PRACTICA 7: ESTUDIO QUÍMICO-CUÁNTICO DE LA TRANSFERECIA ELECTRÓNICA EN CABLES MOLECULARES POLIÉNICOS Y POLICÍCLICOS CONJUGADOS

Objetivos: La práctica introduce al alumno en los principales métodos de cálculos semiempíricos. El método PM3 se utilizará para obtener la estructura electrónica y propiedades del estado fundamental, y el método INDO/S para calcular las propiedades relacionadas con los estados excitados. La determinación de estas propiedades permitirá al estudiante determinar y analizar el cambio de transferencia electrónica intramolecular (TEI) que se produce en cables moleculares con espaciadores π conjugados de distinta naturaleza y longitud, y establecer los factores que facilitan el transporte de electrones y, por tanto, su capacidad de comportarse como buenos hilos moleculares.

Revisión: 2023-2024

1. Introducción

La Química Cuántica es junto con la Espectroscopia el principal medio de investigación del nivel molecular, y a diferencia de ella presenta la ventaja de que al ser teórica permite determinar propiedades que en un laboratorio convencional serían muy complicados de medir. Algunas de estas propiedades son las geometrías moleculares, especialmente en moléculas cuyas estructuras no están disponibles; energías relativas, que nos indican su estabilidad; propiedades moleculares eléctricas y magnéticas o espectros.

Los diferentes métodos de cálculo utilizados para el estudio de la estructura electrónica y las propiedades moleculares podríamos dividirlos en dos grandes grupos, aquellos que utilizan modelos semiclásicos, donde incluiríamos los cálculos de Mecánica Molecular y de Dinámica Molecular, y un segundo grupo donde incluiríamos los que utilizan modelos químico-cuánticos. Dentro de este segundo grupo podemos diferenciar entre los métodos *ab initio* y los semiempíricos. Calificamos de *ab initio* a los métodos que calculan de forma exacta todas las integrales que aparecen, mientras que en los métodos semiempíricos algunas de ellas no se evalúan directamente, sino que los diferentes métodos son "parametrizadas" utilizando datos experimentales. Precisamente en esta práctica vamos a utilizar dos métodos de cálculo químico-cuántico

semiempíricos en el estudio de polienos conjugados e hidrocarburos aromáticos policíclicos. Con ello, se pretende investigar, en función de su naturaleza y longitud, cómo varía su capacidad de transferencia electrónica, con el objetivo de evaluar si pueden ser utilizados como cables moleculares. Utilizaremos el método PM3 para obtener la estructura geométrica de los sistemas en estudio y el método INDO/S para calcular su estructura electrónica.

1.1. El método INDO/S

El método INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) es una mejora del método CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap). El método CNDO fue introducido por Pople y colaboradores en 1965. Jaffé y Del Bene realizaron una modificación del método CNDO/2 para así poder calcular espectros electrónicos al que denominaron CNDO/S. Esta metodología supuso un gran avance al no estar restringida al cálculo de espectros π-electrónicos. A partir del método CNDO/S se formuló el método INDO/S, que se parametrizó para reproducir los valores del máximo de absorción en lugar del origen de las bandas del espectro de absorción, tal y como se hizo en el modelo CNDO/S. En los dos casos, la parametrización se realizó a nivel CIS, es decir, de interacción de configuraciones con únicamente monoexcitaciones. Los dos métodos proponen valores similares de energía para las excitaciones $\pi \rightarrow \pi*$ en moléculas que contienen átomos de H y de la primera serie. En cambio, el método INDO/S da valores más satisfactorios en el cálculo de excitaciones $n \rightarrow \pi*$. Además, el método INDO/S ha sido extendido a prácticamente la totalidad de átomos del sistema periódico, incluyendo incluso los elementos lantánidos. En general, el modelo INDO/S reproduce los valores de energías de excitación inferiores a 40000 cm^{-1} con una precisión de unos 2000 cm^{-1} a nivel CIS. No obstante, este modelo no es capaz de reproducir adecuadamente las transiciones que aparecen por encima de 2 eV y por debajo del primer potencial de ionización. En relación a los valores del momento de transición calculados a nivel INDO/S, estos son razonablemente precisos para transiciones débiles, es decir, valores inferiores a 0.2 de la fuerza de oscilador, pero suelen ser demasiado grandes para bandas muy intensas. La inclusión de excitaciones de mayor orden en la interacción de configuraciones suele mejorar los valores de la fuerza de oscilador. El modelo INDO/S es utilizado hoy día en muchos grupos de investigación y es posible aplicarlo a sistemas con un tamaño del orden de los 1000 átomos.

1.2. El método PM3

En 1975, Dewar y colaboradores introdujeron el modelo MINDO/3, la tercera parametrización de un modelo INDO modificado. *Este modelo fue desarrollado para reproducir diversas propiedades experimentales tales como geometrías moleculares, calores de formación, momentos dipolares y potenciales de ionización.* En 1983 fue presentada la primera versión del programa MOPAC que contenía los modelos MINDO/3 y MNDO. Este programa permitía la optimización geométrica, la localización de estados de transición utilizando la "coordenada de reacción" y el cálculo de frecuencias vibracionales. En 1985, Dewar presentó el modelo AM1 (Austin Model 1), la mejora más sustancial de este método fue incluir un nuevo término en relación al MNDO con el objeto de corregir el exceso de las repulsiones a distancias van der Waals.

El PM3 (Parametric Method 3), introducido por Stewart en 1990, es una variación

del AM1 y en el que la parametrización se ha realizado de forma distinta.

1.3. Cables Moleculares

Los cables moleculares son componentes esenciales en la Electrónica molecular donde se utilizan para conectar unidades funcionales dentro de un circuito electrónico. Tienen una estructura altamente conjugada que facilita la transferencia de carga de un extremo a otro del cable. Hay muchos tipos de cables moleculares, pero los más simples son las cadenas de hidrocarburos conjugados en los que la estructura π deslocalizada facilita la conducción de electrones.
Un procedimiento sencillo para evaluar las posibilidades de nuevos materiales como cables moleculares es el estudio de la transferencia electrónica intramolecular (TEI), entre los extremos del sistema, cuando actúan como puente entre un centro dador y otro aceptor (Figura 1).

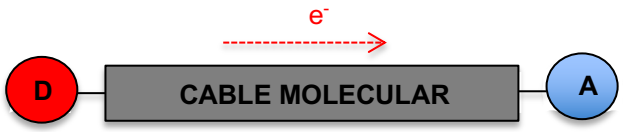

Figura 1. Cable molecular como puente entre un dador (D) y un aceptor (A)

El estudio teórico químico-cuántico de las características estructurales y electrónicas de estos sistemas moleculares permite obtener información específica del proceso de la transferencia electrónica y de la potencial capacidad conductora de los sistemas estudiados. Así:

- **Geometría molecular**: Proporciona información de la longitud de los enlaces CC. La tendencia a igualarse en los sistemas conjugados es indicativa de la deslocalización del sistema de electrones π entre los extremos del cable molecular y, por tanto, de su capacidad de transferir intramolecularmente la carga eléctrica. Sin embargo, hay métodos teóricos que localizan en exceso las geometrías y no permiten apreciar este efecto.
- **Momento dipolar**: Indica la polarización de la densidad electrónica producida por la transferencia de carga intramolecular y proporciona información de la propensión y dirección del desplazamiento de la carga y por tanto del TEI.
- **Orbitales moleculares frontera (FMO)**: La forma y energía de los orbitales moleculares HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) son parámetros importantes para evaluar la transferencia electrónica a través de una molécula. Un HOMO de energía alta indica una molécula con carácter dador y un LUMO de energía baja carácter aceptor. La diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO (*gap)* es una medida de la movilidad electrónica. Un menor *gap* facilita la TEI.
- **Distribución electrónica y carga atómicas** (Q): Las variaciones de carga entre el dador, el puente y el aceptor en potenciales cables moleculares

permite analizar cómo tienen lugar la transferencia electrónica intramolecular y en qué grado está favorecida.

- **Espectros electrónicos**: A medida que aumenta la conjugación en los polienos decrece la diferencia energética entre HOMO y LUMO, absorbiendo a mayores longitudes de onda. Se produce un desplazamiento batocrómico (desplazamiento al rojo) de las transiciones ópticas del UV hacia el visible, asociado con una mayor TEI. Además, pueden aparecer bandas de transferencia de carga correspondiente a una transferencia dador-aceptor.
- **Índices de Electrón frontera:** el estudio de la reactividad de los cables moleculares proporciona información de cómo interaccionará con otras unidades moleculares. El método aproximado del electrón frontera proporciona información de las preferencias de un reactivo para acercarse a una posición particular y del carácter oxidante y reductor:
  - **Ataque electrófilo y nucleófilo:** Un reactivo electrófilo busca electrones y reaccionará con los electrones del orbital ocupado de mayor energía (HOMO), y lo hará en la posición donde haya más densidad electrónica, $\rho_{átomo}^{HOMO} = n_{ocupación} c_{átomo}^2 = 2c_{átomo}^2$. Por el contrario, un reactivo nucleófilo aporta electrones que situará en el OM desocupado de menor energía (LUMO), y lo hará en la posición con más capacidad para aceptarlos $\rho_{átomo}^{LUMO} = n_{ocupación}\, c_{átomo}^2 = 2c_{átomo}^2$.
  - **Carácter oxidante y reductor:** Un reductor (dador de electrones) cede electrones y se oxida. Los electrones se extraen del HOMO y cuanto mayor sea la energía del HOMO se oxidará más fácilmente y será mejor reductor. Un oxidante (aceptor de electrones) capta electrones y se reduce. Los electrones se introducen en el LUMO y cuanto menor sea la energía del LUMO se reducirá más fácilmente y será mejor oxidante.

En esta práctica se va a estudiar, mediante cálculos mecanocuánticos, la transferencia electrónica intramolecular, TEI, en puentes de tipo poliénico conjugado -eteno, butadieno y hexatrieno- y policíclico aromático, -benzeno, naftaleno y antraceno- al situarlos entre un sistema dador, NH_2, y un aceptor, NO_2. Asimismo, se evaluará la variación de esta propiedad con la naturaleza y longitud del puente.

2. Procedimiento de Cálculo

Determinar la estructura geométrica y electrónica, así como los espectros electrónicos de absorción de los siguientes polienos y policiclos aromáticos: R_1-(CH=CH)-R_2, R_1-$(CH=CH)_2$-R_2, R_1-$(CH=CH)_3$-R_2, R_1-C_6H_4-R_2, R_1-$C_{10}H_6$-R_2 y R_1-$C_{14}H_8$-R_2, con R_1=**NO_2 (aceptor)** y R_2=**NH_2 (dador)** situados al principio y al final de la cadena (Figura 2).

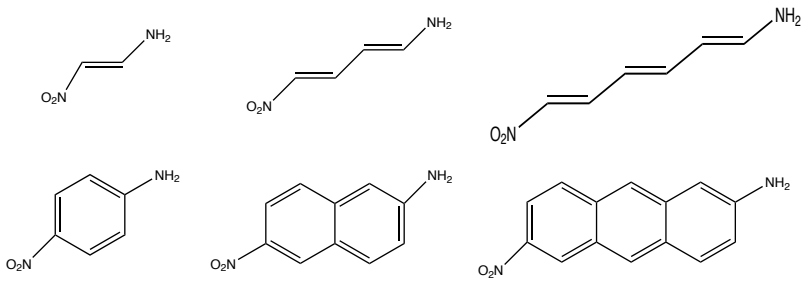

Figura 2. Moléculas objeto de estudio.

El primer paso es la determinación de la geometría molecular de mínima energía. La optimización de geometría se llevará acabo con el método PM3.

2.1. Optimización de Geometría

Programa WINMOPAC:

◆ File → New (botón rojo) Background → White

◆ **Construir la molécula**: para construir polienos lineales selecciona {sp^2 (2H)}, añadiendo tantos grupos como sea necesario; los ciclos aromáticos se construyen a partir de los modelos del programa{template}. Añadir, al principio de la cadena NH_2 {sp^3(2H)} y al final un NH_2 {sp^2(2H)} y sustituir los H del NH_2 {sp^2(2H)} por O.

◆ **Medir los valores iniciales** de la distancia de enlace carbono-carbono, ángulos de enlace y ángulos diedros, independientes por simetría, antes de optimizar la geometría y después para comprobar que se han optimizado.

Ir a la columna *Information* → picar *Atom type* (numeración)

Picar Measure, seleccionar átomo 1 y átomo 2 → distancia entre átomos

De la misma forma se obtiene el ángulo de enlace (1-2-3) y el diedro (1-2-3-4).

◆ **Optimizar la geometría** de la molécula con el método PM3 (programa MOPAC97).

Se puede optimizar la geometría eligiendo en la columna *Edit* la opción *Z-matrix*

Se pone el nombre de la molécula en Name y se eligen las keywords:

- keywords (si es necesaria más de una línea, añadir el signo "+" en la 1 línea):
  PM3 EF PRECISE VECTORS ALLVEC BONDS LET GNORM=0.001
- comments: vuestros nombres
- el nombre de la molécula (total 2 líneas)

→ *Aplicar y Aceptar*

→ *Calculation (Picar Start)*

- **Anotar los valores** de la energía, del momento dipolar, de las distancias optimizadas y de las cargas atómicas.

- **Guardar la molécula optimizada** con el nombre de "molecula-opt.dat".

Al realizar el cálculo se generan varios ficheros, la información importante se puede obtener de los ficheros molécula.arc y molecula.out

- Para **representar los OMs** → *Information Menu* → *Molecular Orbital*

- **Representar esquemáticamente el diagrama de orbitales moleculares**. Indicar la energía y la simetría de cada orbital, indicando si es de tipo σ o π. El fichero molecula.out contiene los OM. Recuerde que los orbitales moleculares σ son combinación de orbitales atómicos s y p (s-s, p-p, s-p o p-s), mientras que los π son combinación de orbitales atómicos p perpendiculares al eje de enlace.

- Analizar la **forma de los orbitales** moleculares de tipo π : H-1, H, L, L+1.

Con la geometría optimizada determine el espectro electrónico de absorción con el método INDO/S.

2.2. Cálculo de Estados Excitados. Espectro de Absorción

- Si no está abierto, abrir el fichero "molécula-opt.dat".

- Escoger en "Z-matrix (edit)" el programa MOS-F, en el método: "INDO/S", en el tipo de cálculo: "difference electron density". *Aplicar y Aceptar. Calculation (Start), Information* → Excited States, introducir "coord=Mcart" en keywords.

- Para la obtención de la Tabla de transiciones electrónicas que incluye la ΔE entre estados, fuerza de oscilador, composición de las transiciones, etc, se debe abrir el fichero molécula-opt.oms.

- Para la obtención de la Gráfica fuerza de oscilador versus λ(nm) para cada una de las transiciones ⇨ Si está activo Excited States en lnformation Menu, recortar directamente la gráfica correspondiente.

Alternativa: Abrir el fichero molécula-opt.wms con el programa WinMOPAC y si está activo Excited States en lnformation Menu, recortar directamente la gráfica correspondiente.

3. Resultados

3.1. Estructura geométrica y electrónica de los cables moleculares.

Determine la estructura geométrica y electrónica de cada una de las moléculas estudiadas ayudándose de figuras y tablas que deberá discutir. Estudie la molécula más pequeña de cada grupo (cable etileno y cable benceno) con todo detalle y las otras dos conjuntamente.

Para etileno deberá incluir la siguiente información:

1- Análisis de la estructura: Represente la molécula optimizada con los átomos numerados para poder hacer referencia a ellos en las tablas y en el texto. Indique el plano en que se sitúan los átomos de C para poder analizar los OM y haga una breve descripción del sistema.

2- Análisis de sus características: Incluya una tabla con el momento dipolar, distancia optimizada C-C, la carga total de la estructura de carbono y el gap. Explique la dirección del momento dipolar. Indique cuál es el OM HOMO y cuál el LUMO y calcule el gap.

3- Variación de las cargas atómicas a lo largo del hilo molecular: Incluya una figura de la molécula con las *cargas graficas* y también *numéricas* y analícela.

4- Estructura electrónica: Haga un diagrama energético de los tres orbitales moleculares más altos ocupados y los tres más bajos virtuales. Incluya junto al nivel de energía solo de HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 la representación del OM al que corresponde. Indique de forma aproximada la simetría de los orbitales, sí son de tipo σ o π. Analice la forma de los orbitales moleculares y su distribución espacial.

5- Análisis de la reactividad del cable: Determine mediante las cargas atómicas y también, mediante las densidades electrónicas de HOMO y LUMO, con el método del electrón frontera, los átomos de carbono más susceptibles de sufrir un ataque electrofílico y nucleofílico. Compare ambos métodos.

6- Análisis de las propiedades ópticas: Incluya el espectro electrónico de absorción y una tabla de las 3 o 4 transiciones electrónicas permitidas más importantes (mayor fuerza de oscilador) que contenga: Longitud de onda de excitación (nm), fuerza de oscilador y descripción de las transiciones identificando los OM entre los que se produce (H→L, H-1→L, ...). Recuerde que la descripción de los OM está en archivo molecula.out. Compare con el espectro experimental del etileno que ha buscado en la bibliografía.

Para butadieno y hexatrieno analice **conjuntamente** las dos moléculas con la siguiente información:

7- Análisis de estructura electrónica: Incluya una tabla con momento dipolar, carga total de la estructura de carbono y gap de las dos moléculas.

8- Propiedades ópticas. Incluya el espectro electrónico de absorción y una tabla con las 3 o 4 transiciones electrónicas permitidas más importantes (mayor fuerza de oscilador) que contenga: Longitud de onda de excitación (nm), fuerza de oscilador y descripción de las transiciones identificando los OM entre los que se produce (H→L, H-1→L, ...). Recuerde que la descripción de los OM está en archivo molecula.out. Compare con los espectros experimentales de butadieno y hexatrieno que ha buscado en la bibliografía.

En los cables policíclicos aromáticos, analice el cable de benceno de forma análoga a etileno (puntos 1-6) y, naftaleno y antraceno, conjuntamente y con menor detalle como hizo en los cables poliénicos conjugados de mayor tamaño (puntos 7-8).

3.2. TEI en cables poliénicos conjugados y policíclicos aromáticos.

A partir de la información de las estructuras electrónicas y los espectros de los apartados anteriores, analice como varia la TEI en función de la longitud del polieno para los diferentes cables moleculares estudiados de este tipo. Compare momento dipolar, cargas atómicas de los carbonos unidos a los grupos dadores y aceptores, gap y desplazamiento batocrómico de las transiciones del espectro UV.

1- Reúna la información de las seis moléculas en una **única tabla** para facilitar su comparación. Discuta la evolución de momento dipolar, carga de la estructura de carbono y gap.

2- Represente en un único diagrama la evolución de la energía del HOMO y del LUMO en función de la longitud del polieno para los seis cables estudiados.

3- Analice la evolución de las propiedades redox, es decir, cómo varía el carácter oxidante y reductor con la longitud del espaciador.

4- Analice la evolución de las propiedades ópticas con la longitud del espaciador, es decir, cómo varia la posición de las bandas más importantes del espectro UV.

3.3. Efecto de la naturaleza del espaciador π en la TEI.

Haga un análisis comparativo de la TEI en los dos tipos de cables estudiados, lineales y cíclicos, en función de su naturaleza y longitud, y discuta que tipo de cable parece ser más eficiente como prototipo para el diseño de dispositivos electrónicos a escala nanométrica.

4. Cuestiones

4.1 Cuestiones previas

1-Calcule el número de electrones y de OM ocupados para las moléculas propuestas.

2- Calcule el número de OM ocupados y virtuales en el calculo PM3, y prediga cual será el HOMO y el LUMO en cada molécula.

3- Busque la distancia experimental C-C en el etano (enlace simple), en el eteno (enlace doble) y en el butadieno, y analice las diferencias. Dé los valores con su **referencia bibliográfica**.

4-Busque el espectro UV experimental de eteno, t-butadieno, 1,3,5-hexatrieno, benceno, naftaleno y antraceno y dé las bandas de absorción características. Dé los valores con su **referencia bibliográfica**.

4.2 Cuestiones post-laboratorio

1- ¿Cómo cambia el gap y el momento dipolar en los compuestos estudiados al aumentar la longitud del cable?

2- ¿Qué efecto tienen el aumento de la longitud del cable sobre las bandas de

absorción en UV?

3- ¿Cómo afecta la longitud de la cadena al color del compuesto que forma el cable molecular? Prediga los colores de los diferentes compuestos.

4- ¿Qué compuesto de los estudiados presenta una mayor TEI y por qué?

Referencias

[1] J. Bertrán, V. Branchadell, M. Moreno, y M. Sodupe. Química Cuántica. Síntesis, Madrid, 2002.

[2] I. N. Levine. Química Cuántica. Prentice Hall, N. York, 2001.

[3] F. Meyers, J. L. Brédas y 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.**