

INFORME FINAL

ESTUDIOS DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES ORGÁNICOS

Dra. Margarita Rivera

mrivera@fisica.unam.mx

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la
Investigación Científica C.U., CP 04510 México, D.F.

2.- Resumen:

Mediante este proyecto, se modelaron las interacciones de macrociclos orgánicos en la forma de porfirinas y ftalocianinas, libres de metal y coordinadas a diversos centros metálicos, para estudiar sus configuraciones de mínima energía, sus niveles energéticos en la forma de estados HOMO-LUMO, su interacción con compuestos volátiles, así como sus espectros UVvis característicos.

Los estudios anteriores se llevaron a cabo usando moléculas individuales y agregados, para predecir el empaquetamiento molecular en un arreglo multicapa. Las configuraciones anteriores se expusieron a moléculas contaminantes de tipo NO₂ para ver los cambios conformacionales y sitios de absorción preferencial, y así determinar los cambios en sus propiedades físicas y químicas. Cabe señalar que todos estos estudios han contribuido a entender el fenómeno de conductividad eléctrica y de absorción de gases (sensores) en películas orgánicas delgadas fabricadas en nuestro laboratorio.

3.- Breve descripción de los avances.

Se obtuvieron las geometrías optimizadas de moléculas de porfirina libre de metal, acopladas a distintos centros metálicos (cobre, zinc y cobalto), así como diferentes ligantes tanto axiales como periféricos. Una vez encontradas las configuraciones individuales de mínima energía, se procedió a estudiar arreglos multicapa para determinar sus arreglos de empaquetamiento. Se observó que las moléculas libres de

metal presentan configuraciones más cercanas entre sí (4.38 Å), con una cierta inclinación que depende del ligante periférico; una rotación entre ellas de 38° en el plano del anillo, así como un desfase entre centros de 6.82 Å. Por otro lado, en presencia de un metal central, caso particular de un centro de zinc, las moléculas se arreglan en forma semicolumnar. Las moléculas de porfirina se desfasan 3.13 Å con respecto a su alineación vertical, mientras que la distancia perpendicular entre átomos metálicos se reduce a 5.09 Å debido al movimiento fuera del plano de los átomos centrales. La rotación entre porfirinas de zinc fue 26.87°, la cual fue menor al caso de las moléculas sin metal. De estos resultados, podemos concluir que el metal central estabiliza el arreglo molecular, y aumentando el traslape orbital con lo que se mejoran las propiedades de transferencia de carga.

Una de las finalidades de estudiar estos sistemas, es que dadas sus características morfológicas, electrónicas y ópticas pueden usarse como elementos de detección. En un caso particular, se introdujeron moléculas de dióxido de nitrógeno a diferentes configuraciones de arreglos de moléculas de porfirinas, y se encontró que, en la molécula sin metal, el NO₂ ataca preferencialmente posiciones meso del macrociclo. Al aumentar el número de moléculas de NO₂, se observan reacciones químicas que dan lugar a la formación de moléculas de NO₃ y NO. Al ser el NO₃ más reactivo que los otros compuestos, la degradación de las moléculas de porfirina libres de metal es mayor. En el caso de las moléculas coordinadas a un metal de zinc, se observó una interacción preferencial entre el metal y el gas. Al aumentar el número de moléculas de NO₂ en el sistema, se observa la oxidación no solo del metal central, sino de los carbonos en las posiciones meso de la porfirina. Cuando se emplean dos porfirinas a manera de arreglo auto ensamblado, las moléculas de gas se coordinan al metal quedando atrapadas entre los arreglos multicapa sin alterar el ordenamiento semicolumnar. En el caso de las porfirinas libres de metal y coordinadas a un átomo de zinc, se observa un efecto de absorción importante del gas en el macrociclo central, sugiriendo que son buenos elementos de detección de NO₂. Los análisis de energía de enlace muestran que la interacción entre el NO₂ y las moléculas sin metal, reflejan procesos de fisisorción, mientras que en el caso de las porfirinas de zinc se forman enlaces covalentes de mayor energía, -12.27 kJ/mol vs -55.3 kJ/mol, respectivamente.

Experimentos realizados en nuestro grupo de trabajo mostraron resultados consistentes con las simulaciones, en donde se vio un daño importante en la superficie de las películas acompañado de un incremento en la conductividad por efecto del traslape orbital. Los resultados preliminares de UVvis concuerdan con espectros experimentales, en donde se observa un corrimiento a longitudes de onda mayores por efecto de la distorsión del macrociclo debido a la oxidación.

4.- Cálculos realizados

En este proyecto se realizaron cálculos de optimizaciones de mínima energía para encontrar configuraciones geométricas preferenciales. Para ello, se usaron cálculos de teoría de funcionales de la densidad (DFT) empleando principalmente funcionales de intercambio híbridos tipo B3LYP, y el funcional de correlación Lee-Yang-Par, con los orbitales KS extendidos en la base 6.31G. Se emplearon también funcionales Hartree-Fock y otros funcionales de correlación las optimizaciones dado el tamaño de los sistemas empleados. Se incluyeron funciones de polarización para comparación. En la mayoría de los casos, se obtuvieron los orbitales naturales de las diferentes configuraciones para conocer los valores HOMO-LUMO y determinar las brechas de energía correspondientes.

Adicionalmente, se realizaron cálculos de energía empleando TD-DFT con el funcional B3LYP/6-31. Para los cálculos de energía UVvis preliminares, se emplearon modelos de solvatación con agua, acetona, tolueno y diclorometano con la intención de encontrar el mejor modelo que reproduzca los datos experimentales.

5.- Software

Gaussian

6.- Recursos utilizados

Se emplearon 15,357.91 horas

7.- Colaboradores

8.- Lista de artículos publicados

- a) Porphyrin Molecular films as NO₂ gas sensors. M. Rivera, J.M. Rivera, O.F. Amelines and Y.A. Wang. Enviado a la revista *Chemical Physics*.

9.- Lista de alumnos graduados

10.- Lista de congresos nacionales e internacionales y participantes.

- a) Plática Invitada. Porphyrin Molecules as NO_x gas sensors: A computational Study. Chemistry Department, University of British Columbia, Canadá. 14 enero 2016.
- b) Plática Invitada. NO₂ gas absorption on porphyrin films: A combined experimental and computational study. Congreso XXI Quantum Systems in Chemistry, Physics and Biology (QSCP-XXI). Vancouver, Canadá. 2-9 enero 2016.