

SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES MOLECULARES DE LOS OLIGOTIADIAZOLES

Norma Flores-Holguín y Daniel Glossman-Mitnik

Grupo QCOSMO (Química Computacional, Simulación y Modelado Molecular)
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV)
Miguel de Cervantes 120 – Comp. Ind. Chihuahua - Chihuahua, Chih. 31109 - Mexico

RESUMEN

Una gran cantidad de potenciales polímeros conductores, polímeros con propiedades ópticas no lineales y biomateriales tienen estructuras heterocíclicas. La reducción de la brecha entre las bandas de energía de un polímero conjugado es un tema de considerable interés debido a la posible eliminación del dopado en la preparación de polímeros altamente conductores. El control del gap o banda de energía de un polímero a través del diseño molecular, podría modificar sus propiedades ópticas, eléctricas y optoelectrónicas. Los tiadiazoles y sus derivados son la estructura base de algunos de estos materiales poliméricos.

En este trabajo se reporta el cálculo del intervalo HOMO-LUMO gap, el momento dipolar y la polarizabilidad de los oligómeros de tiadiazol en vacío, así como en presencia de solventes. Los cálculos han sido realizados en base a la teoría de funcionales de la densidad DFT, usando un modelo químico especialmente confeccionado. La utilidad potencial de estos materiales para el desarrollo de sensores químicos se encuentra actualmente en discusión.

Como un paso adicional en el estudio de la reactividad química de tiadiazoles y compuestos relacionados se presentan en este trabajo algunos resultados del cálculo de la estructura y propiedades moleculares de oligotiadiazoles iniciando con una unidad monomérica e incrementando la longitud en cadena hasta 6 unidades. Los cálculos se realizaron continuando con trabajos anteriores en la misma línea usando métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad DFT. Las estructuras moleculares, HOMO-LUMO gaps, momentos dipolares μ , y polarizabilidades α , han sido determinados en vacío y en presencia de 18 solventes con diferente constante dieléctrica ϵ . Los resultados se han graficado en función del número de unidades monoméricas con el fin de extrapolar a un número de unidades muy grande y simular así el comportamiento polimérico.

DETALLES COMPUTACIONALES

La teoría de funcionales de la densidad DFT provee un conveniente marco teórico para realizar cálculos globales e índices locales que describan cuantitativamente la inherente reactividad de las especies químicas. El momento dipolar puede obtenerse del archivo de salida de cualquier programa de estructura electrónica. Muchos experimentos se han

llevado a cabo en sistemas isotrópicos (gases y soluciones) en donde el vector invariante y los componentes escalares son medidos. Por ejemplo, la polarizabilidad isotrópica (o promedio) está dada por :

$$\langle a \rangle = 1/3 (a_{xx} + a_{yy} + a_{zz})$$

Los otros componentes de la polarizabilidad no son necesarios para obtener la cantidad isotrópica, ahorrando con eso tiempo computacional.

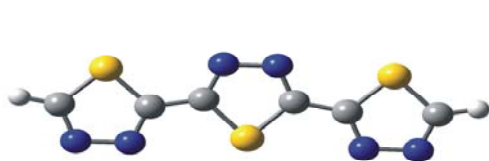
La influencia del solvente en las propiedades mencionadas ha sido considerado, recurriendo a métodos del campo de reacción autoconsistente SCRF (Self-Consistent Reaction Field). Estos métodos modelan el solvente como un todo con una constante dieléctrica uniforme llamada campo de reacción. El soluto es colocado en una cavidad dentro del solvente. Los métodos de campo autoconsistente difieren en la forma en la que se define esta cavidad y el campo de reacción.

En este trabajo se utilizó el modelo de Tomasi, llamado modelo de polarizado continuo ó PCM (Polarized Continuum Model) el cual define la cavidad, como la unión de una serie de esferas interconectadas. El efecto de la polarización del solvente es representado por integración numérica del efecto del dipolo aplicado por el campo eléctrico inducido por el solvente sobre el dipolo del soluto.

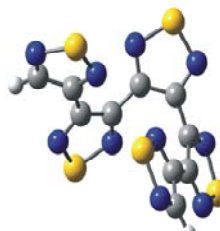
Los cálculos DFT se llevaron a cabo utilizando el funcional B3LYP con el programa Gaussian 03W.

RESULTADOS

En éste trabajo se presentan cálculos de los oligómeros de una a seis unidades monoméricas del 1,3,4-tiadiazol y del 1,2,5-tiadiazol utilizando métodos DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de base 3-21G*. Se estudiaron las propiedades de los oligómeros en vacío y en presencia de 18 solventes. Las estructuras moleculares que se predijeron indican que para los oligómeros del 1,3,4-tiadiazol es planar y posiblemente se trata de un compuesto aromático, mientras que la de los oligómeros del 1,2,5-tiadiazol se va enredando de manera que entre cada dos moléculas, el ángulo diedro varía de 180° a 72° promedio, formando una especie de “caja” que podría servir para atrapar átomos de metales.



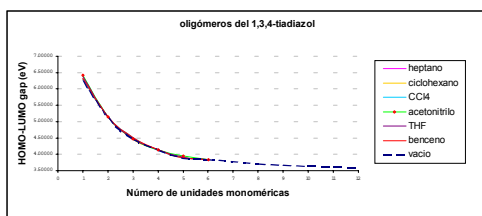
Estructura molecular del *degemol*
(bis-2,4-1,3,4-tiadiazolil-1,3,4-tiadiazol)



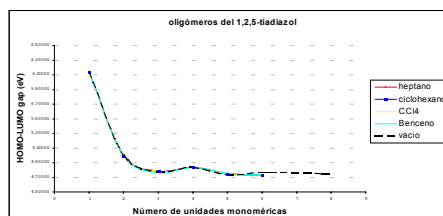
Estructura molecular del pentámero del 1,2,5-tiadiazol

El HOMO-LUMO gap ha sido estudiado en vacío y en solución en función del número de unidades monoméricas. En el análisis se encontraron nuevas ecuaciones con una

función exponencial, la cual, extrapolando nos permite predecir el valor del ΔE de energía para los polímeros del 1,3,4-tiadiazol en 3.62605 eV y 4.7482 eV para el 1,2,5-tiadiazol. Estos valores podrían disminuirse, sustituyendo los hidrógenos terminales por grupos pesados como el *terbutilo* o el *trimetilsililo* o por átomos alcalinos.



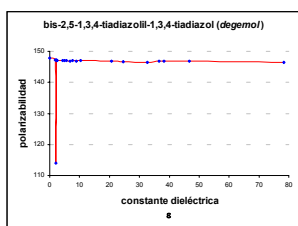
HOMO-LUMO gap de los oligómeros del 1,3,4-tiadiazol en función del número de unidades monoméricas



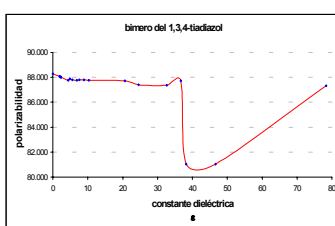
HOMO-LUMO gap de los oligómeros del 1,2,5-tiadiazol en función del número de unidades monoméricas

El momento dipolar para los oligómeros estudiados depende de la simetría de las moléculas, ya que cuando se trata de oligómeros con número par de unidades monoméricas, el momento dipolar es cero, tanto para el 1,3,4-tiadiazol como para el 1,2,5-tiadiazol, mientras que cuando el número de unidades es non, el valor del momento dipolar va de 3.37 a 8.96 Debye para el 1,3,4-tiadiazol y de .96 a 1.26 Debye para el 1,2,5-tiadiazol.

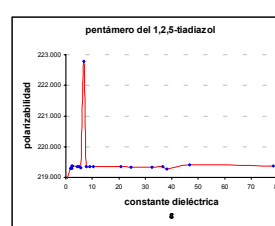
La polarizabilidad de todas la moléculas ha sido estudiada en función de la constante dieléctrica de los solventes y es de especial interés el trimero del 1,3,4-tiadiazol o *degemol*, el cual presenta un mínimo importante en presencia de ciclohexano.



(a)



(b)



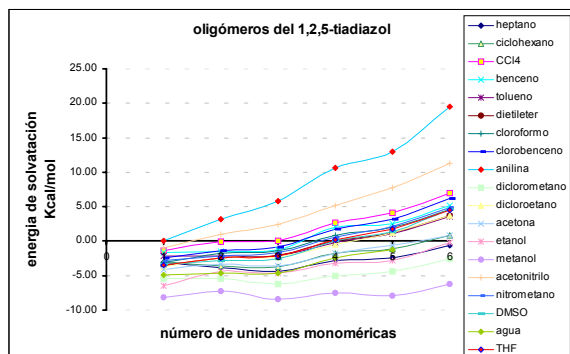
(c)

Polarizabilidad del (a) *degemol* ; (b) dímero de 1,3,4-tiadiazol ; (c) pentámero del 1,2,5-tiadiazol, en función de la constante dieléctrica de los solventes considerados

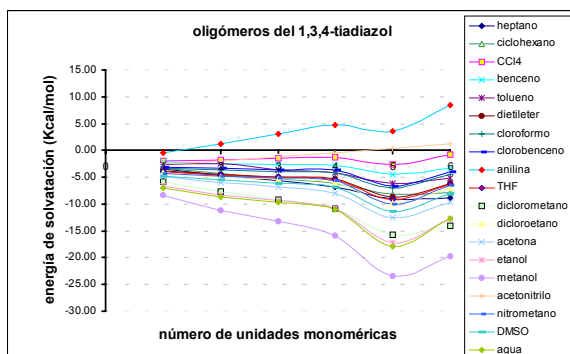
Otros materiales con propiedades interesantes son el dímero del 1,3,4-tiadiazol, el cual podría ser de utilidad para monitorear la presencia de dimetilsulfóxido (DMSO) y nitrometano y el pentámero del 1,2,5-tiadiazol, el cual es un sensor potencial de anilina.

La energía libre de solvatación de los oligómeros, la cual en ausencia de otros factores es considerada un indicador de solubilidad, muestra que los oligómeros del 1,3,4-tiadiazol son solubles en la mayoría de los solventes, mientras que los del 1,2,5-tiadiazol son

parcialmente solubles y conforme se incrementa el número de unidades monoméricas, pasa de soluble a insoluble en la mayoría de los solventes.



Energía de solvatación de los oligómeros del 1,2,5-tiadiazol en función del número de unidades monoméricas para cada solvente considerado en éste trabajo



Energía de solvatación de los oligómeros del 1,3,4-tiadiazol en función del número de unidades monoméricas para cada solvente considerado en éste trabajo

CONCLUSIONES

De todas las propiedades y los tiadiazoles estudiados en este trabajo, el resultado más interesante es el referido a la polarizabilidad del trímero del 1,3,4-tiadiazol o *degemol* (bis-2,5-1,3,4-tiadiazolil-1,3,4-tiadiazol) en presencia de ciclohexano, cuya constante dieléctrica es similar a la de la gasolina, de tal modo que esta molécula, podría servir como material para la fabricación de sensores de fugas de gasolina.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con base en el apoyo prestado por CONACYT a través del otorgamiento del Proyecto 34697-U/2000.