

## ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA DESLOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA EN LA CONFORMACION LOCAL DE DIALQUILPOLISILANOS

R. Villanueva-Aboytes<sup>1</sup>, J. A. Villegas-Gasca<sup>2\*</sup>, J. Cervantes-Jauregui<sup>2</sup>, R. Olayo-González<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Estudiante del Posgrado Institucional en Química, Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Col. Noria Alta S/N, C. P. 36050, Guanajuato. Gto.- [raboytes@quijote.ugto.mx](mailto:raboytes@quijote.ugto.mx); <sup>2\*</sup> Facultad de Química Universidad de Guanajuato-[vigaja@quijote.ugto.mx](mailto:vigaja@quijote.ugto.mx); <sup>3</sup>Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

**Abstract-** Los polisilanos son polímeros de silicio cuya cadena principal es la concatenación de puros átomos de silicio. Estos materiales en la actualidad son de gran interés por sus inusuales propiedades fisicoquímicas, las cuales influyen notablemente en sus potenciales aplicaciones, por ejemplo, son polímeros cromofóricos por lo que tienen propiedades fotoquímicas muy interesantes y por tanto aplicaciones como materiales fotosensibles. Otras propiedades están fuertemente influenciadas por la conformación local que asume el polímero, por ejemplo, varias propiedades ópticas vienen determinadas por el carácter conformacional que asume el polímero bajo la influencia del tipo de grupo lateral. La conformación local de polisilanos sigue siendo en la actualidad un aspecto de gran interés y el conocimiento sobre su origen basándose en el tipo de grupo lateral es todavía punto de fuerte discusión. En este trabajo se presenta un análisis mecánico-cuántico que asocia la conformación local del grupo alquilo con la de la cadena principal, esto con la finalidad de entender la conformación que asume la cadena polimérica bajo la influencia de primeros vecinos. Se analiza el origen de la conformación helical de la cadena principal y su correlación con el fenómeno de la deslocalización electrónica de una serie de polidialquisilanos.

### Introducción

En la actualidad, el desarrollo de la química e ingeniería de los materiales ha tenido un fuerte impulso en el campo de los polímeros inorgánicos debido a que estos presentan nuevas estructuras macromoleculares; cuya combinación de propiedades, tanto en disolución como en el estado sólido, le da al material propiedades excepcionales.

Los elementos inorgánicos tienen valencias diferentes a las del átomo de carbono, esto hace que también difieran en el tipo de grupo lateral unido al esqueleto. Por lo tanto, si al esqueleto se le incorporan elementos inorgánicos entonces tienen fuerte influencia sobre los ángulos de enlace y de curvatura, así como en la movilidad de los grupos laterales; esto le da al polímero propiedades conformacionales inusuales [1]. Una característica estructural muy importante en los polímeros, tiene que ver con la disposición que guardan los átomos de la molécula en el espacio debido a las interacciones de corto alcance; estas juegan un papel relevante en la *conformación local* que asume el polímero. Es bien sabido que la conformación, ya sea global o local, tiene fuerte influencia en varias de las propiedades del material, tales como: resistencia al impacto, elasticidad, viscosidad,  $T_g$ , en la formación de fibras de calidad, actividad óptica o bien para la formación de película con excelentes propiedades de permeabilidad.

Los polisilanos son polímeros de inorgánicos cuyas unidades en la cadena principal son todos átomos de silicio. En los polisilanos el enlace Si-Si presenta comportamiento cromofórico lo que le da propiedades fotosensibles realmente excepcionales [2]. La mayoría de estas propiedades, en particular las conformacionales, provienen de la movilidad de los electrones sigma. Esta movilidad se debe a la deslocalización  $\sigma-\sigma^*$  que se presenta en los enlaces Si-Si a lo largo de la cadena principal del polisilano; por lo que presenta propiedades físicas especiales, tales como absorción electrónica fuerte, conductividad, fotoconductividad, foto-sensibilidad a radiación UV, entre otras. Estas propiedades son de gran importancia para muchas de las aplicaciones tecnológicas de estos materiales [3,4].

## Marco Teórico

Se describe la Teoría de Estados Isoméricos Rotacionales (RIS, por sus siglas inglés), la cual será utilizada en el análisis mecánico estadístico de la conformacional local de los polisilanos a estudiar, esto es, solo se consideraran las interacciones de corto alcance a primeros vecinos. El utilizar RIS permitirá no involucrar complejos cálculos computacionales, pero en cambio se tiene que construir la matrices de transformación que permitan el traslado de la información de un monómero a otro a través de la cadena principal. Se discute la aplicación del Modelo de Sandorfy para analizar la deslocalización electrónica. En una etapa posterior se analizara la correlación entre el modelo y los resultados experimentales obtenidos. Se describe la propiedad más importante que es el de la deslocalización electrónica  $\sigma\text{-}\sigma^*$  que se presenta en los enlaces Si-Si. Se correlaciona este evento con la conformación local que asume el polidialquilsilano.

## Resultados y Discusión

Estados Isoméricos Rotacionales: En este esquema se considera la correlación entre vecinos de la cadena rea y la interrelación geométrica de los vectores de enlace; esto se lleva a cabo a través de la matriz de transformación dada por (1).

$$T_i = \begin{bmatrix} \cos\theta_i & \sin\theta_i & 0 \\ \sin\theta_i \cos\phi_i & -\cos\theta_i \cos\phi_i & \sin\phi_i \\ \sin\theta_i \sin\phi_i & -\sin\theta_i \cos\phi_i & -\cos\phi_i \end{bmatrix} \quad (1)$$

donde los ángulos torsionales  $\phi$  y de curvatura  $\theta$  vienen esquematizados en la Figura 1.

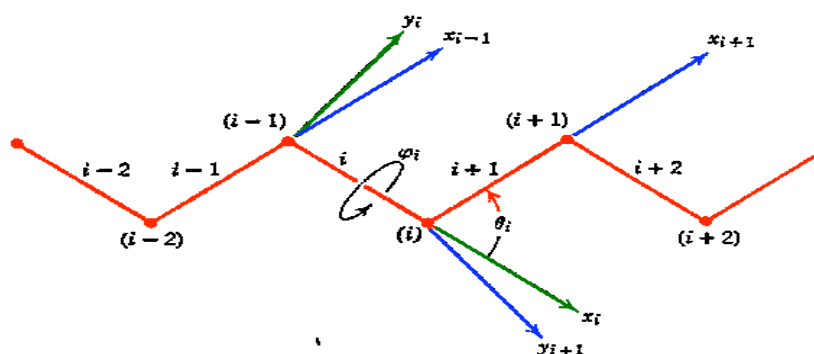


Figura 1. Esquema para la Construcción de la Matriz de Transformación.

Con esta matriz y utilizando mecánica estadística del ensamble canónico se obtiene una herramienta fundamental para analizar la dependencia en la conformación de propiedades importantes de los polisilanos. La esencia de aplicar RIS radica en la obtención del promedio sobre el ensamble de la matriz de transformación, este viene dado por :

$$\langle T_i \cdots T_{j-1} \rangle = \frac{\int \cdots \int (T_i \cdots T_{j-1}) \exp[-E\{\chi\}/RT] d\{\chi\}}{\int \cdots \int \exp[-E\{\chi\}/RT] d\{\chi\}} \quad (2)$$

Con este promedio es posible obtener cantidades que caracterizan a la macromolécula como por ejemplo, la Razón Característica:

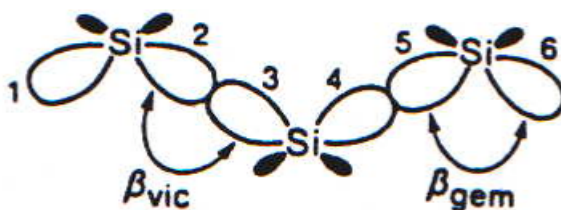
$$C_n = \left( \frac{1+\alpha}{1-\alpha} \right) \left( \frac{1+\eta}{1-\eta} \right) - \left( \frac{\alpha\eta+\lambda_1}{\lambda_1-\lambda_2} \right) p_1 + \left( \frac{\alpha\eta+\lambda_2}{\lambda_1-\lambda_2} \right) p_2 \quad (3)$$

o bien la razón entre el promedio de la distancia extremo-extremo de cadena no perturbada y la longitud de la cadena estirada (Cadena Ideal)

$$\left( \frac{\langle S^2 \rangle_0}{n l^2} \right)_{\infty} = \left( \frac{1}{6} \right) \left( \frac{1+\alpha}{1-\alpha} \right) \left( \frac{1+\eta}{1-\eta} \right) \quad (4)$$

La obtención de las expresiones 3 y 4 requieren una manipulación matemática algo complicada, que no se presenta en este extenso.

Por otra parte, la concatenación de enlaces Si-Si a lo largo de la cadena principal de los polisilanos presenta el fenómeno de deslocalización electrónica  $\pi$ - $\pi^*$ . Esta puede ser descrita a través de orbitales híbridos dirigidos  $sp^3$  localizados en el átomo de silicio y dirigidos a sus átomos vecinos, esto es, utilizando el Modelo C de Sandorfy (Figura 2). En este modelo se emplea como base orbitales  $sp^3$  a un nivel de teoría de Hückel. La integral de resonancia entre dos orbitales  $sp^3$  de dos átomos de Si vecinos  $\beta_{vic}$ , es la responsable de la formación del enlace  $\pi$  Si-Si. La interacción vecinal desdobra cada par de orbitales híbridos en un orbital de enlace  $\pi$  Si-Si y otro de antienlace  $\pi^*$  Si-Si. Otra integral de resonancia menos negativa  $\beta_{gem}$ , es la integral de resonancia entre dos orbitales híbridos  $sp^3$  localizados en el mismo átomo de silicio, esta es responsable de la interacción entre los orbitales localizados en un mismo átomo de silicio. En una cadena lineal estas interacciones mutuas dan como resultado la deslocalización de los orbitales moleculares sobre toda la cadena principal del polisilano.



**Figura 2. Interacción de los orbitales híbridos  $3sp^3$  en una cadena lineal de Si para describir la deslocalización  $\pi$  en un polisilano.**

Cálculos basados en el modelo C de Sandorfy muestra que el grado de deslocalización electrónica en la cadena esta en función de la relación  $\beta_{gem}/\beta_{vic}$ . Si la relación es pequeña o se desvanece, indica que los orbitales están totalmente localizados entre los dos átomos de silicio. Si la relación es de uno, quiere decir que la deslocalización es perfecta [5]. Esta deslocalización tiene fuerte influencia sobre la conformación helical que asume el esqueleto y con la local del polidialquilsilano, dependiendo del tamaño del grupo alquilo. Este trabajo esta en pleno desarrollo y forma parte del trabajo de investigación de un estudiante de doctorado. La correlación entre RIS-deslocalización electrónica-conformación local y propiedades del polisilano es el objetivo

fundamental de su trabajo. Esto queda inmerso dentro del esquema de nuevos materiales poliméricos que estamos desarrollando en la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato.

### Conclusiones

- 1.- La teoría estadística de Estados Isoméricos Rotacionales puede ser una fuerte herramienta para analizar la conformación local de dialquilpolisilanos, evitando con ello utilizar cálculos computacionales complejos.
- 2.- Los polidialquilsilanos muestran una conformación local resultante de la conformación helical que asume el esqueleto y del tipo del grupo lateral alquil. La helical se debe a la sensibilidad de la cadena principal a la deslocalización electrónica.
- 3.- Los polidialquilsilanos son estructuras aquirales por lo que no presentan actividad óptica, esto permite reducir el número de la población de conformeros en el ensamble canónico.

### Agradecimientos

Este trabajo esta siendo apoyado por Fondos Mixtos: CONACYT y CONCYTEG del Estado de Guanajuato bajo el convenio: GTO-04-C02-116.

### Referencias

1. J. E. Mark, *Macromolecules*, 1978, *11*, 4 .
2. P. Trefonas III, R. West, Jr., and R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, *107*, 2737.
3. J. E. Mark, H. R. Allcock, and R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, Inc., New Jersey, 1992.
4. W. L. Mattice, and U. W. Suter, *Conformational Theory of Large Molecules*, John Wiley & sons, Inc., Chapters 1 and 2, 1994.
5. R. D. Miller and j. Michl,. *Chem. Rev.*1989, *89*, 1359.