

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CUÁNTICAS DE LOS POLÍMEROS BASADOS EN SILICIO; EN PARTICULAR DE LOS POLISILANOS

Castillo Zeceña, Alvaro José (1), Villegas Gasca, José Antonio (2)

1 [Licenciatura en Química, Universidad de San Carlos de Guatemala, Guat.] | Dirección de correo electrónico: [jokazt4@gmail.com]

2 [Departamento de química, División de Ciencias Exactas y Naturales, Campus Noria Alta, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [vigaja@ugtomx.com]

Resumen

Se llevo a cabo el estudio de los efectos de la radiación UV sobre muestras de polisilanos con diferentes grupos sustituyentes. El objetivo de este estudio fue el de realizar una correlación entre la deslocalización electrónica y la fotosensibilidad ante la irradiación UV. Muestras de poli(ferrocenilmethylsilano-Co-fenilmethylsilano) (PFFMS) y del poli(dimethylsilano) (PDMS) fueron irradiadas a diferentes tiempos de exposición. A través de la espectroscopía de UV, se pudo observar los cambios en la $\lambda_{\text{máx}}$ de absorbancia en la región de ultravioleta, evaluar la aparición de bandas nuevas de absorción IR en función del tiempo así cambios conformacionales utilizando la espectroscopía RAMAN. Los espectros IR no mostraron aparición de nuevas bandas tal y como se esperaba; probando, que la exposición a UV no provoca cambios a nivel monomérico en los polisilanos estudiados. La espectroscopía RAMAN evidenció, que para el PDMS, la presencia de bandas vibracionales correspondientes a las conformaciones Anti-*Trans* del enlace Si-Si; por otra parte, el espectro Raman para el PFFMS no presenta bandas vibracionales en la región de 400-600 cm^{-1} , sin embargo, si se observan en el intervalo de los 1050-1100 cm^{-1} , que identifican a conformaciones del tipo *Gauche*. Hay que destacar, que en el PDMS la participación de la conjugación σ tiene un efecto sobre el desplazamiento RAMAN similar a la observada en los polienos, confirmando la dependencia de esta conjugación sobre la conformación de los polidialquilsilanos.

Abstract

The study of the effects of UV radiation on samples of polysilanes with different substituent groups was carried out. The objective of this study was to perform a correlation between electronic delocalization and photosensitivity to UV irradiation. Samples of poly (ferrocenylmethylsilane-Co-phenylmethylsilane) (PFFMS) and poly (dimethylsilane) (PDMS) were irradiated at different exposure times. Through UV spectroscopy, the changes in the λ_{max} of absorbance in the ultraviolet region could be observed, evaluate the appearance of new bands of IR absorption as a function of time and conformational changes using RAMAN spectroscopy. The IR spectra showed no appearance of new bands, as expected; proving that UV exposure does not cause changes at the monomeric level in the polysilanes studied. The RAMAN spectroscopy showed, that for the PDMS, the presence of vibrational bands corresponding to the Anti-*Trans* conformations for the Si-Si bond; On the other hand, the Raman spectrum for the PFFMS does not present vibrational bands in the region of 400-600 cm^{-1} , however, if they are observed in the range of 1050-1100 cm^{-1} , they identify gauche conformations. It should be noted that in the PDMS the participation of the conjugation σ influences RAMAN displacement like that observed in polyenes, confirming the dependence of this conjugation on the local conformation of the polydialkylsilanes.

Palabras Clave Polisilanos, Deslocalización electrónica, Conformación Local, Radiación UV, Espectroscopía Raman

co-femilmetilsilano) (PFFMS) para llevar a cabo el estudio de la correlación, antes señalada, se evaluarán las consecuencias de la irradiación UV sobre la estructura del polisilano, en particular sus efectos sobre la conformación local.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales: El PDMS fue una muestra comercial adquirida a Fischer Chemical y utilizada tal y como fue recibida para llevar a cabo los estudios de irradiación y caracterización. 1.5 g de PDMS fueron pulverizados y divididos en 6 muestras sólidas de igual masa (Di 0 – Di 5) para su irradiación-UV [4,5]. La muestra del PFFMS fue previamente sintetizado y proporcionado por Pannell *et. al.* De la Universidad de Texas, En el Paso, USA [6]. Una disolución saturada de PFFMS se preparó añadiendo 0.5 g del copolímero en 50 mL de THF, la disolución resultante fue decantada y dividida en 6 porciones (Fc 0 – Fc 5) para su irradiación-UV [4,5].

Metodología para las Irradiaciones: 6 muestras sólidas de PDMS pulverizado y 6 disoluciones en THF de PFFMS se depositaron en una celda de cuarzo y fueron irradiados con una lámpara policromática de mercurio de la marca Hitachi GL-15 (Con líneas espectrales a 254.5, 313.5, 365, 405, 408, 436, 546 y 576.5 nm). Los tiempos de exposición fueron 0, 5, 10, 15, 20 y 30 s respectivamente, según la metodología propuesta por Villegas *et. al.* Para procesos de irradiación-UV homólogos [4].

Espectroscopia FTIR: Se obtuvieron espectros de infrarrojo sobre pastilla de KBr para las muestras sólidas y en celda para líquidos para las disoluciones a través de un equipo infrarrojo de transformada de Fourier Tensor 27 de la marca Bruker.

Espectroscopia de UV-Vis: Los espectros de UV se generaron en un equipo UV-Vis 2401PC de la marca Shimadzu, en estos espectros fue posible elucidar la $\lambda_{\text{máx}}$ de absorbancia utilizando celdas de cuarzo para el PFFMS y con esfera de integración para las muestras sólidas del PDMS.

Espectroscopia RAMAN: Se llevaron a cabo la espectroscopia RAMAN en fase sólida para las muestras del PDMS y con macro celda de cuarzo para las disoluciones del PFFMS con un equipo Microscopio DXR Raman de la marca Thermo Scientific acoplado a un láser con una $\lambda=633$ nm (Rojo).

Espectroscopia de ^{29}Si RMN: Espectros de RMN de Silicio-29 para el PDMS y PFFMS fueron obtenidos en fase sólida y en disoluciones de CF_3D , respectivamente utilizando un equipo de la marca Bruker Ascend de 500 MHz (para resonancia de líquidos) y 400 MHz (para resonancia de sólidos).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la Irradiación-UV (fotodegradación) en los Polisilanos Estudiados. Los estudios espectroscópicos para el PFFMS se llevaron a cabo en disolución, mientras que para el PDMS se realizaron en estado sólido. En la Fig. 3 se presenta el traslape de los diferentes espectros de absorción UV (fotoblanqueo) de los polisilanos adquiridos a diferentes tiempos de exposición. En esta misma figura, se puede observar claramente el desplazamiento hipsocrómico en la $\lambda_{\text{máx}}$ conforme aumenta el tiempo de exposición, este desplazamiento va de 243.5 hasta los 238.5 nm para el PFFMS (grafico izquierdo de la Fig. 4) y de 296 a 292.5 nm para el PDMS (grafico derecha de la Fig. 4). Este comportamiento cromofórico del PFFMS es una clara evidencia del efecto que tienen los fotones de frecuencia UV sobre las cadenas poliméricas. Como se mencionó previamente en la introducción, la $\lambda_{\text{máx}}$ de los polisilanos depende del tamaño de la cadena, esto es, del grado de polimerización (n) de esta: Cadenas cortas tendrán valores de $\lambda_{\text{máx}}$ hacia el UV lejano mientras que cadenas largas tendrán valores de $\lambda_{\text{máx}}$ hacia el UV cercano. Esta reportado, que el cambio en el valor de la $\lambda_{\text{máx}}$ tiene un comportamiento del tipo asintótico, esto es, el desplazamiento hipsocrómico es más evidente en cadenas con valores bajos en n (región de oligómeros) y no muy evidente para valores muy altos de n (polisilanos de alto PM), esto es, se presenta un valor de saturación para $\lambda_{\text{máx}}$ para valores muy altos de n . Basándose en lo anterior, es claro que se están llevando a cabo mecanismos de fotodegradación, que están dando lugar a una reducción en el PM de las cadenas poliméricas. En ambos sistemas, el origen de este comportamiento romofórico viene de la deslocalización- σ de los enlaces covalentes Si—Si: Este fenómeno de deslocalización

electrónica es el causante directo tanto del comportamiento termocrómico (desplazamiento batocrómico en la $\lambda_{\text{máx}}$) como en el comportamiento cromofórico (desplazamiento hipsocrómico en la $\lambda_{\text{máx}}$).

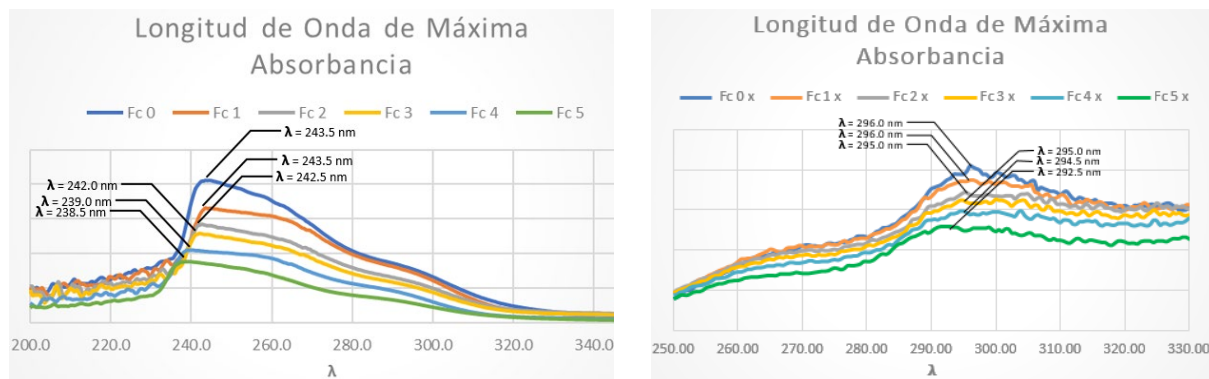


FIGURA 3: Fotoblanqueo-UV para el PFFMS (izquierda) y el PDMS (derecha).

La transparencia a la radiación-UV de los monómeros de los polisilanos estudiados se evidenció con los espectros generados a través de la espectroscopía infrarroja y de RMN de ^{29}Si , esto es, que en los polisilanos estudiados no presentaron cambios tanto en las bandas de vibración como en los desplazamientos químicos en RMN de ^{29}Si . Comentar que solamente se presenta el espectro de RMN para el PDMS debido a que no fue posible, por la disposición del equipo de RMN, de generar los espectros de RMN de ^{29}Si para el PFFMS, pero muy probablemente igualmente no presenten variaciones en su desplazamiento químico como función de los tiempos de exposición. Basándose en los anterior, se sugiere que en los polisilanos durante los procesos de irradiación-UV, no se ven afectados a niveles monomérico (Ver figuras 4-5).

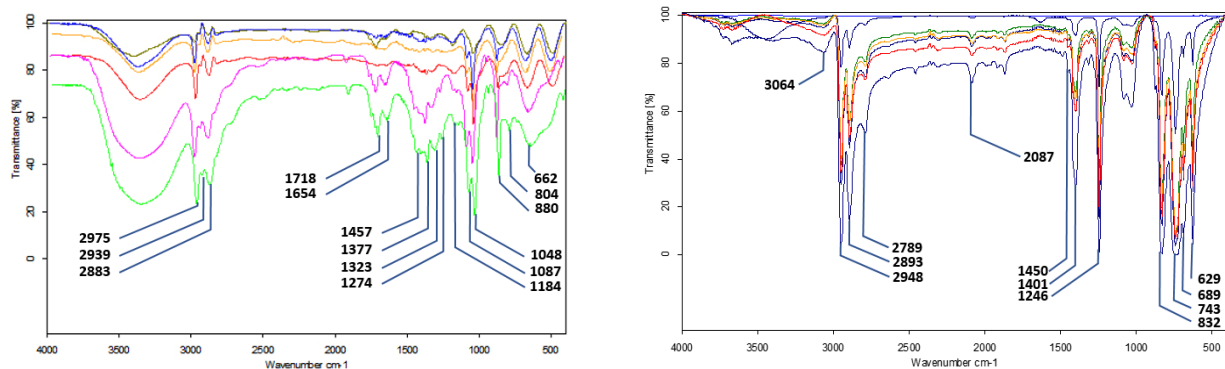


FIGURA 4: Espectros IR y bandas de absorción para el PFFMS (izquierda) y el PDMS (derecha).

Correlación entre el comportamiento cromofórico y las propiedades electrónicas de los polisilanos estudiados: Esta bien reportado, que el desplazamiento hipsocrómico, en los polisilanos depende tanto del tamaño de la cadena principal como de los grupos sustituyentes. Para el caso del PFFMS se obtuvo un corrimiento de 5 nm mientras que para el PDMS fue de 3.5 nm Si bien se espera que los grupos ferrocenil y fenil “protejan” en mayor medida a la cadena principal ante la irradiación UV comparado con los grupos metilo del PDMS, que únicamente que son poco voluminosos y transparentes a UV, de acuerdo a la Fig. 3, resultó más efectiva la fotodegradación en el PFFMS; la diferencia de 1.5 nm en desplazamiento hipsocrómico entre ambos polisilanos, muy posiblemente se deba a que el PFFMS está bien caracterizado en su peso molecular ($M_w=725,000$ Da) [5].

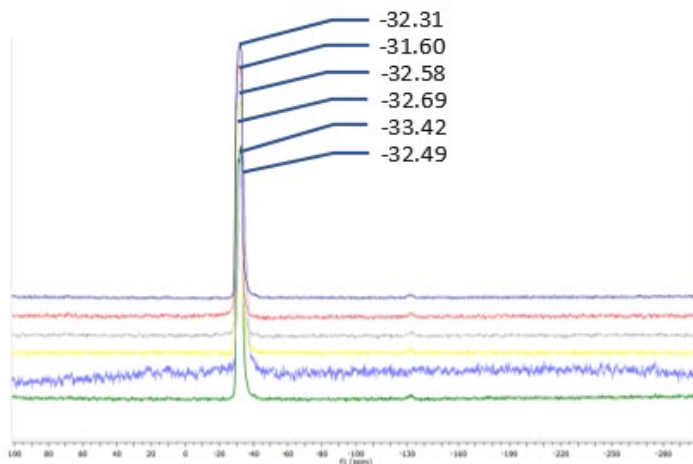


FIGURA 5: Espectros de RMN-²⁹Si para el PDMS (derecha).

Por otra parte, el PDMS debido a que prácticamente es insoluble en cualquier disolvente orgánico a temperatura ambiente, sus propiedades en disolución no han sido bien estudiadas, en particular la del peso molecular. Se sabe que existe una fuerte dependencia entre el peso molecular o tamaño de la cadena polimérica y su sensibilidad ante la radiación -UV siendo, esta directamente proporcional al tamaño de la cadena polimérico. Es muy probable que las cadenas del PFFMS sean de mayor tamaño que las del PDMS y, por ende, sufrirán un mayor daño ante los fotones-UV. Es aceptado, que independientemente del peso molecular y los grupos sustituyentes, la absorción-UV se debe a la deslocalización electrónica $\sigma\text{-}\sigma^*$ de los enlaces covalentes Si—Si, hecho que da origen al carácter cromofórico de dichos enlaces covalentes y a la fotodegradación de los polisilanos.

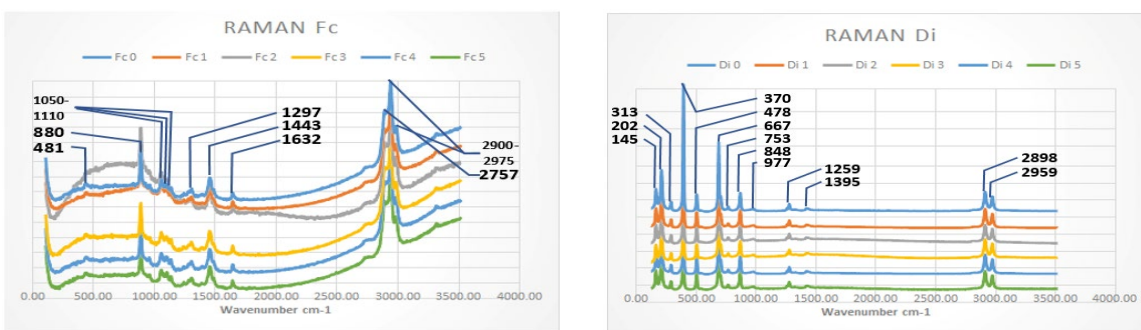


FIGURA 6: Espectros RAMAN y bandas de absorción para el PFFMS (izquierda) y el PDMS (derecha)

Para el caso de la comparación entre las conformaciones diagnosticadas a través de las intensidades Raman de la Fig. 6, se puede observar que mientras el PFFMS no presenta intensidades Raman entre los 200 y los 400 cm^{-1} en el PDMS si aparecen, esto es indicativo de la presencia en este de conformaciones Total-A (anti-trans) en la cadena del Si. En adición a lo anterior, también se puede observar una importante diferencia entre ambos espectros, esta es relativa a la aparición de las intensidades Raman para el Si-Si y Si-C: Para el PDMS la del Si—Si aparece entre 370 y 500 cm^{-1} y la del Si-C entre los 670 y 690 cm^{-1} ; mientras que para el PFFMS la del Si—Si aparece a 481 cm^{-1} (conformación Hélice o Helical) [6] y la del Si—C entre 1050-1110 cm^{-1} (conformación *Gauche*) [7]. Basándose en lo anterior, se puede sugerir que la conjugación $\sigma\text{-}\sigma^*$ en los polisilanos, que presentan conformaciones Total-A (*Antitrans*), tienen efecto sobre las intensidades Raman cualitativamente en la misma forma en que se presentan en la conjugación $\pi\text{-}\pi^*$ de los polienos, donde el efecto viene fuertemente dependiente de la orientación mutua de los enlaces conjugados. Por otra parte,

respecto al PDMS; la intensidad Raman entre los 670-690 cm^{-1} se debe a un fuerte acoplamiento de la coordenada normal reportada para la unidad repetitiva $[\text{SiMe}_2\text{—SiMe}_2]_n$. En adición a lo anterior, hay una razón de índole electrónico, que es la posible participación del orbital- σ^* del enlace Si—C en el nivel LUMO para polisilanos lineales conjugados, esta teoría fue propuesta por el profesor J. Michl [8]; la posibilidad de la participación del enlace Si—C en la conjugación fue demostrada en ejemplos de compuesto del silicio alílicos y bencílicos. Aunque estos estudios todavía deben de ser reforzados.

CONCLUSIONES

El fenómeno de la deslocalización electrónica σ en los polisilanos es un efecto puramente cuántico, que depende de varios factores estructurales, estos son: Los grupos sustituyentes, la conformación local y el tamaño de la cadena polimérica. La espectrometría UV muestra los desplazamientos hipsocrómicos producidos por la fotodegradación del polímero, que es consecuencia de dicha deslocalización.

La irradiación-UV y posterior absorción presentada por estos polisilanos no afecta la estructura monomérica del polímero como se evidencia en la espectroscopía infrarroja y de RMN- ^{29}Si .

La espectroscopía RAMAN muestra los cambios conformacionales producidos por la presencia de sustituyentes producidos en las cadenas monoméricas, desembocando en la participación de los enlaces σ Si—C en la deslocalización electrónica, generando así las diferencias entre las conformaciones locales de los polisilanos con diferentes grupos sustituyentes.

AGRADECIMIENTOS

Uno de nosotros, (A. Castillo) agradece al Dr. Villegas por su asesoría y motivación, al Laboratorio de Química y Tecnología del Silicio, Al Departamento de Química, DCNE-Universidad de Guanajuato por los recursos que hicieron posible esta investigación; a todas las personas que me ayudaron en el proyecto: Ana Hernández, a mis compañeros de verano (Dania e Iván), a los profesores (Toño, Gil y Miguel). A la Dra. Rebeca Pérez y al Laboratorio de Servicios de Espectroscopía, Cromatografía y Calorimetría de la DCNE. Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular UG-UAA-CONACYT, en especial al laboratorio de Espectroscopía Raman de la DCNE. Al Laboratorio de Análisis Instrumental "Q. Fernando de Jesús Amezcua Lopez" DCNE-Universidad de Guanajuato. A la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado (DAIP), Universidad de Guanajuato. Y a la Universidad de San Carlos de Guatemala por brindarme la posibilidad de hacer esta estancia, que me ha servido tanto para mi formación con la esperanza de retribuir los recursos que en mi se han invertido.

REFERENCIAS

- [1] West, R. (2003). A new theory for rotational isomeric states: polysilanes lead the way. *Journal of Organometallic Chemistry*, 685, 6-8. doi:10.1016/S0022-328X(03)00645-4
- [2] Kipping, F., & Sands, J. (1921). Saturated and Unsaturated Silicohydrocarbons, Si_4Ph_8 . *Journal of the Chemical Society*, 830-847.
- [3] Jutzi, P., & Schuber, U. (2003). *Silicon Chemistry from the Atom to Extended Systems*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [4] 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.
- [6] Villegas, J., Olayo, R., Cervantes, J., & Pannell, K. (2003). Photoreaction of poly(ferrocenylmethylsilane-co-phenylmethylsilane) in solution. *Journal of Organometallic Chemistry*, 196-201. doi: 10.1016/S0022-328X(03)00234-1
- [7] KariKari, E., Greso, A., Farmer, B., Miller, R., & Rabolt, J. (1993). Studies of the Conformation and Packing of Polysilanes. *Macromolecules*, 26(15), 3937-3945. doi:10.1021/ma00067a032
- [8] 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