

# Modelado y optimización de moléculas orgánicas con propiedades ópticas no lineales

F. García-Chávez<sup>1</sup>, A. García-Lugo<sup>1</sup>, A. Chaurand-Padilla<sup>1</sup>, M. Trejo-Durán<sup>1</sup>,  
J. E. Castellanos-Á.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Estudios Multidisciplinarios, Universidad de Guanajuato, Av. Yacatitas, S/N, Col. Yacatitas, C.P. 36940 Yuriria, Gto., México

<sup>2</sup> División de Ingenierías Campus Irapuato-Salamanca, Universidad de Guanajuato, Carr. Salamanca-Valle Km 3.5+1.8, Comunidad de Palo Blanco, 36700 Salamanca, Gto., México.

## RESUMEN

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos de 36 permutas de la estructura molecular N-dihidroximetilsilil-M-oxi-cianobenceno, empleando la Teoría del Funcional de Densidad. Para ello hicimos uso del funcional híbrido B3LYP y de la base atómica 6-311G. Asimismo, se estudiaron los efectos estructurales y electrónicos de los sistemas de estudio en presencia de 5 diferentes solventes. Se obtuvo su espectro de absorción, IR y Raman para los sistemas en el vacío. De acuerdo a los resultados obtenidos, la molécula en cuestión es estructuralmente muy estable, independientemente de la longitud de las cadenas alquílicas. Sin embargo, en presencia de los diferentes solventes se pueden distinguir cambios en las distancias de enlace y ángulos, los cuales son dependientes de la polaridad tanto del solvente como de la molécula. Finalmente, los espectros UV-Vis, IR y Raman están en buen acuerdo a los resultados experimentales, lo cual valida el nivel de teoría empleada en este estudio.

## METODOLOGÍA

Para llevar a cabo el estudio utilizamos la Teoría del Funcional de la Densidad [1], tal como está implementada en el paquete de simulación molecular Gaussian 09W [2]. Se estudió la molécula N-dihidroximetilsilil-M-oxi-cianobenceno, donde N y M indican la longitud de la cadena alquílica en la molécula, yendo de 0 a 5 y de 1 a 6, respectivamente. La determinación de la configuración más estable de los sistemas propuestos se hizo bajo el esquema de capa cerrada con el conjunto de funciones base 6-311G y el funcional híbrido B3LYP [3]. Para determinar cuál de las 36 diferentes permutaciones de la molécula es la más estable, se emplearon los criterios de convergencia de mínima energía y frecuencias de vibración no negativas. Asimismo, se usó la corrección de Van der Waals a través de la aproximación de Grimme [4].

A partir de las estructuras optimizadas, se calcularon los espectros UV-Vis y energías de excitación vertical mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT), con el mismo funcional y base (B3LYP/6-311G). La TD-DFT, es una teoría que permite calcular estados de energía de electrones excitados y las energías de excitación entre los estados HOMO y LUMO, lo que nos permite construir el espectro UV-Vis de los sistemas de estudio propuestos. Finalmente, se estudió la molécula en presencia de los solventes agua, benceno, DMSO, etanol y tolueno.

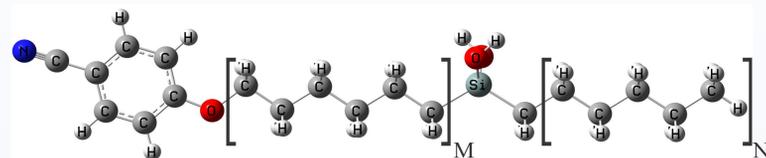


Figura 1. Estructura optimizada pentil-dihidroximetilsilil-hexil-oxi-cianobenceno (M=6 y N=5). La estructura está conformada por 55 átomos.

## RESULTADOS

Tabla 1. Distancias de enlace promedio, ángulos de enlace y diédros de los sistemas propuestos en este estudio. Los resultados se determinaron para los sistemas en el vacío.

		M													
		1		2		3		4		5		6			
		Ángulos y Diédros		Ángulos y Diédros		Ángulos y Diédros		Ángulos y Diédros		Ángulos y Diédros		Ángulos y Diédros			
N	0	C=N	O-Si-O	1.16	112.83	1.16	110.54	1.16	110.75	1.16	110.36	1.16	110.46	1.16	110.31
		C-Si	C-O-C	1.88	119.90	1.88	119.57	1.88	120.04	1.88	119.94	1.88	119.97	1.88	119.95
		Si-O	C-Si-C	1.70	113.26	1.71	114.05	1.71	114.27	1.71	114.60	1.71	114.56	1.71	114.76
		C-C	N-O-O-O	1.40	157.67	1.41	105.74	1.43	158.46	1.44	105.87	1.45	136.16	1.45	104.27
		C-O	H-O-O-H	1.42	102.15	1.43	93.18	1.42	90.57	1.42	92.67	1.42	92.10	1.42	93.22
		C-H		1.08		1.08		1.08		1.08		1.08		1.09	
		O-H		0.96		0.96		0.96		0.96		0.96		0.96	
		C=N	O-Si-O	1.16	112.41	1.16	110.23	1.16	110.45	1.16	110.06	1.16	110.14	1.16	110.01
		C-Si	C-O-C	1.89	119.89	1.89	119.58	1.89	120.02	1.89	119.95	1.88	119.95	1.88	119.96
		Si-O	C-Si-C	1.71	114.41	1.71	114.53	1.71	114.80	1.72	115.06	1.72	115.07	1.71	115.25
		C-C	N-O-O-O	1.43	158.09	1.43	105.65	1.44	158.00	1.45	105.87	1.45	135.66	1.46	104.28
		C-O	H-O-O-H	1.42	100.90	1.43	91.50	1.42	88.64	1.42	90.70	1.42	90.31	1.42	91.37
C-H		1.08		1.08		1.08		1.09		1.09		1.09			
O-H		0.96		0.96		0.96		0.96		0.96		0.96			
C=N	O-Si-O	1.16	112.39	1.16	110.23	1.16	110.42	1.16	110.03	1.16	110.11	1.16	109.99		
C-Si	C-O-C	1.89	119.86	1.89	119.57	1.89	119.98	1.88	119.94	1.88	119.92	1.88	119.95		
Si-O	C-Si-C	1.71	114.51	1.71	114.68	1.71	114.77	1.72	115.15	1.72	115.06	1.71	115.30		
C-C	N-O-O-O	1.44	157.21	1.45	105.69	1.45	157.06	1.46	105.86	1.46	135.10	1.47	104.25		
C-O	H-O-O-H	1.42	101.61	1.43	91.71	1.42	89.16	1.42	91.25	1.42	90.77	1.42	91.98		
C-H		1.08		1.09		1.09		1.09		1.09		1.09			
O-H		0.96		0.96		0.96		0.96		0.96		0.96			
C=N	O-Si-O	1.16	112.43	1.16	110.22	1.16	110.40	1.16	110.03	1.16	110.09	1.16	109.98		
C-Si	C-O-C	1.89	119.91	1.89	119.58	1.89	119.96	1.88	119.94	1.88	119.92	1.88	119.95		
Si-O	C-Si-C	1.71	114.77	1.71	114.68	1.71	114.75	1.72	115.17	1.72	115.04	1.71	115.30		
C-C	N-O-O-O	1.45	158.34	1.45	105.64	1.46	156.84	1.47	105.85	1.47	135.06	1.47	104.24		
C-O	H-O-O-H	1.42	102.48	1.43	91.70	1.42	89.13	1.42	91.25	1.42	90.7	1.42	91.98		
C-H		1.09		1.09		1.09		1.09		1.09		1.09			
O-H		0.96		0.96		0.96		0.96		0.96		0.96			
C=N	O-Si-O	1.16	112.43	1.16	110.20	1.16	110.39	1.16	110.02	1.16	110.08	1.16	109.98		
C-Si	C-O-C	1.89	119.92	1.89	119.57	1.89	119.97	1.88	119.94	1.88	119.93	1.88	119.95		
Si-O	C-Si-C	1.71	114.78	1.71	114.67	1.71	114.77	1.72	115.18	1.72	115.10	1.71	115.32		
C-C	N-O-O-O	1.46	158.27	1.46	105.71	1.47	156.93	1.47	105.85	1.47	135.18	1.48	104.24		
C-O	H-O-O-H	1.42	102.49	1.43	91.50	1.42	89.23	1.42	91.25	1.42	90.81	1.42	92.00		
C-H		1.09		1.09		1.09		1.09		1.09		1.10			
O-H		0.96		0.96		0.96		0.96		0.96		0.96			

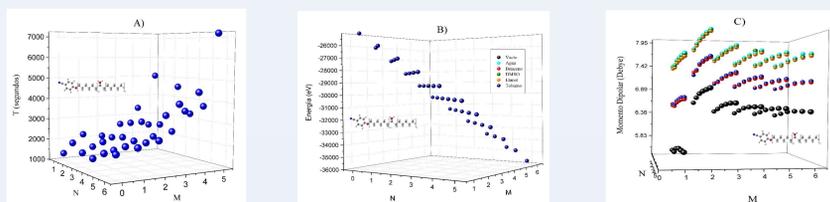


Figura 2. A) Tiempo de optimización de las 36 diferentes permutas en el vacío. B) Energía total (en eV) y C) Momento dipolar molecular (en Debye) de los sistemas de estudio en función de la longitud de M y N considerando los diferentes solventes.

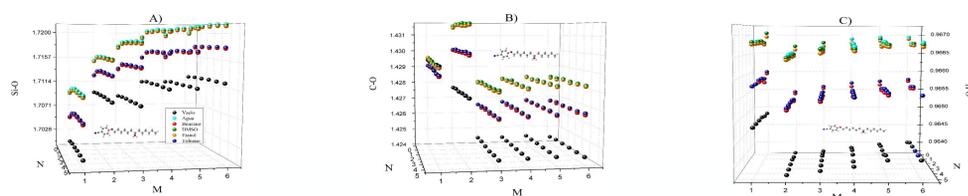


Figura 3. Distancias de enlace promedio entre el A) Si-O, B) C-O, y C) O-H de las diferentes permutas propuestas en este estudio, considerando diferentes medios de interacción. Las unidades de la distancia de interacción están dadas en Å.

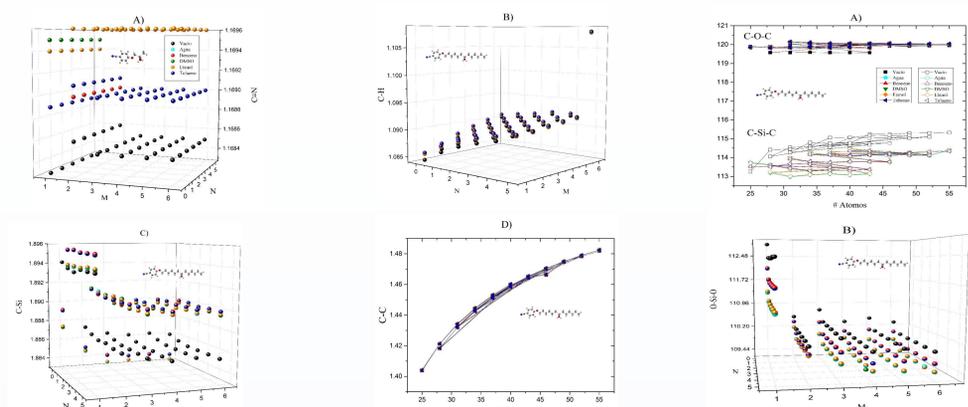


Figura 4. Distancias de enlace promedio entre el A) C=N, B) C-H, C) C-Si, y D) C-C de los sistemas de estudio en presencia de diferentes solventes. Todas las distancias de enlace están dadas en Å.

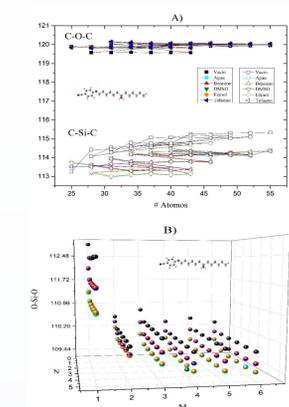


Figura 5. Ángulos de enlace promedio entre el A) C-O-C, y C-Si-C, y B) O-Si-O, medidos para todos los sistemas en presencia de diferentes solventes y el vacío. Todos los ángulos reportados están dados en grados.

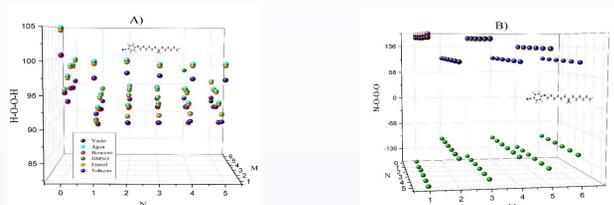


Figura 6. Ángulos diédros entre el A) H-O-O-H y B) N-O-O-O de la molécula en estudio (para mayor referencia vea Figura 1) en presencia de diferentes solventes. Todos los ángulos están dados en grados (°).

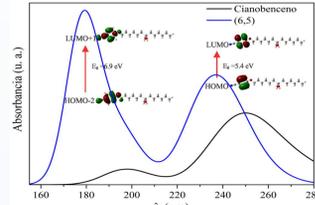


Figura 7. Espectro UV-VIS de la permuta (6,5) en un rango de longitud de onda de 160 nm a 280 nm. Todos los demás sistemas presentan el mismo comportamiento al mostrado aquí, por lo tanto, no se muestran.

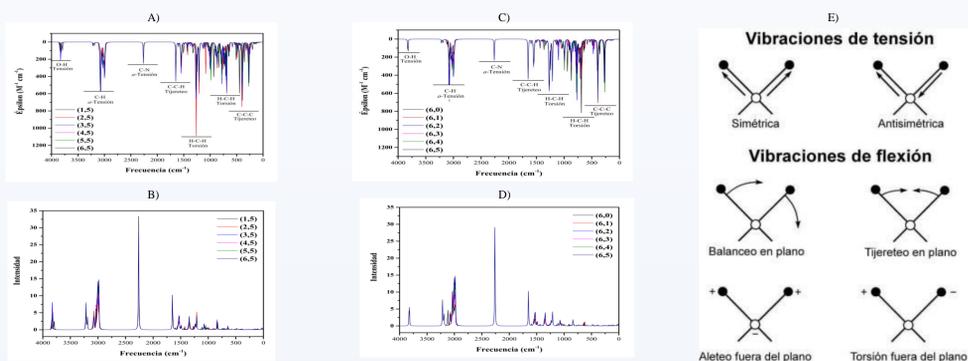


Figura 8. Espectros IR (A) y Raman (B) y D) de la permuta (6,5). Los demás sistemas presentan un comportamiento similar al mostrado aquí, salvo ligeros cambios de intensidad de los modos vibracionales correspondientes a los del C-C, debido a la longitud de las cadenas alquílicas. E) representación de los modos normales de vibración de las moléculas en estudio.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron los resultados estructurales y electrónicos obtenidos para 36 permutas de la estructura molecular N-dihidroximetilsilil-M-oxi-cianobenceno. De acuerdo a los resultados obtenidos, la molécula en cuestión es estructuralmente muy estable, independientemente de la longitud de las cadenas alquílicas y del solvente en el que se encuentre. Se observó que los principales cambios estructurales se daban en las distancias de enlaces Si-O, y en los ángulos de enlace C-Si-C y en el ángulo diédrico N-O-O-O. Esto es debido a la polaridad de cada solvente, siendo en los casos del agua, DMSO y etanol, los que mayores cambios producen.

A partir de los espectros UV-Vis y de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, identificamos que el grupo oxicianobenceno es el grupo funcional que absorbe a dos longitudes de onda, desplazándose a longitudes de onda menor respecto de los grupos funcionales de partida.

De los espectros IR y Raman se corrobora que la molécula no presenta centro-simetría al observarse que los modos normales activos en IR son inactivo en Raman y viceversa. Además, los modos vibracionales obtenidos mediante estos análisis correspondientes a los grupos funcionales presentes en la molécula. Finalmente, los espectros UV-Vis, IR y Raman están en buen acuerdo a los resultados experimentales, lo cual valida el nivel de teoría empleada en este estudio.

## REFERENCIAS

- [1] W. Kohn, et al., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev., 140, A1133 (1965).
- [2] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [3] M. C. Payne, et al., Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, Reviews of modern physics, 64, 1045 (1992).
- [4] D. Grimme, et al., System-Dependent Dispersion Coefficients for the DFT-D3 Treatment of Adsorption Processes on Ionic Surfaces. Chem. Phys. Chem., 12, 3414-3420 (2011).

## AGRADECIMIENTOS

"Agradecemos especialmente a Fabiola López Tenorio y a Miguel Ángel López Zavala el apoyo en el análisis y discusión de resultados obtenidos en este trabajo de verano científico."