer el polímero mucho tiempo en la disolución, este se degrada dando los mismos resultados; por lo tanto, lo que se busca es la relación exacta entre la reactividad y el tiempo de exposición al medio para así obtener los resultados deseados en cuanto al tamaño de la cadena polimérica y de su proporción en la mezcla de productos finales (Jones, Ando, & Chojnowski, 2000).

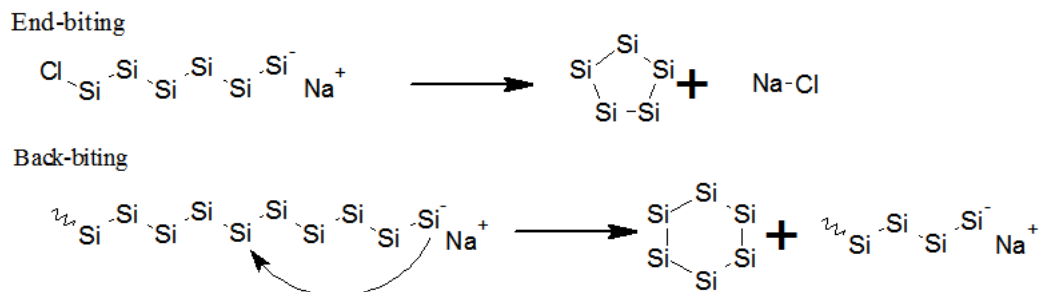


Esquema de Reacción 7: Síntesis De Polisilanos Mediante La Condensación De Diclorosilanos Con Metales Alcalinos.

La forma en que se comportan los productos de las síntesis de este tipo depende de los sustituyentes que contenga el silano de origen y las condiciones en las que se lleva a cabo la reacción, y aunque no hay una explicación formal para este fenómeno, en trabajos recientes se ha tratado de indagar sobre los atributos que

tienen efecto sobre la calidad de los productos y cómo actúan sobre ella (Mark, Allcock, & West, 2005).

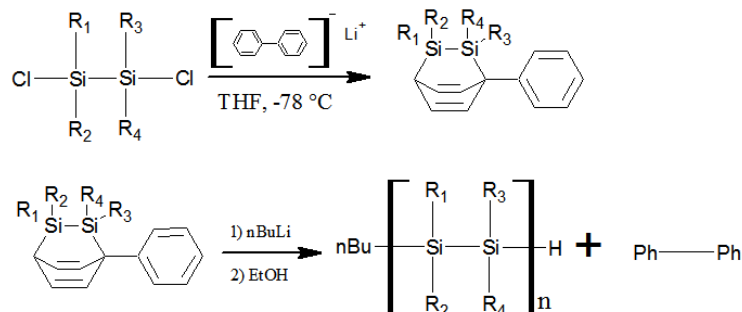
Figura 8: Formación De Oligómeros Cíclicos De 5 Y 6 Miembros Formados Por Los Fenómenos Llamados “End-Biting” Y “Back-Biting”.



b) Polimerización Aniónica de Disilenos “Enmascarados”

Este es un método sintético relativamente nuevo desarrollado en 1989 por Sakamoto, Obata, Hirata, Nakajima, y Sakurai. Este método implica la formación de disilenos enmascarados para posteriormente realizar una polimerización aniónica convencional, este tipo de síntesis no puede realizarse con disilenos de forma directa debido a que la barrera de energía para la polimerización de compuestos con enlace doble sobre el Si es muy baja y, en la mayoría de casos, procede a la formación de oligómeros inmediatamente después de iniciarse, por lo que no resulta viable (Mark, Allcock, & West, 2005).

Los disilenos enmascarados están estabilizados por un puente bifenilo. Durante el proceso de la polimerización estos puentes son liberados y las cadenas del polímero se forman con pesos moleculares pesados (PM) de hasta 50,000 Da y polidispersiones entre 1.5 y 2.0 (Jutzi & Schuber, 2003) (ver Esquema de Reacción 8). Un dato importante y muy positivo de esta reacción es que se evidencia que las cadenas poliméricas se forman exclusivamente por la adición cabeza-cola, lo que genera un material con más orden y con características reproducibles.

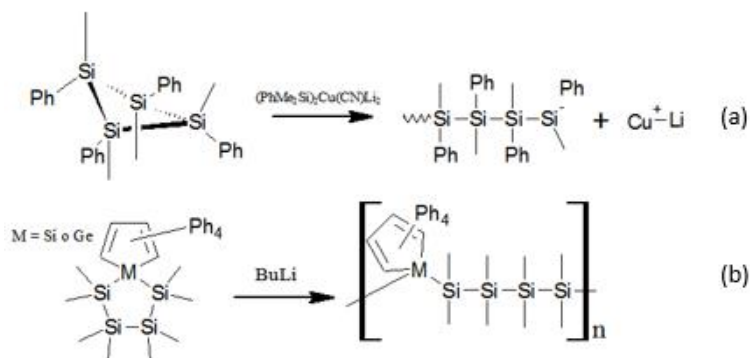


Esquema de Reacción 8: Formación De Los Disilenos Enmascarados Y Posterior Polimerización

Si bien este método proporciona una amplia gama de polialquilsilanos sintetizables, a menudo ha sido descrita como tediosa y altamente compleja (Jutzi & Schuber, 2003).

c) Proceso de Polimerización Aniónica por Apertura de Anillo:

Este método, desarrollado por Matyjaszewski *et. al.* En 1991, requiere la síntesis previa de un ciclosilano (Marek, Gupta, & Matyjaszewski, 1991) (ver Esquema de Reacción 9). El 1,2,3,4-tetrametil-1,2,3,4-tetrafenilciclotetrasilano puede ser sintetizado a partir de octa fenilciclotetrasilano del cual, el isómero *TT*, fue preparado por recristalización en hexano en mezclas estereoisoméricas, utilizando un reactivo organometálico se obtienen productos de alrededor de los 36,000 Da y distribuciones de pesos moleculares (DPM) poco polidispersas (Jutzi & Schuber, 2003)

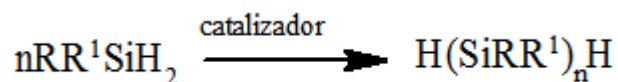


Esquema de Reacción 9: Síntesis De Polisilanos A Partir De La Apertura Aniónica De Anillos. Método De Matyjaszewski (a) Y Método De Sakurai (b)

Una alternativa que se utiliza el mismo principio para esta reacción, fue descrita por Sakurai y colaboradores (Sanji, Sakai, Kabuto, & Sakurai, 1998) para la síntesis de poligermasilanos, obteniendo distribuciones angostas en el PM y en rendimientos mayores al 40%, y con polímeros altamente ordenados, lo que fue evidenciado a través de espectroscopía de RMN (Jutzi & Schuber, 2003).

d) Dehidroacoplamiento Catalítico de Hidrosilanos:

Este método es atractivo para sintetizar una buena cantidad de polisilanos, sobre todo porque es más fácil de controlar que la condensación con metales alcalinos de diclorosilanos. En 1986, Harrod *et. al.* Descubrieron que el fenilsilano se convierte rápida y cuantitativamente, en un oligómero cuando se trata a T° ambiente con dimetilmetalocenos, Cp₂M(CH₃)₂ (M = Ti o Zr, Cp = Ciclopentadienil). El tamaño de la cadena fue alrededor de 10 átomos de Si por cada Ti y 20 para el catalizador de Zr (Mark, Allcock, & West, 2005) (ver Esquema de Reacción 10).



Esquema de Reacción 10: Síntesis De Polisilanos Mediante Dehidroacoplamiento Catalizado

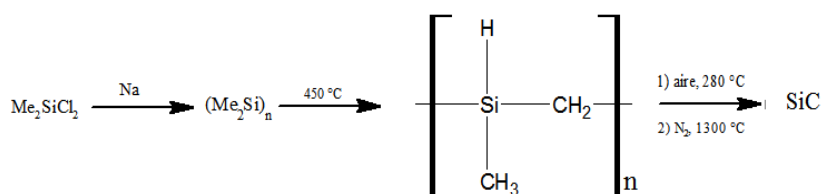
Es importante mencionar que el mecanismo del dehidroacoplamiento catalizado ha sido objeto de controversia; sin embargo, por lo menos para la catálisis basada en elementos del grupo IV, un mecanismo por metátesis del enlace σ ha sido ampliamente aceptado. Como método para sintetizar polisilanos, el acoplamiento dehidrogenativo es limitado. Polímeros de PM con un valor aceptable son posibles sólo para monoarilsilanos, los monoalquilsilanos producen sólo oligómeros de cadena corta, y

los diorganosilanos se acoplan, en general, solamente al dímero (Mark, Allcock, & West, 2005).

2. Algunas Aplicaciones de los Polisilanos

e) Precursores de β -Carburos de Silicio (β -SiC)

Los polisilanos pueden ser transformados a hidrocarburos de Si al ser tratados a altas T^os para así formar un polímero de carbosilano (ver Esquema de Reacción 8) (Jones, Ando, & Chojnowski, 2000).



Esquema de Reacción 11: Formación De Carburos De Silicio

La estructura del policarbosilano en sí es más compleja, pero al ser tratado a altas T^os en presencia de aire forma una película de SiO₂ sobre la superficie que protege al polímero del derretimiento cuando es pirolizado. Un calentamiento posterior a una T^o de más de 800 °C convierte el policarbosilano en carburo de Si amorfo, a T^os más altas cristales de β -SiC empiezan a formarse en la cerámica, reforzando y endureciendo las fibras (Mark, Allcock, & West, 2005) ver Esquema de Reacción 11).

f) Aplicación de los Polisilanos como Fotorresistencias en la Microelectrónica

La tecnología electrónica moderna se puede apoyar en la litografía (escritura en piedra) para la fabricación de microchips y otros componentes electrónicos. Una imagen es transferida a una capa fotosensible denominada fotorresistencia en la cual, al ser irradiada, puede actuar de dos formas: Formándose enlaces

intercatenarios (fotorresistencia negativa) o bien se fotodegrada (fotorresistencia positiva).

Mientras que los microcomponentes electrónicos se hacen cada vez más complejos, ha sido necesario llevar a cabo un proceso hasta 25 veces para transferir la información necesaria. Para cubrir toda la topografía existente en el chip es preferible utilizar un sistema de bicapa resistiva. La primera capa, con la información impresa, se cubre con una capa relativamente delgada de un polímero que no es fotosensible. Luego se cubre con una capa muy delgada de material fotorresistente. Luego de la irradiación la imagen es transferida a través de la capa del polímero al grabarlo con un plasma de oxígeno. La capa fotorresistiva no debe ser removida por el plasma, en esta etapa es donde entran los polisilanos y, finalmente, se coloca una capa de dióxido de Si para que proteja al polímero, que se encuentra debajo de esta, del ataque de los iones de oxígeno (Mark, Allcock, & West, 2005). En adición a lo anterior, los polisilanos pueden ser utilizados como fotorresistencias porque sufren rupturas cuando son expuestos a luz ultravioleta (UV). Tanto el coeficiente de extinción como la λ_{\max} decrecen al incrementar la exposición ante UV así, los polisilanos, pueden “blanquearse” fotoquímicamente (Mark, Allcock, & West, 2005).

g) Los Polisilanos como Fotoiniciadores

La fotólisis de los polisilanos que produce radicales sililo puede ser utilizada para inducir reacciones por radicales libres. Estos radicales pueden añadirse a enlaces dobles C-C e iniciar así la formación de cadenas poliméricas. Se demostró que el $(\text{PhSiMe})_n$ y sus copolímeros $(\text{PhC}_2\text{H}_4\text{SiMe})_n$ y $(\text{c-HexSiMe})_n$ pueden foto iniciar la polimerización del estireno y muchos monómeros acrilados empleando radiación a una $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Estos estudios reportaron eficiencia en la fotoiniciación de solo 10^{-3} (un fotón por cada 10^{-3} inició una cadena polimérica) (Mark, Allcock, & West, 2005). Recientemente se ha demostrado que los polisilanos pueden ser fotoiniciadores efectivos, sobre todo por ser resistentes al oxígeno, lo que significa una gran ventaja ya una buena cantidad de los procesos industriales necesitan cuidarse del oxígeno que no consuma los radicales debido a que esto resultaría ser un proceso difícil y caro.

h) Aplicación de los Polisilanos en la Tecnología de las Pantallas

Las propiedades fotoeléctricas de los polisilanos les permite ser candidatos a su uso en diodos emisores de luz, ya sea como transportadores de carga o directamente como el material emisor. Un problema que tienen es su degradación bajo radiación ultravioleta, un problema que se deberá solucionar si se le quiere dar un uso comercial directo (Mark, Allcock, & West, 2005).

3. Propiedades Físicas Importantes en los Polisilanos

En buena medida, las propiedades fotofísicas de los polisilanos están directamente relacionadas con las conformaciones (locales y globales) de estos, ya que, al presentarse cadenas poliméricas más largas, ya sea porque poseen más átomos concatenados, o porque la conformación (sobre todo en disolución y en buen disolvente) hace aparentar que aumenta su longitud, hace que se observen desplazamientos batocrómicos, notándose esto en las $\lambda_{\text{máx}}$ UV. Esto implica, que cualquier fenómeno que modifique la conformación local o global de la cadena del polisilano puede generar cambios en el desplazamientos en la $\lambda_{\text{máx}}$ UV, de aquí las inusuales e interesantes propiedades cromotrópicas de los polisilanos: Termocromismo, fotodegradación, solvatocromismo y la diferencia en la $\lambda_{\text{máx}}$ UV en función de los distintos grupos sustituyentes (Jutzi & Schuber, 2003).

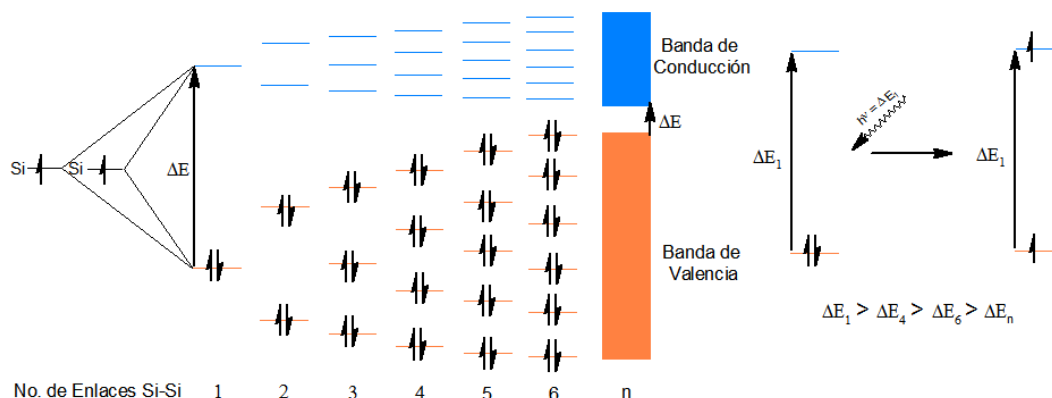
Basándose en estudios espectroscópicos, se ha indicado que la conformación que adoptan los polisilanos depende de varios factores: En las condiciones de T° , presión o disolvente son TT , en otras condiciones pueden tener otro tipo de conformaciones locales. Por otra parte, las propiedades de absorción en los polisilanos varían fuertemente dependiendo de los grupos sustituyentes, por ejemplo, los poli(arilalquilsilanos) absorben a $\lambda_{\text{máx}}$ UV mayores a los poli(alquilsilanos) y los poli(diarilsilanos) absorben a más de 400 nm. Para explicar cambios tan grandes en esta propiedad se ha sugerido que esto pueda depender del impedimento estérico que provocan dichos grupos sustituyentes unidos a los átomos de Si de la cadena polimérica; un grupo sustituyente grande provocara una mayor abertura en los ángulos diedros de la cadena forzándola a tomar una posición TT a mayor impedimento generado con ello un aumento en la longitud de la cadena principal y, por ende, una mayor absorción hacia el rojo (desplazamiento batocrómico) (Jutzi & Schuber, 2003).

Otras de las propiedades que se ven afectadas por la naturaleza de los grupos sustituyentes son las propiedades térmicas y la cristalinidad. La simetría de los grupos laterales genera altos grados de ordenamiento, lo que significa un mayor carácter cristalino, a su vez, grupos sustituyentes con poco impedimento estérico generarán mejores empaquetamientos. moleculares tanto la simetría como el empaquetamiento molecular son causantes de un aumento en la cristalinidad y una disminución en la solubilidad de los polisilanos, esto está muy bien ejemplificado por el PDMSi, el cual ha sido clasificado como un polímero "intratable" ya que su alta simetría y poco impedimento de sus grupos metilos hace que sea prácticamente insoluble en virtualmente cualquier disolvente orgánico y que no pueda fundirse sin sufrir descomposición en su estructura química.

de electrones deslocalizados puede aplicarse apropiadamente para explicar una buena cantidad de sus propiedades físicas (Mark, Allcock, & West, 2005).

Al tomar en cuenta las interacciones entre los átomos de Si adyacentes se hacen evidentes las propiedades de conductividad, cromotropismo y los coeficientes de extinción de los polisilanos. Observándose el desdoble de los orbitales atómicos en orbitales moleculares de enlace y anti-enlace (σ y σ^*) y la formación de una banda de conducción cuya brecha energética disminuye al aumentar los átomos concatenados, se puede evidenciar que los polisilanos pueden ser vistos como análogos unidimensionales del Si-elemental y con ciertas características metálicas como es la formación de una banda de conducción.

Figura 10: Diagrama De Orbitales Moleculares Si—Si Y Formación De Una Banda De Conducción

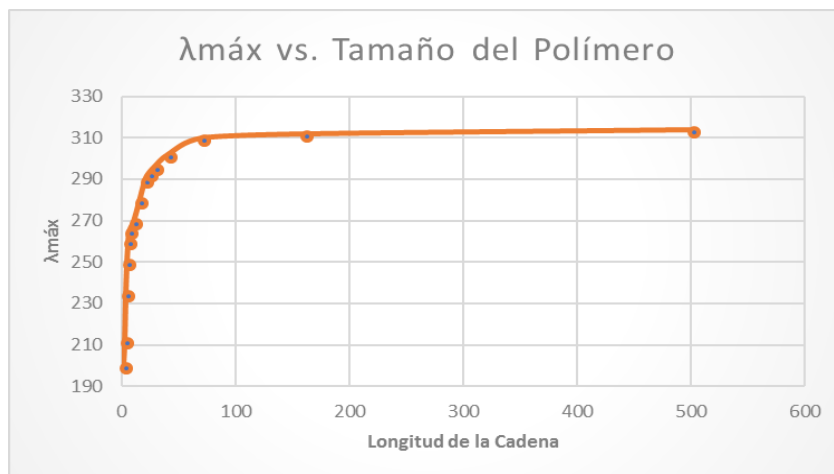


D. Estados Isoméricos Rotacionales en las Conformaciones Locales de Polisilanos

Es importante resaltar, que las propiedades fotofísicas en los polisilanos están directamente relacionadas con la conformación locales de estos ya que al observarse, cadenas poliméricas más largas, esto es, poseen más átomos de Si concatenados entre sí o porque la conformación TT hace que aumente el tamaño de la cadena polimérica, esto se evidencia con desplazamientos batocrómicos (Termocromismo) en la $\lambda_{\text{máx}}$ UV cuando el polímero es sometido a cambios en la T° o bien presentan un

desplazamiento hipsocrómico (Cromoforismo) cuando las cadenas del polisilano son irradiados a diferentes tiempos de exposición UV. Entonces, cualquier evento que modifique la conformación local en los polisilanos generarán desplazamientos en la $\lambda_{\text{máx}}$ UV. Basándose en lo anterior, es posible explicar interesantes propiedades cromotrópicas de los polisilanos: El termocromismo, la fotodegradación, la solvatocromismo y la diferencia en la $\lambda_{\text{máx}}$ UV como función del tipo de grupo sustituyente y tamaño del tamaño de la cadena principal o grado de polimerización (n) (ver Fig. 11) (Jutzi & Schuber, 2003).

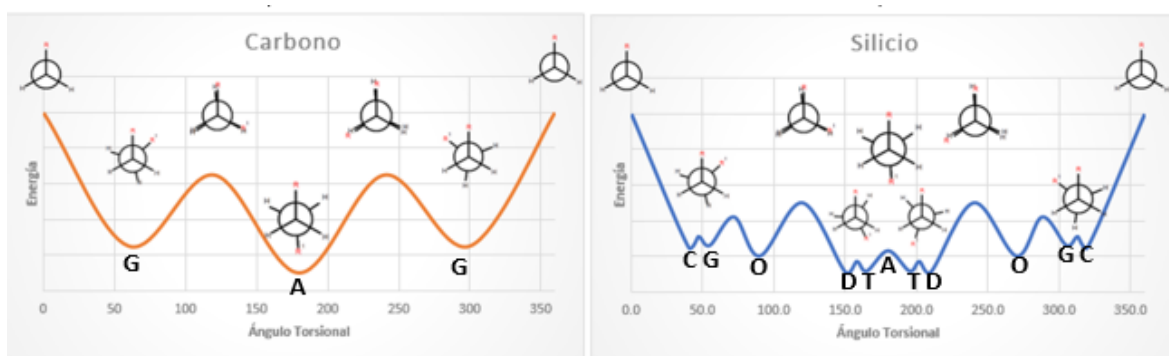
Figura 11: $\lambda_{\text{máx}}$ como función de la Longitud De Cadena De Los Polímeros De Si (Mark, Allcock, & West, 2005).



Por otra parte, los polisilanos se diferencian de los alcanos, y de otros polímeros de Si, por la cantidad de Estados Isoméricos Rotacionales RIS (conformacionales locales) y los ángulos de mínima energía torsional dentro de los RIS del polímero (Fig. 12). En un alcano, en general, se observan 3 conformeros básicos: *Eclipsada TT* (0°), *Gauche $\pm G$* (60° y 240°) y *Anti-Trans AT* (180°), siendo las conformaciones $\pm G$ y *AT* las de mínima energía (más estable la *AT* que la $\pm G$). En el caso de los polisilanos, estos RIS pueden presentar una “extensión”, de forma tal, que se han propuesto nuevos RIS (Teoría de los Estados Isoméricos Rotacionales Extendida: RIS Extendida)) donde los estados *AT* dejan de ser los de mínima energía, esto debido a las

diferencias entre el tamaño de los átomos del Si y del C, lo cual genera diferencias en la energía potencial torsional de los grupos sustituyentes. Los nuevos estados conformacionales propuestos, en adición a los básicos que se asignan a los alcanos, y con nuevos mínimos de energía son: $\pm C$ (40° y 320°), $\pm O$ (90° y 270°), $\pm D$ (150° y 195°) y $\pm T$ (165° y 210°) (ver Fig. 12) (West, 2003).

Figura 12: Energía De Los Estados Isoméricos Rotacionales Básicos Para Alcanos Y Extendidos Propuestos Para Polisilanos(Mark, Allcock, & West, 2005).



West *et. al.* Basándose en estudios espectroscópicos, han mencionado que la conformación que adoptan los polisilanos depende de varios factores: Polisilanos que en ciertas condiciones de T° , presión o solvente son TT , en otras condiciones pueden tener otras conformaciones o estados isoméricos. Las propiedades de absorción UV de los polisilanos varían fuertemente dependiendo de los grupos sustituyentes, por ejemplo, los poli(arilalquilsilanos) poseen una $\lambda_{\text{máx}}$ UV mayor a los poli(dialquilsilanos) y a los poli(diarilsilanos), que absorben con una $\lambda_{\text{máx}}$ UV de alrededor de los 400 nm. Para explicar estos cambios considerables en su propiedad cromofórica, se ha sugerido que dependen del impedimento estérico que provocan los grupos sustituyentes sobre la cadena principal del Si. Un grupo sustituyente voluminosos provocará una mayor abertura en los ángulos diedros de la cadena forzándola a tomar una conformación TT a un mayor impedimento generado por el grupo lateral lo que genera un aumento aparente en la longitud del esqueleto y, por ende, una mayor absorción hacia el rojo (Jutzi & Schuber, 2003).

IV. Justificación

Aunque algunos polisilanos fueron reportados desde los años 40, su estudio se ha visto limitado por las dificultades para su manejo, su facilidad para sufrir degradación química y susceptibilidad a la fotodegradación ante radiación UV (Lawrence, 1987). Sin embargo, esta actividad fotosensible es una de las razones por las que nuevamente se ha tomado interés en estos polímeros debido a que este comportamiento podría ser la base para el desarrollo de nuevas tecnologías en el área de los materiales, la electrónica y los cerámicos.

En la actualidad, es sabido que estos polímeros varían sus propiedades fotofísicas en función de la deslocalización electrónica presente en su cadena principal, la cual a su vez se ve afectada por varios factores, entre ellos, la naturaleza de los grupos sustituyentes y los RIS del polímero. El interés en este proyecto se centra en llevar a cabo un estudio que permita comparar el efecto de la deslocalización electrónica sobre los RIS que adopta la cadena del polisilano. En 2003 West *et. al.* plantearon una teoría de RIS extendida para evaluar las diferencias en los pozos de potencial entre alcanos y cadenas cortas de silanos, siendo estas las primeras moléculas en las que se observaban los RIS extendidos.

Entender esta comparación será una contribución al conocimiento general de estos polímeros y, en un futuro, podría ser de utilidad para potenciales aplicaciones. Entonces, en adición, se espera explicar la dependencia de los estados conformacionales de la cadena del polisilano con el tipo de grupo sustituyente.

Por otra parte, los polímeros de silicio ya han tenido una gran cantidad de aplicaciones en ciertos países, que involucran desde la ciencia de los materiales hasta aplicaciones tecnológicas en el campo de la electrónica y de la óptica. En Guatemala, la química inorgánica y, en especial, la química de los polímeros de silicio, no está desarrollada, por lo que este estudio abre un nuevo campo para el desarrollo de nuevas líneas de investigación, divulgación y capacitación en la ciencia de los polímeros de silicio, aspecto de suma importancia dentro de esta justificación.

V. Objetivos

A. General

1. Evaluar los cambios conformacionales en polisilanos, en particular en el PDMSi, producto de la irradiación UV tomando en cuenta el tipo de grupo sustituyente y comparar estos aspectos con las propiedades electrónicas cuyo origen radica en la deslocalización electrónica de tipo $\sigma\text{-}\sigma^*$ presente en el enlace covalente Si-Si.

B. Objetivos Específicos

1. Realizar una cinética de fotodegradación utilizando irradiación UV sobre muestras de PDMSi. Con una lámpara UV caracterizada y diferentes tiempos de exposición.
2. Realizar análisis conformacionales del PDMSi irradiado utilizando técnicas espectroscópicas como: UV, Raman, XRD de Ángulo Amplio, ^{29}Si RMN, así como DSC e Índice de Refracción.
3. Evaluar estabilidad química del enlace Si-Si en la estructura oligomérica del PDMSi utilizando técnicas de FTIR (Infrarrojo de Transformada de Fourier) y RMN de ^{29}Si .
4. Realizar un estudio teórico computacional de los RIS para oligómeros del PDMSi.
5. Comparar los RIS con las propiedades electrónicas y los grupos sustituyentes del polisilano, objeto de estudio.

VI. Hipótesis

Los grupos laterales y los cambios en la conformación local de la cadena del polisilano tienen un efecto predominante sobre las propiedades electrónicas asociadas a la deslocalización electrónica de tipo σ - σ^* presente en el enlace Si-Si.

VII. Materiales y Métodos

A. Campo de Estudio y Muestra de Interés

- 1. Campo de Estudio:** Polímeros Monoatómicos de Silicio.
- 2. Muestra:** Polisilanos simétricos con sustituyentes dialquilo: Caso de estudio del PDMSi.
- 3. Materiales**

Tabla 2: Reactivos Utilizados.

Sustancia	Cantidad	Grado/Presentación	Procedencia
Polidimetilsilano [PDMSi]	5 g	Reactivo	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Etanol	250 mL	Para análisis	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Tetrahidrofurano	400 mL	Para análisis	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Isopropanol	200 mL	Para análisis	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Acetona	250 mL	Para análisis	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Cloroformo	200 mL	Para análisis	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Bromuro de Potasio	0.5 g	Para Espectroscopía Infrarroja	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato

Tabla 3: Material de Cristalería Utilizada.

Sustancia	Cantidad	Capacidad	Procedencia
Viales	15	10 mL	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Tubos de Ensayo de Vidrio	20	15 mL	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Probeta	2	10 y 25 mL	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Vaso de Precipitados	10	50, 100 y 250 mL	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Tubos para Resonancia Magnética Nuclear	10	---	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Línea de Vacío	1	---	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Varilla de Agitación	5	---	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Celdas de Cuarzo para UV	5	---	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Mortero	1	---	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Pistilo	1	---	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato

Tabla 4: Instrumental de Laboratorio Utilizado.

Sustancia	Especificaciones	Procedencia
Espectrómetro de RMN	500 MHz	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Espectrofotómetro UV-Vis	Con esfera de integración para sólidos	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Espectrofotómetro FT-IR	---	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Espectrofotómetro RAMAN	---	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Equipo de Difracción de Rayos X de Ángulo Amplio	---	CINVESTAV del IPN, Ciudad de México.
Estufa con Agitador Magnético	Con Agitador Magnético	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Balanza	Analítica	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato
Bomba de Vacío	---	Departamento de Química, Universidad de Guanajuato

Tabla 5: Equipo de Cómputo Utilizado en la Simulación e Ilustraciones.

Equipo	Cantidad	Características / Especificaciones	Procedencia
Ordenador Dell	1	Modelo Inspiron 15-7567, Intel i7-7700HQ, 16 GB RAM, Nvidia GTX 1050Ti, Windows 10 Home x86_64	Personal

Tabla 6: Software Utilizado para el Desarrollo de la Simulación e Ilustraciones.

Software	Uso Principal	Licencia / Procedencia
ChemSketch	Dibujar estructuras moleculares 2D, mecanismos y diagramas de reacción.	Licencia gratuita para fines académicos
Avogadro	Dibujar estructuras moleculares en 3D, Optimización de geometrías moleculares, preparación de archivos de entrada para programas de mecánica cuántica.	Gratuito
Orca	Cálculos DFT para la obtención de los rotámetros, longitudes y energías de enlace.	Licencia gratuita
VESTA	Visualización de Estructuras Cristalográficas y Obtención de Espectros XRD.	Licencia gratuita

B. Metodología Aplicada en la Investigación

1. Tratamientos de la Muestra para su Exposición ante Luz UV

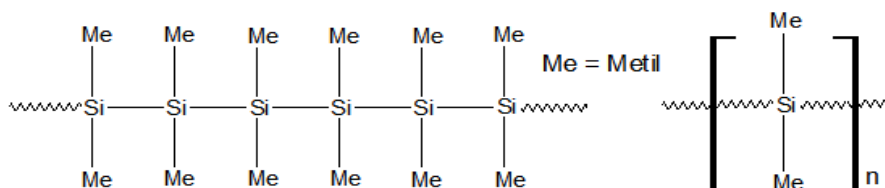
a) Preparación de las Muestras de PDMSi

1.5 g de PDMSi se pulverizó y dividió en 5 muestras de igual masa para su exposición ante radiación UV. Este polímero si bien fue el primer polisilano sintetizado hace más de 60 años, ha sido poco estudiado debido a que, en las condiciones apropiadas (T° ambiente), no se le ha encontrado un disolvente apropiado para su caracterización en disolución, por lo que se le ha etiquetado como un polisilano intratable. Se ha encontrado que este polisilano, es parcialmente soluble en algunos disolventes orgánicos a altas T° ; sin embargo, elevar la T° causaría interferencias en el sistema de estudio, razón por la cual, en este trabajo, el PDMSi se utilizó en fase sólida. Por otra parte, las

irradiaciones se llevaron a cabo según la metodología establecida previamente por (Villegas, Olayo, & Cervantes, 1998).

b) Irradiación de las Muestras de PDMSi

Figura 13: Estructura Desarrollada y Condensada del PDMSi.



Las 5 muestras de PDMSi $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n$ en fase sólida se irradiaron a diferentes tiempos de exposición utilizando una lámpara comercial de mercurio de la marca Hitachi GL-15 (ver Tabla 7) y según la metodología propuesta por (Villegas, Olayo, & Cervantes, 1998).

Tabla 7: Caracterización de la Lámpara de Mercurio.

Línea Espectral (nm)	Energía (kcal mol ⁻¹)
245.5	112.4
313.5	91.2
635	78.4
405	70.6
408	70.1
436	65.6
546	52.4
576.5	49.6

Tabla 8: Tiempos de Irradiación de las Muestras de PDMSi.

Muestra	Tiempo de Irradiación (min)
PDMSi0	0
PDMSi1	1
PDMSi2	3
PDMSi3	5
PDMSi4	7

(Villegas, Olayo, & Cervantes, 1998)

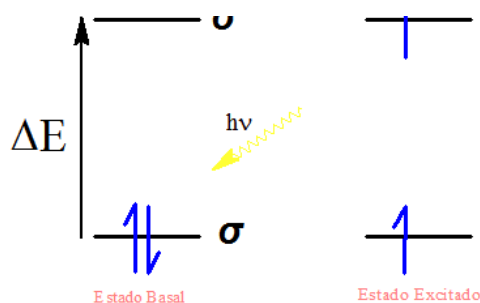
2. Caracterización Estructural de las Muestras Irradiadas de PDMSi

a) Espectroscopía Ultravioleta (UV)

Se utilizó un equipo UV-Vis 2401PC de Shimadzu con esfera de integración para el sólido de PDMSi y así determinar su $\lambda_{\text{máx}}$ UV.

¿Qué se obtiene con la espectroscopía UV? Recordar, que una buena cantidad de compuestos cromofóricos absorben luz en el espectro UV, esto como resultado de la excitación de los electrones cuya energía se encuentra dentro de ésta región; en el espectrofotómetro UV se detecta la cantidad de luz UV que es capaz de atravesar la celda que contiene la muestra y la devuelve como un resultado de absorbancia. Las moléculas normalmente absorben UV cuando poseen electrones deslocalizados (molécula cromofórica) en su nube electrónica extendida en la molécula, siendo los más deslocalizados los enlaces π dobles conjugados de los polienos, sin embargo, sorprendentemente los polisilanos, en particular los enlaces Si—Si, poseen una deslocalización de tipo σ en la cadena principal del silicio, lo que provoca que estos electrones posean altas propiedades cromofóricas sin poseer enlaces π dobles conjugados (Fig. 13).

Figura 14: Excitación Electrónica Ocasionada al Absorber un Fotón de Luz Ultravioleta.



Entonces, el objetivo de la espectroscopía UV, en este trabajo de investigación, fue el de realizar un barrido entre los 200 y 400 nm para encontrar $\lambda_{\text{máx}}$ de las cadenas de polisilano. La

relevancia de conocer estos valores es que el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ cambia con la conformación local y tamaño de la cadena polimérica, al irradiarlo las cadenas de polisilano se fotodegradaron, esto es, se hacen más cortas y en consecuencia se presenta un corrimiento en la $\lambda_{\text{máx}}$ hacia valores más bajos, esto es, más energéticos.

b) Aplicación de la Espectroscopía Infrarroja (IR)

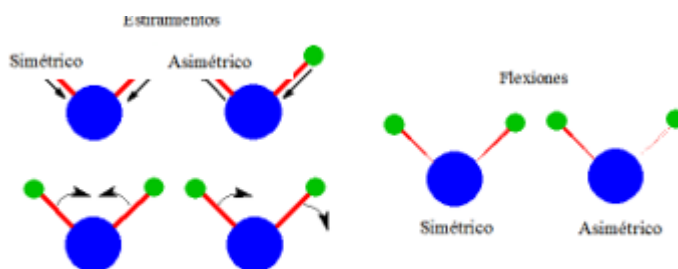
Los espectros IR, de las muestras irradiadas, se obtuvieron sobre pastilla de KBr para películas depositadas sobre el mismo, utilizando un equipo infrarrojo con transformada de Fourier Tensor 27 de Bruker.

¿Cómo se genera un espectro en un equipo para FTIR? La espectroscopía IR se basa en la absorción de radiación en la región infrarroja producida por los diferentes entre los modos de vibración de los enlaces moleculares. Esta diferencia es de energía menor a la que se obtiene en UV Vis ya que la excitación se da a niveles moleculares y no electrónicos. Si se simula a los enlaces como un oscilador armónico, que cambia sus propiedades y modos de vibración en función de los átomos que forman el enlace, es posible observar una diferencia en las longitudes de onda absorbidas (número de onda en cm^{-1}), las cuales estarán en función de la energía necesaria para observar uno de los modos de vibración de algún enlace en particular. Estos modos de vibración pueden ser flexiones o estiramientos simétricos o asimétricos (ver Fig.15).

El objetivo de la espectroscopía de IR fue el de elucidar la absorción de las moléculas en los distintos valores del número de onda, ya que esto es prácticamente la “huella dactilar” del tipo de enlace que se encuentra presente en dichas moléculas. Por otra parte, en el caso de las muestras del polisilano estudiado, al presentarse una fotodegradación inducida por las irradiaciones UV

que trae como consecuencia un rompimiento al azar en la cadena principal del silicio pero sin presentarse algún cambio a nivel de la estructura monomérica, se esperaba que se encontraran presentes los mismos enlaces en todas las muestras analizadas; en caso de que se evidenciara la presencia de una banda de absorción nueva, esta indicaría la presencia de otras especies en la matriz, lo que significaría una posible reacción que alcanzó a afectar la estructura atómica del monómero.

Figura 15: Modos de Vibración Tridimensionales que Presentan las Moléculas en Espectroscopía Infrarroja.



c) Aplicación de la Espectroscopía RAMAN

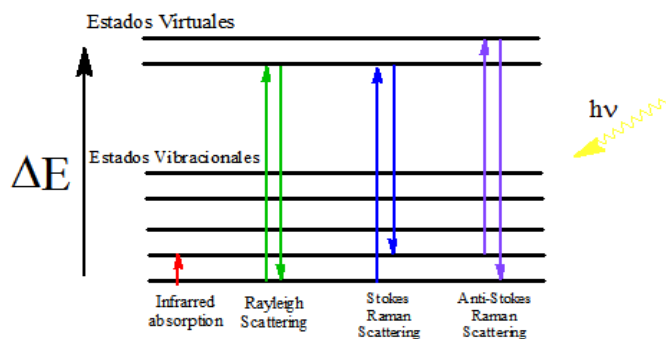
En el estudio de espectroscopía Raman, se generaron espectros en fase sólida para las muestras de PDMSi utilizando un Microscopio DXR Raman de Thermo Scientific acoplado a un láser de excitación en el rojo sincronizado a una longitud de onda de 633 nm.

Cabe destacar, que mientras en la espectroscopía IR se detecta el momento dipolar de las moléculas en función de la fuerza de los enlaces y los modos de vibración tridimensionales, en la espectroscopía Raman se utilizan longitudes de onda más energéticas, que incluye el rango de la luz visible. Tanto en moléculas diatómicas homonucleares como en las heteronucleares, la polarizabilidad cambia durante el movimiento vibracional, dando lugar a un efecto de vibración llamado Raman. Esta variación puede verse como un elipsoide de polarizabilidad

expandiéndose y contrayéndose mientras la longitud del enlace se incrementa y decrece con la vibración (Lippincott & Nelson, 1958). Lo anterior da lugar a las distintas dispersiones correspondientes a la dispersión Rayleigh, Stokes Raman y Anti-Stokes Raman (ver Fig. 16).

Es importante señalar que en la espectroscopía Raman se pueden detectar cambios conformacionales obtenidos en las cadenas poliméricas, debido a cambios en el empaquetamiento molecular, lo que da lugar a cambios en las propiedades vibracionales de las moléculas, básicamente, se esperaba que existan bandas nuevas procedentes de estos cambios conformacionales ocasionados por la irradiación-UV, o sea, se presentaran cambios en la longitud de las cadenas de silicio. Estas nuevas bandas que se esperan en Raman no son detectables por los espectros IR dado que se originan de los cambios en la polarizabilidad durante el movimiento vibracional.

Figura 16: Transiciones Vibracionales IR-Raman.

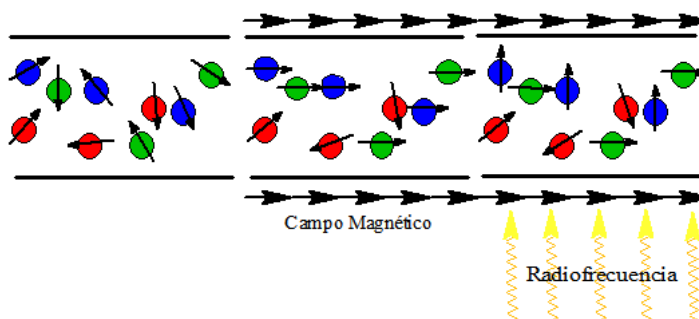


d) Aplicación de la Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si

Dentro de los estudios de caracterización, se obtuvieron espectros de RMN de ^{29}Si para las muestras de PDMSi en fase sólida con un equipo de Resonancia Magnética Nuclear Bruker de 500 MHz.

¿Cuál es el principio físico con el que trabaja la RMN? Tanto RMN como UV e IR son técnicas espectroscópicas basadas en el fenómeno de absorción de energía, que presenta una determinada muestra; en el caso de la RMN, la energía se origina a través de un campo magnético. La espectroscopía de RMN, se genera en base al momento magnético de los núcleos (μ), este momento magnético depende del “spin” (I) del mismo núcleo, ya que, al poseer el núcleo una carga y girar sobre el eje intrínseco de éste, se produce un momento magnético alineado con el eje de giro (ver Fig.17).

Figura 17: Esquema de Funcionamiento de RMN, los Núcleos son Alineados por un Campo Magnético y Luego Perturbados por una Radiofrecuencia.



Al aplicar un campo magnético externo sobre el núcleo, éste se alineará y entrará en “resonancia”. Al estar los núcleos en resonancia, si se aplica una radiofrecuencia, se desestabilizará la alineación y el espectro que se generará dependerá de la radiofrecuencia necesaria para desalinear el núcleo. No todos los núcleos poseen un spin apropiado para la RMN, ya que este spin viene definido por los nucleones, es decir, la proporción de neutrones y protones. En general se desea un spin $\frac{1}{2}$ ya que un spin de 1 o mayor significa que la distribución de carga no posee geometría esférica, lo que influye en los tiempos de relajación y la fineza del espectro RMN. El número de modos de alineación del núcleo viene dado por la ecuación $2I + 1$ y, que al tener muchos

modos de alineación, no presenta “una sola energía” de desalineación (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

Entonces, con esta técnica se esperaba evaluar la presencia de posibles foto-reacciones que pudieran presentarse laterales a nivel monomérico o bien a productos de la fotodegradación de las cadenas del polímeros.

e) Obtención del Índice de Refracción

Con el índice de refracción se pudo obtener el número de Abbe para el material analizado, el cual es una medida de la refracción y reflexión de luz que incide sobre del material y se obtiene a partir de comparar el índice de refracción contra la longitud de onda.

$$V_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

Ecuación 1: Número de Abbe en Función de las Longitudes de Onda de Fraunhofer.

Dónde: V_D es el número de Abbe, n_D , n_F y n_C son los índices de refracción del material a las longitudes de onda de Fraunhofer (589.3, 486.1 y 656.3 nm respectivamente). El número de Abbe sirve para clasificar vidrios en función de su cromaticidad, de esta forma se observa como el material interactúa con la luz a diferentes longitudes de onda.

f) Análisis por Difracción de Rayos X

Los experimentos de XRD permitieron obtener información acerca del arreglo global, micro-dominios, de las estructuras macromoleculares. Mediante la incidencia de un haz de luz con longitud de onda del orden de los rayos X se puede obtener información del ángulo de difracción que genera una interferencia

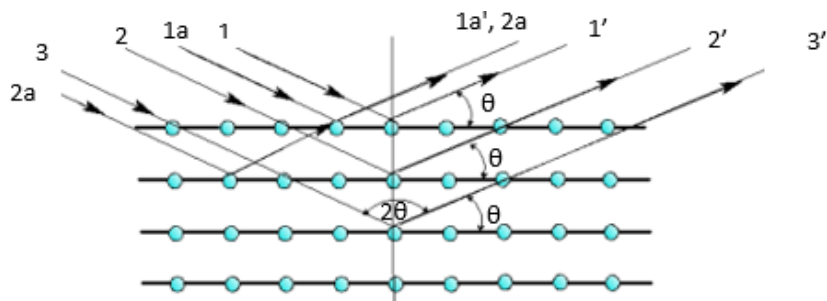
constructiva y que pueda ser detectada (Waseda, Matsubara, & Shinoda, 2011). Este ángulo de difracción es detectado únicamente cuando se cumple la ley de Bragg, la cual relaciona la diferencia de caminos ópticos que toman dos haces de luz:

$$2d' \sin\theta = n\lambda$$

Ecuación 2: Ley de Bragg.

Dónde: d' es el espacio interplanar del arreglo de átomos, “ n ” es el orden de refracción (número de longitudes de onda que separa a los rayos difractados de planos adyacentes) y λ es la longitud de onda de los rayos incidentes (ver Fig. 18) (Waseda, Matsubara, & Shinoda, 2011).

Figura 18: Esquema de Difracción Producida por un Cristal (Ley de Bragg).



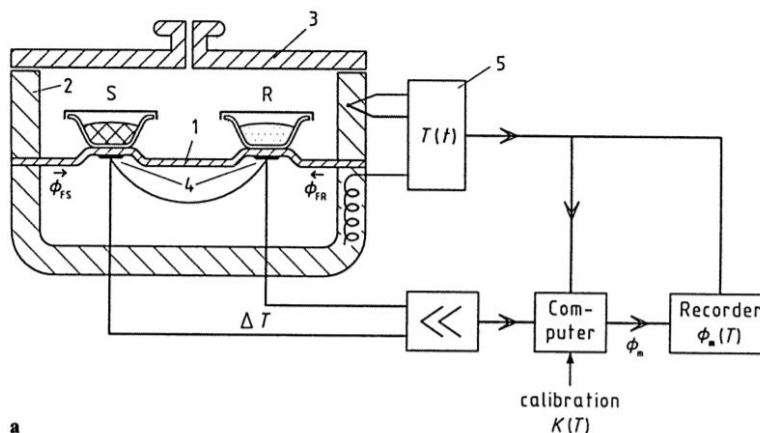
g) Análisis Térmico por Calorimetría Diferencial de Barrido

El análisis térmico por DSC se realizó con un equipo DSC de flujo de calor con sistema de medición de tipo disco modelo Q2000 de TA instruments.

Esta es una técnica que permite identificar rápidamente efectos térmicos en un intervalo largo de T° . Los valores obtenidos de una DSC permiten medir la capacidad calorífica, calor de transición, datos cinéticos, pureza y transiciones vítreas. Las curvas de DSC sirven para identificar sustancias, elaborar diagramas de fase y para determinar grados de cristalinidad.

Se esperaba obtener las transiciones de fase reversibles correspondientes a las modificaciones de la cristalinidad observando picos endotérmicos entre -35°C y 200°C relacionando estas transiciones de fase con los datos observados en XDR, Raman y ^{29}Si RMN, se espera asociar estos fenómenos con los cambios conformacionales ocurridos en la cadena polimérica como resultado de la fotodegradación provocada por la irradiación ultravioleta (Höhne, Hemminger, & Flammersheim, 1996).

Figura 19: Esquema de un DSC de Flujo de Calor con Sistema de Medición de Disco.



1: disco, 2: horno, 3: tapa, 4: termopar(es) diferenciado(s), 5: programador y controlador, S: depósito con la muestra, R: depósito con la muestra de referencia, ϕ_{FR} : cambio en el flujo de calor del horno a la muestra de referencia, ϕ_m : cambio en el flujo de calor medido, K: factor de calibración. (Höhne, Hemminger, & Flammersheim, 1996)

3. Estudio Basado en una Simulación Teórica

Los cálculos se realizaron con el apoyo del grupo de Química Teórica de la división de ciencias naturales y exactas de la Universidad de Guanajuato. Se llevaron a cabo cálculos utilizando nuevos funcionales de densidad, que incluyen efectos de dispersión. Con estos cálculos se obtuvieron los rotámeros del tetrasilano(RIS) correspondiente al polímero

estudiado, cuyo perfil de energía se calculó con el funcional de densidad de nueva generación ω B97XD def2svp incluyendo corrección al error de superposición de base incluida, con lo que se esperaba generar una mayor cantidad de rotámeros para el silano comparándolo con su homólogo carbonado.

En adición a lo anterior, los valores de los ángulos diedros y de las energías se presentaron y, con ellas, se generó una gráfica de perfil energético para las conformaciones adoptadas por las cadenas del polisilanos, las cuales se compararon con los resultados experimentales obtenidos mediante las pruebas espectroscópicas. Los valores de la fuerza de enlace y su longitud se presentaron en función del número de átomos concatenados de silicio, estos cálculos sirvieron de base para profundizar en los estudios relacionados con la deslocalización electrónica y las propiedades estructurales de los silanos, estructuras que contengan enlaces covalentes Si-Si que presentan deslocalización σ - σ^* .

4. Diseño de la Metodología para la Investigación

a) Diseño

La investigación es del tipo teórica-experimental en la que se utilizó resultados teóricos obtenidos mediante estudios computacionales de oligómeros de los polímeros utilizados para evaluar la correspondencia de los RIS de los mismos. Las pruebas espectroscópicas de IR, UV, RMN e Índice de refracción se realizaron para elucidar la identidad de los polímeros y su estabilidad química durante el proceso de fotodegradación. La espectroscopía RAMAN, espectroscopía UV y XRD de Ángulo Amplio se utilizaron para caracterizar estructuralmente las cadenas del polisilano irradiados y comparar esto con los estudios teóricos.

VIII. Resultados

A. Metodología para las Irradiación de las Muestras de PDMSi

Tabla 9: Aspecto de las Muestras de PDMSi Durante la Irradiación.

Muestra	Tiempo de Irradiación	Características Observadas	Inferencias
PDMSi 0	0 minutos	Polvo fino, color blanco, incoloro y poco denso.	Concuerda con la descripción de la literatura.
PDMSi 1	1 minutos	Permanece la apariencia física. Aumenta la sensibilidad a la estática.	Formación de especies polarizadas.
PDMSi 2	3 minutos	Permanece la apariencia física. Aumenta la sensibilidad a la estática.	Formación de especies polarizadas.
PDMSi 3	5 minutos	Permanece la apariencia física. Aumenta la sensibilidad a la estática.	Formación de especies polarizadas.
PDMSi 4	7 minutos	Permanece la apariencia física. Aumenta la sensibilidad a la estática.	Formación de especies polarizadas.

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio, Edificio E, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

B. Comportamiento de las Muestras de PDMSi ante Espectrofotometría Ultravioleta

1. UV en Estado Sólido

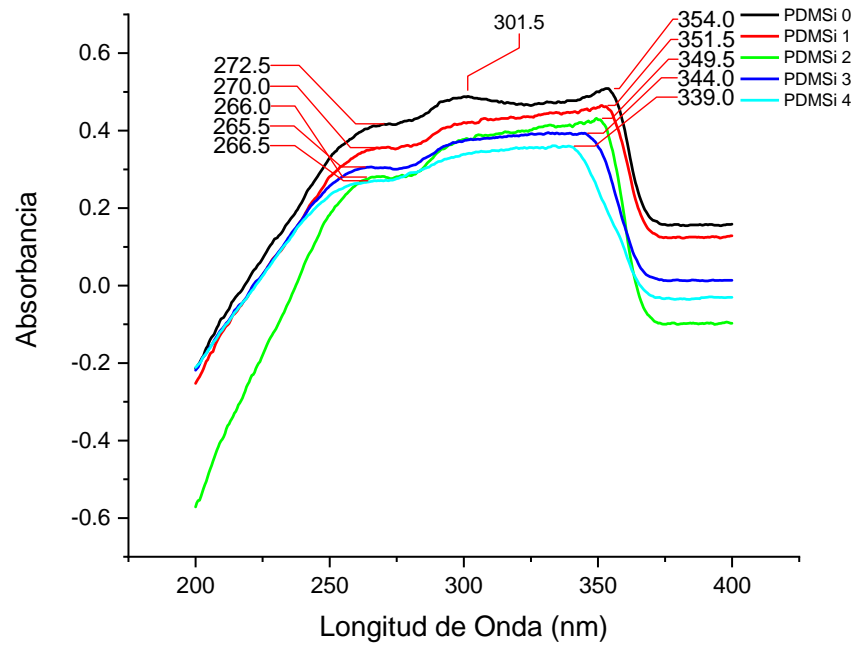


Figura 20: Espectro Ultravioleta de las Muestras Irradiadas de PDMSi.

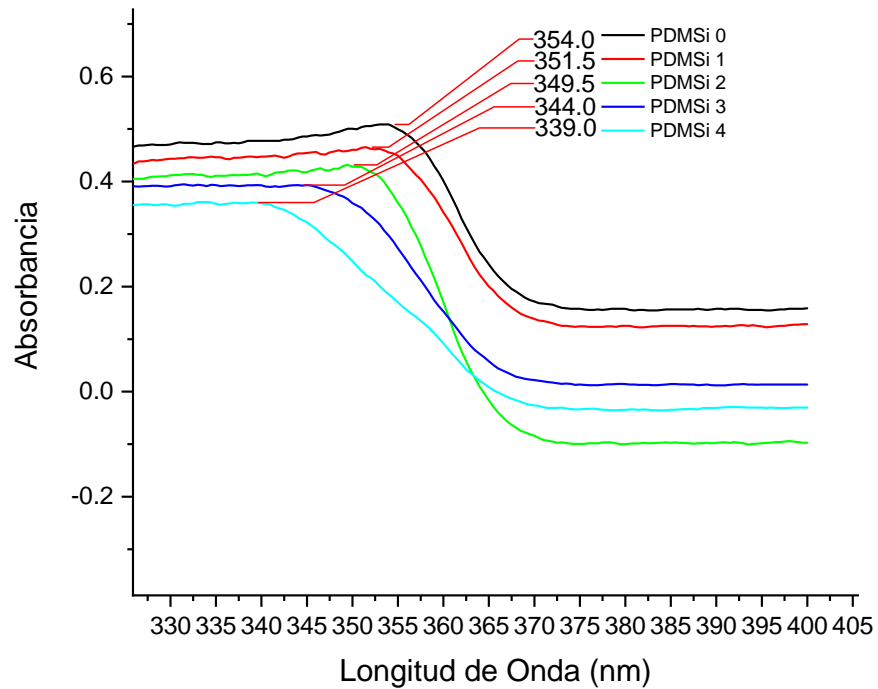


Figura 21: Longitudes de Onda de Máxima Absorbancia de las Muestras Irradiadas de PDMSi.

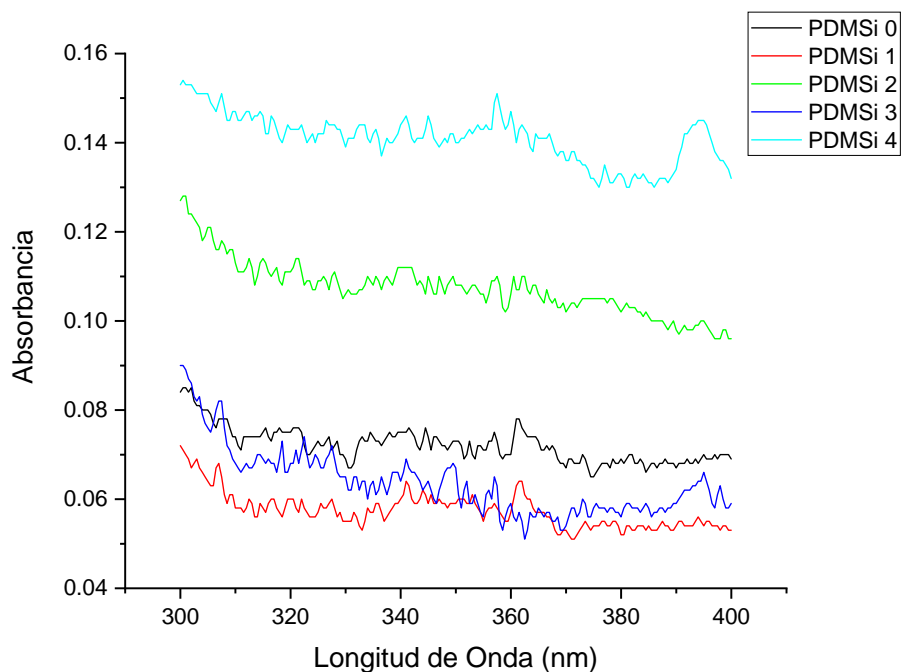
Tabla 10: Picos de Absorción Máxima UV para las Muestras Irradiadas de PDMSi.

Muestra	Tiempo de Irradiación	$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$	Inferencias
PDMSi 0	0 minutos	354.0	Coincide con lo reportado en la literatura para la especie <i>AT</i> en estado sólido. (Mark, Allcock, & West, 2005)
		301.5	Pico correspondiente a otra conformación en estado sólido del PDMSi.
		272.5	Pico correspondiente a otra conformación en estado sólido del PDMSi.
PDMSi 1	1 minutos	351.5	Acortamiento de cadena por efectos de la irradiación UV.
		270.0	Fotoblanqueo de las especies oligoméricas (cadenas cortas) presentes en bajas proporciones por efectos de la Irradiación UV.
PDMSi 2	3 minutos	349.5	Acortamiento de cadena por efectos de la irradiación UV.
		266.0	Fotoblanqueo de las especies oligoméricas presentes en bajas proporciones por efectos de la Irradiación UV.
PDMSi 3	5 minutos	344.0	Acortamiento de cadena por efectos de la irradiación UV.
		265.5	Fotoblanqueo de las especies oligoméricas, en baja cantidad, generadas por efectos de la Irradiación UV.
PDMSi 4	7 minutos	339.0	Acortamiento de cadena por efectos de la irradiación UV.
		266.5	Fotoblanqueo de las especies oligoméricas, en baja cantidad, generadas por efectos de la Irradiación UV.

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio, Edificio E, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

2. Estudio de las Muestras del PDMSi en Disolución en THF

Figura 22: Espectro Obtenido para el PDMSi Disuelto en THF a T° Ambiente.



C. Espectroscopía Infrarroja para las Muestras Estudiadas de PDMSi

Figura 23: Espectro Infrarrojo de las Muestras Irradiadas de PDMSi.

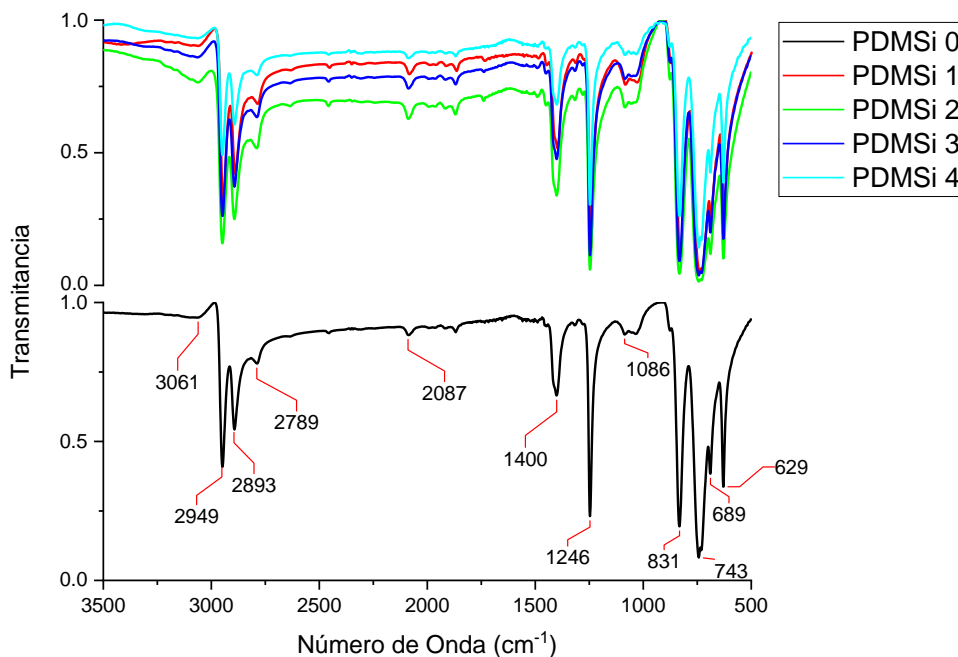


Tabla 11: Elucidación de las Bandas de Absorción y Vibraciones IR Correspondientes de las Muestras Irradiadas de PDMSi.

Banda (cm ⁻¹)	Vibración	Banda (cm ⁻¹)	Vibración
2948	Estiramiento C—H (CH ₃)	1246	Estiramiento Si—CH ₃
2893	Estiramiento C—H (CH ₃)	832	Tijera CH ₃ —Si—CH ₃
2789	Estiramiento C—H (CH ₃)	743	Tijera CH ₃ —Si—CH ₃
2087	Estiramiento Si—H (terminal)	689	Estiramiento Si—C
1450	Deformación CH ₃	629	Estiramiento Si—C
1401	Deformación CH ₃		

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio, Edificio E, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

(Leites L. , y otros, 1992)

D. Espectroscopía Raman para las Muestras Estudiadas de PDMSi

Figura 24: Espectros Raman de las Muestras Irradiadas de PDMSi.

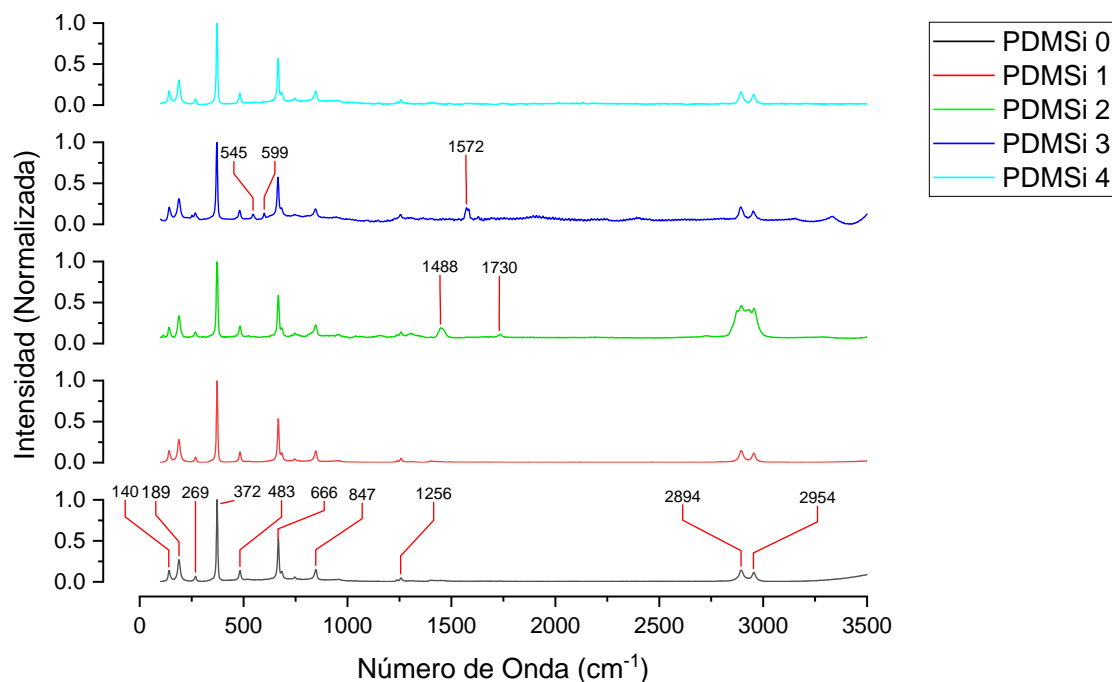


Tabla 12: Elucidación de las Bandas de Absorción Raman y Vibraciones Correspondientes de las Muestras Irradiadas de PDMSi.

Banda (cm ⁻¹)	Vibración	Banda (cm ⁻¹)	Vibración
140	Tijera Si—Si—CH ₃	2894	Estiramiento C—H
189	Tijera CH ₃ —Si—CH ₃	2954	Estiramiento C—H
269	Estiramiento Si—Si	1488 (PDMSi2)	Estiramiento Si—C
372	Estiramiento Si—Si	1730 (PDMSi2)	
483	Estiramiento Si—Si	545 (PDMSi3)	Estiramiento Si—Si (Conformación Deviant)
666	Estiramiento Si—CH ₃ (Conformación Anti-Trans)	599 (PDMSi3)	Estiramiento Si—Si (conformación Deviant)
847	Estiramiento Si—CH ₃	1572 (PDMSi3)	Estiramiento Si—C
1256	Deformación CH ₃		

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio, Edificio E, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

(Leites L. , y otros, 1992)

E. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹Si para las Muestras Estudiadas de PDMSi

Figura 25: Espectros de ²⁹Si RMN para las Muestras Irradiadas de PDMSi.

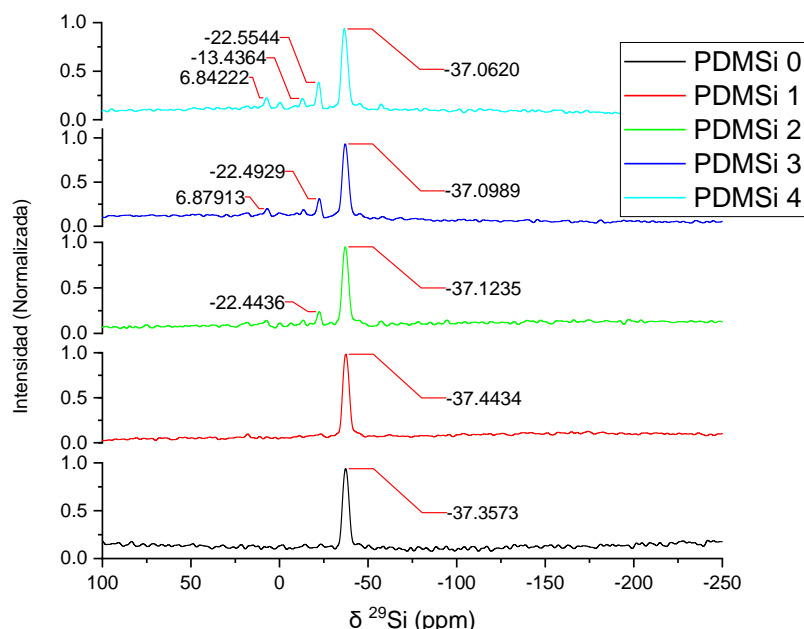
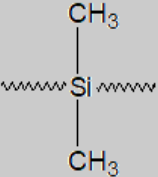
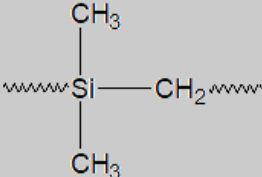
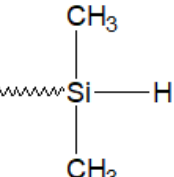
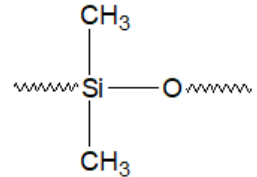


Tabla 13: Desplazamientos Químicos de ^{29}Si RMN y Núcleos Asociados Correspondientes de las Muestras Irradiadas de PDMSi.

$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	Núcleo de Silicio Asociado		$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm)	Núcleo de Silicio Asociado
-37.4	Esqueleto de Silicio 		-13.4	Entrecruzamientos 
-22.5	Extremo de la Cadena 		6.9	Radicales Oxigenados 

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio, Edificio E, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

Tabla 14: Proporción de las Especies Formadas a través de la Integración del Área de las Bandas de ^{29}Si RMN.

Muestra Irradiada	% Área $\delta^{29}\text{Si}$: -37.4 ppm	% Área $\delta^{29}\text{Si}$: -22.5 ppm	% Área $\delta^{29}\text{Si}$: -13.4 ppm	% Área $\delta^{29}\text{Si}$: 6.9 ppm	% Total Área Integrada
PDMSi0	99.58	-	-	-	99.58
PDMSi1	99.51	-	-	-	99.51
PDMSi2	88.44	6.98	-	-	95.42
PDMSi3	83.75	7.89	2.37	-	94.01
PDMSi4	61.77	12.23	4.35	4.84	83.19

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio, Edificio E, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

F. Valores del Índice de Refracción para las Muestras Irradiadas de PDMSi

Tabla 15 Índices de Refracción de las Muestras Irradiadas de PDMSi Disueltas en THF a 23°C.

Muestra Irradiada	Índice de Refracción
Blanco (THF)	1.419
PDMSi0	1.369
PDMSi1	1.369
PDMSi2	1.369
PDMSi3	1.369
PDMSi4	1.369

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio, Edificio E, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

G. Patrones de Difracción de Rayos X para las Muestras Analizadas de PDMSi

Figura 26: Patrón de Difracción de Rayos X para las Muestras Irradiadas de PDMSi.

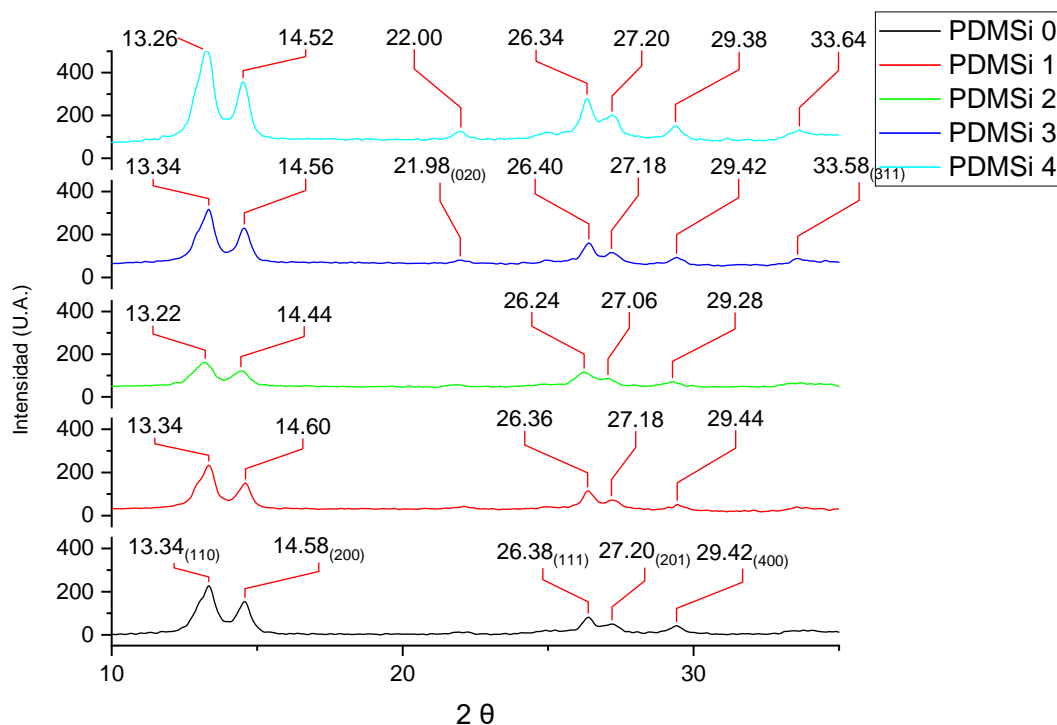


Tabla 16: Reflexiones Presentadas para las Muestras Analizadas de PDMSi.

	2θ	θ	d		2θ	θ	d
PDMSi 0	13.34	6.67	0.514257	PDMSi 1	13.34	6.67	0.514257
	14.58	7.29	0.562059		14.60	7.30	0.562830
	26.38	13.19	1.016949		26.38	13.19	1.016949
	27.20	13.60	1.04856		27.18	13.59	1.047789
	29.42	14.71	1.134141		29.44	14.72	1.134912

PDMSi 2	13.22	6.61	0.509631	PDMSi 3	13.34	6.67	0.514257
	14.44	7.22	0.556662		14.56	7.28	0.561288
	26.24	13.12	1.011552		21.98	10.99	0.847329
	27.06	13.53	1.043163		26.40	13.20	1.017720
	29.28	14.64	1.128744		27.18	13.59	1.047789
				33.58	16.79	1.294509	
PDMSi 4	13.26	6.63	0.511173				
	14.52	7.26	0.559746				
	22.00	11.00	0.848100				
	26.34	13.17	1.015407				
	27.20	13.6	1.048560				
	29.38	14.69	1.132599				
	33.64	16.82	1.296822				

Fuente: Datos experimentales obtenidos con apoyo del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (Cinvestav) de la Ciudad de México.

(Leites L. , y otros, 1992)

H. Análisis Térmico por Calorimetría Diferencial de Barrido para las Muestras Irradiadas de PDMSi

Figura 27: Termograma de las Transiciones de Fase Presentes en las Muestras Irradiadas de PDMSi.

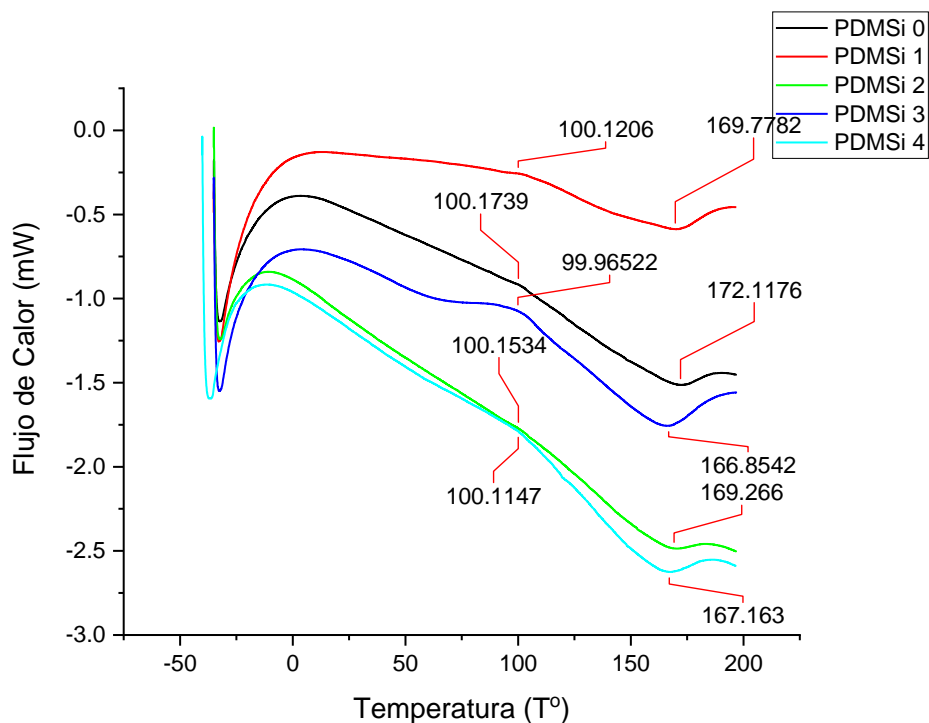


Tabla 17: Análisis Térmicos Obtenidos a partir de DSC.

Muestra	Tiempo de Irradiación (min)	T° (°C)	Tipo de Evento
PDMSi 0	0	100.1739	Endotérmico
		172.1176	Exotérmico
PDMSi 1	1	100.1206	Endotérmico
		169.7782	Exotérmico
PDMSi 2	2	100.1534	Endotérmico
		169.2660	Exotérmico
PDMSi 3	3	99.96522	Endotérmico
		166.8542	Exotérmico
PDMSi 4	4	100.1147	Endotérmico
		167.1630	Exotérmico

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio, Edificio E, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

I. Simulación Teórica de los Estados Isoméricos Rotacionales para Cadenas Cortas de PDMSi

Figura 28: Entalpías Relativas de los Estados Isoméricos Rotacionales del Butano.

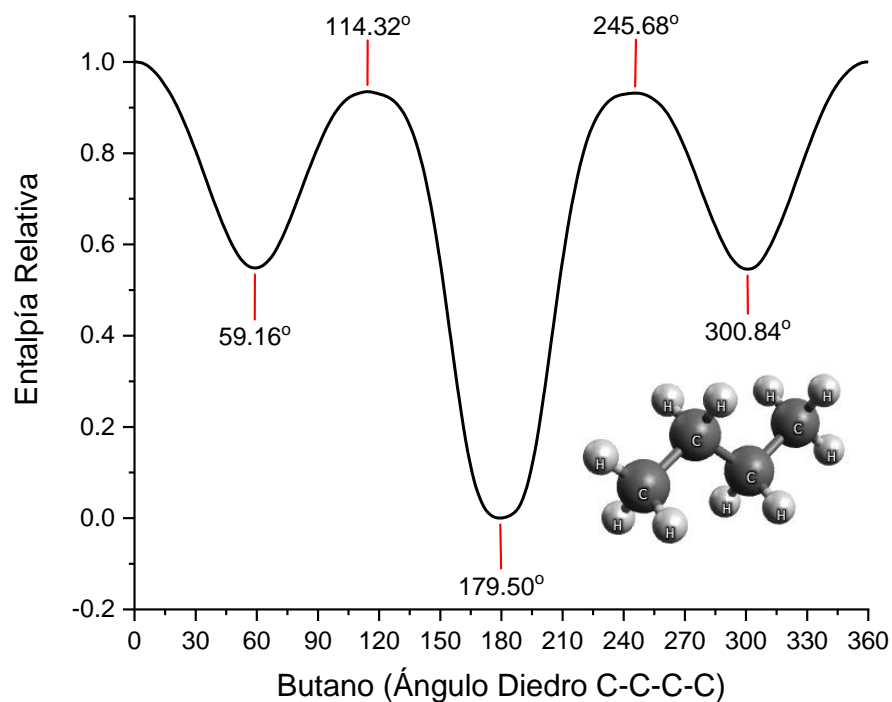


Figura 29: Entalpías Relativas de los Estados Isoméricos Rotacionales del Tetrasilano.

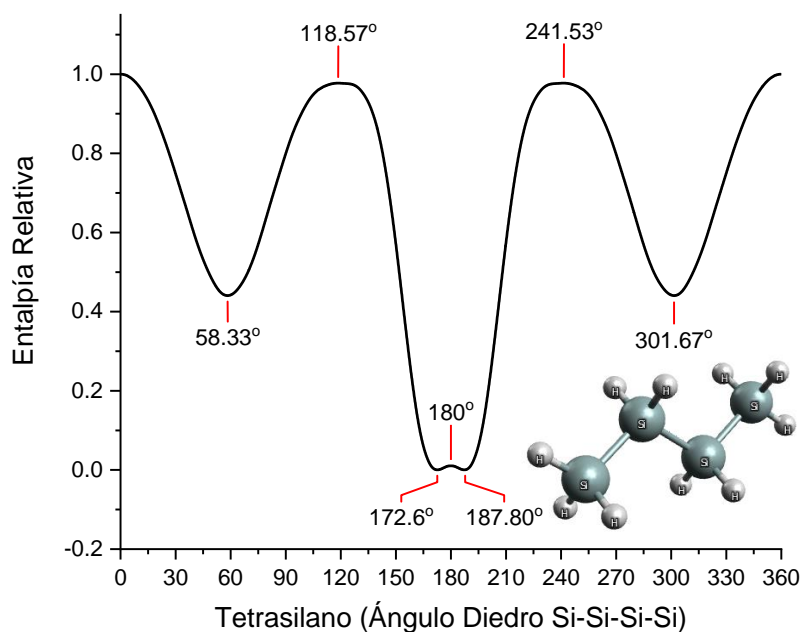


Figura 30: Entalpías Relativas de los Estados Isoméricos Rotacionales del Permetiltetrasilano.

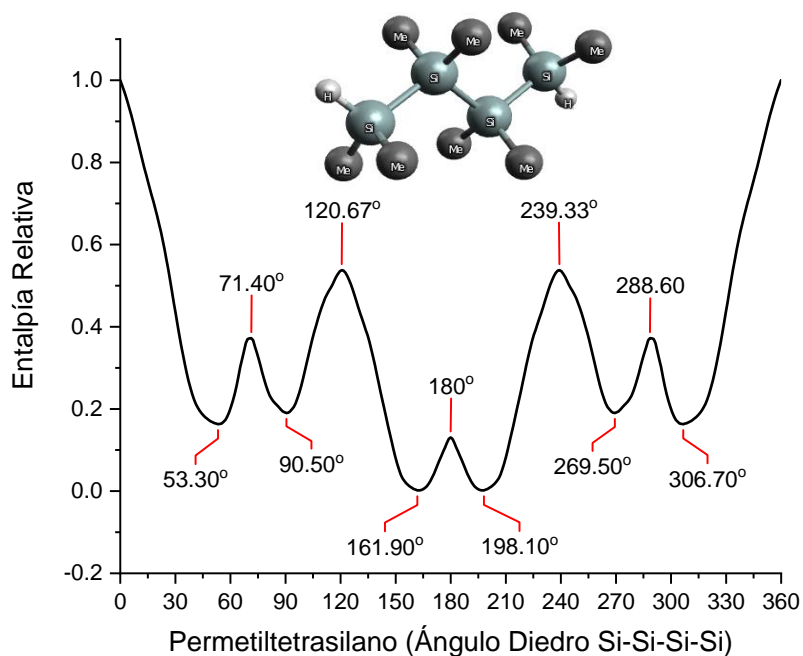


Tabla 18: Entalpías Relativas de los Estados Isoméricos Rotacionales para el Tetrámero del PDMSi, Butano y Butasilano.

Entalpías Relativas (Kcal/mol)			
Conformación	Butano	Tetrasilano	Permetiltetrasilano
<i>TT</i> (0°)	1	1	1
$\pm G$ (55° y 305°)	0.55	0.44	0.16
$\pm O$ (90° y 270°)	0.81	0.8	0.18
$\pm T$ (165° y 195°)	0.1	0	0
<i>AT</i> (180°)	0	0.01	0.14256

Fuente: Datos experimentales, Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio, Edificio E, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

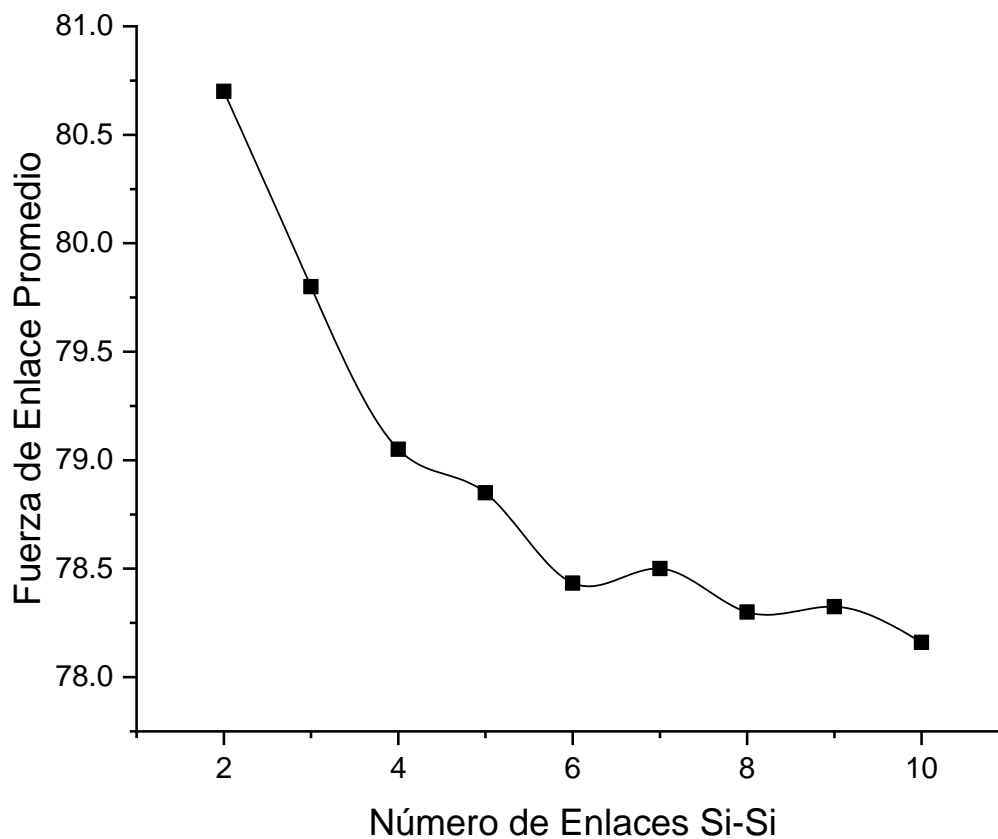
Tabla 19: Energías de Disociación para los Enlaces Si—Si.

Nombre	Energía scf	Fuerza 1	Fuerza 2	BSSE	Fuerza de enlace
diSi	-582.3845018	-291.128682	-291.128682	0.00152697	80.7
triSi	-872.988839	-581.7349529	-291.1286862	0.00193778	79.8
tetraSi	-1163.593241	-581.7349975	-581.7349975	0.00230364	78.8
		-872.3400478	-291.1286966	0.00188428	79.3
pentaSi	-1454.197894	-872.3401956	-581.735022	0.00229179	78.4
		-1162.944665	-291.1286896	0.00188682	79.3
hexaSi	-1744.80231	-872.3401804	-872.3401804	0.00224523	77.9
		-1162.944707	-581.7350212	0.00227045	78.3
		-1453.549437	-291.1287015	0.00188767	79.1
heptaSi	-2035.406974	-1162.944719	-872.340195	0.0022369	78.0
		-1453.549502	-581.7350191	0.00227706	78.3
		-1744.153885	-291.1286979	0.00188673	79.2
octaSi	-2326.011464	-1162.94472	-1162.94472	0.00222227	78.0
		-1453.5495	-872.3401823	0.00223497	77.8
		-1744.153937	-581.7350254	0.00227443	78.3
		-2034.758557	-291.1287007	0.00188998	79.1
nonaSi	-2616.616066	-1453.549506	-1162.944716	0.00222357	77.9
		-1744.153944	-872.3401944	0.00223725	77.9
		-2034.758614	-581.7350188	0.00227781	78.3
		-2325.363048	-291.1286983	0.00188701	79.2
decaSi	-2907.220584	-1453.549499	-1453.549499	0.00222285	77.7
		-1744.153944	-1162.944721	0.00222365	77.9
		-2034.758617	-872.3401865	0.00223707	77.8

		-2325.363098	-581.7350241	0.00227573	78.3
		-2615.967656	-291.1287005	0.00188949	79.1

Fuente: Datos experimentales, obtenidos con el apoyo del Grupo de Química Teórica, Laboratorio Nacional de Físicoquímica, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

Figura 31: Fuerza de Enlace Promedio vs. Número de Enlaces Si—Si.



IX. Discusión de Resultados

A. Respecto a la Caracterización Espectroscópica de las Muestras Irradiadas

A continuación, se llevará a cabo la discusión de los resultados presentados en la sección anterior. Se iniciará, siguiendo el orden de cómo se presentaron, con un análisis de los espectros obtenidos a través de la espectroscopía UV. El primer aspecto a caracterizar de toda muestra de polisilano es cuantificar su $\lambda_{\text{máx}}$ UV; este valor se encuentra en un rango entre los 300 y 355 nm dependiendo si la determinación se hace en disolución o en estado sólido, esta $\lambda_{\text{máx}}$ es la que caracteriza el carácter cromofórico del enlace covalente Si—Si, o sea, su fuerte absorción en la región del UV. Entonces, las muestras irradiadas de PDMSi fueron sometidas, inicialmente, a una caracterización de sus propiedades fotofísicas mediante una espectrofotometría UV en estado sólido. La muestra inicial (PDMSi0), la cual corresponde a un blanco de una muestra de PDMSi sin irradiar, muestra un espectro de absorción que coincide con lo reportado en la literatura, obteniéndose una $\lambda_{\text{máx}}$ alrededor de 355 nm (Mark, Allcock, & West, 2005). Regularmente en los polisilanos sólidos este pico de absorción es atribuible a la conformación *AT* totalmente planar, los picos correspondientes a 301 nm y 275 nm pueden ser atribuidos a conformaciones que presentan desviaciones del plano generado por la conformación *AT*. Estas desviaciones corresponden a las conformaciones Transoides ($\pm T$) y Deviant ($\pm D$) respectivamente (ver Tabla 10)(Mark, Allcock, & West, 2005). Como se estableció previamente, aunque los desplazamientos de las $\lambda_{\text{máx}}$ de un polisilano en particular dependen del grado de polimerización de la cadena principal, la longitud de la cadena o el número de átomos de silicio o unidades monoméricas concatenadas no es lo único que influye, la conformación local adoptada por el polímero también es relevante.

Los oligosilanos (cadenas cortas del polímero) tienden a $\lambda_{\text{máx}}$ más energéticas que las cadenas largas del mismo, esto tiene relación con el fenómeno de deslocalización electrónica de tipo σ - σ^* que presenta el enlace

Si—Si. Esta deslocalización electrónica como ya se mencionó tiene su origen en la naturaleza de los enlaces Si—Si los

cuales debido al tamaño del núcleo y al traslape efectivo que ocurre entre los orbitales que forman el enlace σ y la participación de orbitales d de baja energía, generan una barrera energética entre el HOMO y el LUMO particularmente baja. Este fenómeno sugiere que es posible formar una deslocalización electrónica de los enlaces σ en una cadena unidimensional de átomos de Si análoga a la banda de conducción que se genera en el Si elemental y algunos metales, la barrera energética que permite a los electrones desplazarse hacia la banda de conducción está en función de la efectividad del traslape que pueda darse entre los átomos de Si que participan, así como el número de enlaces de Si concatenados (ver Fig. 10) (Mark, Allcock, & West, 2005).

Se puede observar que los espectros UV muestran un claro desplazamiento hipsocrómico en las $\lambda_{\text{máx}}$ conforme aumenta el tiempo de irradiación, este desplazamiento se le atribuye a los efectos de la fotodegradación (reducción en el peso molecular) que genera rompimientos al azar en la cadena principal así como a los cambios de la conformación local en la cadena polimérica, y esto como se estableció previamente, produce los cambios en las $\lambda_{\text{máx}}$, las cuales se desplazan hacia longitudes de onda más energéticas. Lo anterior sugiere que la brecha energética entre la banda deslocalizada y los HOMO de la cadena aumenta debido a que las cadenas se acortan tanto por la reducción en el grado de polimerización como por los cambios en los RIS, lo que genera una perturbación en los traslapes Si—Si. Aspectos relacionados con estos cambios en la conformación serán expuestos a con más detalle basándose en los resultados obtenidos por las otras pruebas espectroscópicas.

Información adicional se puede inducir de los espectros UV, por ejemplo, se evidenció una disminución en la absorbancia relativa del pico característico de la conformación AT(354 nm), esto se debe a que, como es bien sabido, en la fisicoquímica de polímeros prácticamente todos los

resultados de caracterización son valores promedio que se generan estadísticamente sobre una muestra de datos experimentales colectados por el equipo durante el desarrollo del experimento; estos datos se generan sobre el análisis de una población de cadenas poliméricas y no una molécula individual, lo cual es prácticamente imposible. Hay que recordar que, el proceso de fotodegradación en polisilanos es azaroso, las cadenas poliméricas pueden romperse en cualquier enlace Si—Si de la cadena principal, esto genera cadenas oligoméricas que en buena medida fotoblanquean para UV, esto quiere decir que difícilmente responden a este tipo de radiación, a no ser, que se aumente la energía de los fotones incidentes. De forma tal que se produce un ensanchamiento en la banda que corresponde a la conformación *AT* (354 nm) que además pierde intensidad (ver Fig. 21).

Como se mencionó en la introducción, cuándo se sintetizó el PDMSi (hace más de 60 años) se le consideró como un polímero intratable debido a que no se encontró un buen disolvente para su caracterización y el estudio de sus propiedades fisicoquímicas en disolución (Lawrence, 1987). Situación, que, en la actualidad, se sigue presentando. La explicación, que se acepta para esta insolubilidad en disolventes orgánicos se debe a la muy alta cristalinidad a T° ambiente que presentan las cadenas del PDMSi. Si bien hay referencias, algunas recientes, en las que se ha estudiado al PDMSi en disoluciones con THF, estas se han trabajado a altas T° (<250°C) y, generalmente, durante algún paso en el proceso de síntesis. Por otra parte, no se hace una mención clara de las metodologías que se siguen para llevar a cabo dichas disoluciones. En vista de lo anterior se decidió llevar a cabo el estudio de las muestras del PDMSi en estado sólido. En la Fig. 22 se observan los espectros obtenidos para el PDMSi disuelto en THF y como se puede observar, el espectro no presenta bandas características debido a la baja concentración del polímero en el disolvente, lo que no permitió una elucidación del espectro. Esto es una clara evidencia de la necesidad de trabajar el polímero en estado sólido, limitando así el rango de la

caracterización de sus propiedades en disolución como puede ser el peso molecular, factor importante en todo estudio de caracterización.

Por otra parte, la caracterización del peso molecular y algunas de sus propiedades coligativas se pueden conocer en disolución por medio de estudios de Cromatografía de Permeación en Gel acoplada a Dispersión de Luz (GPC/LS) también con este sistema acoplado se pueden determinar aspectos como la polidispersidad de la muestra. Estas pruebas se ven muy limitadas en este estudio por la imposibilidad de disolver el polímero y resulta complicado determinar, con cierta precisión, el peso molecular de las muestras de PDMSi estudiadas. Sin embargo, se estimó que el peso molecular del PDMSi 0 se encuentra entre los 2000 y 3000 Da, esto en función de los datos proporcionados por el proveedor y por el valor de la $\lambda_{\text{máx}}$ UV obtenida de la muestra de PDMSi 0. Según quién (Mark, Allcock, & West, 2005) un PDMSi con una $\lambda_{\text{máx}}$ de 343 nm en disolución y de 355 nm en sólido tendría estas dimensiones, a su vez, quien (Elangovan, Muthukumaram, & Kuladainathan, 2006) presentan un espectro de absorción para el PDMSi con similares características a las obtenidas experimentalmente en el cual reportan un PM de 2175 Da.

Con respecto a los espectros IR, estos proporcionaron información sobre los enlaces presentes en la molécula repetitiva, esto es, el monómero dimetilsilano. Al observar los espectros de las muestras irradiadas de PDMSi, se pudo observar que las bandas de absorción infrarrojas son reproducibles, es decir, los enlaces de la estructura básica del polímero se mantienen con excepción talvez de los cambios de intensidad presentados para la formación de estructuras terminales Si—H (ver Fig. 23), lo que evidencia que la fotodegradación reduce el tamaño de la cadena pero no llega a modificar la naturaleza química de la estructura fundamental del polímero que son los monómeros de forma que la formación de estas especies sea apreciable en la espectroscopía IR. Es bien sabido que, los espectros IR no proporcionan información sobre los cambios en los estados conformacionales o de la naturaleza de todos los grupos terminales formados sobre la cadena

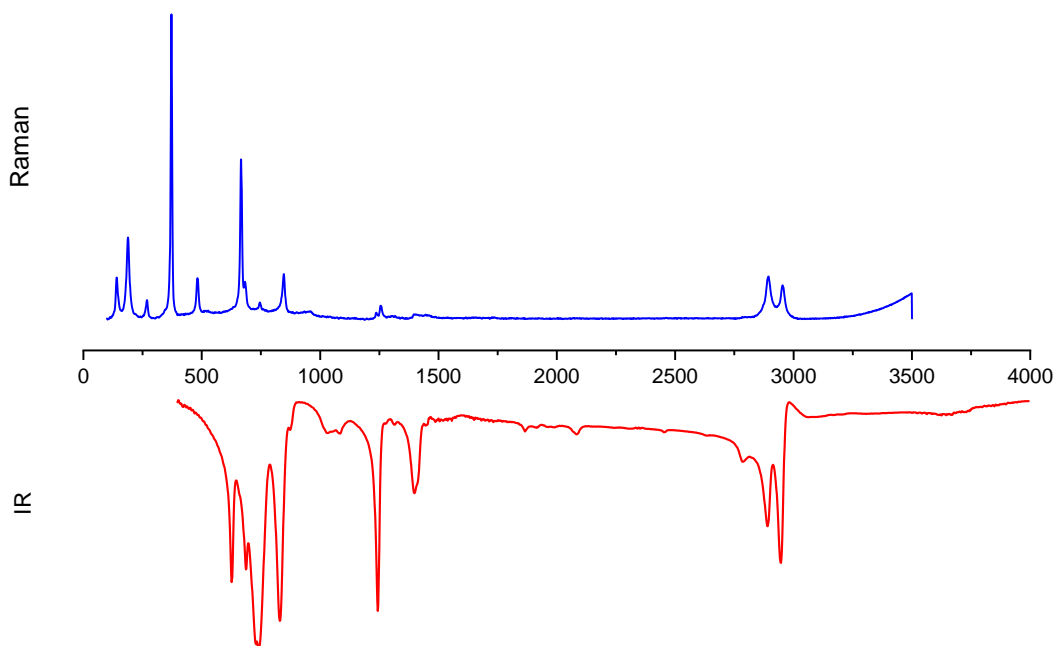
polimérica ya que estos por lo general poseen los mismos enlaces con diferentes disposiciones o configuraciones en su estructura. En la Tabla 11, se pueden observar las bandas de absorción con sus respectivos modos de vibración asociados, en los que detecta la presencia de los enlaces esperados para la estructura monomérica del PDMSi, siendo estas las vibraciones Si—Si (629 y 689 cm^{-1}); Si—CH₃(743 , 832 y 1246 cm^{-1}); Si—H terminal (2087 cm^{-1}) y C—H (1401 , 1450 , 2789 , 2893 y 2948 cm^{-1}) en concordancia con los espectros reportados por (Leites L. , y otros, 1992).

Como complemento a los resultados obtenidos de la espectroscopía IR, se analizan los resultados generados por la espectroscopía Raman, cuyos espectros nos pueden proporcionar información sobre los RIS del polímero, aspecto que en la espectroscopía IR no es evidente, La Fig. 24 presenta los espectros Raman, los cuales muestran todas las bandas características reportadas en la literatura para el PDMSi: vibraciones Si—Si (269 , 372 y 483 cm^{-1}); Si—CH₃ (140 , 189 , 666 y 84 cm^{-1}) y C—H (1256 , 2894 y 2954 cm^{-1}) que corresponden a las conformaciones *AT* que son muy evidentes en los polidialquisilanos en estado sólido, ya que, al tener conformaciones bien definidas, la bandas de Raman son muy claras y permiten elucidar cuando se presentan otras conformaciones en las cadenas (ver Tabla 12)(Leites & Bukalov, 2001)(Leites L. , y otros, 1992). Cabe resaltar que, en las muestras irradiadas PDMSi 2 y PDMSi 3 se presentaron variaciones con las bandas correspondientes a la estructura básica del polímero en la región de los enlaces Si—Si específicamente las bandas de 545 y 599 cm^{-1} que se le atribuyó a la conformación $\pm D$ la cual es una desviación en los ángulos diedros para la estructura fundamental que presenta el PDMSi en fase sólida a T° ambiente que es la conformación $\pm T$. En adición a lo anterior, se observan algunas bandas nuevas a números de onda mayores (1488 y 1730 cm^{-1}) para el PDMSi 2 y en 1572 cm^{-1} para el PDMSi 3, las cuales muy posiblemente se deben a la formación de estructuras terminales Si—H y a cambios conformacionales en las cadenas poliméricas. Estos cambios conformacionales podrían ser consecuencia de

la perturbación que sufren las cadenas producto de la fotodegradación en conjunto con el cambio en la $\lambda_{\text{máx}}$ que se produce por cambios en la longitud de la cadena y que reduce las restricciones en la rotación de los ángulos diedros de las cadenas en las cuales algunas de estas son capaces de adoptar conformaciones en pozos energéticos con relativa baja profundidad.

Al llevar a cabo un análisis en conjunto de los espectros IR y Raman se observa que estos se excluyen mutuamente en la región de los enlaces Si—Si debajo de los 700 cm^{-1} . Esto indica que la unidad fundamental del polímero es centro-simétrica, esto quiere decir que tiene simetría de inversión. Según (Leites L. , y otros, 1992), el hecho de que en los espectros Raman se observen bandas entre 300 y 500 cm^{-1} que no poseen contraparte en IR es una confirmación experimental de que la conformación local del polímero es de tipo planar-zigzag, correspondiente a las conformaciones locales *AT* (Ver Fig. 32).

Figura 32: Comparación de Espectros IR y Raman para la muestra de PDMSi0.

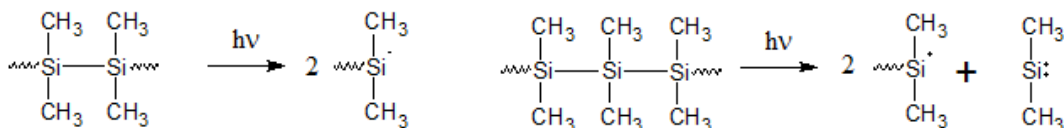


Basándose en los resultados de los experimentos de UV, IR y Raman, es posible afirmar que el PDMSi sufre una fotodegradación acortándose el largo de la cadena principal debido al carácter cromofórico del enlace Si—Si,

esta fotodegradación a su vez es acumulativa conforme aumenta la dosis de irradiación, y que, la aparición de bandas nuevas en los espectros Raman, sugieren un cambio en las conformaciones adoptadas por los polímeros. Es importante resaltar que, en la espectroscopía de ^{29}Si RMN se observa el desplazamiento químico característico para el PDMSi que corresponde a una única especie de silicio (-37 ppm); sin embargo, en las muestras irradiadas del polímero se presenta la aparición de nuevos desplazamientos químicos en campos bajos (-22.5, -13.4 y 6.9 ppm), estas señales podrían corresponder a productos de fotodegradación, esto es, nuevas especies generadas durante el proceso de irradiación.

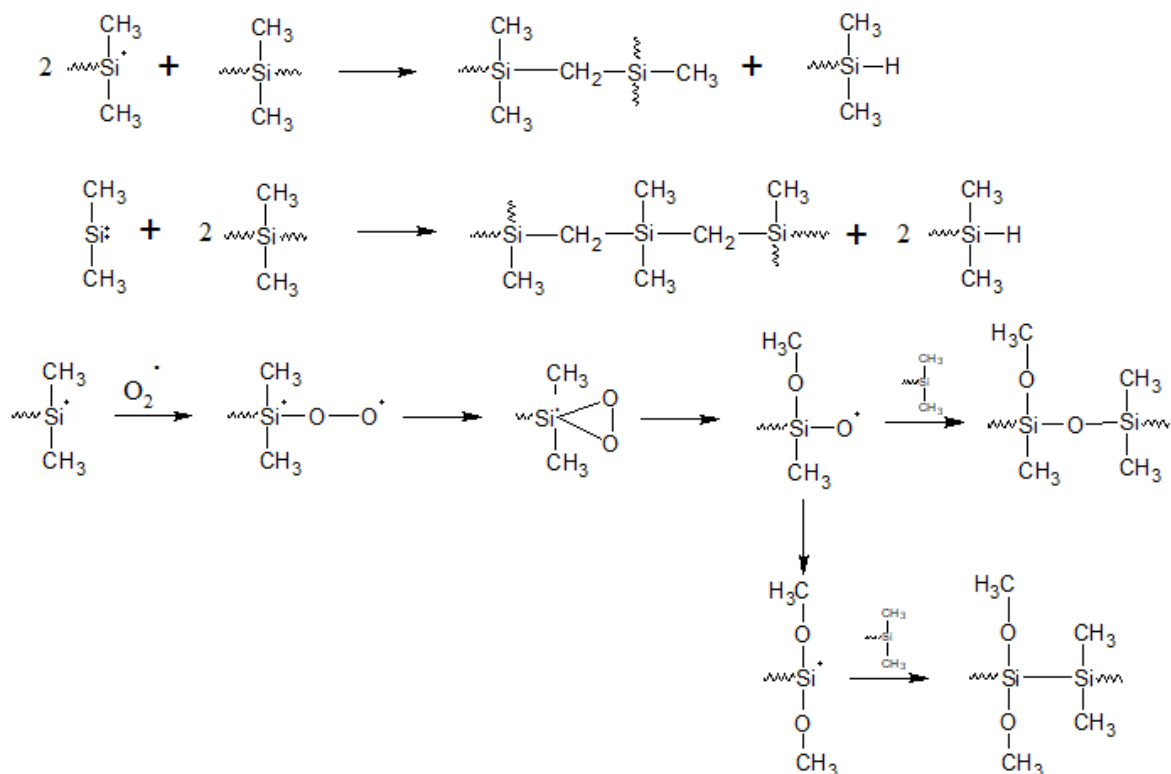
Según (Trefonas, West, & Miller, 1985) los productos de fotodegradación de los polisilanos son radicales sililo generados por el rompimiento del enlace Si—Si (ver Fig. 33).

Figura 33: Radicales Formados durante la Fotodegradación del PDMSi.



Con base en estos radicales formados producto de la fotodegradación del PDMSi y los desplazamientos químicos obtenidos en los experimentos de ^{29}Si RMN se propone un posible mecanismo de fotodegradación para las cadenas de PDMSi cuando este es irradiado en fase sólida y en presencia de aire (ver Fig. 34). Es bien sabido, que los radicales sililo son capaces de crear productos de entrecruzamiento con los grupos alquilo presentes como grupos laterales, esta es la reacción básica para la formación de policarbosilanos, los cuales se forman a través de mecanismos radicalares (Moore, 1989). Los productos debidos a la presencia de oxígeno se proponen a partir de la facilidad que tienen los silanos de reaccionar con el oxígeno y formar secuencias de propagación o estructuras terminales como las presentadas en la siguiente figura(Chatgialloglu & Timokhin, 2008).

Figura 34: Mecanismo de Fotodegradación del PDMSi en Fase Sólida.

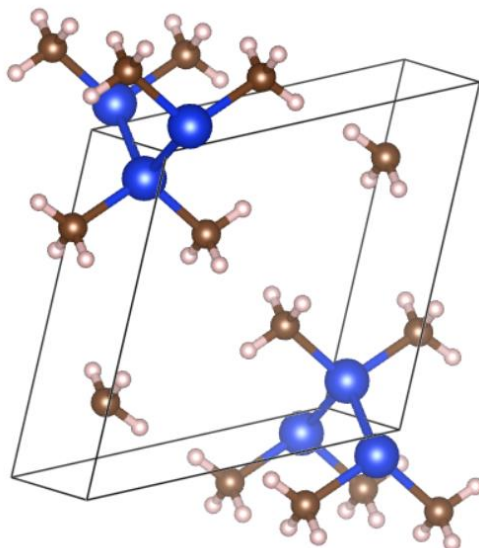


Los productos de fotodegradación en el mecanismo propuesto concuerdan en gran medida con los desplazamientos químicos calculados para los espectros de ^{29}Si RMN donde para la formación de grupos terminales se observa un desplazamiento de -22.5 ppm, producto de la formación de enlaces Si—H; mientras que los productos de entrecruzamiento que generan enlaces Si—CH₂ se observan en el desplazamiento de -13.4 ppm; y, por último las especies formadas por integración de radicales O₂ se presentan en campos bajos alrededor de 6.9 ppm (Ver Tabla 13). Para complementar se realizó una estimación de las proporciones obtenidas a partir de la integración de las áreas de las bandas, las cuales muestran un aumento en las proporciones de los productos de la fotodegradación conforme aumentan los tiempos de irradiación, el aspecto de las bandas, además de los desplazamientos químicos analizados para las especies

propuestas se ve apoyada por las proporciones en las que estas se formaron (ver Tabla 14).

En cuanto a los patrones de XRD de ángulo amplio, los patrones de muestras irradiadas de PDMSi concuerdan en gran medida con los patrones reportados en la literatura tanto en los ángulos de reflexión como en las intensidades relativas de los mismos. Está reportado que la estructura cristalina del PDMSi corresponde a una celda unitaria de tipo monoclinica con los siguientes parámetros de celda: Grupo espacial $P2_1/m$; $a = 7.2030 \text{ \AA}$; $b = 3.8896 \text{ \AA}$; $c = 7.4218 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 112.959^\circ$; $\gamma = 90^\circ$ (Bukalov, y otros, 2014) (ver Fig. 35). En las muestras sometidas a altas dosis de irradiación se observó la aparición de nuevas bandas de reflexión, así como ligeros desplazamientos en los ángulos de difracción. Estos leves cambios en los ángulos de difracción evidencian una modificación en las distancias interplanares, las cuales pueden deberse a cambios en la estructura cristalina, esto es, provocan un leve desorden en las cadenas del polisilano generado tanto por el acortamiento de las cadenas del polisilano como por los cambios en los RIS, originando deformaciones en la estructura cristalina del polímero.

Figura 35: Celda Unitaria del PDMSi de tipo monoclinica.(Bukalov, y otros, 2014)



Aunque la estructura cristalina de la muestra inicial de PDMSi se vea modificada levemente durante el proceso de irradiación, los picos presentes en los patrones de difracción también se encuentran mejor definidos, esto podría indicar que a pesar de que los parámetros de celda varían, la cristalinidad del polímero se ve favorecida luego de las irradiaciones.

B. Respecto a las Propiedades Ópticas y Térmicas de las Muestras Irradiadas de PDMSi

Los valores del índice de refracción (n) de las muestras irradiadas de PDMSi fueron obtenidos a partir de una disolución saturada en THF, los valores de n para las muestras con respecto al blanco de solvente variaron en 0.050, sin embargo, todas tuvieron el mismo valor de n , lo que indica que su comportamiento ante irradiación UV no varía como función del tiempo de exposición (ver Tabla 15). Lo anterior es consistente con el hecho de que, siendo el índice de refracción una propiedad microscópica del sistema y que es proporcional al momento dipolar del monómero, se infiere que las propiedades intrínsecas del material, que son una función directa de n , no cambian como función del tiempo de exposición UV. Resumiendo, el PDMSi presenta estabilidad óptica durante el proceso de fotodegradación, esto quiere decir que la deslocalización electrónica no tiene influencia directa sobre esta propiedad óptica

Es importante analizar los resultados experimentales que se pueden inferir de los termogramas de las muestras de PDMSi, dos eventos térmicos principales se detectan en cada una de las muestras de PDMSi, siendo el primero un “leve” evento exotérmico alrededor de los 100°C, cabe destacar que, en la literatura no se encuentra reportado, para el PDMSi una transición de fase a esta T° , esto es indicativo de que se puede asociar este evento térmico a una impureza en la muestra, muy posiblemente a la presencia de una segunda especie polimérica en la muestra analizada, o bien contaminación por agua que, como es de esperarse, presenta cambio de fase a esta T° con estas características en el termograma. En adición a lo anterior, se puede apreciar un segundo evento térmico de interés, esta vez de tipo

endotérmico entre 166.85 y 172.11 °C (ver Tabla 17), está reportado que este material sufre ciertas transiciones intermoleculares dando lugar a un ligero incremento en el volumen de la red cristalina (hasta del 7.8%) y un cambio en el patrón de empaquetamiento para dar una red métricamente hexagonal con $a = 0.779$ nm (Bukalov, y otros, 2014). Esto es consistente con el carácter cristalino observado en los espectros de XRD. El estudio se ve instrumentalmente imposibilitado de determinar el XRD a las temperaturas de transición por lo que en este caso se limitó a inferir a partir de los datos de XRD obtenidos y el cambio en el parámetro de celda reportado a otras temperaturas y asociarlo con las diferencias en la T° de transición observada en los termogramas para las diferentes muestras. Por otra parte, la diferencia entre las T° de cambio de fase puede deberse a la historia térmica de la muestra (Bukalov, Leites & West, 2010). Hay que recordar que la historia térmica y mecánica de la muestra polimérica juegan un papel fundamental en los eventos térmicos, es por esto que cualquier modificación, en el curso de una transición de fase, no es una única función de la T° . Esto explicaría las diferencias entre la T° que identifica el cambio de fase para las muestras estudiadas de PDMSi.

Resumiendo, respecto al análisis térmico de las muestras de PDMSi, los cambios en la T° y presión aplicada a los polímeros puede resultar en desviaciones para los procesos térmicos que ocurren, lo que explicaría las diferentes T° de transición observadas, además estos cambios bien pueden provocar cambios en las estructuras cristalinas del polímero, esto podría explicar las desviaciones observadas en las distancias inter-planares observadas en XRD. El efecto de las irradiaciones también afecta las propiedades térmicas, ya que gran parte de la energía dispersada por los PDMSi en el proceso de irradiación es a través del aumento en la T° ; mayores tiempos de exposición a la irradiación UV pueden generar cambios en la historia térmica del polímero, este es un factor interesante a tomar en cuenta para futuros estudios de fotodegradación en los polisilanos, pues este efecto es poco abordado y discutido en la literatura.

C. Respecto a la Simulación de los Estados Isoméricos Rotacionales de los Tetrámeros.

En este estudio se llevó a cabo una comparación entre las energías de los RIS de una serie de tetrámeros representativos de los polímeros: Polietileno (butano); Polisilano (tetrasilano) y PDMSi (permetiltetrasilano). Los ángulos diedros entre los átomos que conforman la cadena principal fueron evaluados a través de escaneos de superficie, fijando el ángulo diedro y relajando todos los otros ángulos, así como todas las longitudes de enlace. Los resultados obtenidos para el butano muestran el mapa energético esperado para este tetrámero en el que la conformación *AT* (180°) está bien establecida como la de mínima energía torsional con la presencia de pozos de relativamente baja energía en las conformaciones tipo $\pm G$ (60°).

Esta metodología en los cálculos se torna interesante cuando se empieza a evaluar los tetrámeros de silicio, en el tetrasilano se puede observar cómo se presenta una desviación evidente en los mínimos energéticos, en los cuales, la conformación *AT* deja de ser la de mínima energía para abrir paso a una desviación en las conformaciones propuesta y denominada por (West, 2003) como la conformación Transoide $\pm T$ (172.6 y 187.80°), por su parte las conformaciones $\pm G$ también presentan ligeras desviaciones hacia ángulos más alejados del mínimo energético (58.33 y 301.67°). Este fenómeno no ha sido detectado en moléculas orgánicas homólogas y hasta el momento solamente han sido detectados estos RIS-Extendidos en oligosilanos, polisilanos de muy bajo peso molecular.

Los resultados para el oligómero correspondiente al PDMSi muestran diferencias sustanciales con las otras estructuras análogas, en este polímero, los grupos sustituyentes empiezan a tener efectos sobre la conformación que asume la cadena principal, compitiendo con la deslocalización electrónica que resulta ser el elemento dominante en la conformación local del polisilano. Se observa que los estados $\pm T$ para el objeto de estudio de nuestro trabajo presentan una desviación importante en el ángulo diedro comparada a las del tetrasilano (161.9 y 198.10°), también

se observa una desviación importante en el ángulo diedro para la conformación $\pm G$ (53.30 y 306.70°). En adición, cabe destacar la aparición de un nuevo pozo de potencial en un ángulo de 90.50° y 269.50°, los cuales han sido asignados por (West, 2003) a la conformación Orto $\pm O$.

En la Tabla 17, se pueden observar las energías relativas para los diferentes confórmeros de los tetrámeros estudiados, estas energías relativas corresponden a las barreras energéticas que los cambios conformacionales en los polisilanos deben superar para generar los cambios conformacionales detectados en las cadenas de los polisilanos, estas barreras energéticas se deben al constante conflicto que se presenta entre las fuerzas que rigen la conformación local (interacciones de corto alcance), por un lado la cadena de silicio que trata de favorecer a la deslocalización electrónica de tipo $\sigma-\sigma^*$ manteniendo un ángulo AT completamente planar, y, por otro lado, este fenómeno compite con la influencia de los grupos sustituyentes laterales, los cuales conforme aumentan de tamaño su radio de Van der Waals ejercen impedimento estérico sobre los átomos de la cadena principal, lo que genera las desviaciones observadas en el Tetrasilano y en el PDMSi (West, 2003) .

El cálculo de las fuerzas de enlace Si—Si para cadenas cortas apoya los resultados experimentales sobre la facilidad con que las cadenas poliméricas se rompen como consecuencia de la irradiación UV. Al observar la Fig. 31 se puede evidenciar claramente como la fuerza del enlace Si—Si va disminuyendo en función del número de átomos concatenados, lo que se comprueba experimentalmente al observar el fotoblanqueo ocurrido en las muestras irradiadas como consecuencia de la fotodegradación en UV.

X. Conclusiones

Basándonos en los resultados obtenidos, así como en el análisis y discusión de los mismos, se generaron las siguientes conclusiones:

De los espectros de caracterización, por espectroscopía UV para la muestra blanco (PDMSi) se puede observar los picos para las $\lambda_{m\acute{a}x}$, que corresponde a 354 nm para la muestra en estado sólido y 243 nm para la muestra en disolución, esta $\lambda_{m\acute{a}x}$ caracteriza el carácter cromofórico del enlace Si—Si y que corresponde a la conformación local *AT*. Por otra parte, los picos de 301 y 275 nm se atribuyeron a conformaciones locales que presentan desviaciones del plano generado por la conformación *AT*.

El desplazamiento hipsocrómico ocurrido en las muestras irradiadas de PDMSi se debe a los efectos de fotodegradación y reducción del PM de las cadenas poliméricas, lo que genera aumentos en la barrera energética HOMO-LUMO.

La disminución en la absorbancia relativa del pico característico para la conformación *AT*, se debe a que, el rompimiento de la cadena polimérica es azaroso, lo que genera la formación de cadenas oligoméricas, que fotoblanquean para UV, por lo que difícilmente se degradan ante este tipo de irradiación, generando ensanchamiento en las bandas y disminución de las absorbancias. Hay que recordar que el rendimiento cuántico para la fotólisis de las cadenas de polisilanos es muy alta, mayor a 0.9 (valor máximo de 1).

El PDMSi es insoluble en virtualmente todos los solventes a T° ambiente, esto debido a su alta cristalinidad y factor de empaquetamiento molecular, lo que hace extremadamente difícil caracterizar sus propiedades en disolución y no se pudo obtener un espectro aceptable disuelto en THF.

Se estimó el peso molecular del polímero inicial de PDMSi, el cual se propone que se encuentra entre 2000 y 3000 Da, esto basándose en los datos proporcionados por los fabricantes y en la literatura que reporta un polímero con este PM para las $\lambda_{m\acute{a}x}$ encontradas en el presente estudio.

El espectro IR permitió confirmar la identidad estructural del polímero, así como determinar que la estructura monomérica no se ve afectada por las irradiaciones, presentando espectros reproducibles con las bandas características para cadenas de PDMSi: Si—Si (629 y 689 cm^{-1}); Si—CH₃ (743 , 832 y 1246 cm^{-1}); Si—H terminal (2087 cm^{-1}) y C—H (1401 , 1450 , 2789 , 2893 y 2948 cm^{-1}).

La espectroscopía Raman fue complemento de la espectroscopía IR al identificar todas las bandas características para el PDMSi Si—Si (269 , 372 y 483 cm^{-1}); Si—CH₃ (140 , 189 , 666 y 84 cm^{-1}) y C—H (1256 , 2894 y 2954 cm^{-1}). En adición a lo anterior, se observaron las bandas características para la conformación *AT* en el polímero inicial. Los primeros indicios de cambios conformacionales se confirmaron con la aparición de bandas en la región de los enlaces Si—Si en el espectro Raman: 545 y 599 cm^{-1} que se le atribuyó a la conformación $\pm D$, la aparición de bandas adicionales a números de onda mayores (1488 y 1730 cm^{-1}) para el PDMSi 2 y en 1572 cm^{-1} para el PDMSi 3, las cuales se asociaron a la formación de estructuras terminales Si—H y a cambios en los RIS de las cadenas poliméricas.

En los espectros de ²⁹Si RMN se determinó el desplazamiento químico característico del PDMSi a -37 ppm. En las muestras irradiadas, se presentaron de manera progresiva otros desplazamientos que se asociaron con productos de fotodegradación. Se propuso un mecanismo de fotodegradación en presencia de aire para el PDMSi basado en los desplazamientos químicos y la integración de las áreas de los mismos para obtener las proporciones. Los desplazamientos a -22 ppm se asociaron a la formación de estructuras terminales Si—H; los desplazamientos a -13 ppm se asociaron a los entrecruzamientos por la formación de enlaces Si—CH₂ y finalmente el desplazamiento de 6 ppm se asoció a la formación de especies oxigenadas debido a que las irradiaciones se llevaron a cabo en presencia de aire.

En las pruebas de XDR de ángulo amplio se observó los halos característicos de la estructura cristalina del PDMSi, coincidiendo con lo reportado en la literatura. Por otra parte, en las muestras irradiadas se observan leves desviaciones en los ángulos de refracción que se asociaron a los cambios conformacionales provocados por la irradiación UV, lo que generó cambios en la estructura cristalina.

La obtención de índices de refracción en disolución mostró un valor de n igual para todas las muestras de PDMSi, lo que indica que las propiedades ópticas intrínsecas del material no varían en función del tiempo de exposición UV.

Las pruebas en DSC muestran que la historia térmica de los polímeros es fundamental para estudiar las transiciones de fase, las irradiaciones UV generaron cambios en la estructura cristalina, lo que se tradujo en desviaciones en las T° de transición cristalina observadas en los termogramas de las muestras analizadas de PDMSi.

La simulación teórica para los RIS del PDMSi realizadas a través de cálculos computacionales confirma los resultados esperados para los RIS del butano, tetrasilano y PDMSi, en el que las desviaciones de los mínimos energéticos de los polisilanos con respecto a sus análogos carbonados se deben a una competencia constante entre la cadena principal estabilizando la deslocalización electrónica de tipo $\sigma-\sigma^*$ obligando a la conformación *AT* y los grupos laterales generando impedimento estérico. A su vez estas desviaciones generan los cambios en las pruebas espectroscópicas confirmando la dependencia por parte de la deslocalización electrónica de tipo $\sigma-\sigma^*$ de los RIS extendidos.

XI. Recomendaciones

Los polisilanos siguen siendo en la actualidad, fuente de amplio interés científico debido a sus propiedades físicas producto de la deslocalización electrónica de tipo σ - σ^* presente en el enlace covalente Si—Si, en particular en el PDMSi, que es muy peculiar entre ellos tiene un amplio campo de estudios. Su difícil manejo representa un reto para su estudio, razón por la cual se conoce muy poco sobre cómo funcionan los fenómenos fisicoquímicos que lo caracterizan.

Este estudio sirve como base para continuar con los estudios a profundidad de cada uno de los aspectos de los polisilanos, en particular del PDMSi, y como cada una de estas propiedades se relaciona entre sí. Con base en estos aspectos, se debe encontrar potenciales aplicaciones tecnológicas para los polisilanos y, en particular, para el PDMSi.

Se recomienda el estudio a profundidad de la correlación entre las propiedades térmicas del PDMSi y los cambios en la estructura cristalina observada por la espectroscopía Raman y los patrones de XDR de ángulo bajo, para elucidar los cambios a nivel de la celda cristalina.

Realizar un análisis minucioso para proponer el mecanismo de fotodegradación del PDMSi cuyas especies producto de la fotodegradación sean validadas y evaluadas a través de técnicas de atrapamiento y con apoyo de técnicas espectroscópicas como: RMN de ^{29}Si , ^{13}C y ^1H y GPC/LS.

XII. Referencias Bibliográficas

Brook, M. (2000). *Silicon in Organic, Organometalic and Polimer Chemistry*. Ontario, Canada: John Wiley & Sons, Inc.

Bukalov, S., Leites, L., & West, R. (2010). Regularities and Peculiarities of Solid Polydialkylsilane Order-Disorder Transitions as Studied by Optical UV, Raman and IR Spectroscopy. *Silicon*, 235-245.

Bukalov, S., Leites, L., Aysin, R., Bushmarinov, I., Dmitrienko, A., Korluykov, A., . . . Chernyaskii, A. (2014). The Structure and Phase Transitions of Crystalline Polydimethylsilane [Me₂Si]_n revisited. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2515-2526.

Chatgililoglu, C., & Timokhin, V. (2008). *Silyl Radicals in Chemical Synthesis*. Elsevier.

Elangovan, M., Muthukumaram, A., & Kuladainathan, A. (2006). Comparison of solid state studies and electrochemical behavior of poly(dimethylsilane) and poly(dimethylstannum) film electrodes. *Materials Letters*, 1099-1105.

Höhne, G., Hemminger, W., & Flammersheim, H. (1996). *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*. Berlin: Springer.

Jones, R., Ando, W., & Chojnowski, J. (2000). *Silicon Containing Polymers The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*. Dordrecht, Holanda: Springer Science+Business Media.

Jutzi, P., & Schuber, U. (2003). *Silicon Chemistry From the Atom to Extended Systems*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Kipping, F., & Sands, J. (1921). Saturated and Unsaturated Silicohydrocarbons, Si₄Ph₈. *Journal of the Chemical Society*, 830-847.

Lawrence, D. (1987). The discovery of soluble polysilane polymers. *Chemistry in Britain*, 553-556.

Leites, L., & Bukalov, S. (2001). Raman Intensity and Conjugation with Participation of Ordinary σ -bonds. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32, 413-424. doi:10.1002/jrs.712

Leites, L., Bukalov, S., Yadritzeva, T., Mohkov, M., Antipova, B., & Frunze, T. (1992). Vibrational and Electronic Spectra and the Structure of Crystalline Poly(dimethylsilane). *Macromolecules*, 25(11), 2991-2993.

Lippincott, E., & Nelson, R. (1958). The Vibrational Spectra and Structure of Ferrocene and Ruthenocene. *Spectrochimica Acta*, 10, 307-329. doi:10.1016/0371

Marek, C., Gupta, Y., & Matyjaszewski, K. (1991). Anionic Ring-Opening Polymerization of 1,2,3,4-Tetramethyl-1,2,3,4-tetraphenylcyclotetrasilane. *Journal of American Chemical Society*, 1046-1047.

Mark, J., Allcock, H., & West, R. (2005). *Inorganic Polymers* (Segunda ed.). New York, Estados Unidos: Oxford University Press.

Moore, G. (1989). *Ceramic Fibres*. Coventry: Elsevier.

Rayner, C. (2000). *Química Inorgánica Descriptiva* (Segunda ed.). Ciudad de México, México: Addison Wesley Longman de México S.A. de C.V.

Rockett, A. (2008). *The Materials Science of Semiconductors*. New York, Estados Unidos: Springer Science+Business Media, LLC.

Sakamoto, K., Obata, K., Hirata, H., Nakajima, M., & Sakurai, H. (1989). Novel Anionic Polymerization of Masked Disilenes to Polysilylene High Polymers and Block Copolymers. *Journal of American Chemical Society*, 7641-7643.

Sanji, T., Sakai, T., Kabuto, C., & Sakurai, H. (1998). Silole-Incorporated Polysilanes. *Journal of American Chemical Society*, 4552-4553.

Silverstein, R., Webster, F., & Kiemle, D. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. New Jersey, Estados Unidos: John Wiley & Sons.

Trefonas, P., West, R., & Miller, R. (1985). Polysilane High Polymers: Mechanism of Photodegradation. *Journal of American Chemical Society*, 2737-2742.

Villegas, J., Olayo, R., & Cervantes, J. (1997). GPC/LS Analysis of the Photodegradation Products of Poly(phenylmethylsilane). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 51-69.

Villegas, J., Olayo, R., & Cervantes, J. (1998). UV Radiation-Induced Degradation of Poly(n-Propylmethylsilane-Co-Isopropylmethylsilane) in Solution. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 135-156.

Villegas, J., Olayo, R., Cervantes, J., & Pannell, K. (2003). Photoreaction of poly(ferrocenylmethulsilane-co-phenylmethylsilane) in solution. *Journal of Organometallic Chemistry*, 196-201.

Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography*. Berlín: Springer.

West, R. (2003). A new theory for rotational isomeric states: polysilanes lead the way. *Journal of Organic Chemistry*, 6-8.

XIII. Anexos



Figura 36: Apariencia y Manejo del PDMSi en Fase Sólida.



Figura 37: Procedimiento de Irradiación Inicial en fase sólida del PDMSi.

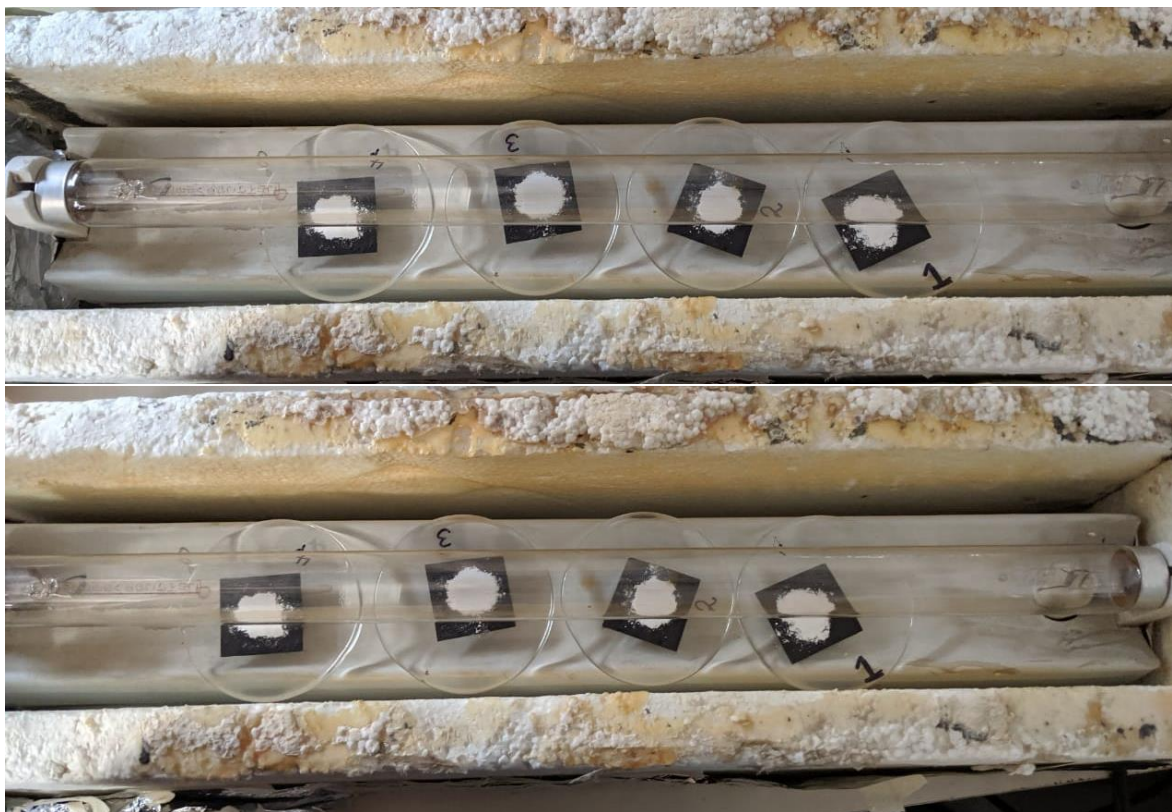


Figura 38: Proceso de Irradiación del PDMSi para la Obtención de Espectros.



Figura 39: Proceso de Aislamiento de las Muestras de PDMSi para su Tratamiento UV.

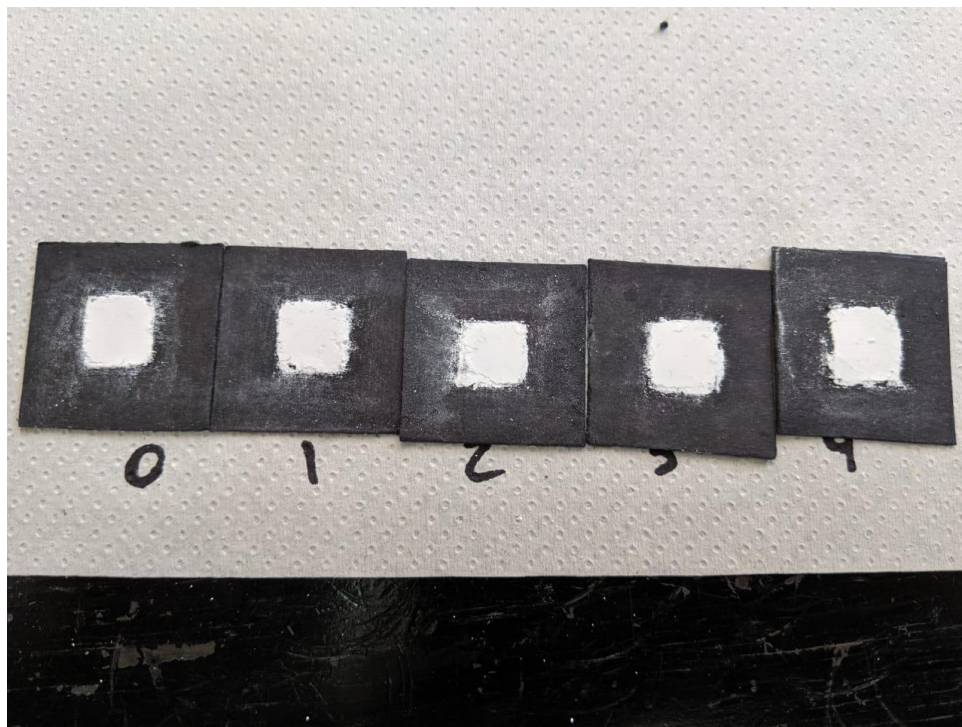


Figura 40: Muestras Irradiadas de PDMSi Empaquetadas para las Pruebas Espectroscópicas.

Alvaro José Castillo Zeceña, Br.

Tesista

José Antonio Villegas Gasca, PhD.

Asesor

Abraham Alejandro Vásquez Mencos, PhD.

Co-Asesor

Juan Francisco Pérez Sabino, PhD.

Director en Funciones

Escuela de Química



Pablo Ernesto Oliva Soto, M.A.

Decano

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia

