

Química Física I

Guía de Trabajos Prácticos

Cianinas

OBJETIVOS:

Determinación de los parámetros moleculares, en particular la longitud promedio de enlace carbono-carbono de la cadena polimetínica de colorantes del tipo cianinas, a partir del espectro de absorción en la región visible del espectro electromagnético.

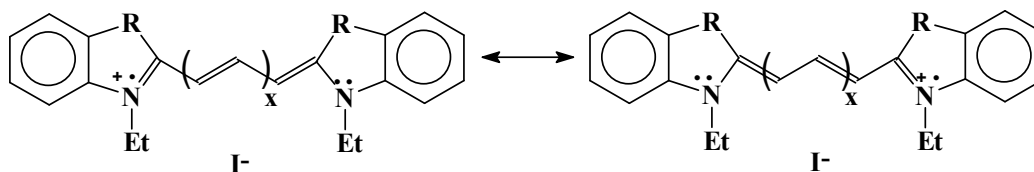
Ejemplo de la aplicación de la mecánica cuántica elemental a un sistema químico.

Introducción

Los electrones de una molécula se pueden excitar a estados de mayor energía y es posible estudiar las frecuencias de radiación que se absorben en estos procesos o la energía emitida en la desactivación hacia el estado fundamental. Las energías involucradas son ordinariamente elevadas y los espectros electrónicos aparecen normalmente en la región UV-Visible del espectro electromagnético. El estudio de los espectros electrónicos conduce a una abundante información acerca de los estados electrónicos y las energías de las moléculas, e incluso a la evaluación de las distancias interatómicas y constantes de fuerza de las moléculas en sus estados electrónicos activados.

Las moléculas de un colorante orgánico constan de una estructura de base o sistema cromofórico compuesto por una cadena conjugada de átomos con enlaces simples y dobles alternados que, en la mayoría de los casos posee una fuerte absorción en la zona visible del espectro electromagnético (Figura 1). El largo de la cadena polimetínica (x) puede variar estableciéndose una clasificación de subfamilias según el valor que tome x (ver Tabla).

Figura1: Estructura Molecular de Cianinas



Familia colorante	Heteroátomo R	Cadena x	Nombre	Abreviatura
1	O	1	3,3'-dietiloxacarbocianinas	DOC
	O	2	3,3'-dietiloxadibocianinas	DODC
	O	3	3,3'-dietiloxatricarbocianinas	DOTC
2	S	1	3,3'-dietiltiacarbocianinas	DTC
	S	2	3,3'-dietiltiadibocianinas	DTDC
	S	3	3,3'-dietiltiatricarbocianinas	DTTC

Las propiedades fotofísicas de estos sistemas están íntimamente relacionadas con el tamaño de las cadenas y con las características de los sustituyentes. La estructura de niveles y las longitudes de onda de absorción pueden calcularse con buena aproximación por métodos de la química cuántica. Un aspecto físico destacable es que un análisis simple realizado con el método de electrones libres de Kuhn, de carácter semicuantitativo, permite una excelente concordancia con los datos experimentales.

Cada enlace C-C a lo largo de la cadena ha de tener un apreciable carácter de doble enlace. Por lo tanto, los electrones π no están localizados en los enlaces y gozan de relativa movilidad para desplazarse a lo largo de la molécula. Los electrones π son los que están involucrados en la transición electrónica de menor energía de los colorantes. Entonces el modelo de partícula en la caja aplicado a este sistema supone que la energía potencial es constante a lo largo de la cadena de dobles enlaces conjugados y que aumenta abruptamente a infinito en los extremos y permite justificar satisfactoriamente los resultados experimentales observados.

Para este sistema los niveles permitidos de energía, E_n , calculados según la mecánica cuántica están dados por la ecuación de autovalores de Schrödinger, para la partícula en una caja unidimensional de longitud L ,

$$E_n = h^2 \frac{n^2}{8 m L^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

donde m es la masa del electrón, h es la constante de Planck y n son los números cuánticos traslacionales.

El principio de Pauli limita la población de cada estado a dos electrones, cada uno con distinto spin. De modo que si se tiene un número total de N electrones π en la cadena, la transición de menor energía corresponderá a la que se produce entre el nivel $n = N/2$ y $n = (N/2)+1$, de lo cual se desprende que dicha transición será descrita por la siguiente expresión:

$$\Delta E_{min} = E_f - E_i = \frac{h^2}{8mL^2} (N + 1) \quad (2)$$

La absorción de un fotón con energía $E=hc/\lambda$, donde λ es la longitud de onda de la radiación absorbida y c la velocidad de la luz, lleva un electrón de un estado ocupado a uno vacío. Por lo tanto, la longitud de onda de absorción más larga corresponderá a una transición con ΔE_{min} , que es equivalente a escribir

$$\Delta E_{min} = h\nu_{min} = h \frac{c}{\lambda_{max}} \Rightarrow \lambda_{max} = \frac{hc}{\Delta E_{min}}$$

luego

$$\lambda_{max} = \frac{8mL^2}{h(N + 1)} \quad (3)$$

Esto indica que para cada colorante, en primera aproximación, la posición de la banda de absorción está determinada sólo por el número de electrones π y el largo de la cadena polimetínica.

Para calcular N se considera que los dos átomos de nitrógeno aportan tres electrones al sistema π en conjunto, entonces $N=3 + (n^\circ \text{ átomos de carbono})$.

Una forma para calcular la longitud promedio de enlace C-C, l , a lo largo de la cadena conjugada para una dada serie de colorantes, es a partir de la siguiente expresión:

$$L = (b.l) + \gamma$$

donde

- L es la longitud de la caja determinada experimentalmente por la ec. (3), b es el número total de enlaces entre los átomos de nitrógeno terminales (por ejemplo, 6 para DOC)
- γ es el factor de corrección empírico para cada serie de colorante, el cual considera que una unión de los electrones pueden moverse más allá del espacio entre núcleos (es decir, que la caja se puede extender más allá de los átomos de nitrógeno). Esta aproximación supone que la unión C-N es equivalente a la unión C-C.

Luego, graficando L vs. b se obtiene l de la pendiente y γ de la ordenada al origen.

Parte Experimental

a) Medida de espectros experimentales

Se medirán los espectros de absorción con un espectrofotómetro de simple haz, con lámpara de tungsteno como fuente.

Como es necesario conocer la longitud de onda del máximo de absorción para cada serie de colorantes, se registrarán los valores de absorbancia punto a punto, tanto de la solución de colorante, como del solvente puro (línea de base).

Consejos:

- ✓ emplear cubetas limpias.
- ✓ trabajar con concentraciones de colorante tal que la absorbancia en el máximo esté en el intervalo 0.5 – 1.
- ✓ ir graficando el espectro de absorción para determinar el intervalo adecuado de medición de longitudes de onda.

Para cada serie de colorantes:

- a.1) Grafique A vs. λ .
- a.2) Determine $\lambda_{\text{máx abs}}$.
- a.3) Calcule $\Delta E = hc/\lambda$ y L de la ecuación 2.
- a.4) Grafique L vs. b y por cuadrados mínimos determine l y γ de la pendiente y ordenada al origen.
- a.5) Calcule los niveles energéticos implicados en la transición:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} = \frac{h^2}{8mL^2} \left(\frac{N}{2} \right)^2.$$

b) Análisis computacional

Se graficarán las funciones de isodensidad de los orbitales frontera de las cianinas estudiadas a través del método DFT (*Teoría del Funcional de la Densidad*), empleando para ello estructuras con geometría optimizada con el método semiempírico AM1.

Se calculará además la diferencia de energía HOMO-LUMO para cada caso y con ese valor se recalculará la longitud promedio de enlace.

Procedimiento:

- b.1) Abra el *software* Hyperchem en su versión disponible
- b.2) Abra el archivo que contiene la cianina a estudiar (ya se encuentra optimizada por el método semiempírico AM1): *File* → *Open* → ...
- b.3) Seleccione el método DFT para realizar los análisis posteriores: *Setup* → *Density Functional*
- b.4) Seleccione *Minimal (STO-3G)* como *Orbital Basis Set* → *OK*
- b.5) Seleccione la carga, el spin del sistema y el método (*RHF* para multiplicidad de spin igual a 1) *Options*
- b.6) Ejecute un cálculo *single point*: *Compute* → *Single Point*
- b.7) Determine las energías de los orbitales moleculares: *Compute* → *Orbitals*
- b.8) Seleccione los orbitales de interés (HOMO y LUMO) y observe la energía calculada. Para elegir un orbital, se lo debe buscar en el diagrama de orbitales moleculares a la derecha de la pantalla y seleccionarlo manualmente. Determine la diferencia de energía HOMO–LUMO. Compare con los valores obtenidos experimentalmente
- b.9) Grafique las funciones de isodensidad de los orbitales de interés. Para ello, primero seleccione *Options* y elija un *Orbital contour value* de *0.05* → *Aceptar*. Luego, seleccione *Plot*. Observe dónde se localiza la densidad electrónica y el número de nodos para cada orbital. Compare con lo predicho por el modelo de *Partícula en la caja*.

Cuestionario

1. ¿Cuáles son los niveles de energía del modelo de la partícula en la caja unidimensional? ¿Cuáles valores puede tomar el número cuántico? ¿Hay estados degenerados? ¿Por qué se excluyen los valores de n menores que cero?
2. ¿Son diferentes los átomos de nitrógeno de las moléculas estudiadas? ¿Cuántos electrones de ellos participan en el sistema π ? ¿Por qué?

3. Detalle las suposiciones hechas sobre la molécula al aplicarle el modelo de partícula en la caja. ¿Son iguales en la realidad todas las distancias? ¿Cuál es el significado del parámetro γ ?
4. Enuncie los hechos que el modelo puede explicar sobre la espectroscopía de absorción de las cianinas y cuáles no puede explicar.
5. Plantee el determinante de Hückel para DOC, considerando sólo al sistema π con 8 electrones. ¿Cuántos orbitales participan en las uniones π ?

Bibliografía

1. R.S.Moog, *J.Chem.Educ.*, **68**(6),**1991**, 506-508.
2. Textos básicos de mecánica cuántica.