



Estudio Comparativo de Tres Compuestos Organicos Fundamentales de Estructura de Cadena de Tres Anillos: Un enfoque basado en los descriptores moleculares de la TFD

Comparative Study of Three Fundamental Organic Compounds Structure of Tree-Ring Chain: An approach based on the molecular descriptors of the TFD

Neira B. Oscar Leon¹, Mejía Elio Fabio¹, Rincón B. Elizabeth²

¹Grupo de Espectroscopia y Láser, Universidad Popular del Cesar, Colombia

²Laboratorio de Química Teórica Computacional Pontificia Universidad Católica de Chile

Recibido 22 de oct. 2007; Aceptado 2 de sept. 2009; Publicado en línea 30 oct. 2009

Resumen

A partir del comportamiento de compuestos de estructura de cadena de tres anillos, cercanos por sus propiedades ópticas, de fluorescencia y generación láser, se presenta la comparación de las características de estructura electrónica y la estimación de las misma en términos de algunos descriptores moleculares químicos globales utilizando los enfoques de la teoría Ab Initio y DFT empleando como funciones base 6-31G+(d). Los compuestos escogidos son 2-[2-X-fenil]-5-fenil-1,3-Oxazol, 2-[2-X-fenil]-5-fenil-1,3,4-Oxadiazol, y 2-[2-X-fenil]-5-fenil-furano, con X=H, F y CL La razón de su estudio obedece a que estos compuestos presentan interés en la Física del Láser, ya que con base a ellos se construyen estructuras mas complejas de compuestos que se usan como medios activos para láseres sintonizables.

Palabras claves: Medios activos para láseres sintonizables, teoría del funcional de la densidad, base 6-31G+(d), molecular descriptors

Abstract

The organic molecules of a chain structure containing phenyl, oxazole and oxadiazole rings in different combinations are used as active media for tunable lasers^{1,2}. From this viewpoint, we focused in the theoretical study of organic compounds of three rings, which have similar optical properties (fluorescence and lasing properties). The main goal of this study is to compare the electronic structure through the analysis of molecular global descriptors defined in the DFT framework of 2-[2-X-phenyl]-5-phenyl-1,3-Oxazole, 2-[2-X-phenyl]-5-phenyl-1,3,4-Oxadiazole, and 2-[2-X-phenyl]-5-phenyl-furane with X=H, F and Cl. The basis set used was 6-31G+(d).

Keywords: Active Media for tuning lasers, Ab initio and DFT Theories, base 6-31G+(d), molecular descriptors

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

En muchos trabajos de investigación se ha mostrado que una forma de abordar el “Primer problema fundamental de interés común de la Espectroscopia Óptica Molecular y la Física del Láser”: El cubrimiento de la franja espectral mas ancha posible con emisión láser; es usando colorantes como medios activos [1]. También se sabe muy bien que la alteración de la estructura molecular inicial mediante el cambio

de su longitud de la cadena molecular a través de la adición de algún tipo de anillo o la substitución de uno de los hidrógenos laterales de la cadena molecular por un sustituyente donador (aceptor) de electrones en una posición estratégica de alguno de los anillos de la estructura molecular en muchos casos ha permitido obtener el efecto láser en otras regiones de interés u obtener el efecto láser en una estructura donde no había sido posible [2]. Todo esto muestra, como es posi-

ble ir barriendo diferentes regiones espectrales y ampliar cada vez más el ancho espectral con el efecto láser mediante la utilización de los colorantes como medios activos.

Dentro de las estructuras moleculares de compuestos orgánicos que se han utilizado con propósitos de obtener el efecto láser están los siguientes tres compuestos orgánicos fundamentales de estructura de cadena de tres anillos: 2,5-bifenil-1,3-Oxazol, 2,5-bifenil-1,3,4-Oxadiazol, y 2,5-bifenil-furano, compuestos muy cercanos por sus propiedades ópticas de fluorescencia y de generación láser [3]. Lo interesante de estas estructuras moleculares es que permiten generar tres familias diferentes de compuestos con base a sustituyentes halogenados en la forma 2-[2-X-fenil]-5-fenil-1,3-Oxazol, 2-[2-X-fenil]-5-fenil-1,3,4-Oxadiazol, y 2-[2-X-fenil]-5-fenil-furano con X=H, F y Cl. Además a partir de estas estructuras moleculares utilizadas como fragmentos, ha sido posible diseñar y construir nuevos compuestos orgánicos de cadenas moleculares mas largas con buenas propiedades de fluorescencia y generación láser en otras regiones espectrales de longitud de onda mayor.

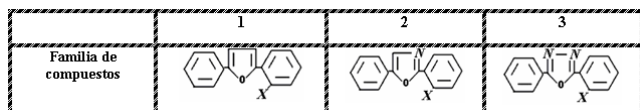


Fig. 1. Compuestos de interés: 2-[2-X-fenil]-5-fenil-furano, 2-[2-X-fenil]-5-fenil-1,3-Oxazol y 2-[2-X-fenil]-5-fenil-1,3,4-Oxadiazol donde X=H, F y Cl)

De otro lado, se sabe que la Química Cuántica Computacional [4] es una herramienta que permite llevar a cabo el estudio de estructura electrónica de las sustancias y la predicción de nuevas estructuras moleculares con propiedades novedosas sin necesidad de grandes recursos físicos. En los últimos años el uso de los métodos *Hartree-Fock* y la *Teoría de Funcionales de la Densidad* (TFD) [4-5] para el estudio del comportamiento y propiedades electrónicas de diferentes tipos de sistemas, ha ido aumentando considerablemente. Es razonable tratar de abordar el estudio de algunos aspectos relacionados con el problema “Primer problema fundamental de interés común de la Espectroscopia Óptica Molecular y la Física del Láser” con base un enfoque en el contexto de la Química Cuántica Computacional.

2. Fundamentos Teóricos

El potencial químico es una propiedad global y puede ser considerada como una medida de la tendencia de escape de los electrones del sistema en equilibrio¹, determinando la magnitud y dirección de la transferencia de carga desde una región de alto potencial a otra de bajo potencial químico, transferencia que ocurre hasta que ambas regiones conver-

gen a un único valor ($d\mu/dr=0$), esto es conocido como el Principio de Igualación del Potencial Químico².

Además, se ha demostrado que μ es el negativo de la electronegatividad de Mulliken, χ ^{3,4}, y por lo tanto, se puede entender como la capacidad del sistema para atraer electrones. En el marco de la TFD, para un sistema de N-partículas con energía total E y potencial externo $v(r)$, μ es definido como⁵: **Dureza Química (η)**: La dureza química es una propiedad global que da cuenta de la resistencia impuesta por el sistema para cambiar su distribución electrónica, en TFD⁵

3. Origen y Planteamiento del Problema

¿Qué aporta de nuevo un estudio con base a la comparación de las estructuras electrónicas del estado fundamental de los tres compuestos orgánicos fundamentales de estructura de cadena de tres anillos: 2,5-bifenil-1,3-Oxazol, 2,5-bifenil-1,3,4-Oxadiazol, y 2,5-bifenil-furano, compuestos muy cercanos por sus propiedades ópticas de fluorescencia y de generación láser

4. Propuesta Metodologica para la solución del problema

Se propone utilizar los conceptos dureza molecular y electronegatividad química, en el marco de los enfoques de las teorías Ab Initio y DFT, empleando como funciones base 6-31G+(d), con una función difusa y una de polarización. Con la DFT se utilizará la funcional híbrida B3LYP construida a partir de la funcional de Becke con tres parámetros con la correlación a partir de la funcional de Lee-Yang-Parr. *El estudio de la comparación de las estructuras moleculares de nuestros compuestos lo suscita el hecho de que ellas poseen comportamientos similares desde la perspectiva de la Espectroscopia Óptica Molecular y la Física del Láser*; ya que son muy cercanas por sus propiedades espectral-luminiscentes y de generación láser, aspecto que está determinado por las características similares de los electrones π

5. Resultados obtenidos y discusión

La tabla 1 muestra las diferentes propiedades moleculares globales obtenidas para las diferentes estructuras moleculares a dos niveles de cálculos utilizados, HF y TFD. Observando las energías globales de los compuestos en unidades atómicas (hartrees) y su respectivo momento dipolo en Debyes, se puede observar que para el caso de las estructuras PFuP, POxP y POxadP se puede ver que la diferencias de energía entre el primer compuesto y el segundo es de 373.205 kcal/mol (16.051828 eV) a nivel TFD, mientras que entre el segundo y el tercer compuesto es de 372.6209 kcal/mol (16.027136 eV). Considerando que al compuesto 2,5-bifenil-Oxazol se le analizó como el haberlo logrado a partir del una sustitución de un átomo de carbono con su

correspondiente átomo de hidrogeno por uno de nitrógeno en el compuesto 2,5-bifenil-furano. De los valores grandes de diferencias de energías de los compuestos mencionados indican que el segundo compuesto es mas estable que el primero, aspecto que es corroborado por los valores del potencial de ionización relacionado con la energía del HOMO, de acuerdo al teorema de Koopmans y de la dureza de cada uno de ellos, considerando que la dureza química es una propiedad global que da cuenta de la resistencia impuesta por el sistema para cambiar su distribución electrónica en TFD. los valores de sus potenciales químicos y recordando que el potencial químico es una propiedad global que mide de la tendencia de escape de los electrones del sistema en equilibrio, determinando la magnitud y dirección de la transferencia de carga desde una región de alto potencial a otra de bajo potencial químico corrobora lo afirmado de la mayor estabilidad del POxP con relaciona al PFuP Un análisis similar y conclusiones se pueden hacer al comparar los compuestos POxP y PoxadP, siendo mas estable el compuesto PoxadP,

Tabla No. 1 Propiedades energéticas y electrónicas de los sistemas encontrados.

Estructura Molecular	Métodos	Funciones Bases	Energía (hartrees)	Momento Dipolar	E(HOMO) (hartrees)	E(LUMO) (hartrees)	η	μ^a
PFuP	HF	6-31+g(d)	-687238163	0.5013	-0.26769	0.06603	0.160860	-0.1008300
PFuP	D TF	6-31+g(d)	-692173996	0.5891	-0.20129	-0.05797	0.071160	-0.1296300
POxP	HF	6-31+g(d)	-703269565	1.5177	-0.28605	0.06610	0.176075	-0.109975
POxP	D TF	6-31+g(d)	-708223824	1.4887	-0.21581	-0.06528	0.073265	-0.140545
POxadP	HF	6-31+g(d)	-71975326	3.6776	-0.31303	0.06295	0.187990	-0.125040
POxadP	D TF	6-31+g(d)	-72425296	3.5083	-0.23680	-0.072390	0.082210	-0.154590
PFuP-F	HF	6-31+g(d)	-786207657	1.8738	-0.26980	0.06313	0.167465	-0.102335
PFuP-F	D TF	6-31+g(d)	-787182900	1.5581	-0.20441	-0.05896	0.072272	-0.131625
POxP-F	HF	6-31+g(d)	-802110365	1.9134	-0.28911	0.06323	0.17717	-0.11134
POxP-F	D TF	6-31+g(d)	-807463236	0.5136	-0.21377	-0.06768	0.07930	-0.14269
POxadP-F	HF	6-31+g(d)	-81830340	2.8270	-0.31571	0.06203	0.18887	0.12684
POxadP-F	D TF	6-31+g(d)	-82349024	2.6464	-0.23895	-0.07478	0.082085	-0.156865
PFuP-Cl	HF	6-31+g(d)			0	-0.1047		
PFuP-Cl	D TF	6-31+g(d)			-0.20338	-0.0602	0.07159	-0.13179
POxP-Cl	HF	6-31+g(d)	-1162465791	0.2732	-0.28899	0.06309	0.17604	-0.11295
POxP-Cl	D TF	6-31+g(d)	-1167912321	0.0771	-0.21869	-0.06973	0.07448	-0.14421
POxadP-Cl	HF	6-31+g(d)	-1178641840	2.3727	-0.31639	0.05954	0.187965	-0.128425
POxadP-Cl	D TF	6-31+g(d)	-1183840374	2.3090	-0.23943	-0.07662	0.081405	-0.158025

A partir de la interpretación hecha a los resultados de estructura electrónica hecha para los compuestos PFuP, POxP y PoxadP uno esperaría que esa regularidad se presentara en el análisis similar de los compuestos PFuP-F, POxP-F y PoxadP-F, y los compuestos PFuP-Cl, POxP-Cl y PoxadP-Cl respectivamente. En concreto uno esperaría que al utilizar el mismo enfoque, es decir que a partir del compuesto 2-[2-cloro-fenil]-5-fenil-furano mediante la sustitución de un átomo de carbono con su átomo de hidrogeno se obtiene el compuesto 2-[2-cloro-fenil]-5-fenil-1,3-Oxazol, y de éste ultimo se obtiene el compuesto 2-[2-cloro-fenil]-5-fenil-1,3,4-Oxadiazol, deberían en principio las diferencias de energías ser del mismo orden que en el caso anteriormente analizado. Para corroborar esto tomemos el caso de los compuestos PFuP-Cl, POxP-Cl y PoxadP-C. De los valores de energía de la tabla se puede ver que la diferencia entre POxP-Cl y PoxadP-C es de 370.304 kcal/mol (15.927053 eV) a nivel TFD, mientras que la diferencia entre POxP-F y

POxadP-F es de 372.6278 kcal/mol (16.027 eV) a nivel TFD.

Referencias

- [1] V. V. Gruzinskiy, M. A. Senyuk, Neira B. Oscar "Luminescent spectral and lasing properties of organic compounds with alternating phenyl, oxazole, and oxadiazole rings. Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 54 N °4, 373-376, 1991.
- [2] Neira Bueno O. L, Gruzinskiy Victor and Seniuk Alexander."Laser generation obtention in complexes that are formed in excited states". *Proceedings SPIE-The International Society for Optical Engineering*. Vol. 2730, p. 539-541, 1996
- [3] Neira Bueno O. L, Gruzinskiy Victor, Seniuk Alexander "New active media based on bifluorophormic compounds for dye lasers". *Proceedings SPIE-The International Society for Optical Engineering*. Vol. 2730, p. 535-538, 1996
- [4] R.G. Parr and W. Yang "Density Functional Theory of Atoms and Molecules" Oxford University Press: **1989**. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Referencias documentales para fuentes de información electrónicas. Bogotá : Icontec NTC 4490, 1998, 23 p. (NTC 4490)
- [5] Jaque, P. and Toro-Labbé J. Chem. Phys. (2002) 117, 7 3208-3218
- [6] Parr, R. G. and Bartolotti, L.J. *J. Am. Chem. Soc.* (1982) 104, 380.
- [7] Sengupta, S. and Toro-Labbé. J. Phys. Chem. A. (2002) 106, 4443-4446.
- [8] Mulliken R.S. *J. Chem. Phys.* 2, (1934) 782.
- [9] Parr, R. G. and Pearson R.G. . *J. Am. Chem. Soc.* (1983) 105, 7512
- [10] Szabo and Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Mineola, New York, 1996.