



## EL CUERPO ACADÉMICO DE QUÍMICA Y TECNOLOGÍA DE SILICIO

Alberto F. Aguilera, Fernando de Jesús Amézquita López, Jorge A. Cervantes Jáuregui, José Alfredo Gutiérrez Fuentes, Diana Mendoza O., Eulalia Ramírez Oliva, José Antonio Villegas Gasca, Lauro Edmundo Hernández Sánchez, Francisco J. Luna García.

Estudiantes actuales o recientes de licenciatura y posgrado participantes en el CA:

Gerardo González, Gilberto Alvarez, Veridiana Reyes, Carmen y Mercedes Salazar Hernández, Oscar Lira Negrete, Enrique Segura Gómez, Esperanza García Vieyra, Javier Vallejo, Francisco Torres Salgado, Edith Córdoba, Fernando Arteaga, Alberto Rodríguez R., Dulce Guzmán Rocha, Joaquín Muñoz H.

Ramón Zárraga N., Martín Caudillo G. (Egresados de Doctorado, actualmente laborando en CIQI-UG y Facultad de Minas-UG e integrados a otros cuerpos académicos).

Facultad de Química, Universidad de Guanajuato. Guanajuato, Gto., 36050. México.

### Antecedentes

El cuerpo académico de química y tecnología de silicio tiene su origen en el grupo de investigación de química de silicio y minerales fundado en 1982.

Los profesores participan en los diferentes programas académicos que ofrece la Facultad de Química a nivel licenciatura y posgrado. Se tiene una muy activa participación en tutoría académica al igual que una participación colegiada muy intensa. De la misma manera, muy diversas acciones relacionadas con la extensión y divulgación de la ciencia y la tecnología (conferencias, talleres, servicios, etc...).

En el cuerpo académico la formación de sus profesores es diversa, lo que permite contar con diferentes visiones de los problemas que se abordan. Se puede hablar de profesores con las siguientes orientaciones en su formación académica: química de coordinación, química analítica, química inorgánica, física de polímeros, ingeniería química de procesos, química de materiales.

De este cuerpo académico, se han graduado 70 estudiantes de licenciatura, 15 de maestría y 4 de doctorado. Un número muy importante de estudiantes de licenciatura graduados han continuado hacia estudios de posgrado. En conjunto, se cuentan con más de 80 publicaciones en revistas nacionales e internacionales y una patente nacional.



Ha habido varios proyectos a partir de los cuáles se han desarrollado prototipos tecnológicos a nivel planta piloto de producción de compuestos primarios de silicio

Los integrantes participan en los principales foros internacionales del campo de la química de silicio.

A lo largo de estos años, se han organizado eventos nacionales e internacionales para difundir la química y la tecnología del silicio en México.

Hay una importante relación académica con grupos de investigación de varias instituciones nacionales y extranjeras, de igual manera que con otros cuerpos académicos de la Institución. De acuerdo a los criterios de evaluación de la SEP, es un cuerpo académico consolidado.

Las líneas de investigación, o también llamadas de generación y aplicación del conocimiento son las siguientes:

1. Procesos directos de obtención de compuestos primarios de silicio a partir de silicio y silicatos naturales
2. Síntesis y estudios de propiedades fisicoquímicas y aplicaciones de polímeros inorgánicos de silicio.
3. Síntesis y aplicación de compuestos de silicio en problemas de conservación arquitectónica
4. Química Organometálica de Silicio y otros elementos del grupo 14
5. Síntesis, caracterización y aplicaciones de especies hipervalentes de silicio.

De cada una de las líneas de investigación mencionadas, se darán algunos pormenores que tienen que ver con el estado actual de su desarrollo citando algunas publicaciones representativas que se han generado.

### **1. Procesos directos de obtención de compuestos primarios de silicio a partir de silicio y silicatos naturales**

En esta línea de investigación, el objetivo ha sido investigar, conocer y desarrollar los procesos directos de obtención y producción de los compuestos primarios de silicio de uso industrial. Ha sido posible a lo largo de estos años, lograr la obtención de los cuatro derivados primarios de silicio más importantes. Ellos son el tetracloruro de silicio, el triclorosilano, el diclorodimetilsilano y el tetraetoxisilano. Los procesos de han desarrollado a nivel laboratorio y piloto requiriendo de una actividad muy intensa entre las disciplinas de



la ingeniería química y la química. Una vez obtenidos, se ha procedido a desarrollar aplicaciones que tengan que ver con problemáticas de interés local y regional.

Tomando en cuenta que los silicatos naturales son una fuente obvia de productos de silicio, ésta línea de investigación también considera su uso directo en la obtención de siloxanos de cadena corta.

### **1.1. Los compuestos primarios. El caso de los alcóxidos de silicio.**

Los alcóxidos de silicio son una familia de compuestos con un amplio espectro de aplicaciones. Una de las más conocidas lo es la síntesis de materiales que se efectúa por el proceso sol-gel. De ahí se derivan materiales de refuerzo, recubrimientos, resinas, vidrios, agentes de entrecruzamiento y acoplamiento, promotores de adhesión, entre otros.

Una aplicación particular y con la que se ha identificado nuestro cuerpo académico lo es el campo de la consolidación de materiales pétreos, empleados como materiales de construcción de edificios con valor histórico. Algunos alcóxidos de silicio se utilizan en los dos principales acercamientos para resolver los problemas de deterioro de los materiales pétreos: la consolidación y los tratamientos hidrofugantes. En este caso, el enfoque ha sido a la síntesis y producción a escala laboratorio y piloto del tetraetoxisilano (TEOS) y el metiltrióxosilano (MeTEOS). Se preparan por reacciones de esterificación de tetracloruro de silicio y metiltriclorosilano, respectivamente.

La planta piloto construida entonces ha operado con el fin de obtener los alcóxidos de silicio citados. Una propuesta más reciente ha sido la síntesis en un solo paso de los dos derivados, mediante la esterificación de mezclas de los clorosilanos en distintas proporciones. La síntesis de tales mezclas, también representan un camino para llegar a otros campos de aplicación, como lo puede ser la deposición de materiales dieléctricos modificados para uso en microelectrónica.

Los experimentos realizados en la planta piloto han sido dirigidos al principal propósito de coleccionar información sobre el comportamiento del reactor tanque agitado y con ello, optimizar los rendimientos.

La información obtenida ha permitido validar un modelo matemático para masa y calor. Dicho modelo, reproduce los perfiles de temperatura obtenidos durante los experimentos empleando un número limitado de parámetros experimentales, los que han permitido alcanzar una correlación adecuada entre el modelo matemático del reactor y los datos obtenidos. El balance de masa para los componentes ha sido satisfecho a plenitud, otorgando una visión adecuada del grado alcanzado por la reacción. Sin embargo, en la



escala piloto la operación ha presentado algunos aspectos que han requerido modificar ciertas condiciones a fin de interpretar de mejor manera el comportamiento. El análisis termodinámico de la reacción reportó un carácter de naturaleza ligeramente endotérmico. Este hecho, en cierta medida contrastó con los datos originalmente observados. Una vez analizados los datos, se concluyó sobre la importancia de la influencia del calor de disolución del cloruro de hidrógeno desprendido en la reacción. Dicha conclusión se explica muy adecuadamente en función de la gran cantidad de cloruro de hidrógeno retenido y acumulado en la mezcla de productos de la reacción. De ésta manera, el modelo matemático fue elaborado considerando el calor de solución del cloruro de hidrógeno en etanol, como la causa que tiende a alterar los perfiles de temperatura observados.

Una estrategia experimental seguida posteriormente, ha sido invertir el orden de adición de los reactantes. El perfil de temperatura mostró la naturaleza endotérmica de la reacción. Sin embargo, dicho comportamiento fue notado solamente después de que la reacción se inició a una temperatura más alta que la ambiente. El modelamiento del reactor de producción de alcóxidos de silicio, previo a la realización de los experimentos definitorios referidos, reveló sin duda la herramienta poderosa que representó el esfuerzo invertido en la solución matemática de una reacción compleja.

La correlación de datos experimentales en un modelo para masa y calor se validó posteriormente mediante otro grupo de datos experimentales obtenidos en el sistema de laboratorio.

Algunas publicaciones representativas relacionadas con la línea de investigación citada se presentan a continuación. Dichas publicaciones en buena medida van estableciendo la evolución de la temática que originalmente se ha dedicado a obtener una gran cantidad de datos experimentales siguiéndose en la actualidad un mayor acercamiento hacia el modelamiento apoyándose en las herramientas computacionales que se han ido desarrollando en apoyo a la ingeniería de proceso.

Obtención de tetracloruro de silicio a partir de materias primas nacionales. J. Cervantes, A. Aguilera, P. López, J. Romero, A. Uribe, F.J. Luna. *Revista de la Sociedad Química de México*. 1993, 37, 72.

By-products from waste Treatment for a Bench Scale Trichlorosilane/Tetrachlorosilane Direct Process. Chapter 17 "Catalyzed Direct Reactions of Silicon", Edited by K. Lewis and D.G. Rethwisch. Elsevier Publishers. 1993. J. Cervantes, A. Aguilera, F. Troncoso, A. Uribe, J. Romero, F. Luna, E. Hernández, E. Rodríguez, J.L. Mata. P(459-470). ISBN 0 444 81715 8. The Netherlands.



Methylchlorosilanes direct synthesis modeling and reactor design. J. H. Alvarez, J. Cervantes, A.F. Aguilera and K. W. Lewis. Silicon for the Chemical Industry V. Eds. H. Oye, H. M. Rong, L. Nygaard, G. Schussler and J. Tusset. ISBN 82-90265-22-0. Tapir, Trondheim, Norway. (2000) 215-226

Estudio del efecto de distintos promotores en la reacción directa entre silicio y cloruro de metilo. J. Cervantes, A. Zizumbo, A. Aguilera, J. Frausto, B. Acosta y F. J. Luna. Revista de la Sociedad Química de México, Vol. 47, num. 4(2003), 313-319.

Experimental considerations in the synthesis of alkoxy silanes from chlorosilanes mixtures. J. Cervantes, O. Lira-Negrete, R. Zárraga, A. Aguilera and J.F. Luna. Silicon for the Chemical Industry VII. Editors H. A. Oye, A. Holas and L. Nygaard. ISBN 82-90265-25-5. Tapir Uttrykk, Trondheim, Norway (2004) 241-250.

Diseño conceptual de un reactor para la producción de alcóxidos de silicio mediante aproximación geométrica en la zona de alcance. J.G. Zavala-Oseguera, A. Fa. Aguilera y J. Cervantes. Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 5, Supl. 1 (2006) 151-156.

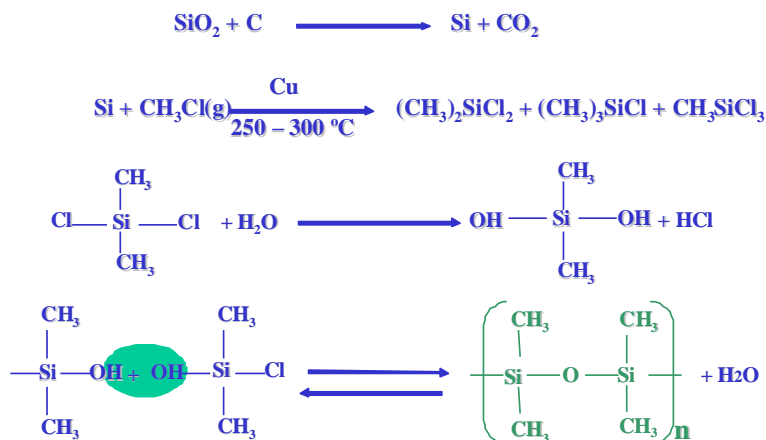
Experimental data correlation from a pilot scale reactor to a mass-thermal model for alkoxy silanes production. Aguilera-Alvarado A.F, Cervantes-Jauregui J.A., Torres-Salgado J. F., Lira-Negrete O., and Zárraga Núñez R. Silicon for the chemical and solar industry IX. (2008). Edits. H.A. Oye, H. Brekken, T. Foosnaes, and L. Nygaard. ISBN 978-82-997357-5-9. Tapir Uttrykk, p. 203-214.

## **1.2. Oligosiloxanos a partir de silicatos naturales.**

Un tema que ha sido de mucho interés en nuestro cuerpo académico, es la obtención de siloxanos por rutas de baja energía. El siguiente diagrama, describe el camino que debe seguirse en la industria para obtener el polidimetilsiloxano. Todas las etapas involucradas demandan un alto consumo de energía.



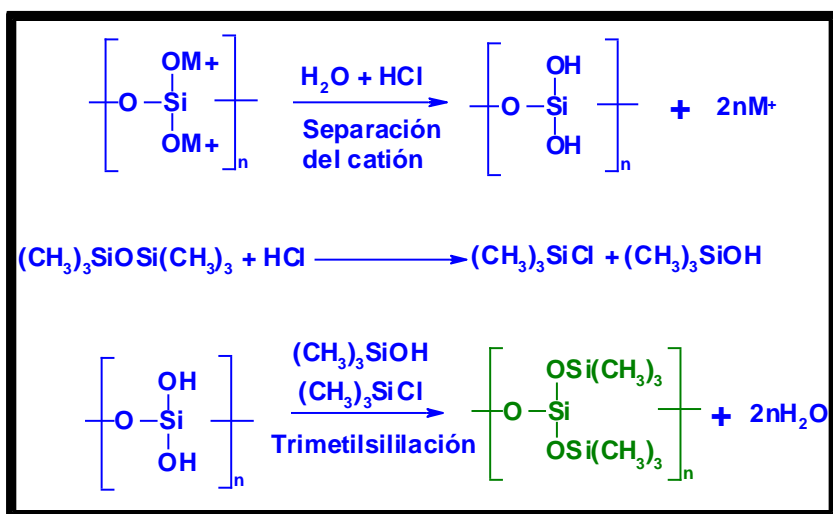
### PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE POLISILOXANOS



Eugene G. Rochow, USA Patent 2380995 (1945)

Hemos investigado la reacción de trimetilsililación de silicatos naturales como una alternativa que permita precisamente obtener al menos moléculas discretas de siloxanos y que se puedan tener aplicaciones interesantes en distintos campos. El diagrama describe la reacción:

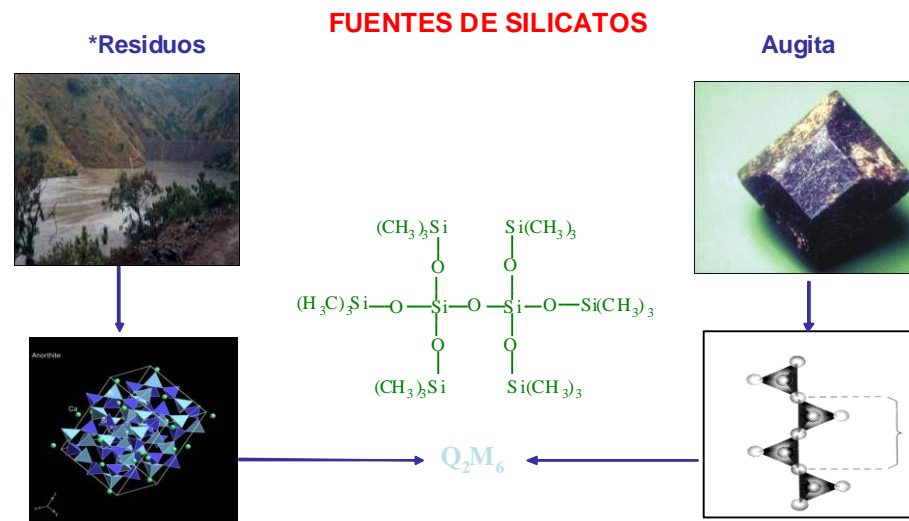
### REACCIÓN DE TRIMETILSILILACION



Oligosiloxanos conocidos como compuestos  $\text{Q}_x\text{M}_y$  (donde  $\text{Q} = \text{SiO}_{4/2}$ ;  $\text{M} = \text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ ). Lentz W. Charles, Inorg. Chem., 3, 574-579, (1964)

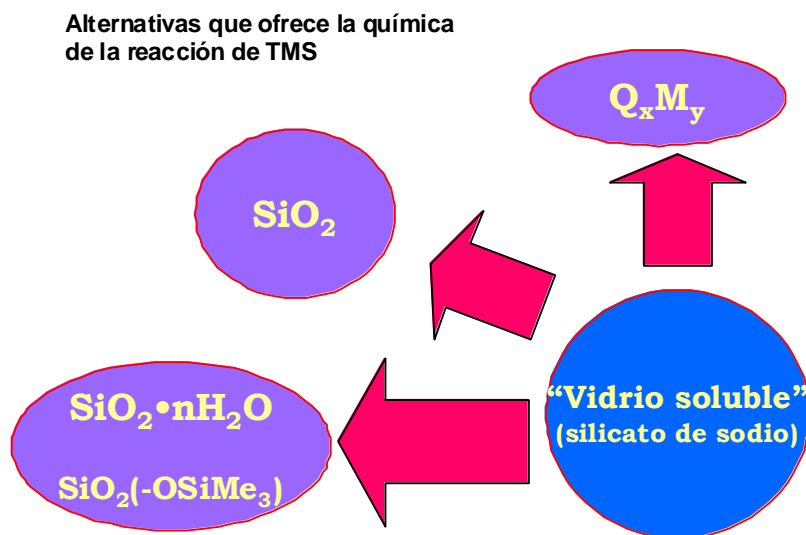


A partir de la reacción referida, hemos sintetizado esos siloxanos de cadena corta, referidos de acuerdo a la nomenclatura industrial de materiales de silicio como QxMy, a partir de fuentes de silicatos naturales diversas. Una de ellas han sido los residuos minerales o jales del proceso de beneficio de oro y plata de las minas locales. De igual manera, otros silicatos disponibles en distintas regiones del País.



\*Caudillo, Sandoval, Cervantes, Applied  
Organometal. Chem. , 20, 382 (2006)

La trimetilsililación ofrece distintas alternativas, dependiendo de las condiciones a las que se realicen las reacciones.







En la actualidad son tres las orientaciones de esta línea de investigación:

a. La síntesis de los alcóxidos  $Q_xM_y$  a partir de soluciones de ácido silícico, b, el crecimiento de la cadena de siloxano por inserción de grupos D y c La obtención de películas por polimerización por plasma de los oligosiloxanos  $Q_xM_y$  sobre diferentes sustratos. Se realizan colaboraciones con el departamento de Física, área de polímeros de la UAM-Iztapalapa y con el CINVESTAV-Querétaro.

### **Publicaciones ilustrativas son las siguientes:**

Trimethylsilylation of natural silicates: useful route toward polysiloxanes. J. Cervantes, E, Rodriguez, J. Guzman, G. Mendoza, M. Caudillo and M. Nájera-Lara. Silicon Chemistry, 2,(2003), 185-194.

Synthesis of oligosiloxane  $Q_2M_6$  [ $Q = (SiO_4/2)_4$ ,  $M = Me_3SiO_2/3$ ] from Trimethylsilylation of complex silicates. Martín Caudillo G., Carmen Sandoval, Jorge Cervantes. J. of Applied Organometallic Chem. (2006), 20, 382-392.

Oligosiloxanes derived from natural silicates. J. Cervantes, M. Nájera, M. Caudillo, R. Zárraga, A. Villegas and A. F. Aguilera. Silicon for The Chemical Industry VIII (2006). Edits. H.A. Oye, H. Brekken, T. Foosnaes, and L. Nygaard. ISBN 82-997357-0-X. Tapir Uttrykk, p. 205-214.

## **2. Síntesis y aplicación de compuestos de silicio en problemas de conservación arquitectónica**

Podemos dividir esta línea en varias temáticas: obtención y aplicación de formulaciones para consolidación de canterías de edificios históricos a base de alcóxidos de silicio, desarrollo de nuevas formulaciones y estudios sobre deterioro y biodeterioro de materiales pétreos.

### **2.1. Los alcóxidos de silicio como base de las formulaciones usadas en la consolidación y tratamiento de materiales pétreos.**

Como ya se ha indicado, las reacciones de esterificación de clorosilanos y las reacciones directas que involucran al silicio con cloro, cloruro de hidrógeno y cloruro de metilo, han sido estudiadas en nuestro cuerpo académico tanto a nivel laboratorio como planta piloto. De igual manera, ya se ha citado que dichos proyectos en los que se obtienen los alcóxidos de silicio, han encontrado un campo de particular interés para la región de Guanajuato en el área de la conservación arquitectónica. Con ello, hemos se ha involucrado a las distintas áreas del cuerpo académico (principalmente a la química y a la ingeniería química) en la



solución de problemas relativos al deterioro de materiales pétreos que constituyen a gran número de edificios con valor histórico. Los alcóxidos de silicio encuentran uso en este campo como base de formulaciones para consolidar a los materiales y de igual manera para recubrirlos y con ello protegerlos de la acción de la humedad.

En años recientes, se ha estudiado con bastante detalle la posibilidad de utilizar mezclas de alcóxidos en ciertos materiales de construcción, tales como el adobe, que requieren cierto nivel de consolidación, que proporciona el tetraetoxisilano (TEOS) pero principalmente de protección a la humedad, que en ese caso lo otorga el metiltrietoxisilano.

Entonces el enfoque reciente tiene que ver con la síntesis de alcóxidos de silicio usados en algunas de las principales etapas de conservación en un solo paso empleando para ello mezclas de clorosilanos de acuerdo a la siguiente reacción:



La familia de los alcóxidos de silicio ha parecido la idónea para cubrir con los requerimientos que delimita la naturaleza de la piedra de cantera mayormente usada en la construcción de los edificios históricos regionales y locales, ya que en su composición la cantera tiene principalmente cuarzo y silicatos. Los alcóxidos de silicio, al ser introducidos en la piedra por aspersión o brocheo, sufrirán un proceso de hidrólisis y condensación, dentro de lo que es el conocido proceso sol-gel, para depositar un gel de óxido de silicio en el interior de la piedra. Este gel, tendrá la misión de consolidar al material pétreo y detener su deterioro.

El tratamiento mediante un producto químico hidrofugante, limitará el acceso del agua, una de las principales causas del deterioro.

Debe hacerse mención también, que el tratamiento con alcóxidos de silicio, ha presentado en distintos momentos reportes contradictorios en la literatura, en los que en ciertos casos, los resultados no son los mejores. Esto conduce necesariamente a re-investigar y con ello a desarrollar productos más adecuados que sean más compatibles con la naturaleza del material y desechar como un buen criterio las soluciones “mágicas”.



## 2.2 Nuevas Formulaciones para la consolidación de materiales pétreos.

En los inicios de esta línea de investigación, las formulaciones que desarrollamos para utilizarlas en la consolidación de canterías de monumentos históricos, se basaron primordialmente en el alcóxido y un disolvente, normalmente etanol. En los años recientes y ante reportes contradictorios de la literatura en los que en alguno de ellos se pone en tela de juicio su eficiencia, hemos considerado necesario re-estudiar este problema y para ello se ha investigado el desarrollo de nuevas formulaciones.

La figura 1 ilustra una micrografía de una muestra de cantera deteriorada y una consolidada con resultados aceptables. Sin embargo, la figura 2, muestra un caso en el

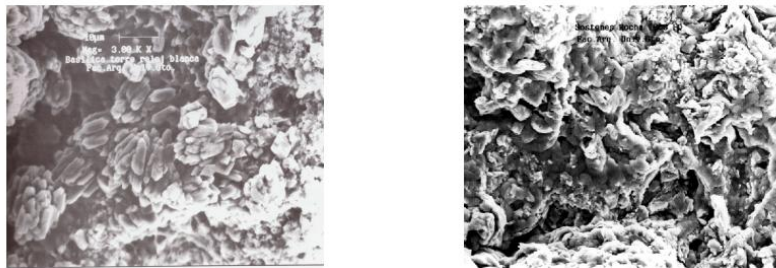


Figura 1. Cantera deteriorada y consolidada

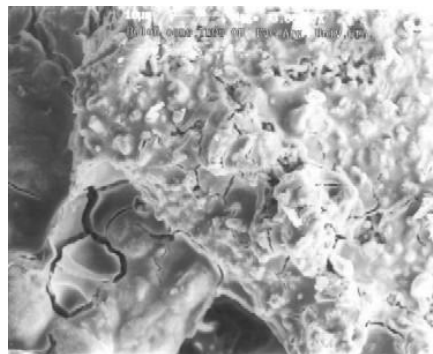


Figura 2. Cantera consolidada en la que el gel se encuentra fracturado

## 2.2 El biodeterioro de materiales pétreos

Otra causa que tiene que ver con el deterioro de las canterías es la presencia y acción de microorganismos. En una etapa intervención que se hace en los edificios históricos en los

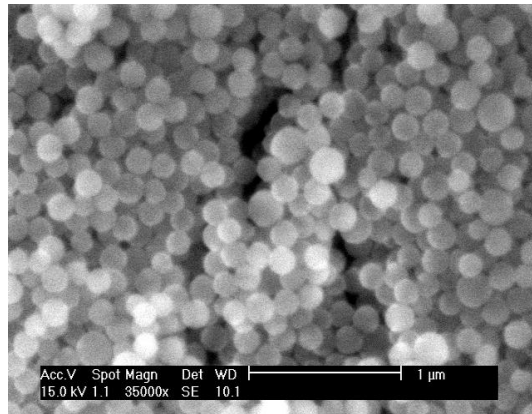


Figura 3. Partículas de sílice coloidal

procedimientos de conservación, se le cita simplemente como “control de microorganismos”. En realidad, es toda una un área perfectamente reconocida en el campo y que le llaman, en función del avance del desarrollo de microorganismos afectando el material pétreo, deterioro biológico o biodeterioro. Es necesario mencionar que a la aptitud de un material para ser colonizado por uno o varios grupos de organismos vivos se llama bioreceptividad.

La colonización microbiana depende de factores medio ambientales tales como la disponibilidad de agua, pH, exposición al medio ambiente, fuentes de nutrientes y de parámetros petrológicos: como composición mineral, tipo de cementante así como su porosidad y permeabilidad.

Los microorganismos pioneros que se desarrollan en una superficie mineral son de distintos tipos y “fertilizarán” de distinta manera para dar lugar a una sucesión biológica. Algunos depositarán pequeñas cantidades de materia orgánica. El desarrollo y muerte de microorganismos acumulará en otros casos, derivados de amonio y fosfatos. Desde luego que interviene la energía solar y la química que se involucrará en procesos intrínsecos a la naturaleza de los microorganismos.

A los microorganismos que crecen solo en la superficie se les llama epilíticos. Otros lo hacen en fisuras o grietas cerca de la superficie (cosmolíticos). Otros más, los endolíticos, se desarrollan dentro de la estructura del material pétreo.

Los microorganismos que participan pueden ser hongos, bacterias, algas y líquenes. Las condiciones del medio influenciarán el desarrollo más propicio de unos u otros.



Los efectos del biodeterioro de algas, hongos y cianobacterias epilíticas por ejemplo, se ha documentado que se involucran en la disolución de rocas de cuarzo y silicatos, que es precisamente la composición principal en el caso de las canterías locales y regionales. Dichos microorganismos por otro lado, producen una bio-película superficial protectora que disminuye la transferencia química de otros agentes de deterioro, por ejemplo sales, dentro de la piedra.

Parte del estudio que se realiza con la colaboración de investigadores de Instituto de Investigaciones en Biología experimental de la Facultad de Química ha tenido que ver con la identificación de las especies de microorganismos en canterías de varios puntos de la Basílica Colegiata de Nuestra Señora de Guanajuato. Dicha identificación se ha realizado por métodos clásicos y de biología molecular. Una de las metas ha sido obtener cepas puras de cada microorganismo identificado, para posteriormente inocular y verificar la actividad metabólica en materiales pétreos sanos, consolidados e hidrofugados.

Al igual que se tiene colaboración con cuerpos académico del IIBE, prácticamente desde los inicios de ésta línea, se ha mantenido relación académica con el cuerpo académico de “Ciudad y Patrimonio” de la Facultad de Arquitectura, a través de la Maestra Dolores Elena Alvarez Gasca. En tiempos recientes, con investigadores del CIATEG-León y con el CIO-León. En este y otros temas, las colaboraciones con el CIQI-UG han sido de igual manera muy fructíferas. Se han dado los primeros pasos también en el estudio del modelaje molecular asistido por computadora con el propósito de estudiar la interacción silanoles-superficie desde el punto de vista teórico. Se han tenido colaboraciones con el cuerpo académico de fisicoquímica teórica y polímeros de la Facultad de Química. Así mismo, con el Dr. Guillermo Mendoza en amplios estudios que se han realizado empleando la resonancia magnética nuclear en estado sólido.

Algunas referencias sobre este tema se citan a continuación:

The application of  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance in Building Materials Studies of Historical Monuments. J. Cervantes, G. Mendoza-Díaz, Dolores E. Alvarez-Gasca and Antonio Martínez-Richa. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 13, 263-269(1999).



Solvent effect on TEOS film formation in the sandstone consolidation process, R. Zarraga, D. Alvarez-Gasca and J. Cervantes. *J. of Silicon Chemistry*, I, 397-402 (2002). Publicado en 2004.

La investigación científica en la conservación de monumentos de cantera. Ramón Zárrega, Jorge Cervantes J., Dolores Elena Alvarez G., Veridiana Reyes Z., Ma. Del Carmen Salazar. *Acta Universitaria*, Vol. 16, No. 2, mayo-agosto(2006)

La Consolidación de Canterías de Monumentos Históricos: El Patrimonio en Riesgo. Ramón Zárrega Núñez, Jorge Cervantes Jáuregui. *Enlace Químico. Revista Electrónica de la Facultad de Química, Universidad de Guanajuato* (2006), N0. 4, vol. 1.

Superficial modification of quarry stone by plasma of hexamethyldisiloxane. López-Barrera J. A., Avila-Ortega A. Morales J., Cervantes J., Olayo R. *J. of Applied Organometallic Chemistry*. 21,10 , 858 861 (2007)

Identificación molecular de hongos presentes en Patrimonio Cultural existente en cantera para el modelaje teórico de su bio-deterioro. J. J. Pérez Bueno, José Luis González Montoya, Carmen Cano Canchota, Jorge Cervantes Jáuregui, Veridiana Reyes Zamudio, Aurelio Álvarez Vargas. *Revista Ciencia. Universidad Autónoma de Querétaro*, No. 1, septiembre (2008)

Effect of the type of solvent on the polycondensation of TEOS catalyzed by DBTL as used for Stone Consolidation. C. Salazar-Hernández, R. Zárrega, s. Alonso, S. Sugita, s. Calixto and J. Cervantes. *J. of Sol-Gel Science and Technology* (2008). En prensa.

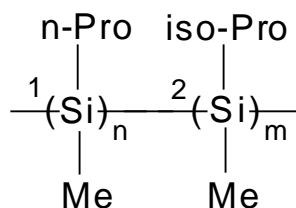
La conservación arquitectónica: Confluencia de varias disciplinas científicas. Jorge A. Cervantes Jáuregui, Ramón Zárrega Núñez, Veridiana Reyes Zamudio y Carmen Salazar Hernández. *Lunes de Ciencia, Universidad de Guanajuato* (2008) En prensa.

3. Síntesis y estudios de propiedades fisicoquímicas y aplicaciones de polímeros inorgánicos de silicio.



La química y tecnología de los polímeros forma una de las mayores áreas de la ciencia de los materiales. La mayoría de los polímeros conocidos son orgánicos, esto es, los átomos de su cadena principal básicamente son átomos de carbono. Por otra parte, en la actualidad se sigue trabajando en una nueva química, cuyo objetivo es de sintetizar nuevas macromoléculas y materiales que contengan elementos inorgánicos, por ejemplo átomos de silicio, además de componentes orgánicos; estos materiales presentan diferencias sustanciales con respecto a sus contrapartes totalmente orgánicos.

El estudio de los polímeros de silicio ha sido de gran interés para el cuerpo académico de química y tecnología de silicio. El estudio de estos materiales también forma parte de una línea de investigación de dicho cuerpo académico, que como se ha mencionado en los antecedentes, se fundó en 1982. 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, dos clases de polímeros sintéticos de silicio son comercialmente importantes: los polisilanos, en los cuales la cadena principal del polímero está constituida completamente de átomos de silicio y los polisiloxanos, con cadena del polímero constituida de átomos alternados de silicio y oxígeno. Los polisilanos pueden ser utilizados en cerámica como precursores de b-carburo de silicio (b-SiC), como foto-iniciadores para proceso de polimerización de monómeros vinílicos, y como materiales fotosensibles utilizados en la microelectrónica entre otras. En nuestro cuerpo académico se han realizado estudios sobre: el análisis de la foto-degradación del poli(fenilmetilsilano) (PFMS), foto-blanqueo del poli(n-propilmetilsilano-co-isopropilmetilsilano) (PNCIS), y foto-estabilidad del poli(fenilmetilsilano-co-ferrocenometilsilano).



Cabe mencionar, que el estudio del comportamiento ante irradiación UV de estos materiales es necesario para obtener un mayor conocimiento sobre sus propiedades espectrales y fotoquímicas y, por ende, de sus aplicaciones potenciales.

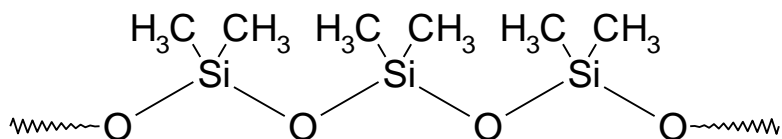
Los estudios actuales sobre estos materiales se dirigen al estudio de la conformación de dialquilpolisilanos utilizando la teoría de estados isoméricos rotacionales.

Los polisiloxanos son polímeros inorgánicos o también clasificados como órgano-metálicos de silicio, cuyas características estructurales más importantes están asociadas a su alta flexibilidad, puesto que las modificaciones a ésta tienen efectos impredecibles sobre una



gran variedad de propiedades físicas del material, tanto en el estado sólido como en disolución. Entonces, los polisiloxanos constituyen una familia de los polímeros de silicio para ser estudiados en términos de su flexibilidad torsional. Se pueden considerar a estos materiales sin lugar a dudas, como la familia de polímeros inorgánicos más importantes que a la fecha se conocen dadas sus aplicaciones tecnológicas tan variadas.

Como parte del trabajo desarrollado en estos materiales, se ha llevado a cabo estudios sobre el efecto del volumen excluido en algunas propiedades de los polisiloxanos con diferentes grupos en la cadena lateral.



Las investigaciones que se realizan en este tema están enfocadas a la utilización de teorías combinatorias aplicadas al análisis de su conformación global.

Desde un punto de vista aplicado, se estudia también el uso de polisiloxanos en recubrimientos de cuero terminado. Si bien hay ya antecedentes sobre ésta aplicación, se combina aquí el estudio experimental con aspectos teóricos a fin de elucidar el problema de la difusión de los polisiloxanos.

En los dos casos, una herramienta fundamental para las investigaciones lo ha sido la cromatografía de permeación en gel acoplada a un dispersor de luz (GPC/LS).

Publicaciones sobre esta línea relacionada con polímeros inorgánicos de silicio son las siguientes:

GPC/LS studies on the photodegradation products of Poly(Phenylmethylsilene). A. Villegas, R. Olayo and J. Cervantes. *J. Inorganic and Organometallic polymers*. (1997) 7, 51-69.

UV Radiation-Induced Degradation of Poly(n-propylmethylsilane-co-isopropylmethylsilane) in Solution. A. Villegas, R. Olayo and J. Cervantes. *J. of Inorg. and Organometallic polymers*, vol. 8, no. 3, 1998.





Photoreaction of poly(ferrocenylmethylsilane-co-phenylmethylsilane) in solution. J.A. Villegas, J. Cervantes, R. Olayo and K. Pannell. *J. of Organometallic Chemistry*, 685 (2003), 196-201.

Effect of Side groups on the conformation of a series of polysiloxanes in solution.

J.A. Villegas, R. Olayo and J. Cervantes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, V. 13, N. 4, 205-222 (2003).

GPC/LS coupled system as a tool in the study of physical-chemical properties of polymers: The case of polysilanes and polysiloxanes. A. Villegas and J. Cervantes. Chapter in "Current topics in Polymer Research". Nova Science Publishers. ISBN: 1-59454-437-9. Robert K. Bregg (Editor). (2005).

Second virial coefficient of a series of polysiloxanes: effect of side groups and molecular weight. J.A. Villegas and J. Cervantes. *Rev. Mex. Fís.* 52(6)(2006) 507-514.

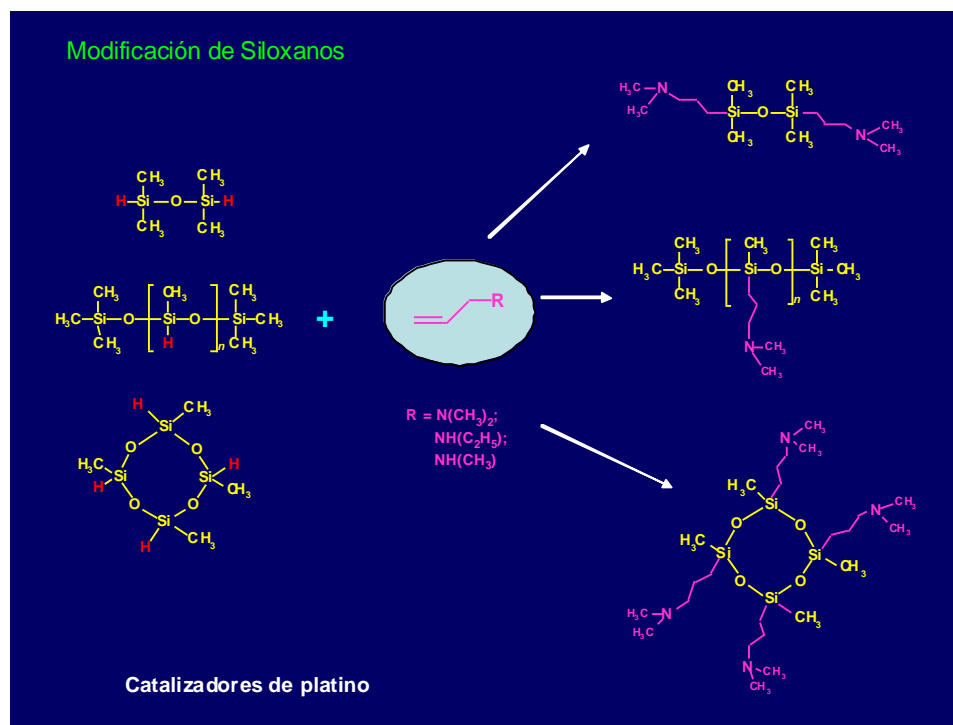
#### 4. Línea de Investigación de Química Organometálica de Silicio y otros elementos del Grupo 14

Los proyectos de esta línea de investigación, se han enfocado principalmente a la modificación química de oligosiloxanos mediante reacción de hidrosilación catalítica, considerando que esta importante reacción ha sido ampliamente utilizada en diversos proyectos de nuestro cuerpo académico.

Actualmente uno de los proyectos que está en desarrollo es la modificación de los oligosiloxanos poli(metilhidrosiloxano lineal (PMHS)  $[(CH_3)_3SiO][Si(CH_3)OH]_n[(CH_3)_3Si]$ ; 1,1,3,3-tetrametildisiloxano y el siloxano cíclico 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano,  $[CH_3OSiH]_4$ , D4H con grupos orgánicos funcionalizados, por ejemplo alquenos funcionalizados con aminas, N-etil-2-metilalilamina, N-metilalilamina, N-dimetilalilamina, para obtener oligosiloxanos modificados con aminas que tengan potenciales aplicaciones en recubrimientos y en el acabado textil. En este proyecto se ha utilizado el catalizador de Karstedt: tris(diviltetrametildisiloxano) platino



(0) (PDVTMDS), el complejo dicloro (diciclopentadienil) platino (II) y el óxido de platino, PtO<sub>2</sub> con el fin de estudiar el efecto que tiene cada uno de ellos en la selectividad y eficiencia de la reacción.



Otro de los proyectos que se está iniciando, es la modificación de los oligosiloxanos cíclicos y lineales antes referidos, con unidades organometálicas. En particular la incorporación de unidades organometálicas de hierro mediante reacción de hidrosililación.<sup>1</sup> El interés que despierta este campo de investigación se justifica porque la presencia de un metal de transición en polímeros permite acceder a materiales que presentan características inusuales,<sup>2</sup> en las que pueden incluir: propiedades eléctricas, magnéticas y catalíticas y además, porque pueden ser utilizados como precursores cerámicos y materiales con propiedades ópticas no lineales.<sup>3</sup> El interés en obtener y caracterizar este tipo de polímeros, se fundamenta en las propiedades únicas que presentan los poliorganosiloxanos, que no se dan en otros tipos de polímeros inorgánicos, y que son consecuencia de las características estructurales de las unidades -Si-O-Si que constituyen sus esqueletos poliméricos.

1. E. Ramirez-Oliva, I. Cuadrado, Carmen M. Casado. J. Losada, B. Alonso. J. Organomet. Chem. 2006, 691(6), 1131-1137.

2. Maners Ian, Polyhedron 1996, 15, 4311-4329

3. Corey J.Y., Braddock-awaiking, Chem. Rev., 1999, 99, 175



### **Algunas publicaciones representativas de esta línea son:**

Metal Supported catalyst obtained by sol-gel in the hydrosilylation of phenylacetylene with  $R_3SiH$  organosilanes ( $R_3 = Ph_3, Ph_2Me$  and  $PhMe_2$ ). R. Jiménez, J.M. López and J. Cervantes. Canadian Journal of Chemistry, 78, 11(2000)1491-1495

The activity of Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts obtained by the sol-gel method in the hydrosilylation of 1-alkynes. R. Jimenez, J.M. Martínez and J. Cervantes, Canadian Journal of Chemistry, 81(11), 1370-1375 (2003).

Effect of the synthetic method of Pt/MgO in the hydrosilylation of phenylacetylene. Eulalia Ramírez-Oliva, David Hernández, J. Merced Martínez-Rosales, Alfredo Aguilar-Elguezabal, Gabriel Herrera-Pérez and Jorge Cervantes. ARKIVOC, (2006), V, 126-136.

E. Ramirez-Oliva, I. Cuadrado, Carmen M. Casado. J. Losada, B. Alonso. J. Organomet. Chem. 2006, 691(6), 1131-1137.

## **5. Síntesis, caracterización y aplicaciones de especies hipervalentes de silicio.**

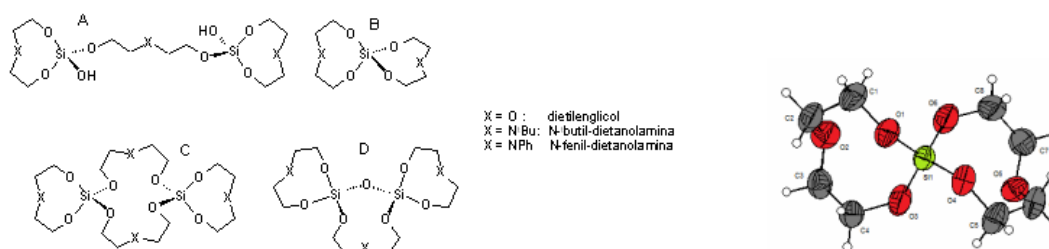
La línea de investigación de más reciente creación conjuga varios aspectos de la química del silicio como lo son estudios sobre la síntesis de especies tetravalentes e hipercoordinadas y paralelamente la propuesta de utilización de fuentes biogénicas de óxido de silicio para la síntesis de tales especies o bien otros derivados de silicio entre los que se pueden considerar inclusive los llamados compuestos primarios, ya referidos en la línea 1.

### **5.1. La sílice como fuente de alcóxidos de silicio tetravalentes.**

Desde hace varios años se ha venido informando sobre la obtención directa de alcoxilanos utilizando a la sílice como fuente del átomo de silicio. Varios grupos de investigación han estudiado las reacciones de la sílice con ligantes del tipo de los poli-alcoholes. Nosotros iniciamos un estudio acerca de la reacción de la sílice con dioles de la forma general:

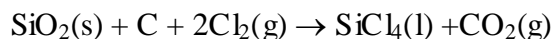


$X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ . Encontramos que este tipo de dioles disuelve a la sílice en presencia de NaOH o KOH (3% molar) generando una mezcla que contiene alcoxisilanos tetraivalentes, algunos espirocíclicos, siendo el mayoritario B y luego C. De A y D sólo se forman pequeñas cantidades.



Hemos obtenido cristales de algunos de los productos tipo B, como se muestra en la estructura de rayos X, y que corresponde a la reacción de la sílice con el dietilenglicol. Se ha recurrido al uso de la sílice proveniente de la cáscara de arroz como fuente de estos derivados y otros homólogos, con resultados interesantes.

Muy recientemente, se ha iniciado un proyecto que enlaza esta temática con la referida en la línea 1 y que en uno de sus apartados tiene que ver con la obtención de compuestos primarios de silicio. En este caso, se utiliza también el óxido de silicio contenido en la cáscara de arroz para sintetizar tetracloruro de silicio, derivado de gran importancia tecnológica e industrial



## 5.2. Síntesis de derivados de silicio hipervalentes.

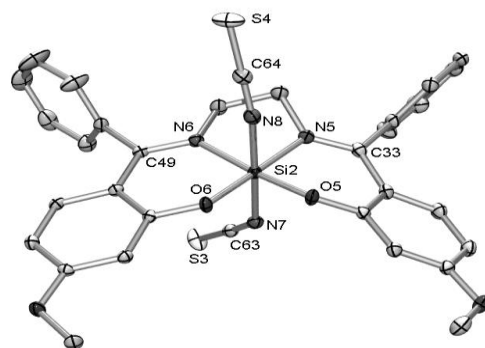
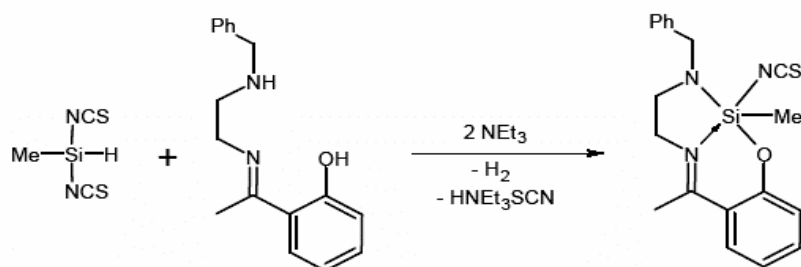
Por otro lado, es bien conocido que el estado hipercoordinado del silicio es promovido y estabilizado por sustituyentes altamente electronegativos como por ejemplo: -F, -O, -N, -S, -Cl, -CF<sub>3</sub>, -NCS, -NCO, etc. Estos grupos unidos al átomo de silicio inducen en éste una mayor acidez de Lewis; a mayor electronegatividad de los grupos, mayor factibilidad de formación de la especie hipervalente.

En particular, los complejos hipercoordinados con un ambiente rico en nitrógeno alrededor del átomo de silicio, pueden ser interesantes sujetos de estudio mediante diversas técnicas



de RMN de  $^{14}\text{N}$  y  $^{15}\text{N}$  con el fin de obtener evidencias sobre la naturaleza de la versátil interacción Si-N en este tipo de compuestos (por ejemplo,  $\text{RR}'\text{N}-\text{Si}$ ,  $>\text{C}=\text{RN}^+\text{Si}$ ,  $\text{RR}'\text{HN}^+\text{Si}$ ,  $\text{SCN}-\text{Si}$ ). Nuestro objetivo es la síntesis y caracterización de complejos hipercoordinados de silicio con ambientes ricos en nitrógeno, utilizando bases de Schiff potencialmente dianiónicas, tri- o tetradentadas (N,N,O y N,N,O,O-donadores), y precursores de silicio con la función lábil Si-NCS tales como  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NCS})_2$ ,  $\text{HSi}(\text{NCS})_3$  y  $\text{MeHSi}(\text{NCS})_2$ .

Las figuras siguientes ilustran una reacción tipo así como una estructura de rayos-x de uno de los primeros derivados hexacoordinados de silicio obtenidos por los profesores y alumnos que desarrollan este tema.



### Publicaciones representativas de la línea son las siguientes:

Theoretical and experimental study on a spirocyclic diethyleneglycol silicon complex. J. Oscar C. Jiménez-Hallaa, Juvencio Roblesa,\* , Manuel Villanuevaa, Jorge Cervantesa, Gerardo González-Garcíaa, M. Carmen Salazar-Hernández, Marco A. Leyva-Ramírezb, Armando Ramírez- Monroyb, J. Alfredo Gutiérreza,\* Journal of The Mexican Chemical Society. 2006, 50(4), 184-195.



Synthesis and Structural Characterization of Novel Neutral Higher-Coordinate Silicon(IV) Complexes with SiON<sub>3</sub>C and SiON<sub>4</sub>C Skeletons, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2008, 634, 1281-1286

Gerardo González-García, J. Alfredo Gutiérrez, Smaranda Cota, Stefan Metz, Rüdiger Bertermann, Christian Burschka, and Reinhold Tacke.

Cabe mencionar, que la síntesis de alcóxidos de silicio neutros a partir de sílice, ha generado la primera patente registrada por el cuerpo académico y publicada recientemente. Los datos son los siguientes:

Neutral silicon alkoxides from silica. Gutierrez Fuentes, José Alfredo; Cervantes Jáuregui, Jorge Armando. (Universidad de Guanajuato, Mex.). *Mex. Pat. Appl.* (2008), CODEN: MXXXA3 MX 2006GT00025 A 20080502 Patent written in Spanish. Application: MX 2006-25 20061031. Priority: AN 2008:1167181 CAPLUS

Los integrantes del cuerpo académico actualmente se distribuyen en los siguientes laboratorios de la Facultad de Química, en su dirección de la colonia Noria Alta s/n en la ciudad de Guanajuato:

Edificio “A” en donde se localiza en la primera planta el área de polímeros que coordina el Dr. José Antonio Villegas. En la segunda planta, el laboratorio sobre química de coordinación de silicio bajo la responsabilidad del Dr. José Alfredo Gutiérrez Fuentes. En el edificio “AA”, junto a las oficinas del departamento de ingeniería química, el área de plantas piloto, bajo la responsabilidad del Dr. Alberto F. Aguilera Alvarado. Finalmente en el edificio “C” planta alta, el laboratorio de química de silicio, a cargo del Dr. Jorge A. Cervantes Jáuregui y de la Dra. Eulalia Ramírez Oliva. La Q. Diana Mendoza Olivares y el Q. Fernando de Jesús Amézquita López, en el laboratorio de análisis instrumental, localizado en el edificio “C”, planta baja.

### **Agradecimientos**

La investigación realizada en estos años, ha sido posible gracias a apoyos recibidos de la Universidad de Guanajuato (proyectos Prosa, PIFI y Fomento a la Investigación). Al CONCYTEG, a distintos programas del CONACYT y en sus inicios a la Sub-Secretaría de Investigación Científica de la SEP. De igual manera, nuestro profundo agradecimiento a las distintas administraciones que han encabezado a la Facultad de Química, a su personal administrativo, de mantenimiento y de intendencia.