

PRÀCTICA 7: ESTUDI QUÍMICOQUÀNTIC DE LA TRANSFERÈNCIA ELECTRÒNICA EN CABLES MOLECULARS POLIÈNICS I POLICÍCLICS CONJUGATS

Objectius: La pràctica introdueix l'alumne en els principals mètodes de càlculs semiempírics. El mètode PM3 s'utilitzarà per a obtenir l'estructura electrònica i propietats de l'estat fonamental, i el mètode INDO/S per a calcular les propietats relacionades amb els estats excitats. La determinació d'aquestes propietats permetrà a l'estudiant determinar i analitzar el canvi de transferència electrònica intramolecular (TEI) que es produeix en cables moleculars amb espaiadors π conjugats de diferent naturalesa i longitud, i establir els factors que faciliten el transport d'electrons i, per tant, la seua capacitat de comportar-se com a bons fils moleculars.

Actualització: 2023-2024

1. Introducció

La química quàntica és juntament amb l'espectroscòpia el principal mitjà d'investigació del nivell molecular, i a diferència d'aquesta presenta l'avantatge que en ser teòrica permet determinar propietats que en un laboratori convencional serien molt complicades de mesurar. Algunes d'aquestes propietats són les geometries moleculars, especialment en molècules les estructures de les quals no estan disponibles, energies relatives que ens indiquen la seua estabilitat, propietats moleculars elèctriques i magnètiques o espectres.

Els diferents mètodes de càlcul utilitzats per a l'estudi de l'estructura electrònica i les propietats moleculars podríem dividir-los en dos grans grups, aquells que utilitzen models semiclàssics, en què inclouríem els càlculs de mecànica molecular i de dinàmica molecular, i un segon grup en què inclouríem els que utilitzen models químicocuàntics. Dins d'aquest segon grup podem diferenciar entre els mètodes *ab initio* i els semiempírics. Qualifiquem de *ab initio* els mètodes que calculen de manera exacta totes les integrals que apareixen, mentre que en els mètodes semiempírics algunes d'aquestes no s'avaluen directament, sinó que els diferents mètodes són parametritzats utilitzant dades experimentals. Precisament en aquesta pràctica utilitzarem dos mètodes de càlcul químicocuàntic semiempírics en l'estudi de polièns conjugats i hidrocarburs aromàtics policíclics. Amb això es pretén investigar, en funció de la seua naturalesa i longitud, com varia la seua capacitat de transferència electrònica,

amb l'objectiu d'avaluar si poden ser utilitzats com a cables moleculars. Utilitzarem el mètode PM3 per a obtenir l'estructura geomètrica dels sistemes en estudi i el mètode INDO/S per a calcular la seua estructura electrònica.

1.1. El mètode INDO/S

El mètode INDO (*intermediate neglect of differential overlap*) és una millora del mètode CNDO (*complete neglect of differential overlap*). El mètode CNDO va ser introduït per Pople i col·laboradors en 1965. Jaffé i Del Bene van fer una modificació del mètode CNDO/2 per a així poder calcular espectres electrònics al qual van denominar CNDO/S. Aquesta metodologia va suposar un gran avanç perquè no està restringida al càlcul d'espectres π -electrònics. A partir del mètode CNDO/S es va formular el mètode INDO/S, que es va parametritzar per a reproduir els valors del màxim d'absorció en lloc de l'origen de les bandes de l'espectre d'absorció, tal com es va fer en el model CNDO/S. En tots dos casos, la parametrització es va fer a nivell CIS, és a dir, d'interacció de configuracions amb monoexcitacions únicament. Tots dos mètodes proposen valors similars d'energia per a les excitacions $\pi \rightarrow \pi^*$ per a molècules que contenen àtoms d'H i de la primera sèrie, en canvi el mètode INDO/S dona valors més satisfactoris en el càlcul d'excitacions $n \rightarrow \pi^*$. A més, el mètode INDO/S ha sigut estès a pràcticament la totalitat d'àtoms del sistema periòdic, incloent-hi fins i tot els elements lantànids. En general, el model INDO/S reproduceix els valors d'energies d'excitació inferiors a 40000 cm^{-1} amb una precisió d'uns 2000 cm^{-1} a nivell CIS. No obstant això, aquest model no és capaç de reproduir adequadament les transicions que apareixen per sobre de 2 eV i per sota del primer potencial d'ionització. En relació amb els valors del moment de transició calculats a nivell INDO/S són raonablement precisos per a transicions febles, és a dir, valors inferiors a 0.2 de la força d'oscil·lador, però solen ser massa grans per a bandes molt intenses. La inclusió d'excitacions de major ordre en la interacció de configuracions sol millorar els valors de la força d'oscil·lador. El model INDO/S és utilitzat avui dia en molts grups de recerca i és possible aplicar-ho a sistemes amb una grandària de l'ordre dels 1000 àtoms.

1.2. El mètode PM3

En 1975, Dewar i col·laboradors van introduir el model MINDO/3, la tercera parametrització d'un model INDO modificat. Aquest model va ser desenvolupat per a reproduir diverses propietats experimentals com són: la geometria molecular, les calors de formació, moments dipolars i potencials d'ionització. En 1983 va ser presentada la primera versió del programa MOPAC que contenia els models MINDO/3 i MNDO. Aquest programa permetia l'optimització geomètrica, la localització d'estats de transició utilitzant la "coordenada de reacció" i el càlcul de freqüències vibracionals. En 1985, Dewar va presentar el model AM1 (Austin model 1), la millora més substancial d'aquest mètode va ser incloure un nou terme amb relació al MNDO amb l'objecte de corregir l'excés de les repulsions a distàncies van der Waals. El PM3 (*parametric method 3*) va ser introduït per Stewart en 1990, és una variació de l'AM1, en el qual la parametrització s'ha realitzat de diferent manera.

El PM3 (*parametric method 3*) fou introduït per Stewart en 1990, és una variació de l'AM1, en el que la parametrització s'ha realitzat de manera diferent.

1.3. Cables moleculars

Els cables moleculars són components essencials en l'electrònica molecular, on s'utilitzen per a connectar unitats funcionals dins d'un circuit electrònic. Tenen una estructura altament conjugada que facilita la transferència de càrrega d'un extrem a un altre del cable. Hi ha molts tipus de cables moleculars, però els més simples són les cadenes d'hidrocarburs conjugats en els quals l'estructura π deslocalitzada facilita la conducció d'electrons.

Un procediment senzill per a avaluar les possibilitats de nous materials com a cables moleculars és l'estudi de la transferència electrònica intramolecular (TEI), entre els extrems del sistema, quan actuen com a pont entre un centre dador i un altre acceptor (Figura 1).

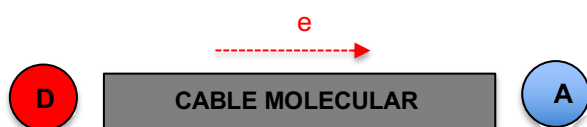


Figura 1. Cable molecular com a pont entre un dador (D) i un acceptor (A)

L'estudi teòric químicocuantic de les característiques estructurals i electròniques d'aquests sistemes moleculars permet obtenir informació específica del procés de la transferència electrònica i de la potencial capacitat conductora dels sistemes estudiats. Així:

- **Geometria molecular:** Proporciona informació de la longitud dels enllaços CC. La tendència a igualar-se en els sistemes conjugats és indicativa de la deslocalització del sistema d'electrons π entre els extrems del cable molecular i, per tant, de la seua capacitat de transferir intramolecularment la càrrega elèctrica. No obstant això, hi ha mètodes teòrics que localitzen en excés les geometries i no permeten apreciar aquest efecte.
- **Moment dipolar:** Indica la polarització de la densitat electrònica produïda per la transferència de càrrega intramolecular i proporciona informació de la propensió i direcció del desplaçament de la càrrega i per tant de la TEI.
- **Orbitals moleculars frontera (FMO):** La forma i energia dels orbitals moleculars HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) i LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) són paràmetres importants per a avaluar la transferència electrònica a través d'una molècula. Un HOMO d'energia alta indica una molècula amb caràcter dador i un LUMO d'energia baixa de caràcter acceptor. La diferència d'energia entre l'HOMO i el LUMO (*gap*) és una mesura de la mobilitat electrònica. Un menor *gap* facilita la TEI.
- **Distribució electrònica i càrregues atòmiques (Q):** Les variacions de càrrega entre el dador, el pont i l'acceptor en potencials cables moleculars permet analitzar com té lloc la transferència electrònica intramolecular i en quin grau és afavorida.
- **Espectres electrònics:** A mesura que augmenta la conjugació en els polièns decreix la diferència energètica entre HOMO i LUMO, absorbint

a majors longituds d'ona. Es produeix un desplaçament batocròmic (desplaçament al roig) de les transicions òptiques de l'UV al visible, associat amb una major TEI. A més, poden aparèixer bandes de transferència de càrrega corresponent a una transferència dador-acceptor.

- **Índex d'electró frontera:** l'estudi de la reactivitat dels cables moleculars proporciona informació de com interaccionarà amb altres unitats moleculars. El mètode aproximat de l'electró frontera proporciona informació de les preferències d'un reactiu per a acostar-se a una posició particular i del caràcter oxidant i reductor:

- **Atac electròfil i nucleòfil:** Un reactiu electròfil busca electrons i reaccionarà amb els electrons de l'orbital ocupat de major energia (*HOMO), i ho farà en la posició on hi haja més densitat electrònica, $\rho_{\text{àtom}}^{\text{HOMO}} = n_{\text{ocupació}} c_{\text{àtom}}^2 = 2c_{\text{àtom}}^2$. Per contra, un reactiu nucleòfil aporta electrons que situarà en l'OM desocupat de menor energia (LUMO), i ho farà en la posició amb més capacitat per a acceptar-los $\rho_{\text{àtom}}^{\text{LUMO}} = n_{\text{ocupació}} c_{\text{àtom}}^2 = 2c_{\text{àtom}}^2$.
- **Caràcter oxidant i reductor:** Un reductor (dador d'electrons) cedeix electrons i s'oxida. Els electrons s'extrauen de l'HOMO i com més gran siga l'energia de l'HOMO s'oxidarà més fàcilment i serà més ben reductor. Un oxidant (acceptor d'electrons) capta electrons i es redueix. Els electrons s'introdueixen en el LUMO, i com més petita siga l'energia del LUMO es reduirà més fàcilment i serà més bon oxidant.

En aquesta pràctica s'estudiarà, mitjançant càlculs mecanoquàntics, la transferència electrònica intramolecular, TEI, en ponts de tipus poliènic conjugat —eté, butandié i hexatrié— i policíclic aromàtic —benzé, naftalé i antracé— en situar-los entre un sistema dador, NH₂, i un acceptor, NO₂. Així mateix, s'avaluarà la variació d'aquesta propietat amb la naturalesa i la longitud del pont.

2. Procediment de càlcul

Determineu l'estructura geomètrica i electrònica, així com els espectres electrònics d'absorció dels següents polièns i policíclics aromàtics: R₁-(CH=CH)-R₂, R₁-(CH=CH)₂-R₂, R₁-(CH=CH)₃-R₂, R₁-C₆H₄-R₂, R₁-C₁₀H₆-R₂ i R₁-C₁₄H₈-R₂, amb R₁=NO₂ i R₂=NH₂ situats al principi i al final de la cadena (Figura 2).

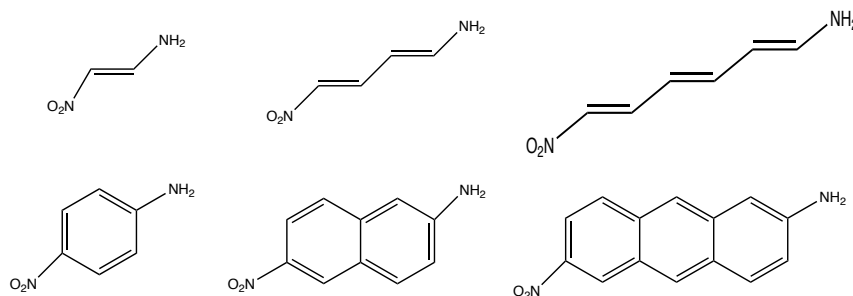


Figura 2. Molècules objecte d'estudi.

El primer pas és la determinació de la geometria molecular de mínima energia. L'optimització de geometria es durà a terme amb el mètode PM3.

2.1. Optimització de Geometria

♦ Programa WINMOPAC

♦ File → New (botó roig) Background → White

♦ **Construir la molècula:** per a polièns lineals selecciona sp^2 (sp^2 (2H)), afegint tants grups com siga necessari; per als cicles aromàtics, a partir dels models del programa {template}. Afegir, al principi de la cadena NH_2 { sp^3 (2H)} i al final un NH_2 { sp^2 (2H)} i substituir els H del NH_2 { sp^3 (2H)} per O.

♦ **Mesureu els valors inicials** de la distància d'enllaç carboni-carboni, angles d'enllaç i angles diedres, independents per simetria, abans d'optimitzar la geometria i després per a comprovar que s'han optimitzat.

Aneu a la columna *Information* → picar *Atom type* (numeració)

Feu clic en Measure, seleccioneu àtom 1 i àtom 2 → distància entre àtoms

De la mateixa forma s'obté l'angle d'enllaç (1-2-3) i el diedre (1-2-3-4).

♦ **Optimitzeu la geometria** de la molècula amb el mètode PM3 (programa MOPAC97).

Es pot optimitzar la geometria triant en la columna *Edit* l'opció *Z-matrix*

Es posa el nom de la molècula en *Name* i es trien les *keywords*:

- keywords (si cal més d'una línia, s'afegeix el signe "+" en la 1 línia):
PM3 EF PRECISE VECTORS ALLVEC BONDS LET GNORM=0.001
- comments: els vostres noms
- el nom de la molècula (total 2 línies)

→ *Aplicar i Acceptar*

→ *Calculation* (Cliqueu en *Start*)

♦ **Anoteu els valors** de l'energia, del moment dipolar, de les distàncies optimitzades i de les càrregues atòmiques.

♦ **Guardeu la molècula optimitzada** amb el nom de "molecula-opt.dat".

En realitzar el càlcul es generen diversos fitxers, la informació important es pot obtenir dels fitxers molecula.arc i molecula.out

♦ Per a **representar els OM**s → *Information Menu* → *Molecular Orbital*

♦ **Representeu esquemàticament el diagrama d'orbitals moleculars.**

Indiqueu l'energia i la simetria de cada orbital, indicant si és de tipus σ o π . El fitxer molecula.out conté els OM. Recordeu que els orbitals moleculars σ són

combinació d'orbitals atòmics s i p (s-s, p-p, s-p o p-s), mentre que els π són combinació d'orbitals atòmics p perpendiculars a l'eix d'enllaç.

- ♦ Analitzeu la **forma dels orbitals** moleculars de tipus π : H-1, H, L, L+1.

Amb la geometria optimitzada determineu l'espectre electrònic d'absorció amb el mètode INDO/S.

2.2. Càlcul d'estats excitats. Espectre d'absorció

- ♦ Si no el teniu obert, obriu el fitxer "molecula-opt.dat".
- ♦ Trieu en "Z-matrix (edit)" el programa MOS-F, en el mètode: "INDO/S", en el tipus de càlcul: "difference electron density". *Apliqueu i Accepteu. Calculation*

(Start), *Information* → Excited States, introduïu "coord=Mcart" en keywords.

- ♦ Per a l'obtenció de la Taula de transicions electròniques que inclou la ΔE entre estats, força d'oscil·lador, composició de les transicions, etc., s'ha d'obrir el fitxer molecula-opt.oms.

- ♦ Per a l'obtenció de la gràfica força d'oscil·lador versus λ (nm) per a cadascuna de les transicions $\Rightarrow$ Si està actiu *Excited States* en *Information Menu*, retalleu directament la gràfica corresponent.

Alternativa: Obriu el fitxer molecula-opt.wms amb el programa WinMOPAC i si està actiu *Excited States* en *Information Menu*, retalleu directament la gràfica corresponent.

3. Resultats

3.1. Estructura geomètrica i electrònica dels cables moleculars

Determineu l'estructura geomètrica i electrònica de cadascuna de les molècules estudiades ajudant-se de figures i taules que haurà de discutir. Estudieu la molècula més menuda de cada grup (cable etilè i cable benzé) amb detall i les altres dos conjuntament.

Per a etilè haurà d'incloure la següent informació:

- 1- Anàlisi de l'estructura: Representeu la molècula optimitzada amb els àtoms numerats per a poder fer-hi referència en les taules i en el text. Indiqueu el pla en què se situen els àtoms de C per a poder analitzar els OM i faça una breu descripció del sistema.
- 2- Anàlisi de les seues característiques: Feu una taula amb el moment dipolar, distancia optimitzada C-C i la càrrega total de l'estructura de carboni. Expliqueu la direcció del moment dipolar. Indiqueu quin és el OM HOMO i quin el LUMO i calculeu el *gap*.
- 3- Variació de les càrregues atòmiques al llarg del fil molecular: Incloeu una figura de la molècula amb les càrregues gràfiques i també

numèriques i analitzeu-la.

- 4- Estructura electrònica: Feu un diagrama energètic que mostre els tres orbitals moleculars ocupats d'energia més alta i els tres orbitals moleculars buits (virtuals) d'energia més baixa. En aquest diagrama, representeu els orbitals HOMO, HOMO-1, LUMO i LUMO+1. Indiqueu de forma aproximada la simetria dels orbitals, si és de tipus σ o π . Analitzeu la forma dels orbitals moleculars i la seua distribució espacial.
- 5- Anàlisi de la reactivitat del cable: Determineu mitjançant les càrregues atòmiques i també les densitats electròniques de l'HOMO i l'HUMO, amb el mètode de l'electró frontera, els àtoms de carboni més susceptibles d'atac nucleòfil o electròfil. Compareu tot dos mètodes.
- 6- Anàlisi de les propietats òptiques: Incloeu l'espectre electrònic d'absorció i una taula amb les 3 o 4 transicions electròniques permeses de major força d'oscil·lador; aquesta taula inclourà l'energia d'absorció (nm), força d'oscil·lador i descripció de les transicions identificant els OM entre els quals es produeix ($H \rightarrow L$, $H-1 \rightarrow L...$). Recordeu que la descripció dels OM és en l'arxiu `molecula.out`. Compareu amb l'espectre experimental de l'etilè que heu buscat en la bibliografia.

Les molècules de butadié i hexatrié s'analitzaran conjuntament tenint en compte la següent informació:

- 7- Anàlisi de l'estructura electrònica: Feu una taula on es mostre el moment dipolar, la càrrega total de l'estructura de carboni i el *gap* per a les dues molècules.
- 8- Propietats òptiques: Incloeu l'espectre electrònic d'absorció i una taula amb les 3 o 4 transicions electròniques permeses de major força d'oscil·lador; aquesta taula inclourà l'energia d'absorció (nm), força d'oscil·lador i descripció de les transicions identificant els OM entre els quals es produeix ($H \rightarrow L$, $H-1 \rightarrow L, ...$). Recordeu que la descripció dels OM és en l'arxiu `molecula.out`. Compareu amb els espectres experimentals del butadié i del hexatrié que heu buscat en la bibliografia.

En els cables policíclics aromàtics, analitzeu el cable de benzé de forma anàloga al cable d'etilè (punts 1-6). Els cables de naftalé i antracé s'estudiaran conjuntament seguint els punts 7 i 8.

3.2. TEI en cables poliènics conjugats i policíclics aromàtics

A partir de la informació de les estructures electròniques i els espectres dels apartats anteriors, analitzeu com varia la TEI en funció de la longitud del poliè i del nombre d'anells fusionats per als diferents cables moleculars estudiats. Compareu moment dipolar, càrregues atòmiques dels carbonis units als grups dadors i acceptors, *gap* i desplaçament batocròmic de les transicions de l'espectre UV.

- 1- Reuniu la informació de les sis molècules en una única taula per a facilitar la comparació. Discutiu l'evolució de moment dipolar, càrrega de l'estructura de carboni i *gap*.

- 2- Representeu en un únic diagrama l'evolució de l'energia de l'HOMO i del LUMO en funció de la longitud de l'espaiador per als sis cables estudiats.
- 3- Analitzeu l'evolució de les propietats redox, és a dir, com varia el caràcter oxidant i reductor amb la longitud de l'espaiador.
- 4- Analitzeu l'evolució de les propietats òptiques amb la longitud de l'espaiador, és a dir, com varia la posició de les bandes més importants de l'espectre UV.

3.3. Efecte de la naturalesa de l'espaiador π en la TEI

Feu una anàlisi comparativa de la TEI en els dos tipus de cables estudiats, lineals i cíclics, en funció de la seua naturalesa i longitud, i discutiu quin tipus de cable sembla més eficient com a prototip per al disseny de dispositius electrònics a escala nanomètrica.

4. Qüestions

4.1. Qüestions prèvies

- 1- Calculeu el nombre d'electrons i d'OM ocupats per a les molècules proposades.
- 2- Calculeu el nombre d'OM ocupats i virtuals en el càlcul PM3, i prediu quin serà l'HOMO i el LUMO en cada molècula.
- 3- Busqueu la distància experimental C-C en l'età (enllaç simple), en l'eté (enllaç doble) i en el butandié, i analitzeu-ne les diferències. Doneu els valors amb la seua referència bibliogràfica.
- 4- Busqueu l'espectre UV experimental de l'eté, t-butandié, 1,3,5-hexatrié, benzé, naftalé i antracé i doneu les bandes d'absorció característiques.

4.2. Qüestions postlaboratori

- 1- Com canvia el *gap* i el moment dipolar en els compostos estudiats en augmentar la longitud del cable?
- 2- Quin efecte té l'augment de la longitud del cable sobre les bandes d'absorció en l'espectre UV?
- 3- Com afecta la longitud de la cadena al color del compost que forma el cable molecular? Prediu els colors dels diferents compostos.
- 4- Quin compost dels estudiats presenta una major TEI i per què?

Referències

- [1] J. Bertrán, V. Branchadell, M. Moreno, M. Sodupe. Química Cuántica. Síntesis, Madrid, 2002.
- [2] I. N. Levine. Química Cuántica. Prentice Hall, N. York, 2001.
- [3] F. Meyers, J. L. Brédas, J. Zyss. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 2914–2921. 
- [4] R. García López. Estudio computacional de transferencia electrónica intramolecular en tríadas conjugadas ferroceno-puente-aceptor, <http://hdl.handle.net/10803/362906>.