

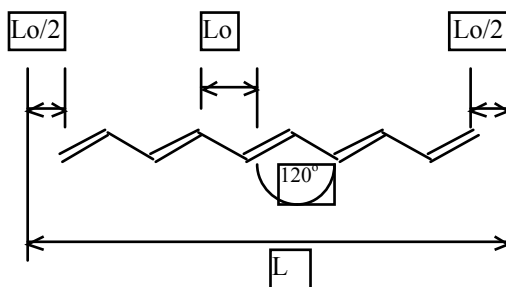
Las moléculas poliatómicas con dobles enlaces conjugados en la aproximación de electrones libres

La espectroscopía UV-VIS se basa en la absorción de la radiación electromagnética de los compuestos con enlaces dobles conjugados, aunque los enlaces dobles aislados absorben en el UV lejano. Una explicación cualitativa de este fenómeno se puede obtener por medio de un método aproximado de la Química Cuántica, el modelo de orbitales moleculares de electrones libres (*FEMO*, *Free-Electron Molecular Orbitals*).

En este modelo se asume que los electrones π de la molécula, responsables de la absorción de radiación, se comportan como electrones libres dentro de la región molecular. En este caso se puede utilizar el modelo de la partícula encerrada para obtener una descripción cualitativa de los niveles moleculares, y de ahí, la frecuencia de absorción.

Los *trans*-poliacetilenos

Los *trans*-poliacetilenos, o polienos, son moléculas planas con enlaces dobles conjugados,



donde $L_0 = L_{cc} \cos(\pi/3) \approx 0.124 \text{ nm}$ y L_{cc} es la distancia de enlace promedio en la molécula. En este tipo de moléculas, los electrones p se mueven por arriba y por abajo del plano molecular, ya que el plano molecular constituye el plano nodal de los orbitales π .

Para una molécula con M enlaces dobles conjugados ($C_{2M}H_{2M+2}$), la longitud de la molécula L está dada por la ecuación siguiente,

$$L = ML_0 + (M-1)L_0 + L_0 = 2ML_0 \quad (1)$$

Si se aproxima el comportamiento de cada electrón por el de una partícula encerrada en una dimensión, los niveles energéticos tienen una dependencia cuadrática con el número cuántico,

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \quad (2)$$

El diagrama de orbitales moleculares para los oligómeros con $M = 1, 2, \dots, 7$ se muestra en la Figura 1.

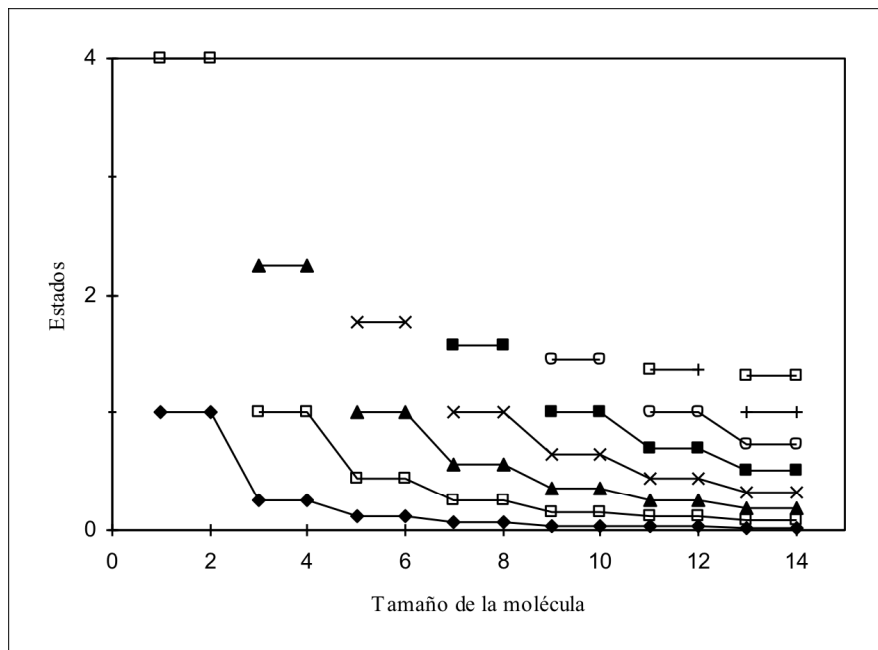


Figura 1. El diagrama de los orbitales moleculares para los polienos, incluido el LUMO.

Los poliacetilenos tienen $2M$ electrones π . Por lo tanto, en su estado basal, los primeros M niveles se encuentran ocupados doblemente. Dado que se ha supuesto que los electrones no interactúan, la energía molecular es la suma de las energías monoeléctricas,

$$E_0 = 2 \sum_{n=1}^M \varepsilon_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{4mL_0^2 M^2} \sum_{n=1}^M n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{4mL_0^2 M^2} \frac{M(M+1)(2M+1)}{6} \quad (3)$$

El primer estado excitado proviene de llevar a un electrón del nivel ocupado de mayor energía (*HOMO*, *Highest-Occupied Molecular Orbital*) al primer nivel desocupado (*LUMO*, *Lowest-Unoccupied Molecular Orbital*). Así la energía de excitación resulta ser la diferencia entre los niveles de energía involucrados,

$$\Delta E = \varepsilon_{M+1} - \varepsilon_M = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL_0^2 M^2} \left[(M+1)^2 - M^2 \right] = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL_0^2} \frac{2M+1}{M^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8mL_0^2} \frac{2 + \frac{1}{M}}{M} \quad (4)$$

Por tanto, la longitud de onda de la radiación absorbida aumenta al aumentar el tamaño del sistema conjugado,

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8mcL_0^2}{\hbar\pi} \frac{M}{1 + \frac{1}{2M}} \quad (5)$$

lo cual está en concordancia con las observaciones espectroscópicas. En la Tabla 1 y en la Figura 2 se muestra esta comparación.

Tabla 1. La longitud de onda de absorción en UV para algunos polienos.

M	l exp	l calc
2	220	163
3	270	262
4	310	363
5	340	464
6	380	565
7	400	666
8	420	768
9	440	870

En general, el modelo de electrones π libres, *FEMO*, proporciona una descripción cualitativa del comportamiento de las moléculas con enlaces dobles conjugados. Cuantitativamente los resultados no son completamente satisfactorios,

debido a que la repulsión entre los electrones no está incluida. Además, la presencia de los núcleos no es explícita, lo cual imposibilita el tratamiento de moléculas con heteroátomos. En otro sentido, este modelo predice que la longitud de onda de absorción aumenta en un valor constante al crecer el tamaño de la molécula conjugada. Este comportamiento concuerda con los resultados experimentales. Aunque, como se comentó previamente, la magnitud del valor constante que precie este modelo no es la correcta.

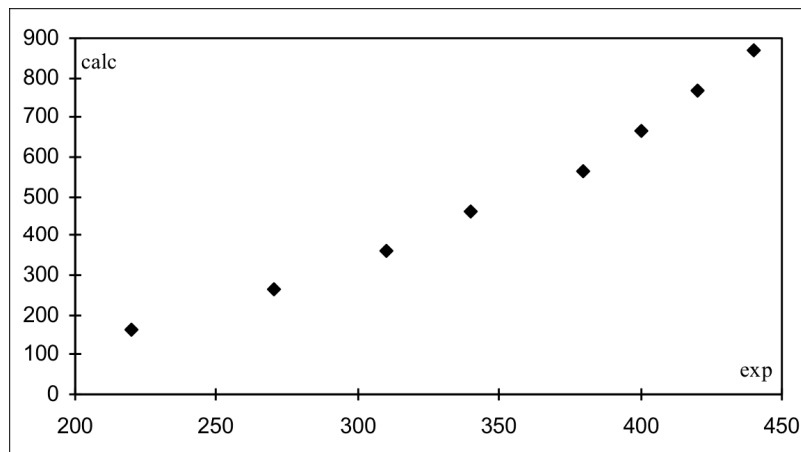


Figura 2. Longitud de onda de absorción en UV para los polienos.

Actividades adicionales

1. Estime la dependencia de la longitud de onda de la absorción, λ , con M para moléculas grandes, $M \gg 1$, y obtenga una expresión para $\lambda_{M+1} - \lambda_M$. Muestre que en este caso λ crece en forma lineal con M .
2. Construya un modelo bidimensional para estas moléculas y realice los cálculos necesarios para obtener la longitud de onda de absorción. Explique la diferencia de los resultados con el modelo unidimensional.
3. Un modelo simple para el benceno y otros polienos cíclicos, dentro de este mismo esquema, consiste en suponer que los electrones se mueven en una circunferencia de radio R . En este modelo, el sistema es bidimensional, aunque sólo depende de una coordenada, el ángulo ϕ . Resuelva la ecuación de

Schrödinger en coordenadas polares, tomando en cuenta la periodicidad en la circunferencia:

$$\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi) \quad .$$

Muestre que el número cuántico n es un entero que puede tomar los valores $0, \pm 1, \pm 2, \dots$, y que los niveles electrónicos también son cuadráticos en el número cuántico,

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2mR^2} n^2 .$$

Para una molécula cíclica, $C_{2M}H_{2M}$, obtenga la expresión para la transición electrónica de menor energía, tomando en cuenta que tiene $2M$ electrones π . La distancia de enlace C-C en el benceno es 0.139 nm, estime la tres transiciones electrónicas de menor energía y calcule la longitud de onda de absorción. Para el benceno están reportadas las transiciones siguientes en el UV cercano, 256, 204 y 184 nm. Compare sus resultados con los valores reportados.

Una medida de la estabilidad de estas moléculas es la separación entre los orbitales *HOMO* y *LUMO*. Obtenga expresiones de la separación

$$\eta \equiv \varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO} \quad ,$$

para sistemas con $4M+2$ y $4M$ electrones π . Discuta sus resultados.

Bibliografía

- Atkins, P. W., *Molecular Quantum Mechanics*. Cap. 10, pp. 371-372. Oxford, Oxford (1970).
Barrett, J. *Estructura Atómica y Molecular*. Cap. 9, pp. 241-243. Ed. AC, Madrid (1978).
Strauss, H. L., *Quantum Mechanics*. Cap. 4, pp. 37-43, 58. Prentice, New Jersey (1968).

Versión modificada en abril de 2020.