



Vol. 27, No 1, 2
Enero - Junio 2019

CIENTIFICA



An International Refereed Scientific Journal
of the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia

Esta publicación científica en
formato digital es continuidad
de la revista impresa

Depósito Legal: pp 199302ZU47

ISSN: 1315-2076

Estudio DFT de las propiedades ópticas no lineales de complejos derivados del difosfaferroceno[†]

Johan Urdaneta-Bracho,^{1,2,} Homero Pérez-Pedroso,²*

¹Universidad Técnica de Manabí. Facultad de Ciencias de la Salud. Departamento de Ciencias Biológicas.

²Universidad de Zulia. Facultad Experimental de Ciencias. Departamento de Química. Laboratorio de Química Inorgánica. Dr. Humberto José Soscún Machado.

*autor de correspondencia: johansub@gmail.com; johan.urdaneta@utm.edu.ec

†Dedicado a la memoria del Dr. Humberto Soscún Machado y la Dra. Olga Castellano.

Recibido: 22-04-2019 Aceptado: 24-05-2019

Resumen

En este trabajo se realizó un estudio preliminar de las propiedades ópticas no lineales (NLO, por sus siglas en inglés de: *Nonlinear Optics*) de derivados del difosfaferroceno a nivel DFT. Estas propiedades fueron determinadas con el método BLYP y el conjunto base DNP, implementando el formalismo de campo finito basadas en las ecuaciones de Kurtz. En general, los resultados obtenidos muestran que los efectos de los sustituyentes en el anillo fosfolil del difosfaferroceno generan aumentos favorables en las propiedades ópticas. A su vez, al generar un efecto *push-pull* en un anillo fosfolil del difosfaferroceno, se observa un elevado incremento en las propiedades NLO. Por otra parte, cuando se introduce el grupo $-\text{NO}_2$ al complejo 2-estiril-difosfaferroceno para formar el sistema *push-pull*: (*E*)-2-(4-nitrofenil)-2-etenil-difosfaferroceno, se observa que las propiedades se incrementan considerablemente, resultando ser el complejo con las más elevadas respuestas ópticas, lo cual puede ser atribuido al fuerte carácter atractor del grupo nitro, y a que la transferencia de carga intramolecular coincide con la orientación del momento dipolar, tal como sucede en la *p*-nitroanilina. Finalmente, los derivados de difosfaferroceno pudieran ser considerados como candidatos moleculares para el diseño y creación de nuevos materiales en NLO.

Palabras clave: difosfaferroceno, NLO, óptica, DFT, *push-pull*.

DFT study of non-linear optical properties of derivatives of diphosphaferrocene

Abstract

In this work, a preliminary study of the non-linear optical properties (NLO) of diphosphaferrocene derivatives was carried out at the DFT level. These properties were determined with the BLYP method and the DNP base set, implementing the finite field formalism based on the Kurtz equations. In general, the results obtained show that the effects of substituents on the phospholyl ring of diphosphaferrocene generate favorable increases in optical properties. Likewise, by generating a push-pull effect in a phospholyl ring of diphosphaferrocene, a high increase in NLO properties is observed. On the other hand, when the $-\text{NO}_2$ group is introduced to the 2-styryl-diphosphaferrocene complex to form the push-pull system: (*E*)-2-(4-nitrophenyl)-2-ethenyl-diphosphaferrocene, it is observed that the properties are increase considerably, being the complex with the highest optical responses, which can be attributed to the strong attractor character of the nitro group, since the intramolecular charge transfer coincides with the orientation of the dipole moment, as has been reported in *p*-nitroaniline. Finally, diphosphaferrocene derivatives could be considered as molecular candidates for the design and creation of new materials in NLO.

Keywords: diphosphaferrocene, NLO, optics, DFT, push-pull.

Introducción

Actualmente, la creación de nuevos materiales con elevadas propiedades ópticas no lineales (NLO, por sus siglas en inglés de: *Nonlinear Optics*) son de gran interés en las tecnologías fotónicas y electro-ópticas,¹ debido a su implementación para el desarrollo de nuevos dispositivos tecnológicos con aplicaciones en telecomunicaciones, procesamiento de datos e imágenes, grabado óptico, láseres, sensores, entre otros.^{1,2}

El estudio de complejos organometálicos es un área que abre nuevas perspectivas en el campo de la NLO, ya que estos compuestos combinan las ventajas de las moléculas orgánicas (respuestas rápidas y facilidades sintéticas) con las ofrecidas por las sales inorgánicas (robustez y estabilidad térmica). En este sentido, los complejos organometálicos ofrecen nuevas características entre las que destacan, presencia de electrones *d* altamente polarizables, diversidad de estados de oxidación y geometrías de coordinación, versatilidad de ligandos que permiten la introducción de cromóforos, bandas de transferencias de carga metal-ligando o ligando-metal en la región visible, estados excitados de bajas energías con momentos dipolares excitados que difieren significativamente de los momentos dipolares en el estado fundamental, entre otras.³⁻⁶

Diversas investigaciones han enfocado su atención al desarrollo de nuevos complejos organometálicos derivados del ferroceno. Estos estudios contemplan la adición de diferentes grupos dadores y atractores de densidad electrónica, además de moléculas π -conjugadas u otros complejos metálicos unidos a los anillos ciclopentadienilos del ferroceno, destacando la importancia de estas moléculas dada a sus elevadas respuestas NLO.³⁻⁸

La coordinación de dos ligandos fosfolilos a un átomo de Fe origina al difosfaferroceno. A nivel teórico, se han reportado las propiedades ópticas lineales y no lineales del difosfaferroceno, presentando mayores repuestas que su homólogo ferroceno,⁹ no obstante experimentalmente, hasta donde se tiene conocimiento, se desconocen sus propiedades ópticas. Dada la facilidad de introducir grupos sustituyentes en los ligandos fosfolilos, se producen variaciones importantes en la distribución y deslocalización de la densidad electrónica del sistema molecular,^{10,11} aspectos que pueden ser aprovechados para el diseño de nuevos materiales NLO basados en difosfaferrocenos.

Por otro lado, la determinación de las propiedades NLO de los complejos organometálicos a nivel post-HF, demandan de una alta exigencia computacional, debido a su tamaño molecular, y al gran número de electrones presentes en los metales de transición. En contraste, los métodos DFT (por

sus siglas en inglés de: *Density Functional Theory*) han sido muy empleados para el cálculo de las (hiper) polarizabilidades de sistemas moleculares con metales de transición a un coste computacional muchísimo menor, proporcionando además resultados razonables.^{12,13}

En virtud de lo anteriormente expuesto, en este trabajo se realizó un estudio preliminar a nivel DFT sobre las propiedades ópticas de derivados de difosfaferrocenos como posibles candidatos moleculares en NLO, implementando la metodología de campo finito.

Teoría óptica

La aplicación de un campo eléctrico F a un material induce una redistribución de cargas que origina una polarización inducida $P_i(F)$, asociada a un momento dipolar inducido $\mu_i(F)$. Para campos débiles el desplazamiento de cargas en una molécula es proporcionalmente lineal a la intensidad del campo aplicado, donde $P_i(F)$ viene dado por el producto del vector \vec{F} , y la polarizabilidad lineal α_{ij} , tal como se muestra en la siguiente ecuación:

$$P_i(\vec{F}) = \mu_i(\vec{F}) = \alpha_{ij} \vec{F}_j \quad (1)$$

Cuando el campo eléctrico es de alta intensidad, la radiación emitida por el material presenta alteraciones en su frecuencia, fase u otra propiedad física, originándose los fenómenos ópticos no lineales. La dependencia no lineal del momento dipolar inducido con respecto al campo se expresa en función de una serie de Taylor:

$$\mu_i(\vec{F}) = \bar{\mu}_o + \alpha_{ij} \vec{F}_j + (1/2!) \beta_{ijk} \vec{F}_j \vec{F}_k + (1/3!) \gamma_{ijkl} \vec{F}_j \vec{F}_k \vec{F}_l \dots (2)$$

El primer término, μ_o es el momento dipolar de la molécula en ausencia del campo eléctrico. El segundo término es la polarizabilidad lineal, equivalente al momento dipolar inducido linealmente de la ecuación (1). El tercer y cuarto término corresponde a la primera y segunda hiperpolarizabilidad β_{ijk} y γ_{ijkl} , respectivamente. Los subíndices i, j, k y l , representan el sistema de coordenadas cartesianas de la molécula.

Una ecuación similar a la ecuación (2) puede ser expresada en función de la energía:¹⁴

$$E(\vec{F}) = E_o - \mu_i \vec{F}_i - (1/2!) \alpha_{ij} \vec{F}_i \vec{F}_j - (1/3!) \beta_{ijk} \vec{F}_i \vec{F}_j \vec{F}_k - (1/4!) \gamma_{ijkl} \vec{F}_i \vec{F}_j \vec{F}_k \vec{F}_l \dots (3)$$

donde E_o es la energía del sistema en ausencia del campo eléctrico.

Las expresiones de interés utilizadas en esta investigación para la determinación de las pro-

propiedades ópticas lineales y no lineales están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\alpha_{\text{ave}} = (1/3)(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (4)$$

$$\beta_{\text{HRS}}^2 = \beta_{ZZZ}^2 + \beta_{XZZ}^2 \quad (5)$$

donde β_{HRS} expresa la primera hiperpolarizabilidad de *Hyper Rayleigh Scattering*.¹⁵

$$\gamma_{\text{ave}} = (1/5)[\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (6)$$

Detalles computacionales

En este estudio, las estructuras optimizadas y propiedades ópticas fueron obtenidas en fase gaseosa y frecuencia estática ($\omega = 0$ nm), a través del funcional BLYP^{16,17} y el conjunto base numérico DNP (siglas en inglés de: *double numerical polarization*), considerando los estudios previos de complejos organometálicos utilizando niveles de teoría similares.^{18,19} Con respecto a las propiedades ópticas, se implementó la metodología de campo finito empleando las ecuaciones de Kurtz¹⁴ con una intensidad de campo eléctrico de 0,005 ua. También, se realizaron cálculos de frecuencia para corroborar la estabilidad de dichas estructuras. Las propiedades anteriormente mencionadas se llevaron a cabo utilizando el programa computacional Dmol3 versión 5.5.^{20,21}

Dado a que los funcionales implementados no poseen correcciones de largo alcance, y dada la ausencia de funciones difusas en el conjunto base, cabe mencionar que la determinación de las propiedades ópticas de difosferrocenos de gran

tamaño molecular a través de esta metodología, ofrece mayor precisión que los métodos semiempíricos convencionales, y además requiere de menor coste computacional en comparación con otros niveles de teoría a nivel DFT y *ab initio*. Por tales motivos, los resultados obtenidos en este trabajo pudieran ser considerados como preliminares, contribuyendo en la preselección de un conjunto de moléculas, y en el entendimiento de su comportamiento a nivel molecular, para posteriormente ampliar el estudio teórico con métodos más sofisticados, contribuyendo así al desarrollo de nuevos materiales NLO basados en fosferrocenos.

Resultados y discusión

El estudio de las propiedades ópticas de los derivados de difosferroceno que se muestran en la Figura 1, obedece a que en la literatura^{10,11} existen una gran variedad de complejos cuyos grupos sustituyentes están constituidos por alquilos, metilos, aldehídos, aminas, entre otros, ocupando la posición α con respecto al fósforo del anillo. La presencia de los grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$ y $-\text{CHO}$, así como también la de varios grupos simultáneos (p.ej. $-\text{NH}_2$ y $-\text{NO}_2$), permitió evaluar cómo afecta la presencia de estos grupos atractores y donores de densidad electrónicas en las propiedades ópticas de los difosferrocenos. Así mismo, se evaluó la variación de la posición del grupo sustituyente en el anillo (posición β) para determinar también su influencia sobre dichas propiedades. Adicionalmente, se consideró al complejo 2,2', 3,3', 4,4', 5,5'-octametil-difosferroceno debido a que es comúnmente observado en la literatura.

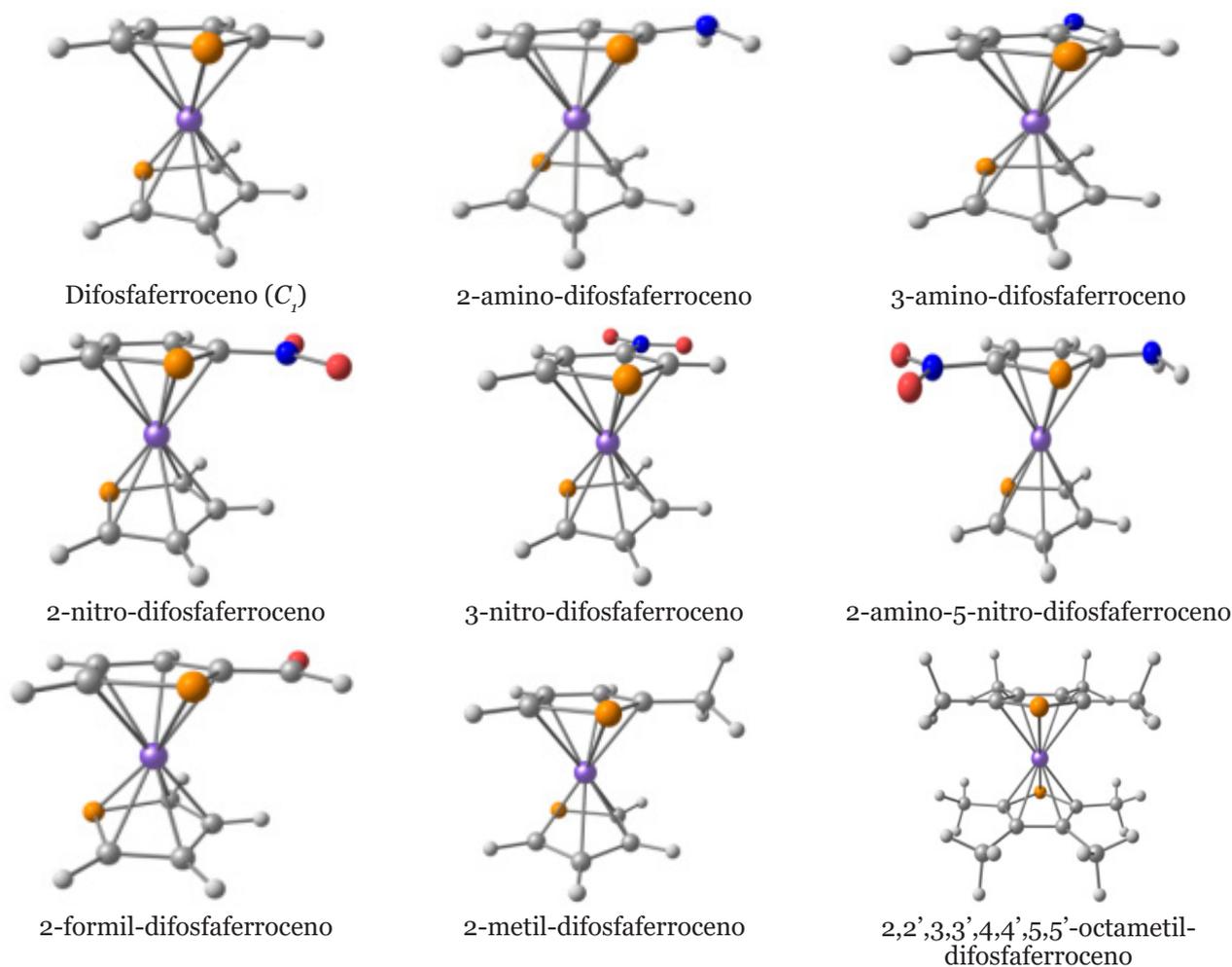


Figura 1. Estructura optimizada del difosfaferroceno y sus derivados.

Uno de los resultados más importante a resaltar es que la presencia de grupos sustituyentes en el anillo fosfolil generan aumentos favorables para todas las propiedades ópticas, salvo algunas excepciones (Ver Tabla 1). Los efectos más positivos han sido observados para la propiedad β_{HRS} , los cuales pueden ser desde 3 hasta 7 veces mayor al valor del difosfaferroceno. En el caso de α_{ave} , los valores aumentan a medida que crece la densidad electrónica del grupo sustituyentes, tal como ha sido reportado,²² y dicho comportamiento se repite en los resultados posteriores, por lo que su discusión será omitida para darle mayor atención a las propiedades NLO.

Tabla 1. Propiedades ópticas (ua) del difosfaferroceno y sus derivados.

Molécula	α_{ave}	β_{HRS}	γ_{ave}
Difosfaferroceno (C_1)	145	47	12841
2-amino-difosfaferroceno	156	140	11520
3-amino-difosfaferroceno	156	173	15440
2-nitro-difosfaferroceno	165	253	13280
3-nitro-difosfaferroceno	166	337	16080
2-amino-5-nitro-difosfaferroceno	178	348	17920
2-formil-difosfaferroceno	162	131	15960
2-metil-difosfaferroceno	158	52	6960
2,2',3,3',4,4',5,5'-octametil-difosfaferroceno	244	0	26880

La presencia del grupo atractor $-\text{NO}_2$ en el difosfaferroceno (2-nitro-difosfaferroceno) genera mayores respuestas NLO en comparación al complejo que posee al grupo dador $-\text{NH}_2$ (2-amino-difosfaferroceno). En β_{HRS} , este incremento es considerablemente alto, 80 %, mientras que para χ_{ave} tan solo se produce un 15 %, aproximadamente. Sobre la base de estos resultados pudiéramos pensar que el difosfaferroceno también se comporta mejor como un grupo dador de electrones, tal como ha sido señalado para el ferroceno.⁵ Ahora bien, el cambio de la posición de los grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{NO}_2$ a la posición 3 del anillo fosfolil (posición β al P) no produce variaciones en la polarizabilidad α , pero sí aumentos en β_{HRS} y χ_{ave} , desde un 20 a 35 %, aproximadamente. Por otro lado, la adición del grupo formilo al difosfaferroceno produce respuesta de β_{HRS} inferior a las encontradas en los complejos 2-nitro-difosfaferroceno y 2-amino-difosfaferroceno, mientras que para χ sucede lo contrario.

En relación al derivado 2-metil-difosfaferroceno, este fue el único complejo que prácticamente no produjo un incremento en β_{HRS} , y para χ_{ave} se observó una disminución en la propiedad con respecto al

difosfaferroceno, por lo que, al parecer los grupos sustituyentes que generen un efecto por resonancia, pudieran ser mejores candidatos que los grupos alquilo. No obstante, cuando todos los hidrógenos fueron sustituidos por metilos se observó un aumento significativo para χ_{ave} , duplicando la respuesta del difosfaferroceno. Para β_{HRS} , su valor igual a cero es debido a que el octametil-difosfaferroceno presenta simetría C_{2h} .

Al considerar el efecto *push-pull* en un anillo fosfolil del difosfaferroceno ocurre un aumento elevado para β_{HRS} y χ_{ave} , los cuales son 7 veces y hasta un 40% mayor que las propiedades del difosfaferroceno, respectivamente. Cabe destacar que el incremento producido para este complejo es similar a las respuestas determinadas en el complejo 3-nitro-difosfaferroceno.

Por otra parte, en la Figura 2 se presenta un conjunto de derivados de difosfaferroceno, los cuales no han sido reportados en la literatura. La creación de estos complejos estratégicos para NLO está fundamentada en estudios previos para moléculas similares derivadas del ferroceno,⁴ cuya arquitectura molecular está basada en el modelo *push-pull* (Figura 3).

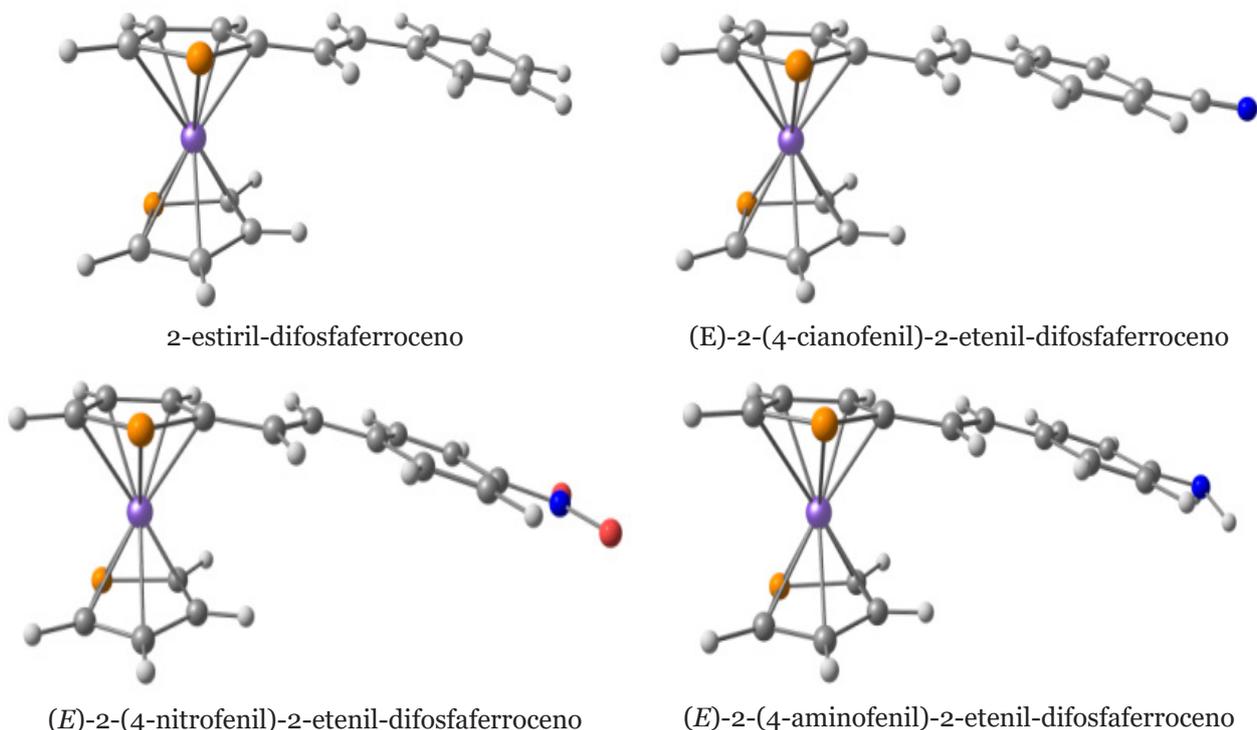


Figura 2. Estructura optimizada del difosfaferroceno y sus derivados.

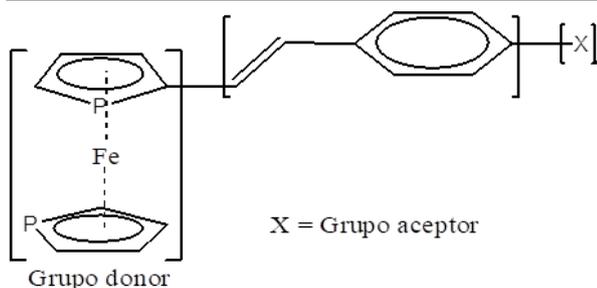


Figura 3. Modelo base para la creación de los difosferrocenos *push-pull*.

Con la finalidad de llevar a cabo un estudio sistemático, se consideró primero la extensión de la cadena π -conjugada para formar el complejo 2-estiril-difosferroceno. Así mismo, para corroborar el comportamiento del difosferroceno como grupo donador, se introdujo otro grupo donador en el sistema molecular, es decir $X = -NH_2$, aunque ya en la sección anterior los resultados obtenidos mostraban indicios sobre el comportamiento donador del difosferroceno. Entre los grupos atractores se consideraron el $-NO_2$ y el $-CN$. El interés de estos grupos se debe a las elevadas respuestas de β_{HRS} observadas en los complejos equivalentes constituidos por ferrocenos.⁴

En la Tabla 2, en el complejo 2-estiril-difosferroceno, el efecto producido solamente por la extensión de la cadena π -conjugada incrementa los valores de β_{HRS} y γ_{ave} alrededor de las 500 y 220000 ua, respectivamente. Estos resultados representan un aumento considerablemente elevado de las propiedades NLO en comparación al difosferroceno, e incluso con los complejos 3-nitro-difosferroceno, 2-amino-5-nitro-difosferroceno y octametil-difosferroceno, los cuales presentaron las mayores respuestas NLO en la sección anterior.

Tabla 2. Propiedades ópticas (ua) del 2-estiril-difosferroceno y sus derivados.

Molécula	α_{ave}	β_{HRS}	γ_{ave}
2-estiril-difosferroceno	272	511	220160
(E)-2-(4-cianofenil)-2-etenil-difosferroceno	310	2832	436480
(E)-2-(4-nitrofenil)-2-etenil-difosferroceno	324	7842	666880
(E)-2-(4-aminofenil)-2-etenil-difosferroceno	298	1813	344640

Por otra parte, cuando se introduce el grupo $-NO_2$ al complejo 2-estiril-difosferroceno para formar el sistema *push-pull*: (E)-2-(4-nitrofenil)-2-etenil-difosferroceno, se observa como las propiedades NLO se incrementan muchísimo más, desde 500 ua hasta 7800 ua para β_{HRS} (casi 16 veces), y desde 220000 ua hasta 670000 ua para γ_{ave} (3 veces), aproximadamente. Entre las moléculas estudiadas, este complejo presentó las más elevadas respuestas ópticas, lo cual pudiera ser atribuido a los siguientes aspectos: *i*) al fuerte carácter atractor del grupo nitro, ejerciendo así un mayor efecto *push-pull* en la deslocalización electrónica, y *ii*) la transferencia de carga intramolecular coincide con la orientación del momento dipolar, tal como sucede en la *p*-nitroanilina,²³ en consecuencia la perturbación de μ y la densidad electrónica cuando se aplique un campo eléctrico en la misma dirección es mayor, originando altas respuestas NLO. Este último aspecto es observado de igual manera para el complejo con $X = -CN$.

Finalmente, para el caso del complejo que posee al grupo $-CN$, el cual es considerado como un atractor fuerte, pero en menor grado con respecto al $-NO_2$, también se observa incrementos en las propiedades NLO en comparación con la estructura 2-estiril-difosferroceno, cuyos resultados oscilan alrededor de 2800 ua y 430000 ua para β_{HRS} y γ_{ave} , respectivamente. No obstante, estas respuestas son 3 y 2 veces menores a las obtenidas en el complejo con $X = -NO_2$. En el caso del complejo (E)-2-(4-aminofenil)-2-etenil-difosferroceno, la inclusión del grupo $-NH_2$ produce igualmente mayores respuestas que las halladas para el 2-estiril-difosferroceno, pero son más bajas que las determinadas para los complejos con los grupos atractores $-NO_2$ y $-CN$. Estos resultados permiten corroborar que el complejo difosferroceno al igual que el ferroceno se comporta como un excelente donador de densidad electrónica.

Conclusiones

El estudio preliminar de las propiedades ópticas de derivados de fosferrocenos a través de la metodología de campo finito, permitió observar que la presencia de sustituyentes en el anillo fosfolil producen incrementos favorables en las propiedades ópticas NLO. Entre los sistemas moleculares estudiados, los complejos basados en la arquitectura *push-pull* presentaron las mayores respuestas ópticas, los cuales pudieran ser considerados como candidatos moleculares para el diseño y creación de nuevos candidatos en NLO.

Referencias Bibliográficas

1. ASHCROFT C.M., COLE J.M. **Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices: Molecular engineering of organic and organometallic second-order nonlinear optical materials**, Woodhead Publishing, Cambridge (England). 139-176. 2019.
2. SHEN Y.R. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Nonlinear Optical Susceptibilities**, ScienceDirect, California, (USA). 6249-6255. 2008.
3. VALENTE A., ROYER S., NARENDRA M., SILVA T.J.L., MENDES P.J.G., ROBALO M.P., ABREU M., HECK J., GARCIA M.H. **J. Organomet Chem** 736(0): 42-49. 2013.
4. MATA J.A., PERIS E., ASSELBERGHS I., VAN BOXEL R., PERSOONS A. **New J Chem** 25(2): 299-304. 2001.
5. MATA J.A., PERIS E., ASSELBERGHS I., VAN BOXEL R., PERSOONS A. **New J Chem** 25(8): 1043-1046. 2001.
6. JIA J., CUI Y., HAN L., SHENG W., LI Y., GAO J. **Dyes Pigm** 104(0): 137-145. 2014.
7. MORRALL J.P., DALTON G.T., HUMPHREY M.G., SAMOC M., WEST A.F.H., MARK J.F. **Adv Organomet Chem** 61-136. 2007.
8. KAUR S., KAUR M., KAUR P., CLAYS K., SINGH K. **Coord Chem Rev** 343(0):185-219. 2017.
9. URDANETA J., SOSCÚN H., OCANDO A., CAMPOS A. **Rev Bases de la Ciencia** 3(3): 11-18. 2018.
10. FLOCH P.L. **Coord Chem Rev** 250(5-6): 627-681. 2006.
11. RÉAU R., DYER P.W. **Phospholes. Comprehensive Heterocyclic Chemistry III**, Elsevier, Oxford, London (England). 1029-1147. 2008.
12. LIYANAGE P.S., DE SILVA R.M., DE SILVA K.M.N. **J Mol Struct-THEOCHEM** 639(1-3): 195-201. 2003.
13. BABGI B.A., AL-HINDAWI A., MOXEY G.J., ABDUL RAZAK F.I., CIFUENTES M.P., KULASEKERA E., STRANGER R., TESHOME A., ASSELBERGHS I., CLAYS K., HUMPHREY M.G. **J Organomet Chem** 730(0): 108-115. 2013.
14. KURTZ H.A., STEWART J.J.P., DIETER K.M. **J Comput Chem** 11(1): 82-87. 1990.
15. CLAYS K., PERSOONS A. **Rev Sci Instrum** 63(6): 3285-3289. 1992.
16. BECKE A.D. **Phys Rev A** 38(6): 3098-3100. 1988.
17. LEE C., YANG W., PARR R.G. **Phys Rev B** 37(2): 785-789. 1988.
18. BOCCIA A., MARRANI A.G., STRANGES S., ZANONI R., ALAGIA M., COSSI M., IOZZI M.F. **J Chem Phys** 128(15): 154315(1-9). 2008.
19. MATSUZAWA N., SETO J.E., DIXON D.A. **J Phys Chem A** 101(49): 9391-9398. 1997.
20. DELLEY, B. **J Chem Phys** 92(1): 508-517. 1990.
21. DELLEY, B. **J Chem Phys** 113(18): 7756-7764. 2000.
22. MILLEFIORI S., ALPARONE A. **Chem Phys Lett** 332(1-2): 175-180. 2000.
23. OUDAR J.L., CHEMLA D.S. **J Chem Phys** 66(6): 2664-2668. 1977.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

CIENCIA

Vol.27 N°1, 2

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en junio de 2019, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve