

Influencia de la Deslocalización $\sigma \rightarrow \sigma^*$ en la Conformación Local de Dialquilpolisilanos

Villegas-Gasca J. A.

Facultad de Química, Universidad de Guanajuato
Col. Noria Alta S/N, C.P.36050, Guanajuato, Gto.
vigaja@quijote.ugto.mx

1. RESUMEN

A principios de los 80's, en que el Profesor Robert West de la Universidad de Wisconsin en Madison sintetizó el primer polisilano soluble (polidimetilsilano-co-fenilmetipolisilanos), se marca el inicio de la generación de una nueva familia de polímeros del silicio. En aquel entonces, las potencialidades de estos materiales se basaban en el hecho de que el enlace Si-Si presentaba el fenómeno de deslocalización $\sigma \rightarrow \sigma^*$. En la actualidad, la aplicación de estos materiales genera grandes ganancias económicas (por ejemplo como material fotosensible), pues sus aplicaciones como materiales de alta tecnología es ya todo una realidad. Dos aspectos relevantes, que están fuertemente ligados al fenómeno de la deslocalización y que en la actualidad siguen siendo puntos de profundo análisis y discusión, son: El comportamiento conformacional que asume el polímero tanto en disolución como a nivel local y el fenómeno de termocromismo. En este trabajo se presenta una discusión general de estos dos aspectos así como un resumen de resultados, que nuestro grupo ha generado en el estudio de estos materiales.

2. INTRODUCCIÓN

En la Facultad de Química desde hace 12 años se tiene interés particular por el estudio de los polímeros inorgánicos, principalmente los basados en silicio. Este estudio, forma parte del Programa de Investigación en Química y Tecnología del silicio de la FQUG, que se lleva a efecto desde 1980. El llegar a consolidar un grupo de investigadores con entrenamiento en la física y química de los polímeros de silicio (particularmente en la síntesis y caracterización) ha sido una prioridad permanente de dicho programa. Por otra parte, la mayoría de los polímeros inorgánicos están basados sobre algunos elementos que se encuentran dentro de la región de la Tabla Periódica conocida como las series de los "Grupo Principales o Representativos". Estos elementos ocupan los grupos III, IV, y VI e incluye elementos tales como el silicio, germanio, estaño, fósforo, y azufre; de estos elementos, el silicio ha recibido la mayor atención puesto que la concatenación extensiva de átomos de silicio da lugar a polímeros con desarrollos tecnológicos de gran interés. Dos clases de polímeros sintéticos de silicio son comercialmente importantes: Los polisilanos y los polisiloxanos.

Por otra parte, 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.

Los polisilanos son polímeros de inorgánicos cuyas unidades en la cadena principal son todos átomos de silicio (Fig. 1). En estos, la cadena “utiliza” dos de las cuatro valencias de cada átomo de silicio; las otras dos las “toma” el grupo lateral. Las propiedades de los polisilanos dependen fuertemente del tipo de grupo lateral, dependiendo de estos, pueden ser altamente cristalinos e insolubles, parcialmente cristalinos, sólidos flexibles, materiales amorfos y elastómeros. Son: estables a temperaturas mayores a los 300 °C, inertes al oxígeno a temperatura ambiente, presentan propiedades ópticas no-lineales y son fotodegradables cuando se exponen a radiación UV

En los polisilanos el enlace Si-Si presenta comportamiento cromofórico lo que le da propiedades fotosensibles 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 σ - σ^* que se presenta en los enlaces Si-Si a lo largo de la cadena principal dándole propiedades físicas especiales como: Absorción electrónica fuerte, foto-conductividad, foto-sensibilidad a la irradiación UV, entre otras. Estas propiedades son de gran importancia para muchas de las aplicaciones tecnológicas de estos materiales [3,4].

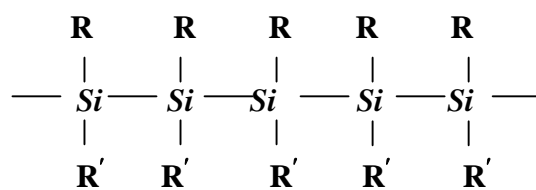


Figura 1. Esqueleto del Polisilano

3. DISCUSIÓN

Es posible aplicar la Teoría de Estados Isoméricos Rotacionales (RIS, por sus siglas inglés) al análisis mecánico estadístico de la conformacional local de los polisilanos, esto es, considerando solo las interacciones de corto alcance a primeros vecinos. El utilizar RIS permite 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. En este esquema se considera la correlación entre vecinos de la cadena principal y la interrelación geométrica de los vectores de enlace; esto se lleva a cabo a través de una matriz de transformación (1). También, en una primera aproximación, se puede aplicar el Modelo “C” de Sandorfy para analizar dicha deslocalización electrónica.

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

donde el ángulo torsional es ϕ y el de curvatura es θ .

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; llevar a acabo este análisis es complicado y no es presentado en este trabajo. Entonces, las propiedades electrónicas de los polisilanos en estado sólido son más complicadas que en disolución. Se ha observado, que los polisilanos en estado sólido pueden existir en una variedad de Conformaciones de Cadena Estables. Para la mayoría de los enlaces covalentes el potencial de ionización es muy alto para los electrones sigma. Pero los electrones en Si-Si, las energías de ionización son mucho más bajas: $\text{Me}(\text{SiMe}_2)_4\text{Me}$ es de 8.0 ev (Homologo orgánico es de 10.6 ev y con dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ de 9.1 ev). En estos materiales, se originan nuevas conformaciones en estado sólido, que son: (G_+ , G_-) a 55° , Transoide (T_+ , T_-) a 165° , (O_+ , O_-) 90° , Cisoid (C_+ , C_-) a 40° , deviant (D_+ , D_-) que se observan a ángulos de alrededor de 154° . Esta nueva teoría de estados isoméricos rotacionales para polisilanos esta en pleno desarrollo y su iniciador fue el Profesor Robert West de la Universidad de Wisconsin en Madison. Cabe mencionar, que las propiedades del polisilanos en estado sólido (conformación y propiedades electrónicas) todavía en la actualidad no son bien entendidas.

El objetivo de este trabajo fue, en una primera etapa, entender cómo la concatenación de enlaces Si-Si a lo largo de la cadena principal da lugar al fenómeno de la deslocalización electrónica σ - σ^* . 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. 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 β_{vic} , es la responsable de la formación del enlace σ Si-Si. La interacción vecinal desdobra cada par de orbitales híbridos en un orbital de enlace σ Si-Si y otro de anti-enlace σ^* Si-Si. Otra integral de resonancia menos negativa β_{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. Cálculos basados en el modelo C de Sandorfy muestra que el grado de deslocalización electrónica en la cadena esta en función de la relación $\beta_{\text{gem}}/\beta_{\text{vic}}$. 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. La correlación entre RIS-deslocalización electrónica-conformación local y propiedades del polisilano resulta ser el objetivo fundamental de este trabajo, el cual se encuentra en desarrollo. Este estudio forma parte del esquema de nuevos materiales poliméricos que se están desarrollando en la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato.

3. CONCLUSIONES

- 1.- Las propiedades electrónicas de los polisilanos son consecuencia de la deslocalización de los electrones-sigma; este fenómeno da lugar a una fuerte absorción electrónica, fotoconductividad, y foto-sensibilidad, cruciales para muchas de las aplicaciones tecnológicas de estos materiales.
- 2.- 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. Esta teoría es extendida al estudio de nuevos estados isoméricos rotaciones (Teoría de Wets) que presentan los polisilanos.
- 3.- Los polidialquilsilanos muestran una conformación local resultante de la conformación helical, que asume el esqueleto y del tipo del grupo lateral alquil. Lo helical se debe a la sensibilidad de la cadena principal a la deslocalización electrónica.
- 4.- 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.

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.

