

**AUTORIZACIÓN DE LOS AUTORES PARA LA CONSULTA, LA
REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL, Y PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DEL
TEXTO COMPLETO**

Puerto Colombia, 28 de Junio de 2021

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, **ORLANDO RAFAEL MEJÍA SANJUAN**, identificado(a) con **C.C. No. 8.567.373** de **SOLEDAD**, autor(a) del trabajo de grado titulado **ESTUDIO TEORICO DE LAS PROPIEDADES MOLECULARES Y DE OPTICA NO LINEAL DE (1E,1'E)-N,N'-(1,4-FENILEN)BIS(1-(1- H-PIRROL-2IL)METANAMINA) APOYADO EN LA TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD** presentado y aprobado en el año **2021** como requisito para optar al título Profesional de **QUÍMICO**; autorizo al Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico para que, con fines académicos, la producción académica, literaria, intelectual de la Universidad del Atlántico sea divulgada a nivel nacional e internacional a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios del Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico pueden consultar el contenido de este trabajo de grado en la página Web institucional, en el Repositorio Digital y en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad del Atlántico.
- Permitir consulta, reproducción y citación a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde Internet, Intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

Esto de conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Atentamente,

Firma



ORLANDO RAFAEL MEJÍA SANJUAN

C.C. No. 8.567.373 de SOLEDAD

DECLARACIÓN DE AUSENCIA DE PLAGIO EN TRABAJO ACADÉMICO PARA GRADO

Este documento debe ser diligenciado de manera clara y completa, sin tachaduras o enmendaduras y las firmas consignadas deben corresponder al (los) autor (es) identificado en el mismo.

Puerto Colombia, **28 de Junio de 2021**

Una vez obtenido el visto bueno del director del trabajo y los evaluadores, presento al **Departamento de Bibliotecas** el resultado académico de mi formación profesional o posgradual. Asimismo, declaro y entiendo lo siguiente:

- El trabajo académico es original y se realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, en consecuencia, la obra es de mi exclusiva autoría y detento la titularidad sobre la misma.
- Asumo total responsabilidad por el contenido del trabajo académico.
- Eximo a la Universidad del Atlántico, quien actúa como un tercero de buena fe, contra cualquier daño o perjuicio originado en la reclamación de los derechos de este documento, por parte de terceros.
- Las fuentes citadas han sido debidamente referenciadas en el mismo.
- El (los) autor (es) declara (n) que conoce (n) lo consignado en el trabajo académico debido a que contribuyeron en su elaboración y aprobaron esta versión adjunta.

Título del trabajo académico:	ESTUDIO TEORICO DE LAS PROPIEDADES MOLECULARES Y DE OPTICA NO LINEAL DE (1E,1'E)-N,N'-(1,4-FENILEN)BIS(1-(1- H-PIRROL-2IL)METANAMINA) APOYADO EN LA TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD
Programa académico:	QUÍMICA

Firma de Autor 1:						
Nombres y Apellidos:	ORLANDO RAFAEL MEJÍA SANJUAN					
Documento de Identificación:	CC	X	CE	PA	Número:	8.567.373
Nacionalidad:	COLOMBIANO		Lugar de residencia:	BARRANQUILLA		
Dirección de residencia:	CR 1F1 NO 37C - 235					
Teléfono:	3628932		Celular:	3006489568		



FORMULARIO DESCRIPTIVO DEL TRABAJO DE GRADO

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO DE GRADO	ESTUDIO TEORICO DE LAS PROPIEDADES MOLECULARES Y DE OPTICA NO LINEAL DE (1E,1´E)-N,N´-(1,4-FENILEN) BIS(1-(1-H-PIRROL-2IL)METANAMINA) APOYADO EN LA TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD
AUTOR(A) (ES)	ORLANDO RAFAEL MEJIA SANJUAN
DIRECTOR (A)	ALFREDO PEREZ GAMBOA
CO-DIRECTOR (A)	JUAN CAMILO PEREZ PANZA
JURADOS	LIDDIER PÉREZ HINCAPIÉ JUAN DE DIOS CASSIANI ESCORCIA
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TITULO DE	QUÍMICO
PROGRAMA	QUÍMICA
PREGRADO / POSTGRADO	PREGRADO
FACULTAD	CIENCIAS BÁSICAS
SEDE INSTITUCIONAL	SEDE NORTE
AÑO DE PRESENTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO	2021
NÚMERO DE PÁGINAS	61
TIPO DE ILUSTRACIONES	ILUSTRACIONES, TABLAS Y GRÁFICOS
MATERIAL ANEXO (VÍDEO, AUDIO, MULTIMEDIA O PRODUCCIÓN ELECTRÓNICA)	NO APLICA
PREMIO O RECONOCIMIENTO	NO APLICA



**ESTUDIO TEORICO DE LAS PROPIEDADES MOLECULARES Y DE OPTICA NO
LINEAL DE (1E,1'E)-N,N'-(1,4-FENILEN)BIS(1-(1-H-PIRROL-2IL)METANAMINA)
APOYADO EN LA TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD**

ORLANDO RAFAEL MEJIA SANJUAN

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TITULO DE QUÍMICO

**PROGRAMA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
PUERTO COLOMBIA**

2021



**ESTUDIO TEORICO DE LAS PROPIEDADES MOLECULARES Y DE OPTICA NO
LINEAL DE (1E,1'E)-N,N'-(1,4-FENILEN)BIS(1-(1-H-PIRROL-2IL)METANAMINA)
APOYADO EN LA TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD**

ORLANDO RAFAEL MEJIA SANJUAN

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TITULO DE QUÍMICO

ALFREDO PEREZ GAMBOA

JUAN CAMILO PEREZ PANZA

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUIMICAS

PROGRAMA DE QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO

PUERTO COLOMBIA

2021

NOTA DE ACEPTACION

3.90

DIRECTOR(A)

ALFREDO PEREZ GAMBOA

JUAN CAMILO PEREZ PANZA

JURADO(A)S

LIDDIER PÉREZ HINCAPIÉ

JUAN DE DIOS CASSIANI ESCORCIA

DEDICATORIA (OPCIONAL)

A Dios

A mi hija y esposa

A mi madre

A todos los que caminaron conmigo

AGRADECIMIENTOS (OPCIONAL)

En primer lugar, quiero más darle más que un agradecimiento a **Dios todopoderoso** por permitirme darme, vida, fuerza, paz, impulso y sabiduría en todos los aspectos de mi vida y en especial en culminar mis estudios.

A mis padres quienes me dieron la vida, mi madre **Lenis Sanjuan** y mi padre fallecido **Orlando Mejía** quiénes me dieron su educación, apoyo y consejos, a mis tías que también son un apoyo fundamental y moral.

A todos mis compañeros que me alentaban a seguir adelante en especial a mis directores **Alfredo Pérez**, gran persona que me ha guiado ,enseñado, apoyado y tenido en cuenta para este trabajo de grado ,por su paciencia ,amor y pasión por la docencia ,por su amabilidad para facilitarme sus conocimientos, su tiempo e ideas, su orientación y atención , le doy gracias de todo corazón y que DIOS lo siga bendiciendo y a **Juan camilo Pérez** excelente persona, amigo y guía idónea en este proceso tan arduo ,mil agradecimientos y bendiciones. Gracias a los dos por ayudarme a crecer como estudiante y persona.

A mi esposa e hija **Diana Yúdex y Guadalupe Mejía** que fueron mi inspiración, apoyo, energía fuerza e ilusión en este caminar universitario tan arduo animándome y ayudándome a seguir estudiando, teniendo resiliencia y amor en lo que hago.

Gracias por la confianza ofrecida desde que llegué a esta facultad, gracias a mis compañeros y amigos del Departamento de química por su apoyo personal, moral y humano necesarios en los momentos más difíciles de este trabajo y profesión y quienes sin su apoyo nunca hubiera podido haber culminado este trabajo de grado, el cual también el suyo. A todos, muchas gracias.

Gracias a mi **Universidad del Atlántico**, a la coordinación de química y su cuerpo de docente, por brindarme la oportunidad de formarme como profesional y de trabajar en pro del desarrollo de la sociedad y la ciencia.

A todos ustedes se los agradezco desde el fondo de mi alma haciéndoles esta gran dedicatoria.

Dios me los siga bendiciendo a todos.

ESTUDIO TEORICO DE LAS PROPIEDADES MOLECULARES Y DE OPTICA NO LINEAL DE (1E,1'E)-N,N'-(1,4-FENILEN)BIS(1-(1-H-PIRROL-2IL)METANAMINA) APOYADO EN LA TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

RESUMEN

Se realizó un estudio teórico computacional de las propiedades químicas y ópticas no lineales del (1E,1'E)-N,N'-(1,4-phenilen)bis(1-(1-H-pirrol-2il)metanamina), una molécula ya sintetizada, para determinar su relevante potencial, en la industria fotonica, para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos; apoyado en cálculos mecano-cuanticos, tipo DFT, utilizando 2 funcionales distintos cam-B3LYP y B3LYP, con 2 conjuntos de base 6-31G(2d) y 6-31G, que mostraron buena correlación entre sí y proximidad con los datos experimentales de la literatura encontrados; los cálculos estudiados fueron la geometría molecular, análisis de transiciones electrónicas, análisis vibracional, RMN ¹H y ¹³C, descriptores de reactividad locales y globales, NBO's y las propiedades de óptica no lineal, las cuales reflejaron que el compuesto en estudio, es un candidato potencial por tener una interesante respuesta no lineal, con una polarizabilidad (α_{ave}) de $7,14 \times 10^{-23}$ esu y una hiperpolarizabilidad de primer (β) y segundo orden (γ) de $2,72 \times 10^{-30}$ esu y $1,57 \times 10^{-34}$ esu respectivamente.

PALABRAS CLAVE: cálculos computacionales, molécula en estudio, óptica no lineal, dispositivos optoelectrónicos.

ABSTRACT

A theoretical computational study of the non-linear chemical and optical properties of (1E, 1'E) -N, N'-(1,4-phenilen) bis (1- (1-H-pyrrole-2yl) methanamine) was carried out. , a molecule already synthesized, to determine its relevant potential, in the photonic industry, for the manufacture of optoelectronic devices; supported by mechano-quantum calculations, DFT type, using 2 different functionalities cam-B3LYP and B3LYP, with 2 base sets 6-31G (2d) and 6-31G, which showed good correlation with each other and proximity with the experimental data of the found literature; The calculations studied were molecular geometry, electronic transitions analysis, vibrational analysis, NMR + H and ¹³C, local and global reactivity descriptors, NBO's and non-linear optics properties, which reflected that the compound under study is a potential candidate for having an interesting non-linear response, with a polarizability (α_{ave}) of 7.14×10^{-23} esu and a hyperpolarizability of first (β) and second order (γ) of 2.72×10^{-30} esu and 1.57×10^{-34} esu respectively.

KEY WORDS: computational calculations, molecule under study, nonlinear optics, optoelectronic devices.

INDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	2
LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABLAS	6
1. INTRODUCCIÓN	7
2. MARCOS DE REFERENCIA Y ESTADO DEL ARTE	9
2.1 pirrol.....	9
2.2 Base de schiff	10
2.3 Química computacional.....	11
2.4 Teoría del funcional de densidad (DFT) y descriptores de la reactividad.....	12
2.5 Funcionales de cálculo y funciones de base.....	16
2.6 Óptica no lineal (ONL)	16
2.7 Gaussian.....	20
2.8 MestreNova.....	21
2.9 Chemdraw	21
3. METODOLOGIA	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
4.1 Geometría molecular	23
4.2 Análisis de transiciones electrónicas.....	34
4.3 Análisis vibracional.....	35
4.4 Análisis HOMO-LUMO y descriptores de reactividad.....	38
4.5 Superficie de energía potencial electrostática (MEP)	41
4.6 Descriptores locales de reactividad: funciones de Fukui y suavidad	42
4.7 Orbital natural de enlace (NBO)	44
4.8 Resonancia magnética nuclear (RMN ¹ H).....	47
4.9 Resonancia magnética nuclear de carbono (RMN ¹³ C).....	51
4.10 Propiedades de óptica no lineal (ONL)	55
5. CONCLUSIONES	56
6. REFERENCIAS	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras canónicas del pirrol.	10
Figura 2. Estructura de la base de Schiff.	10
Figura 3. Estructura de (1E,1'E)-N,N'-(1,4-fenilen)bis(1-(1-H-pirrol-2il)metanamina).	10
Figura 4. Procesos cinéticos de tipo dador-aceptor.	18
Figura 5. Fragmentos usados para sistema D-E-A.	19
Figura 6. Geometría optimizada y numeración del compuesto.	24
Figura 7. Numeración de la estructura del compuesto en estudio.	24
Figura 8. Longitud de enlace en Angstrom (Å) del compuesto según el nivel cam-B3LYP/.....	26
Figura 9. Longitud de enlace en Angstrom (Å) del compuesto según el nivel B3LYP/6-31G	26
Figura 10. Ángulos de enlace en Angstrom (Å) del compuesto según el nivel cam-B3LYP/.....	30
Figura 11. Ángulos de enlace del anillo pirrol reportadas por el programa y la literatura.	31
Figura 12. Ángulos diedros del compuesto cam-B3LYP/6-31G(2d).	33
Figura 13. Espectro UV-vis teórico del compuesto.	34
Figura 14. Espectro IR calculado del compuesto.	37
Figura 15. Orbitales moleculares de frontera del compuesto	41
Figura 16. Mapa de potencial electrostático para el compuesto.	42
Figura 17. Espectro RMN protónico experimental del compuesto	48
Figura 18. Espectro de RMN protonico calculado en MestReNova.	49
Figura 19. Espectro de RMN protónico calculado en ChemDraw.	50
Figura 20. Espectro de RMN protónico calculado en Gaussian.	51
Figura 21. Espectro RMN 13C experimental	52
Figura 22. Espectro de RMN 13C calculado en MestReNova.	52
Figura 23. Espectro de RMN C-13 calculado en ChemDraw.	54
Figura 24. Espectro de RMN C-13 calculado en Gaussian.	54
Figura 25. Componentes vectoriales de la molécula.	55

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Longitudes de enlace en Å del compuesto con sus niveles de estudio.....	24
Tabla 2. Geometría DFT/B3LYP/6-31G. Longitud de enlace, ángulos de enlace en grados (°) y ángulos diedros del compuesto.	27
Tabla 3. DFT/cam-B3LYP/6-31G(2d). Longitud de enlace, ángulos de enlace en grados (°) y ángulos diedros del compuesto.....	28
Tabla 4. Comparación de ángulos de enlace con ambos niveles de estudio.....	29
Tabla 5. Ángulos diedros del compuesto.....	31
Tabla 6. Energía, banda de absorción, fuerza del oscilador y transición del compuesto.	35
Tabla 7. Frecuencias vibracionales del compuesto. Factor de escalamiento 0.9485 (cam-B3LYP/6-31G(d)).....	37
Tabla 8. Valores calculados para los orbitales de frontera y su respectivo “band-gap”	39
Tabla 9. Índice de Funciones Fukui del compuesto.	43
Tabla 10. Distribución de Orbitales moleculares	44
Tabla 11. (Ocupación) Orbital de enlace/ Coeficientes/ Híbridos.....	46
Tabla 12. Transferencia de densidad electrónica de los orbitales más representativos de la molécula.	47
Tabla 13. Momento dipolar (μ), polarizabilidad (α) e hiperpolarizabilidad de primer orden (β) y de segundo orden (γ) del compuesto en estudio y su comparación con estándares de referencia.	55

1. INTRODUCCIÓN

La química computacional se desarrolla por el requerimiento de comprender aspectos importantes de la ciencia que no son sencillos de resolver de forma práctica, como lo es conocer estados intermediarios en reacciones que se efectúan rápidamente, identificar el comportamiento de un material a condiciones extremas de ensayo, los cuales son difíciles de reproducir en un laboratorio, calcular propiedades físicas, químicas y biológicas en sistemas moleculares de todo tipo. Teniendo en cuenta estos aspectos, la química computacional es una disciplina de las nuevas tecnologías electrónicas y las matemáticas para comprender un sistema molecular. ^[1]

La química teórica explicaba fenómenos químicos mediante la física clásica, sin embargo, su investigación y su desarrollo fue cambiando hasta recurrir a la física cuántica, la cual, a partir de los postulados de Erwin Schrödinger, incluyendo modelos matemáticos complejos que requerían el uso de herramientas para determinar fenómenos químicos que se llevan a cabo de manera microscópica. ^[2] El objetivo principal de la química computacional es predecir todo tipo de propiedades moleculares de sistemas químicos utilizando la fisicoquímica, la física molecular, a física cuántica y emplea una gran variedad de técnicas teóricas en constante desarrollo. ^[3] Para poder aplicarla es necesario contar con conocimientos básicos de los fundamentos de los métodos teóricos, capacidad de análisis crítico de los resultados, habilidad en manejo de software y acceso a recursos de hardware optimizados para el cálculo. En este trabajo se predicen las propiedades espectroscópicas, moleculares y ópticas de iminas a partir del análisis detallado de cálculos computacionales.

Los materiales con alta respuesta óptica no lineal (NLO) son de gran interés tecnológico debido a sus potenciales aplicaciones en el almacenamiento de datos, procesamiento de señales y tecnologías de telecomunicaciones. ^[4-6] En particular, materiales basados en moléculas orgánicas conjugadas que se benefician por su corto tiempo de respuesta; y que químicamente cuentan con grupos funcionales dadores y atractores de densidad electrónica, son de especial acogida, debido a la versatilidad en la síntesis. En las dos últimas décadas, se han sintetizado múltiples moléculas orgánicas con una interesante respuesta óptica no lineal, entre ellas, se encuentran chalconas, pirazolinas, pirazoles y compuestos

heterocíclicos que presentan propiedades de óptica no lineal con valores atractivos como la polarizabilidad e hiperpolarizabilidad, que son magnitudes físicas dependientes del flujo electrónico y existencia de grupos funcionales. ^[7-8] Las investigaciones teóricas han sido de gran ayuda en el logro de estos resultados; dieron las primeras pistas sobre las posibles respuestas NLO altas de moléculas orgánicas con un sistema conjugado π extendido. ^[9-11]

La respuesta óptica no lineal se fundamenta en una serie de fenómenos ópticos, tales como las modificaciones en frecuencia, fase o amplitud, que experimenta un campo electromagnético intenso (como el de un láser) al interaccionar con la materia. En general, cuando una onda electromagnética incide sobre un átomo o una molécula, el campo eléctrico E asociado a la misma hace que los electrones que se encuentran en las capas más externas vibren y se redistribuyan a lo largo de la molécula. En otras palabras, el campo eléctrico perturba los orbitales electrónicos π dando lugar a un movimiento de cargas a través de la molécula en sentido contrario al campo eléctrico aplicado, lo que genera una variación del momento dipolar, es decir, la molécula se polariza. ^[12]

Hasta donde se tiene conocimiento, no existe un reporte teórico de las propiedades ópticas de (1*E*,1'*E*)-*N,N'*-(1,4-phenilen)bis(1-(1-*H*-pirrol-2il)metanamina) de esta investigación, el sistema α,β -insaturado en la estructura de la molécula permite considerarlas como candidatos alternativos para uso en dispositivos optoelectrónicos, comprobándolo a través de los estudios computacionales para así confirmar su posible aplicación en la industria fotonica.

2. MARCOS DE REFERENCIA Y ESTADO DEL ARTE

2.1 pirrol

El pirrol, compuesto orgánico heteroaromático posee un anillo de cinco miembros con la fórmula C_4H_5N . Los pirroles aparecen en compuestos más grandes, incluyendo las porfirinas del grupo hemo, las clorinas y bacterioclorinas de las clorofilas, etc. Se obtiene por destilación fraccionada del alquitrán de hulla y del aceite de huesos, y se utiliza precursor en la síntesis de productos farmacéuticos.^[13]

Los pirroles tienen una basicidad muy baja comparada con las aminas y otros compuestos aromáticos como la piridina, donde el anillo del nitrógeno no se enlaza al átomo del hidrógeno. Aquí el par de electrones sin compartir del átomo del nitrógeno se convierte en aromático. En 1994, un reporte liberado por 5 importantes compañías de cigarrillo, señalaba que el pirrol es uno de los 599 aditivos de los cigarrillos. El pirrol presenta un hidrógeno ácido sobre el átomo de nitrógeno con $pK_a = 17$. Puede ser desprotonado con bases fuertes como *n*-butillitio o hidruro de sodio. El pirroluro resultante es nucleófilico. Luego al tratar esta base conjugada con un electrófilo como el ioduro de metilo nos da *N*-metilpirrol.

El pirrol es más reactivo que el benceno frente a la sustitución electrofílica aromática debido a que el mismo es capaz de estabilizar la carga positiva en el carbocatión intermedio. Luego el pirrol experimenta sustitución electrofílica aromática (S_{EAr}) predominantemente en las posiciones 2 y 5. Dos reacciones especialmente notables destinadas a la producción de pirroles funcionalizados son la Reacción de Mannich y la Reacción de Vilsmeier-Haack, las cuales son compatibles con una gran variedad de sustratos pirrólicos.^[14]

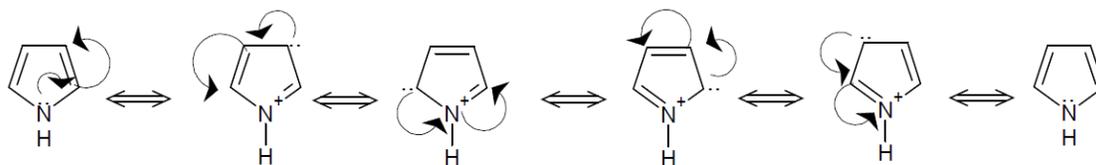


Figura 1. Estructuras canónicas del pirrol.

2.2 Base de schiff

Una base de Schiff (o azometino), es un grupo funcional que contiene un enlace doble carbono-nitrógeno, con el átomo de nitrógeno conectado a un grupo arilo o alquilo, pero sin hidrógeno. Su fórmula general $R_1R_2C=N-R_3$, donde R_3 es un grupo arilo o alquilo que hace que la base de Schiff sea una imina estable. Una base de Schiff derivada de una anilina, donde R_3 es un fenilo o fenilo sustituido, puede ser denominado anil. ^[15] Pueden ser sintetizados a partir de una amina aromática y un compuesto de carbonilo por adición nucleofílica la formación de un hemiaminal, seguido de una deshidratación para generar una imina. ^[16]

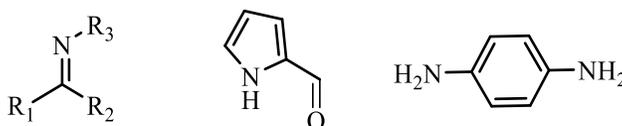


Figura 2. Estructura de la base de Schiff.

En el caso del presente estudio, han sido ampliamente reportados muchos métodos de síntesis para la obtención de diferentes derivados azometínicos. 1H-pirrol-2-carbaldehído y 1,4-diaminobenceno se emplean en este caso para sintetizar la molécula (1E,1'E)-N,N'-(1,4-fenilen)bis(1-(1-H-pirrol-2il)metanamina), (Figura 3).

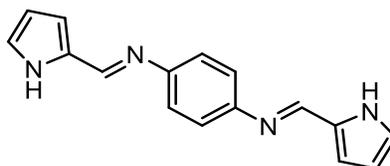


Figura 3. Estructura de (1E,1'E)-N,N'-(1,4-fenilen)bis(1-(1-H-pirrol-2il)metanamina).

Una serie de monómeros de 2,2-dipirrol separados por espaciadores, con pirroles y bencenos, se han sintetizado usando reacciones de bases de Schiff y azo-acoplamiento, evaluados como precursores de polímeros conductores con estrechos band-gap, electroquímicamente poli sintetizado, la (*N,N*-bis-[1-(1*H*-pirrol-2-il)-etilideno]hidrazina muestra un band-gap de solo 0,7 eV, por lo que es un candidato adecuado para aplicaciones optoelectrónicas.^[17]

Desde el descubrimiento de la alta conductividad eléctrica del poliacetileno dopado, los polímeros y conjugados han atraído un creciente interés debido a su amplia gama de aplicaciones; incluyendo sensores, baterías, condensadores, diodos emisores de luz (OLED), pantallas ópticas, electrodos catalíticos, actuadores y recubrimientos anticorrosivos. Recientemente, se ha desarrollado una especial atención a la exploración de polímeros conjugados con estrechos band-gaps para aplicaciones optoelectrónicas como fotoconductores, energía fotovoltaica, óptica no lineal, dispositivos electrocrómicos y OLEDs.^[18] Se describe un enfoque altamente modular para estas moléculas basadas en la base de Schiff y azo-acoplamiento.

Se sintetizaron complejos dinucleares metoxisalicililbenceno-1,3-diamina con diversos metales y se hace reaccionar con dihaluros, dinitratos, ditiocianatos de diorganoestano (IV), obteniéndose unos productos únicos de la reacción. Los aductos fueron todos complejos tetranucleares. Los complejos de metal divalente, son un grupo fascinante de ligandos que han demostrado mostrar un número de modos quelantes.^[19]

Se han documentado en los últimos tres decenios bases de Schiff multidentadas asimétrica que reaccionan con complejos organometálicos y, en general, poseen gran aplicación en química de materiales como en las celdas electroquímicas emisoras de luz altamente luminiscente.^[19]

2.3 Química computacional

Es una rama de las ciencias químicas que se encarga del estudio teórico de las propiedades

moleculares haciendo uso de programas desarrollados a partir de los conocimientos generados por la química cuántica. Surge desde la década de los 70s y fue un área poco explotada y relativamente reciente respecto a otras áreas de la química. Se orienta al diseño y estudio de moléculas asistido por computadoras. [20]

Su fundamento son los modelos matemáticos ya estudiados por científicos teóricos que predicen, con base en estos, algunas propiedades físicas y químicas de los compuestos. El modelado molecular, la mecánica molecular, las interfaces gráficas, así como el avance en la tecnología informática, etc., contribuyen al desarrollo a este campo de la ciencia.

2.4 Teoría del funcional de densidad (DFT) y descriptores de la reactividad.

Se pueden realizar una gran variedad de cálculos para sistemas moleculares, basándose en diferentes teorías y métodos como los semiempíricos, los *ab initio* y la teoría del funcional de la densidad (DFT). Este método se caracteriza por no emplear o describir una función de onda para el sistema de estudio, emplea la densidad electrónica del sistema para calcular los valores de energía del mismo teniendo en cuenta el número de electrones. Con esto, el método DFT obtiene el Hamiltoniano para luego hallar la energía aproximada del sistema. [21]

Con el desarrollo de DTF se derivan propiedades del sistema descrito, como índices de reactividad, que se refieren a propiedades globales y locales de dicho sistema, entre las que se encuentran el potencial químico (μ), la dureza global (η) y suavidad global (S), electronegatividad (χ), potenciales de ionización (A), densidad electrónica $\rho(r)$ y funciones de Fukui $f(r)$. Estos descriptores permiten predecir los sitios reactivos de una molécula (sistema estudiado) basándose principalmente en los centros nucleofílicos y electrofílicos. [22] Los descriptores globales permiten estudiar reacciones químicas, y los descriptores locales, permiten diferenciar regiones moleculares que están asociadas con el rendimiento de una reacción, o sea, estudiar la selectividad de las moléculas. [23]

El potencial químico y la dureza se definen como la primera y segunda derivada de la

energía E con respecto al número total de electrones a potencial externo $v(r)$ constante:

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N_{v(r)}} ; \quad \eta = \frac{\partial^2 E}{2\partial N^2_{v(r)}} \quad (1)$$

La propiedad del potencial químico describe la capacidad de un sistema para donar electrones, con fluidez de transferencia de electrones desde el potencial más alto hacia el más bajo. La dureza global se describe como la resistencia a la transferencia de carga a través del sistema. La electronegatividad es el poder para atraer electrones y está directamente relacionada con las anteriores propiedades.^[24] Las magnitudes μ , η y x se pueden calcular así:

$$\mu = \frac{-(I+A)}{2} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{(I-A)}{2} \quad (3)$$

$$X = \frac{(I+A)}{2} \quad (4)$$

A: Potencial de ionización
I: Afinidad electrónica de la molécula.

La energía de ionización y la afinidad electrónica son obtenidas del HOMO y el LUMO, donde $I = -E_{\text{HOMO}}$ y $A = -E_{\text{LUMO}}$ de acuerdo con el teorema de Janak y Perdew.^[25-26] La suavidad (S), es el concepto inverso de dureza y constituye un concepto muy útil para la predicción de la reactividad química. Las moléculas blandas sufren cambios en su densidad electrónica siendo así más reactivas. Concluyendo que el incremento de la suavidad está relacionado con el incremento de la reactividad química. Se define como:

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (5)$$

El índice de electrofilicidad global (ω), incorporado para medir la estabilización de la energía cuando el sistema adsorbe densidad electrónica proveniente de los átomos vecinos y determinándose a partir del potencial químico y la dureza como se muestra a

continuación: [27]

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (6)$$

Los descriptores sirven medir la respuesta global de un sistema a diferentes perturbaciones manteniendo el potencial externo constante. Pero para estudiar la reactividad y selectividad de un sitio es necesario usar los descriptores locales de reactividad. Estas propiedades locales están descritas a través de índices como la densidad electrónica $\rho(r)$, la función de Fukui $f(r)$ y la blandura local $s(r)$, los cuales se definen como:⁽²⁸⁾

$$\rho(r) = \left[\frac{\delta E}{\delta v(r)} \right]_N \quad (7)$$

$$f(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right]_N \quad (8)$$

Las funciones de Fukui permiten predecir el sitio más nucleofílico y electrofílico de una molécula, pues en una reacción química se producen cambios en la densidad electrónica y en el potencial químico, estas pueden deberse al cambio en el número de electrones o a perturbaciones externas respectivas. Planteándose que donde la variación sea máxima habrá preferencia al ataque de un reactivo, siendo así, la dirección en la cual el valor de $f(r)$ sea el mayor en el sitio de reacción.

Dependiendo del tipo de transferencia electrónica, tenemos tres tipos de funciones de Fukui, usando una aproximación de diferencias finitas: [29]

$$f^+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \quad (9) \text{ Para ataque nucleofílico}$$

$$f^-(r) = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \quad (10) \text{ Para ataque electrofílico}$$

$$f^0(r) = [\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r)]/2 \quad (11) \text{ Para ataque radicalario}$$

La condensación de las cargas sobre un centro atómico “ k ” de la molécula produce los índices de Fukui, que se calculan como las diferencias entre las cargas netas en el centro atómico de la molécula neutra y los respectivos iones al agregar o retirar un electrón; y se pueden obtener de la siguiente manera: ^[30]

$$f_k^+ = Q_k(N + 1) - Q_k(N) \quad (12) \text{ Sitio electrofílico}$$

$$f_k^- = Q_k(N) - Q_k(N - 1) \quad (13) \text{ Sitio nucleofílico}$$

$$f_k^0 = [Q_k(N + 1) - Q_k(N - 1)]/2 \quad (14) \text{ Ataque de un radical}$$

Otro índice de selectividad es el descriptor dual, el cual plantea que si Δf es mayor que cero, el centro atómico es electrofílico, y de ser menor que cero el centro atómico será nucleofílico.

$$\Delta f = (f_x^+ - f_x^-) \quad (15)$$

Por último, otra propiedad local importante es la suavidad local, que está definida como:

$$s(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu} \right]_{v(r)} \quad (16)$$

Como la suavidad local está relacionada con la función de Fukui a través de $s(r) = Sf(r)$, la suavidad local condensada está relacionada con la función de Fukui condensada de la siguiente manera:

$$s_k^+ = S[Q_k(N + 1) - Q_k(N)] = Sf_k^+ \quad (17)$$

$$s_k^- = S[Q_k(N) - Q_k(N - 1)] = Sf_k^- \quad (18)$$

$$s_k^0 = S \left\{ \frac{[Q_k(N+1) - Q_k(N-1)]}{2} \right\} = S f_k^0 \quad (19)$$

Estos cálculos relativamente nuevos en la literatura permiten la formulación matemática del principio HSAB. Por consiguiente, la suposición de que los ácidos blandos prefieren unirse con bases blandas, y los ácidos duros con bases duras, se pueden definir cuantitativamente. [31]

2.5 Funcionales de cálculo y funciones de base.

Una función es una regla que asocia un número a cada valor de una variable desconocida para el que la función está definida, o sea, un funcional es aquel que asocia un número a cada función. Estos funcionales son aproximaciones matemáticas planteadas por Yang, Park, Becke, y Wang, entre otros y tiene como propósito buscar la energía del sistema. [32]

Debido al gran estudio de los funcionales de la densidad electrónica se crearon 3 tipos de funcionales: de intercambio, de correlación y los híbridos. Estos últimos son la mezcla de funcionales de intercambio y correlación corregidos. Los más usados son los funcionales B3LYP, B3PW91 y B1B96. [33]

Las funciones de base permiten obtener una descripción de los orbitales atómicos y moleculares de un sistema químico, siendo parte de este método. Las funciones de base más empleadas son las doble Z (DZ) y triple Z (TZ) como, por ejemplo, las bases 6-31G y 6-311G. Estas bases son modificadas para una mejor descripción de los orbitales, por lo cual se les incorporan otras funciones como las difusas y las polarizables, atentas a la manera de modificación de los orbitales a medida que estos interactúan con otros átomos. [34-36]

2.6 Óptica no lineal (ONL)

La óptica no lineal estudia las interacciones de campos electromagnéticos con distintos materiales para producir nuevos campos alterados en fase, frecuencia, amplitud u otras características de propagación de ondas incidentes, siendo así, que la luz al propagarse en

medio de un material le modifica algunas de sus propiedades. La óptica no lineal se ha desarrollado en los últimos años como un importante campo de investigación debido a su potencial aplicabilidad en el área de la fotoelectrónica, su interés está orientado a fabricar dispositivos que en lugar de trabajar con electrones utilizan los fotones, los cuales son los encargados de adquirir, almacenar y procesar la información. [37-38]

Partiendo de estas observaciones se inicia la investigación de las propiedades no lineales hallando gases, polímeros, cristales líquidos, cristales orgánicos, entre otros materiales obteniendo de esta forma varios logros significativos a tomando estos como punto de inicio. Estos materiales con propiedades ópticas no lineales se pueden emplear en la manipulación de señales ópticas en telecomunicación, como también en computación óptica, litografía láser y procesamiento de imagen.

Los procesos ópticos no lineales se producen por la interacción del campo electromagnético intenso de un láser con un material, explicándose así, el por qué esta interacción produce estos efectos. Al incidir una onda electromagnética sobre una molécula esta se polariza, puesto que la propagación de la onda a través del medio hace que los electrones bajen de las capas externas, produciendo una redistribución de cargas en su interior en sentido contrario al campo aplicado, provocando la aparición de dipolos inducidos (μ). Al irradiarse con campos eléctricos de baja intensidad se produce un efecto lineal de manera que la polarización inducida será proporcional a la intensidad del campo aplicado. Si esta oscila con determinada frecuencia, provocará que la polarización varíe con la misma frecuencia y fase:

$$p(\omega) = \mu_0 + a_{ij}(\omega).E(\omega) \quad (20)$$

Donde μ_0 es el momento dipolar intrínseco de la molécula y a_{ij} es el tensor de la polarizabilidad lineal a frecuencia (ω). Por otra parte, al utilizar una luz de intensidad alta producida de un láser, el campo eléctrico de la radiación se compara en magnitud a los campos que inciden sobre las moléculas, esto provoca que desaparezca la proporcionalidad entre la polarización y el campo eléctrico, pues la polarización depende de la dirección de desplazamiento de la nube electrónica. La polarización a nivel microscópico aquí, vendría

dada por:

$$p = \mu_0 + \alpha_{ij} \cdot E + \beta_{ij} \cdot EE + \gamma_{ij} \cdot EEE + \dots \quad (21)$$

α_{ij} : la polarizabilidad lineal

β_{ij} y γ_{ij} : hiperpolarizabilidad de primer y segundo orden, respectivamente.

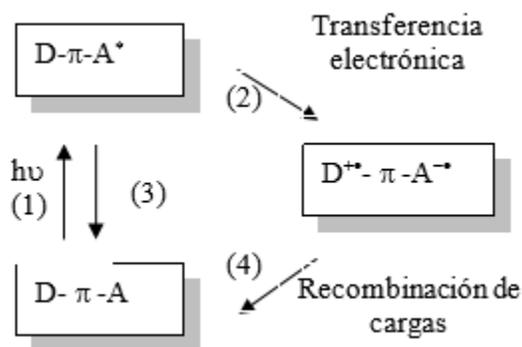


Figura 4. Procesos cinéticos de tipo dador-aceptor.

En la Figura 4 la fotoexcitación del fragmento dador o aceptor se da en el proceso (1) en este caso se excita el grupo aceptor y conduce a la formación del estado fotoexcitado dando lugar a una transferencia electrónica y originando la formación del catión radical del dador y el anión radical del aceptor. Este tipo de sistemas moleculares se pueda utilizar con éxito en dispositivos que conviertan la energía luminosa en electricidad, para ello es fundamental retardar el proceso de recombinación de cargas (proceso 4) que implica una desactivación al estado fundamental; este proceso es el que se da internamente en los sistemas D-E-A

Es así que la hiperpolarizabilidad del sistema de electrones π se obtiene uniendo grupos electro donadores y electro aceptores al principio y al final de los anillos o sistemas de anillos, creando así, un eje de transferencia de carga como se muestra en la Figura 4, en general, β aumenta al aumentar la fuerza del donador y del aceptor, al incrementar la separación entre estos, siempre que se mantenga la conjugación.

Estudios teóricos han mostrado que los bencenos *p*-disustituidos poseen un incremento en la no linealidad al aumentar la fuerza donadora y aceptora.

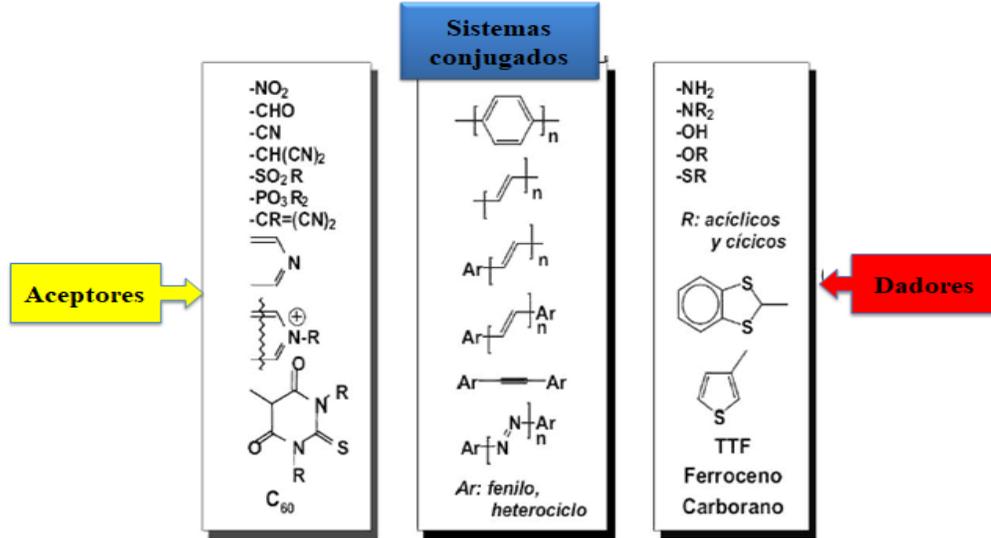


Figura 5. Fragmentos usados para sistema D-E-A.

Por otro lado, en un nivel macroscópico, el comportamiento no lineal viene dado por las hiperpolarizabilidades de segundo y tercer orden β y γ , las cuales pueden presentar o no una dependencia con la frecuencia del campo incidente (aproximaciones dinámicas y estáticas, respectivamente).^[39-40]

La hiperpolarizabilidad se define como:

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (22)$$

Donde:

$$\beta_y = (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx}) \quad (23)$$

$$\beta_z = (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}) \quad (24)$$

$$\beta_x = (\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}) \quad (25)$$

Siendo así:

$$\beta = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{1/2}$$

(26)

2.7 Gaussian.

Es un software comercial usado en química teórica siendo un paquete de química computacional compuesto de un gran abanico de metodologías, desde ab initio a semiempíricos para calcular propiedades de estructuras electrónicas o de sistemas moleculares y periódicos, usando descripciones mecánico-cuánticas estándar para las funciones de onda o la densidad electrónica, para ser utilizado en el estudio de moléculas y reacciones y cálculo de propiedades bajo un amplio rango de condiciones, tanto a especies estables como compuestos casi imposibles de analizar experimentalmente, tales como intermedios de corta vida y estructuras de transición.

Se lanzó inicialmente en 1970 por John Pople ^[A] y su grupo de investigación en la Universidad Carnegie-Mellon como Gaussian 70.3 actualizándose continuamente desde entonces. ^[B]

El programa resuelve la ecuación de Schrödinger molecular basándose en la teoría de orbitales moleculares (TOM), en el cual a partir de unos parámetros iniciales, como el tipo de método ab initio (Hartree-Fock, Möller-Plesset, etc.), Funcional de la Densidad (DFT) o semiempírico, (AM1, PM3, CNDO...), funciones base (STO-3G, 6-31G, 6-311+G*...), coordenadas iniciales de la molécula, bien en coordenadas cartesianas (indicando la posición x, y, z de los átomos de la molécula) o en internas (matriz-z) (distancias, ángulos y diedros), y la carga y multiplicidad, calcula la función de onda molecular y a partir de ahí se obtienen una serie de propiedades atómicas y moleculares (energía de la molécula, optimización de las coordenadas, densidad electrónica, momentos dipolares, cuadrupolares, etc.) muy útiles para trabajos posteriores.

2.8 MestreNova

Software para la visualización, procesado y análisis de datos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y para la predicción de espectros de RMN a partir de la estructura molecular.

Permite el procesado automático de datos de RMN de todos los principales fabricantes de espectrómetros presentes en el mercado. Posee un gran número de funciones de procesado y de funciones de análisis, así como un poderoso lenguaje de scripting para la automatización de todo tipo de operaciones.

Este software es ideal tanto para el usuario experto que necesita una funcionalidad avanzada como para químicos orgánicos o sintéticos principiantes centrados en el procesamiento de rutina con la máxima productividad. Siendo un paquete de software de química analítica similar a PowerPoint diseñado como un contenedor para los complementos de RMN.

Equipado con una gran variedad de herramientas de análisis y procesamiento potentes pero intuitivos que permite la facilidad de crear informes mientras se trabaja en datos, sin necesidad de aplicaciones de terceros. Estandarizado a un solo ambiente para el químico orgánico, medicinal y analítico. ^[E] Mestrenova tiene la capacidad de interpretar muchos experimentos de RMN como acoplamiento, integraciones, variantes en los picos con sus respectivas magnitudes, copia y análisis de una molécula desde otro programa, lectura de las áreas de campo bajo y campo alto dando información precisa de átomos más desprotegidos y protegidos relacionándolos con el resto de la molécula etc.

2.9 Chemdraw.

ChemDraw es una herramienta de dibujo que ha sido utilizada por químicos y biólogos más de una década para dibujar y publicar diagramas científicos de gran calidad para su uso en bases de datos y publicaciones científicas, así como para búsquedas en bases de datos

químicas. Siendo el primer programa comercializado para la producción fácil de estructuras químicas de calidad de publicación. Su primera versión, 1.0, fue lanzada en 1986. En los últimos 20 años ChemDraw ha permanecido como el estándar a nivel mundial para el dibujo y análisis de estructuras químicas en el ámbito industrial y académico.

Diseñado para construir estructuras químicas con facilidad y rapidez con lo que dispone para ello de anillos y plantillas predefinidas, etiquetas para los átomos y leyendas en cualquier fuente y estilo, orbitales, curvas de forma libre, diversas líneas, cajas y formas geométricas, tablas, placas TLC, numeración de átomos manual y automática.

Compuesta por múltiples herramientas para dibujar estructuras complejas como: compuestos de coordinación polinucleares, corchetes inteligentes para la representación de polímeros, química de los metales de transición incluyendo enlaces cuádruple etc. Utilizando la “inteligencia química”. ChemDraw predice muchas propiedades de estas sustancias, como espectros RMN de protón y carbono-13, (empleando diversos algoritmos que incluyen el reconocido Log P), la fórmula química, el peso molecular y el análisis elemental, se calculan y actualizan en tiempo real a medida que se dibuja, confirmando de forma adicional de que el dibujo corresponde a lo que se requiere.

Genera nombres precisos de acuerdo a las reglas sistemáticas propuestas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) y a las reglas CIP (Cahn-Ingold-Prelog) de estereoquímica para la asignación de configuración absoluta (R, S, E, Z, etc.).

3. METODOLOGIA

En esta sección se describe la metodología de los estudios computacionales realizados a la molécula de estudio y se especifican las referencias de los equipos utilizados.

Equipo de cómputo y programas. Los cálculos necesarios para el desarrollo del presente trabajo se llevaron a cabo principalmente en tres ordenadores con las siguientes configuraciones:

- ✓ SAMSUNG: Basado en ACPI x86; Intel® Core™ i5-2300 CPU @ 2.80 GHz, 8 GB RAM y 1 TB de área de disco; Windows Profesional, 2009.
- ✓ ASUS-H81: Basado en ACPI x86; Intel® Core™ i7-4770 CPU @3.40 GHz, 12 GB RAM y 1 TB de área de disco; Windows 7 Profesional, 2009.
- ✓ LENOVO, Intel® Pentium® CPU 987 @ 1.5 GHz, 4 GB RAM y 500 GB de área de disco; Windows 8.1, 2013.

Programas que se utilizaron para el desarrollo e interpretación de los cálculos:

- ✓ GaussView 5.0, ^[41] como interfaz gráfica para la construcción de las estructuras moleculares.
- ✓ Gaussian 09W, Revision A.02 ^[42] para la ejecución de los cálculos deseados;
- ✓ Chemdraw y MestreNova para el estudio espectroscópico de RMN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para este estudio computacional se determinó la geometría de la molécula con sus parámetros estructurales: longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros, y a partir de la estructura optimizada se realizaron los demás cálculos de frecuencias, estados excitados, energías y polarizabilidades.

4.1 Geometría molecular

La numeración de los átomos diferentes al hidrógeno es usada en la estructura modelada se muestran a continuación.

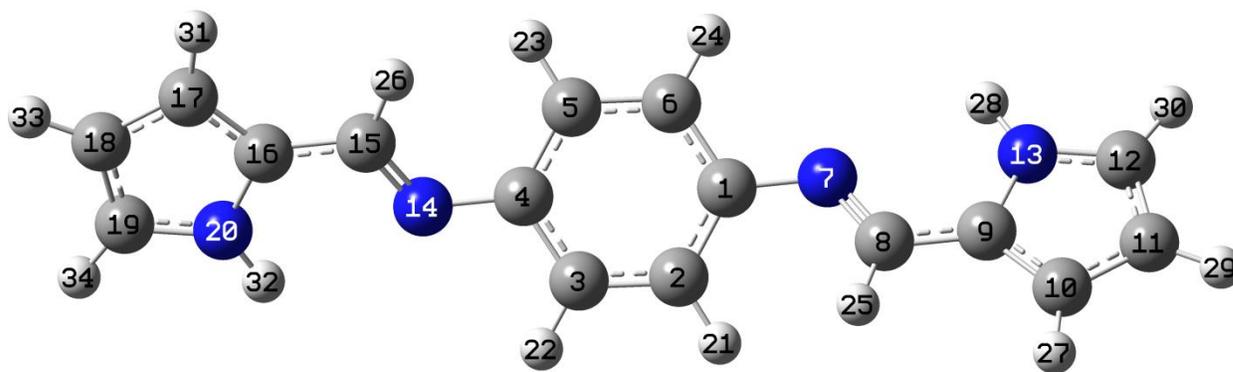


Figura 6. Geometría optimizada y numeración del compuesto.

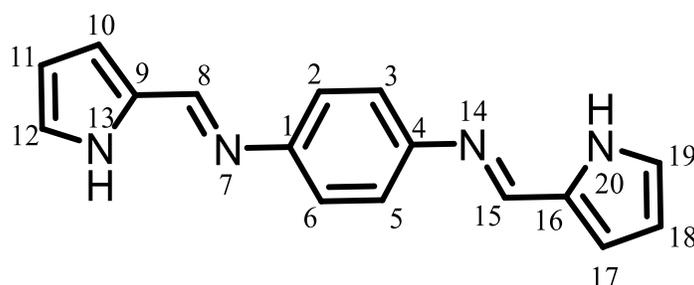


Figura 7. Numeración de la estructura del compuesto en estudio.

En la tabla 1, son presentados los resultados de las longitudes de enlace del compuesto con los dos niveles de estudio. Un análisis de estas longitudes de enlace calculadas muestra la simetría del anillo benceno, presentando longitudes de enlace entre 1,3827 y 1,3973 Å en el nivel cam-B3LYP/6-31G(2d) y de 1,4123 y 1,3914 Å en el nivel B3LYP/6-31G, para los enlaces comprometidos en los dobles enlaces C=N se obtuvo valores de 1,4031 Å en el nivel cam-B3LYP/6-31G(2d) y de 1,4095 Å en el nivel B3LYP/6-31G para la distancia tanto de C1-N7 como C4-N14. De igual forma en los enlaces N7-C8 y N14-C15 con 1,2758 para cam-B3LYP/6-31G(2d) y con 1,3004 para nivel B3LYP/6-31G Esto nos indica cierto grado de simetría molecular.

Tabla 1. Longitudes de enlace en Å del compuesto con sus niveles de estudio.

Átomos	cam-B3LYP/6-31G(2d)	B3LYP/6-31G
C1-C2	1,3973	1.4123
C1-C6	1,3944	1.409
C1-N7	1,4031	1.4095
C2-C3	1,3827	1.3914
C3-C4	1,3944	1.409
C4-C5	1,3973	1.4123
C4-N14	1,4031	1.4095
C5-C6	1,3827	1.3914
N7-C8	1,2758	1.3004
C8-C9	1,4382	1.4347
C9-C10	1,3816	1.3986
C9-N13	1,3687	1.3882
C10-C11	1,4112	1.42
C11-C12	1,3781	1.3924
C12-N13	1,3554	1.3734
N14-C15	1,2758	1.3004
C15-C16	1,4382	1.4347
C16-C17	1,3816	1.3986
C16-N20	1,3687	1.3882
C17-C18	1,4112	1.42
C18-C19	1,3781	1.3924
C19-N20	1,3554	1.3734

Conociendo que la longitud de enlace C=C del benceno son 1.40 Å y tomando este valor como referencia, se puede observar en la Tabla 1 que los valores del benceno entre las moléculas varían entre 1.39 y 1.40 Å siendo más largos los enlaces adyacentes al nitrógeno dato que corresponde con la literatura. Además, las longitudes de enlace dentro de los sustituyentes pirrólicos del compuesto se ven ligeramente afectada tomando longitudes de enlace desde (1.35 - 1.41 Å) en el nivel cam-B3LYP/6-31G(2d) y de (1,42 -1,37) para el nivel B3LYP/6-31G, siendo siempre el más largo el opuesto al átomo sustituyente. En la

Tabla 1 se evidencia la similitud entre las longitudes de enlace para el anillo de benceno para cada nivel de estudio del compuesto.



Figura 8. Longitud de enlace en Angstrom (\AA) del compuesto según el nivel cam-B3LYP/6-31G(2d).

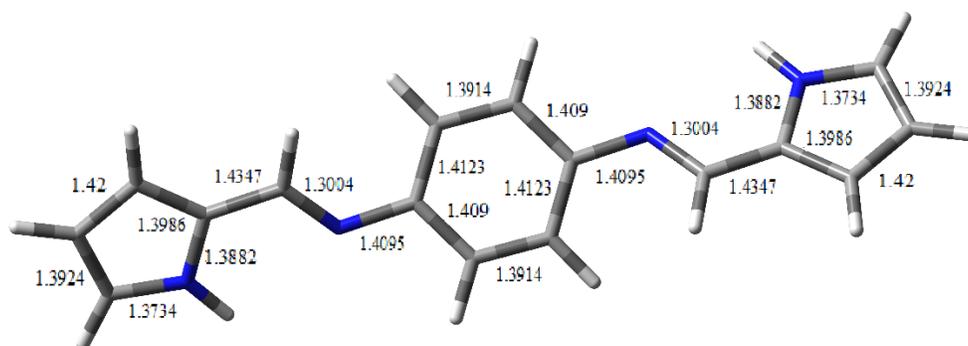


Figura 9. Longitud de enlace en Angstrom (\AA) del compuesto según el nivel B3LYP/6-31G

Las longitudes de enlace del pirrol teóricamente son 1,372 valor muy cercano a los tomados al compuesto que fueron 1,35 y 1,36 según cam-B3LYP/6-31G(2d) respectivamente.

Para describir completamente la geometría molecular es requerido un análisis de las longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros. Los átomos de hidrogeno se omiten completamente para poder enfocarnos en los ángulos formados por átomos de carbono y nitrógeno, pues estos nos ayudan a describir la no planaridad y la simetría de la molécula tomando en cuenta la baja basicidad del pirrol.

En las tablas 2 y 3 se encuentra la geometría completa en los dos niveles de estudio correspondientes.

Tabla 2. Geometría DFT/B3LYP/6-31G. Longitud de enlace, ángulos de enlace en grados (°) y ángulos diedros del compuesto.

LONGITUD	A	ANGULO	GRADOS	DIEDROS	GRADOS
C1-C2	1,412	C2-C1-C6	118,45	C6-C1-C2-C3	178,43
C1-C6	1,409	C2-C1-N7	124,11	N7-C1-C2-C3	1,09
C1-N7	1,410	C6-C1-N7	117,39	C2-C1-C6-C5	2,70
C2-C3	1,391	C1-C2-C3	120,47	N7-C1-C6-C5	0,21
C3-C4	1,409	C2-C3-C4	121,03	C2-C1-N7-C8	150,29
C4-C5	1,412	C3-C4-C5	118,45	C6-C1-N7-C8	152,93
C4-N14	1,410	C3-C4-N14	117,39	C1-C2-C3-C4	178,87
C5-C6	1,391	C5-C4-N14	124,11	C2-C3-C4-C5	2,70
N7-C8	1,300	C4-C5-C6	120,47	C2-C3-C4-N14	0,21
C8-C9	1,435	C1-C6-C5	121,03	C3-C4-C5-C6	178,43
C9-C10	1,399	C1-N7-C8	122,38	N14-C4-C5-C6	1,09
C9-N13	1,388	N7-C8-C9	120,80	C3-C4-N14-C15	152,93
C10-C11	1,420	C8-C9-C10	131,88	C5-C4-N14-C15	150,29
C11-C12	1,392	C8-C9-N13	121,06	C4-C5-C6-C1	178,87
C12-N13	1,373	C10-C9-N13	107,05	C1-N7-C8-C9	176,61
N14-C15	1,300	C9-C10-C11	107,63	N7-C8-C9-C10	178,60
C15-C16	1,435	C10-C11-C12	107,48	N7-C8-C9-N13	178,61
C16-C17	1,399	C11-C12-N13	107,88	C8-C9-C10-C11	0,04
C16-N20	1,388	C9-N13-C12	109,96	N13-C9-C10-C11	0,04
C17-C18	1,420	C4-N14-C15	122,38	C8-C9-N13-C12	179,92
C18-C19	1,392	N14-C15-C16	120,80	C10-C9-N13-C12	179,93
C19-N20	1,373	C15-C16-C17	131,88	C9-C10-C11-C12	0,01
		C15-C16-N20	121,06	C10-C11-C12-N13	179,94
		C17-C16-N20	107,05	C11-C12-N13-C9	0,08
		C16-C17-C18	107,63	C4-N14-C15-C16	176,61
		C17-C18-C19	107,48	N14-C15-C16-C17	178,60
		C18-C19-CN20	107,88	N14-C15-C16-N20	178,61
		C16-N20-C19	109,96	C15-C16-C17-C18	0,04
				N20-C16-C17-C18	178,43
				C15-C16-N20-C19	1,09
				C17-C16-N20-C19	2,70
				C16-C17-C18-C19	0,21
				C17-C18-C19-N20	150,29
				C18-C19-N20-C16	152,93

Tabla 3. DFT/cam-B3LYP/6-31G(2d). Longitud de enlace, ángulos de enlace en grados (°) y ángulos diedros del compuesto.

LONGITUD	A°	ANGULO	GRADOS	DIEDROS	GRADOS
C1-C2	1,397	C2-C1-C6	118,42	C6-C1-C2-C3	178,33
C1-C6	1,394	C2-C1-N7	123,50	N7-C1-C2-C3	1,28
C1-N7	1,403	C6-C1-N7	118,02	C2-C1-C6-C5	2,96
C2-C3	1,383	C1-C2-C3	120,57	N7-C1-C6-C5	0,17
C3-C4	1,394	C2-C3-C4	120,95	C2-C1-N7-C8	142,40
C4-C5	1,397	C3-C4-C5	118,42	C6-C1-N7-C8	145,34
C4-N14	1,403	C3-C4-N14	118,02	C1-C2-C3-C4	178,70
C5-C6	1,383	C5-C4-N14	123,50	C2-C3-C4-C5	2,96
N7-C8	1,276	C4-C5-C6	120,57	C2-C3-C4-N14	0,17
C8-C9	1,438	C1-C6-C5	120,95	C3-C4-C5-C6	178,33
C9-C10	1,382	C1-N7-C8	119,64	N14-C4-C5-C6	1,28
C9-N13	1,369	N7-C8-C9	121,15	C3-C4-N14-C15	145,34
C10-C11	1,411	C8-C9-C10	131,59	C5-C4-N14-C15	142,40
C11-C12	1,378	C8-C9-N13	121,02	C4-C5-C6-C1	178,70
C12-N13	1,355	C10-C9-N13	107,39	C1-N7-C8-C9	177,65
N14-C15	1,276	C9-C10-C11	107,42	N7-C8-C9-C10	178,87
C15-C16	1,438	C10-C11-C12	107,12	N7-C8-C9-N13	178,99
C16-C17	1,382	C11-C12-N13	108,15	C8-C9-C10-C11	0,12
C16-N20	1,369	C9-N13-C12	109,93	N13-C9-C10-C11	0,02
C17-C18	1,411	C4-N14-C15	119,64	C8-C9-N13-C12	179,84
C18-C19	1,378	N14-C15-C16	121,15	C10-C9-N13-C12	179,93
C19-N20	1,355	C15-C16-C17	131,59	C9-C10-C11-C12	0,03
		C15-C16-N20	121,02	C10-C11-C12-N13	179,93
		C17-C16-N20	107,39	C11-C12-N13-C9	0,09
		C16-C17-C18	107,42	C4-N14-C15-C16	177,65
		C17-C18-C19	107,12	N14-C15-C16-C17	178,87
		C18-C19-N20	108,15	N14-C15-C16-N20	178,98
		C16-N20-C19	109,93	C15-C16-C17-C18	0,13
				N20-C16-C17-C18	0,03
				C15-C16-N20-C19	179,84
				C17-C16-N20-C19	179,92
				C16-C17-C18-C19	0,03
				C17-C18-C19-N20	179,92
				C18-C19-N20-C16	0,10

Tabla 4. Comparación de ángulos de enlace con ambos niveles de estudio.

Átomos	cam-B3LYP/6-31G(2d)	B3LYP/6-31G
C2-C1-C6	118,42	118,45
C2-C1-N7	123,50	124,11
C6-C1-N7	118,02	117,39
C1-C2-C3	120,57	120,47
C2-C3-C4	120,95	121,03
C3-C4-C5	118,42	118,45
C3-C4-N14	118,02	117,39
C5-C4-N14	123,50	124,11
C4-C5-C6	120,57	120,47
C1-C6-C5	120,95	121,03
C1-N7-C8	119,64	122,38
N7-C8-C9	121,15	120,80
C8-C9-10	131,59	131,88
C8-C9-N13	121,02	121,06
C10-C9-N13	107,39	107,05
C9-C10-C11	107,42	107,63
C10-C11-C12	107,12	107,48
C11-C12-N13	108,15	107,88
C9-N13-C12	109,93	109,96
C4-N14-C15	119,64	122,38
N14-C15-C16	121,15	120,80
C15-C16-C17	131,59	131,88
C15-C16-N20	121,02	121,06
C17-C16-N20	107,39	107,05
C16-C17-C18	107,42	107,63
C17-C18-C19	107,12	107,48

C18-C19-N20	108,15	107,88
C16-N20-C19	109,93	109,96

En la Tabla 4 se muestran los ángulos de enlaces calculados para el compuesto con respecto al anillo de benceno en ambos niveles de estudio; Los ángulos de enlace del benceno en la literatura son de 120 grados al analizar la tabla se observa que solo cuatro ángulos tienen 120 grados (C1-C2-C3, C2-C3-C4, C4-C5-C6 y C1-C6-C5) y dos de 118 grados (C2-C1-C6 y C3-C4-C5) con cam-B3LYP/6-31G(2d), se disminuye el ángulo por la fuerza de atracción de densidad electrónica de los sustituyentes sobre la base de Schiff, pero este dato no se desvía mucho de los reportados y aceptados oficialmente. La mayoría de los datos para el compuesto son casi idénticos y no presentan mayor diferencia en ambos niveles de estudio, el pirrol tiene ángulos de enlace reportados de 109 y 107 grados lo cuales son idénticos a los mostrados por la tabla 1.1. Para los ángulos (C8-C9-10) 131,5893 grados con cam-B3LYP/6-31G(2d) y 131.8821 grados para B3LYP_6-31G existe una leve diferencia.

Los demás datos no representan mayor variabilidad con respecto a los valores de la tabla y cercanos a la realidad.

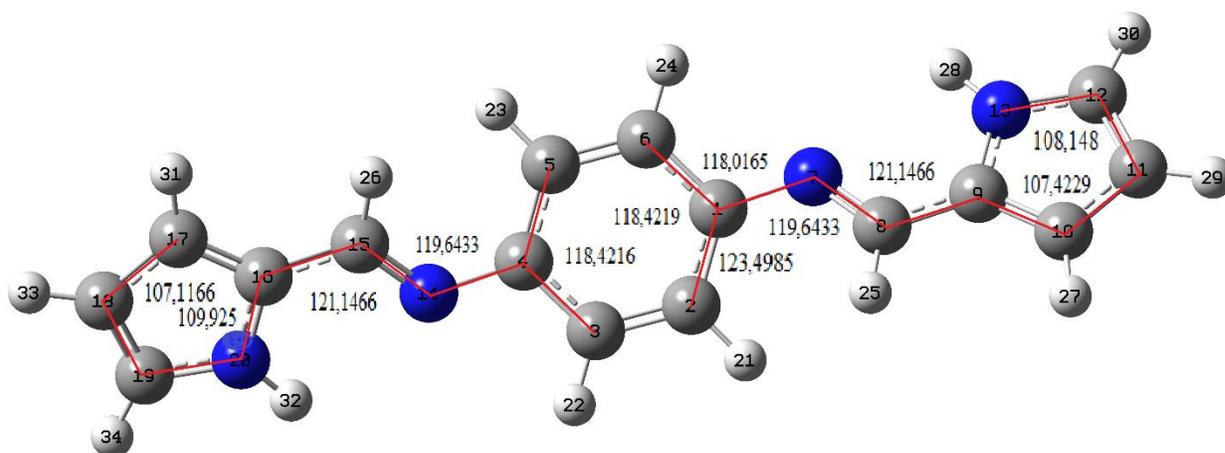


Figura 10. Ángulos de enlace en Angstrom (Å) del compuesto según el nivel cam-B3LYP/6-31G(2d).

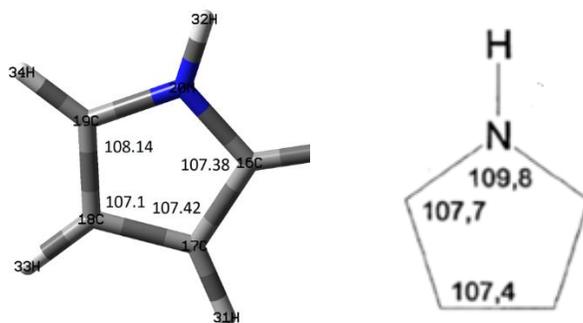


Figura 11. Ángulos de enlace del anillo pirrol reportadas por el programa y la literatura.

Para adquirir una explicación más completa de la geometría molecular de estos compuestos se realizará un análisis de los ángulos diedros de las moléculas, los cuales se muestran en la Tabla 4

Tabla 5. Ángulos diedros del compuesto.

Átomos	cam-B3LYP/6-31G(2d)	B3LYP/6-31G
C6-C1-C2-C3	178,33	178,43
N7-C1-C2-C3	1,28	1,09
C2-C1-C6-C5	2,96	2,70
N7-C1-C6-C5	0,17	0,21
C2-C1-N7-C8	142,40	150,29
C6-C1-N7-C8	145,34	152,93
C1-C2-C3-C4	178,70	178,87
C2-C3-C4-C5	2,96	2,70
C2-C3-C4-N14	0,17	0,21
C3-C4-C5-C6	178,33	178,43
N14-C4-C5-C6	1,28	1,09
C3-C4-N14-C15	145,34	152,93
C5-C4-N14-C15	142,40	150,29
C4-C5-C6-C1	178,70	178,87
C1-N7-C8-C9	177,65	176,61
N7-C8-C9-C10	178,87	178,60
N7-C8-C9-N13	178,99	178,61
C8-C9-C10-C11	0,12	0,04
N13-C9-C10-C11	0,02	0,04
C8-C9-N13-C12	179,84	179,92
C10-C9-N13-	179,93	179,93

C12		
C9-C10-C11-C12	0,03	0,01
C10-C11-C12-N13	179,93	179,94
C11-C12-N13-C9	0,09	0,08
C4-N14-C15-C16	177,65	176,61
N14-C15-C16-C17	178,87	178,60
N14-C15-C16-N20	178,98	178,61
C15-C16-C17-C18	0,13	0,04
N20-C16-C17-C18	0,03	178,43
C15-C16-N20-C19	179,84	1,09
C17-C16-N20-C19	179,92	2,70
C16-C17-C18-C19	0,03	0,21
C17-C18-C19-N20	179,92	150,29
C18-C19-N20-C16	0,10	152,93

Los valores mostrados en la tabla 4 representan los ángulos diedros del compuesto, en el cual se observan cada uno de los ángulos diedros del compuesto no se denotan muchas diferencias en sus medidas para ambos niveles, como son C6-C1-C2-C3 (178,33°) para cam-B3LYP/6-31G(2d) y (178,43°) para B3LYP_6-31G medidas semejantes lo mismo el enlace N7-C1-C2-C3 (1,28°) para cam-B3LYP/6-31G(2d) (1,09°) para B3LYP_6-31G, diedros que permanecen planos. Los ángulos C5-C4-N14-C15 (142,40°) para cam-B3LYP/6-31G(2d) y (150,29°) en B3LYP_6-31G y el enlace C2-C1-N7-C8 (140,40°) para cam-B3LYP/6-31G(2d) y (150,29°) para B3LYP_6-31G son ángulos que están en un mismo plano con respecto la base de Schiff se distorsionan acentuadamente uno en sentido contrario al otro al llegar al último carbono después del nitrógeno, que no está en el mismo plano del anillo fenilo, por otro lado los ángulos C8-C9-N13-C12 (179,84°) para cam-

B3LYP/6-31G(2d) y ($179,92^\circ$) con B3LYP_6-31G y el ángulo C15-C16-N20-C19 ($179,84^\circ$) con cam-B3LYP/6-31G(2d) y ($179,92^\circ$) para B3LYP/6-31G no se encuentran en el mismo plano con respecto a la base de Schiff sino en el plano de las moléculas sustituyentes que tienen una distorsión pronunciada uno contrario al otro a cada lado de la molécula central esta molécula tiene una forma de espiral o de hélice con base planar, sin poseer una planaridad completa pero si con una determinada simetría viéndola desde el punto de vista de los ángulos diedros.

Este compuesto tiene una distorsión angular moderadamente normal por la baja basicidad del pirrol, este es considerado como un aromático más que furano, estando pares electrónicos del nitrógeno deslocalizados de forma significativa en el sistema π .

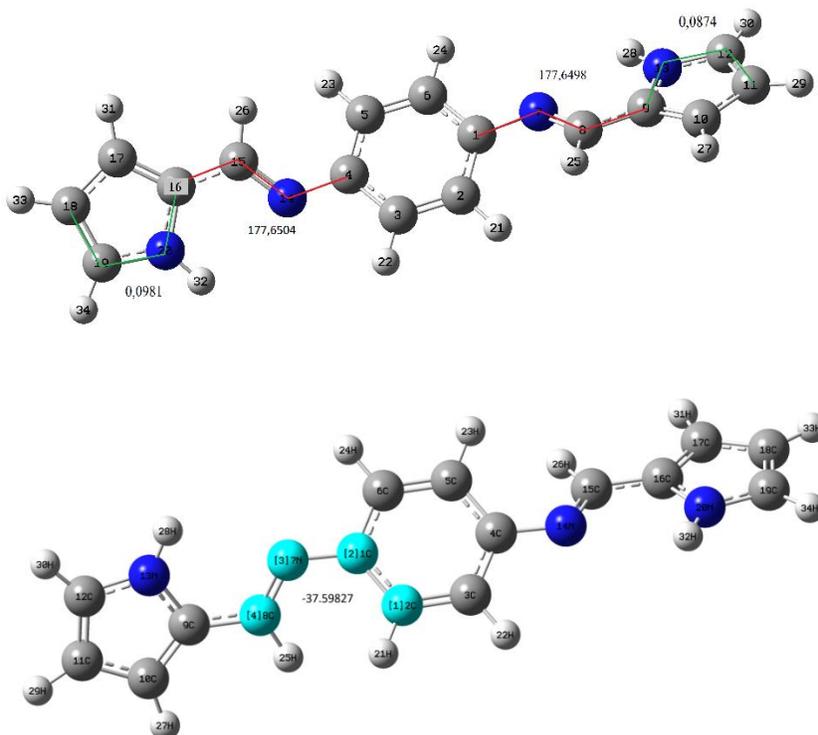


Figura 12. Ángulos diedros del compuesto cam-B3LYP/6-31G(2d).

Los ángulos del grupo fenilo del sistema pirrólico oscilan entre 176° a 179° , que corresponde con el valor experimental de este tipo de ciclo con hibridación sp^2 los cuales cuentan con un ángulo teórico de 176° . El ángulo de enlace que presentó un menor valor

corresponde a los enlaces entre C1-N7-C8-C9 con un valor de $177,75^\circ$ para cam-B3LYP/6-31G(2d) y de (176.61°) con B3LYP_6-31G esto como consecuencia a la tensión anular que se genera en un anillo de cinco miembros. El sustituyente pirrol del anillo fenilo muestra un ángulo calculado de (178.99°) para cam-B3LYP/6-31G(2d) y (178.61°) con B3LYP/6-31G causando una pequeña distorsión en la simetría del anillo, pero aun así permaneciendo, dando un valor menor de 176° , esto como consecuencia a su efecto electrónico.

Todos estos ángulos diedro del N7-C1-C2-C3(-178,720), N7-C1-C6-C5(-179,826), C2-C3-C4-N14(-179,825), N14-C4-C5-C6(-178,721), C1-N7-C8-C9 (177,649),N7-C8-C9-C10(178,871), C8-C9-C10-C11 (-179,876) , C8-C9-N13-C12 (179,843), C4-N14-C15-C16 (177,650), N14-C15-C16-C17 (178,8719), C15-C16-C17-C18 (-179,871), C15-C16-N20-C19 (179,836) presentan valores próximos a 0° y 180° lo que indica que el compuesto en estudio no es totalmente plano y presenta distorsiones que no están afectando en mucho a los ángulos y longitudes de enlace propios de los compuestos de la molécula, no obstante si provocan que esta misma se encuentre en forma de hélice totalmente resultando cada sustituyente en diferentes planos.

4.2 Análisis de transiciones electrónicas.

En la figura 8 se muestra el espectro ultravioleta en fase gaseosa, donde se obtuvo el máximo de absorción visible (λ_{\max}) y la fuerza del oscilador (f) para los diferentes estados excitados de la molécula, estos se reportan en la tabla 5.

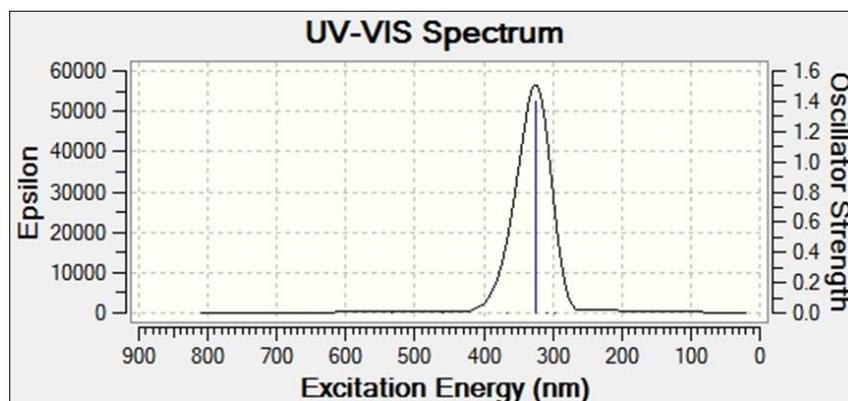


Figura 13. Espectro UV-vis teórico del compuesto

Tabla 6. Energía, banda de absorción, fuerza del oscilador y transición del compuesto.

Estado excitado	Energía (eV)	λ (nm)	Fuerza del oscilador	Naturaleza de la transición	% de contribución
1	3,8148	325,01	1,4001	HOMO-6 \rightarrow LUMO+1	2,7
				HOMO-2 \rightarrow LUMO	3,2
				HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	5,6
				HOMO \rightarrow LUMO	88,5
3	4,801	258,25	0,3724	HOMO-7 \rightarrow LUMO	13,3
				HOMO-6 \rightarrow LUMO+1	17,5
				HOMO-2 \rightarrow LUMO	52,6
				HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	11,2
				HOMO \rightarrow LUMO	2,9
				HOMO \rightarrow LUMO+2	2,5
10	5,9207	209,41	0,1163	HOMO-7 \rightarrow LUMO	5,3
				HOMO-6 \rightarrow LUMO+1	3,1
				HOMO-3 \rightarrow LUMO	50,2
				HOMO-2 \rightarrow LUMO	3,3
				HOMO-1 \rightarrow LUMO+1	4,9
				HOMO \rightarrow LUMO+2	33,2

En la tabla anterior se evidencian los estados excitados con mayor fuerza del oscilador. Se pudo observar una sola banda de absorción a una longitud de onda de 325.01 nm con una fuerza del oscilador de 1,4001 atribuida a la transición permitida HOMO \rightarrow LUMO, a pesar de que existen muchos estados excitados, solo se evidencia en el espectro una banda debido a que las demás no tienen una fuerza del oscilador alta. Cada estado excitado consta de diferentes transiciones que lo componen, acompañado de un valor numérico que representa la contribución de las transiciones al estado excitado.

4.3 Análisis vibracional

En este espectro se enmarcaron zonas de atenuadas señales comenzando por las altas frecuencias tenemos la zona de estiramiento N-H que está en 3639 cm^{-1} de intensidad baja y zona de estiramiento C=N-H a 3057 cm^{-1} con intensidad muy baja, la zona de estiramiento C=N encontrada en 1734 cm^{-1} de intensidad alta, en 1569 se encuentra una

banda de flexión aromática (fenilo) de baja intensidad, con longitud de onda de 1522 cm^{-1} se encuentran unos estiramientos asimétricos pirrol de bajísima intensidad y existiendo en la banda de 1488 cm^{-1} estiramientos simétricos pirrol de intensidad mucho más alta, identificado en la zona con una señal de 1473 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento simétrico C-N del sistema fenilo se encuentra a 1473 cm^{-1} de intensidad muy baja, la zona de flexión en el plano pirrol encontrada entre 1389 y 1336 cm^{-1} a baja intensidad, con 1284 cm^{-1} hallamos el balanceo del pirrol y en 1261 cm^{-1} se encuentra el balanceo del fenilo todas de débil intensidad, a los 1156 cm^{-1} existe un Aleteo del pirrol en la banda de los 1124 cm^{-1} está otra flexión en el plano pirrol de mayor intensidad que las anteriores a los 1066 cm^{-1} se encuentra el tijereteo del pirrol y en 913 cm^{-1} la deformación del pirrol también en 876 cm^{-1} , esta deformación del fenilo en el cual se dan unas deformaciones en los anillos, lo cual puede ser causado por el efecto de resonancia, o por la nube electrónica del sistema fenilo y finalmente en la banda de 756 cm^{-1} los aleteos fuera del plano del pirrol. Las vibraciones de estiramiento de un sistema aromático C=C, dan lugar a una banda característica en los espectros IR cubriendo el rango espectral de 1400 a 1600 cm^{-1} . En la tabla 6 se pueden observar a estas asignaciones teniendo un valor de 1473 cm^{-1} para el sistema aromático en estiramiento del fenilo. Por otra parte, esto nos confirma que el compuesto en estudio no es plano y experimenta deformación en forma de hélice quedando cada sistema aromático en un plano diferente por repulsiones y acciones de fuerzas electrostáticas en los sistemas en resonancia. En la tabla 7 se puede observar que esta señal cuyo valor calculado es de 3057 cm^{-1} , teniendo así buena correlación con el valor experimental y confirmando la presencia de este grupo funcional en el compuesto de estudio.

Por lo general, las vibraciones de estiramiento de un sistema aromático C=C, dan lugar a una banda característica en los espectros IR cubriendo el rango espectral de 1400 a 1600 cm^{-1} [25]. En la tabla 7 se puede observar que esta asignación tiene entre un valor de 1473 cm^{-1} . La vibración de estiramiento C=N del sistema pirrol se asigna a una banda experimental IR de intensidad muy débil entre 1522 y 1488 cm^{-1} .

Las vibraciones C-H en teoría, son normalmente observadas en la región de 1300 - 1000 cm^{-1} como bandas débiles, en la tabla 7 se observa dichas vibraciones a 1066 cm^{-1} y 1284 cm^{-1} que involucran a los hidrógenos del sistema pirrol y fenilo teniendo en cuenta sus tijereteos,

balanceos y flexiones. Por otra parte, esto nos confirma que el compuesto en estudio tiende a ser totalmente elíptico pues se da una deformación del plano del compuesto causado por efectos de resonancia sobre un sistema tan simétrico y por propias repulsiones entre hidrógenos y entre nitrógenos de forma ordenada y estable manteniendo sus nubes electrónicas equilibradas en esta forma con pronunciados desplazamientos de cargas sobre la molécula al experimentar estados excitados.

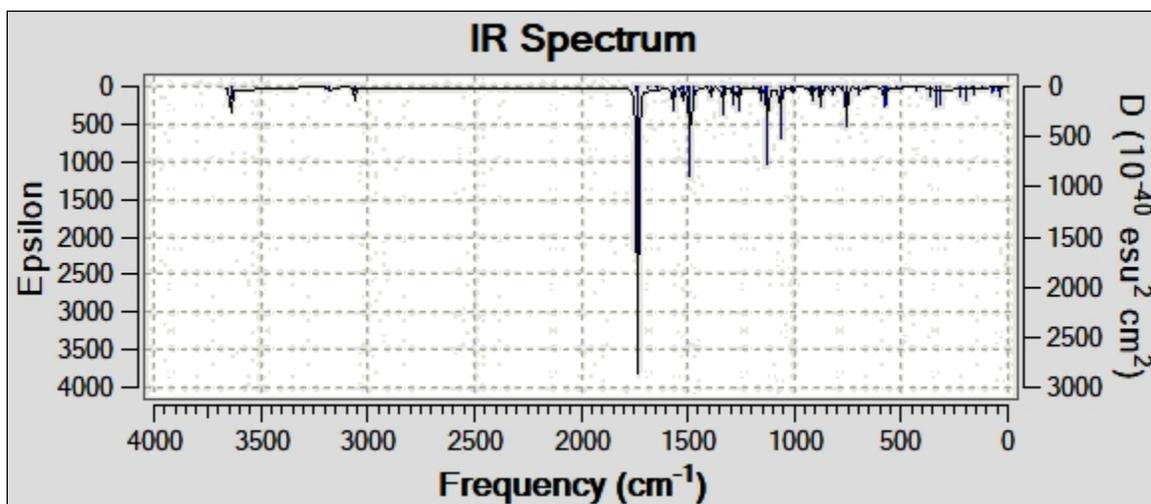


Figura 14. Espectro IR calculado del compuesto.

Tabla 7. Frecuencias vibracionales del compuesto. Factor de escalamiento 0.9486 (cam-B3LYP/6-31G(d))

Frecuencia	Número de onda (cm ⁻¹)		Intensidad	Asignación
	Calculada	Escalada		
95	3639	3452	100	Estiramiento N-H
83	3057	2900	37	Estiramiento C=N-H
81	1734	1644	1124	Estiramiento C=N
76	1569	1488	92	Flexión aromática (fenilo)
74	1522	1443	51	Estiramientos asimétricos pirrol
71	1488	1411	335	Estiramientos simétricos pirrol
69	1473	1397	37	Estiramientos simétricos fenilo
67	1389	1317	32	Flexión en el plano pirrol
65	1336	1267	90	Flexión en el plano pirrol
61	1284	1218	58	Balaceo del pirrol
59	1261	1196	76	Balaceo del fenilo

56	1156	1096	39	Aleteo del pirrol
53	1124	1067	218	Flexión en el plano pirrol
51	1066	1011	137	Tijereteo del pirrol
42	913	866	34	Deformación del pirrol
37	876	831	42	Deformación del fenilo
31	756	717	77	Aleteo fuera del plano del pirrol
30	756	717	46	Aleteo fuera del plano del pirrol

4.4 Análisis HOMO-LUMO y descriptores de reactividad

Los valores calculados de energía de los orbitales frontera HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 y “*band-gap*” se encuentran tabulados en la tabla 8, estos valores fueron calculados en Hartree y eV, a cual muestra una mayor densidad electrónica de -6,3838 eV para el orbital HOMO concentrada uniformemente sobre toda la molécula, pero especialmente en las regiones del grupo electro donador, es decir el grupo pirrol, por tanto, se puede inferir que este sustituyente estabiliza la densidad electrónica de la molécula por el par de electrones libres que posee, dicha estabilización es consecuencia de los efectos de resonancia. Por otro lado, el orbital LUMO tiene la densidad electrónica distribuida también sobre todo el sistema, pero en especial en la región del sustituyente electro-atrayente u aceptor el cual experimenta un gran movimiento de densidad electrónica que corresponde al grupo para diamino-fenileno y los sistemas pirroles en los que esta densidad electrónica experimenta cambios de posición sobre los orbitales de los átomos del sustituyente, siendo así el orbital HOMO el dador y el orbital LUMO el aceptor; estos fenómenos de transferencia de carga no son tan notables en las figuras presentadas, pero numéricamente se observa una significativa diferencia. Por otra parte, la densidad electrónica del sistema espaciador se encuentra dispersa, es notorio identificar que la densidad electrónica pasó de una región a otra. En el HOMO -1 la densidad electrónica también está uniforme distribuida sobre todo el sistema con ligeros giros de la densidad del orbital sobre el benceno y más acumulado sobre los sistemas del pirrol cuya densidad electrónica no experimenta desplazamientos pronunciados, por otra parte, el LUMO +1 la densidad electrónica también se encuentra concentrada sobre toda la molécula experimentando giros de densidad electrónica sobre los orbitales de los átomos del benceno y en los sistemas pirroles acentuándose su densidad de carga electrónica junto con las

aminas unidas al benceno.

Un “*band-gap*” de 6,2001 eV indica claramente que la molécula es poco estable por presentar una dureza global de 3,1001 y poseer una alta suavidad global como factor de mucha reactividad molecular, en este caso la transferencia de la carga está ocurriendo dentro de la molécula con la brecha energética de HOMO y LUMO y explica el hecho de que la interacción eventual de la transferencia de la carga ocurre mediante el sistema espaciador. Por lo cual, el compuesto en estudio no sería un buen candidato para ser utilizado como semiconductor si no como un aislante debido a que su valor de 6,2001 eV, los compuestos más usados como semiconductores son el tiofeno; a través de la adición o eliminación de electrones de los orbitales π conjugados, en este caso no se presentó un “*band-gap*” apropiado. ^[43] En general los materiales semiconductores orgánicos incluyen hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) donde las propiedades conductoras dependen de la brecha energética y está establecido que la energía de banda de separación de los aislantes es grande (> 4 eV), pero inferior para semiconductores (< 3 eV) ^[33]. En el diagrama también se muestra un potencial químico muy bajo de -3,2838 lo que corrobora a la tendencia del compuesto a que sus propiedades permanezcan al intentar reaccionar con otras sustancias y además con una alta electronegatividad de 3,2838 que ocasiona que el compuesto permanezca estable y tendiendo a captar electrones de otros compuestos conservando una buena zona de potencial químico y de densidad electrónica

Tabla 8. Valores calculados para los orbitales de frontera y su respectivo “*band-gap*”

Parámetro	eV
LUMO	-0,1837
HOMO	-6,3838
Electronegatividad	3,2838
Potencial químico	-3,2838
Dureza global	3,1001
Suavidad global	1,0296
Índice de electrofilia global	1,7391
<i>Band-gap</i>	6,2001
LUMO+1	0,6198
HOMO-1	-7,1770
<i>Band-gap</i>	7,7969

El potencial químico está relacionado con la electronegatividad, el cual indica que la densidad electrónica del sistema puede variar y los electrones pueden fluir de una región de alto potencial o mayor electronegatividad a uno de menor potencial o menor electronegatividad. El resultado obtenido para la molécula neutra (-3,2838 eV) nos indica que la densidad electrónica del sistema puede variar espontáneamente, al tener este un valor negativo. Por otro lado, el valor de electronegatividad de 3,2838 eV indica que la molécula tiende a atraer electrones sin cambiar su densidad electrónica. La dureza (η) corresponde a la separación entre el HOMO y LUMO, cuanto mayor es la brecha de energía orbital HOMO-LUMO, más dura es la molécula, es decir mide la resistencia impuesta por éste al cambio en su distribución electrónica y/o polarizarse. Por tanto, el sistema al tener un valor de dureza de 3,1001 eV tendrá mucha tendencia a dar o recibir electrones, es decir, la dureza se ha asociado con la estabilidad del sistema químico. En ese orden de ideas y aplicando la teoría de ácidos y bases de Parr y Pearson, ^[44-45] se tiene que el sistema en estudio posee un comportamiento de base blanda, caracterizándose por su alta polarizabilidad, alta electronegatividad y por ser una especie donadora y receptora de electrones, por tanto, preferirá reaccionar con sistemas que presenten el comportamiento de un ácido blando. La suavidad puede medir el grado de reactividad química del compuesto y ésta tiene un valor de 1,0296 eV el cual es bajo lo que indica que presenta poca reactividad y es el recíproco de la dureza. ^[46]

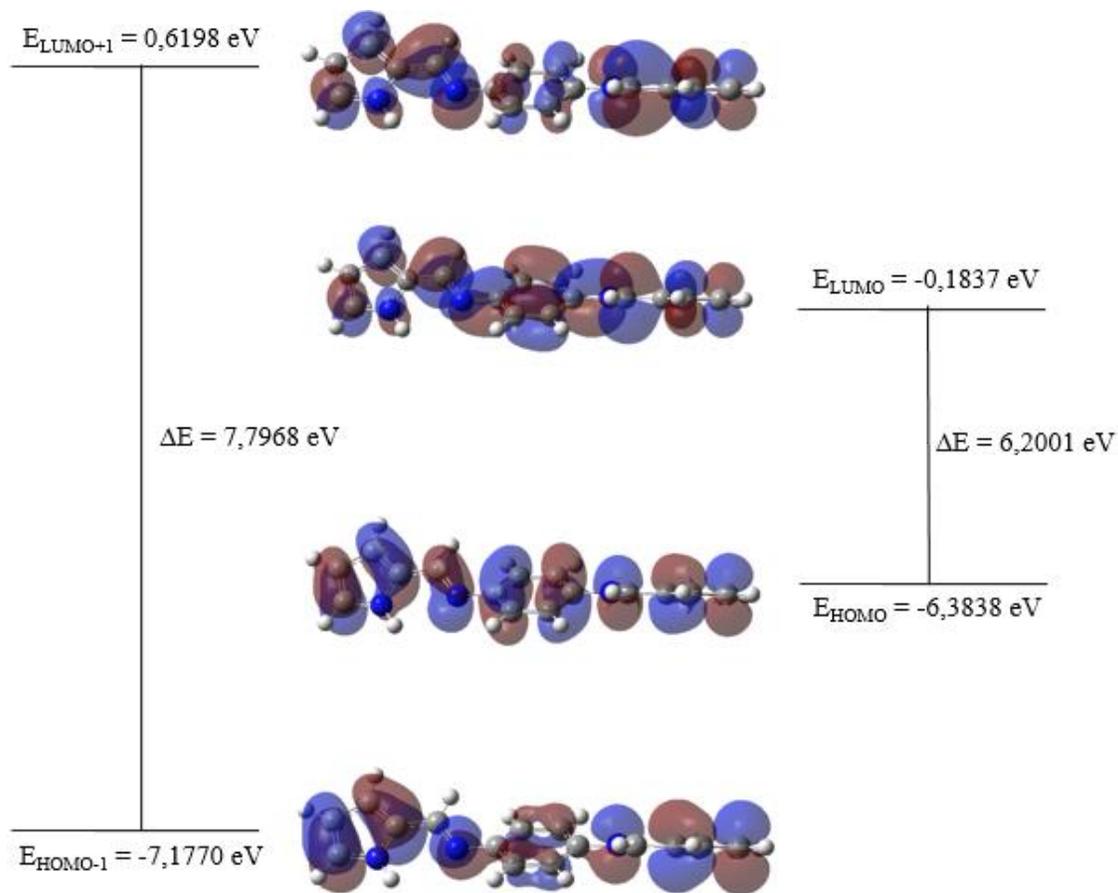


Figura 15. Orbitales moleculares de frontera del compuesto

4.5 Superficie de energía potencial electrostática (MEP)

En la figura 11 se ilustran los sitios reactivos de la molécula y la distribución de carga, de igual forma se predicen los sitios más probables en los cuales se puede llevar a cabo un ataque electrofílico y/o nucleofílico. El rojo indica una alta densidad de electrones y el azul una concentración mínima de electrones, en la superficie interna de la molécula (regiones verdes), las densidades electrónicas son en promedio altos debido a la presencia de átomos de carbono que tienen menos electronegatividad, esto indica que el potencial electrostático es menor, teniendo así regiones azul claro indicadoras de extrema deficiencia electrónica, el cual se concentran en la periferia del compuesto en donde se encuentran los hidrógenos del grupo pirrol y fenilo. En la parte intermedia del compuesto donde se encuentra el grupo

fenilo los hidrógenos del grupo imina y en los extremos del compuesto los carbonos y nitrógenos del pirrol que presentan color verde o amarillento lo cual indica que la distribución de electrones en esta zona es neutra o intermedia, es decir, que existe un balance de la densidad electrónica la cual se da por la presencia de enlaces covalentes desde una capa exterior periférica azul clara rodeando toda la molécula exactamente en los hidrógenos de cada grupo hacia la región interna donde se encuentran los pirroles y el grupo fenilo parte coloreada en verde claro amarillo región con moderada densidad electrónica y sólo en la imina de la base de Schiff presenta región roja oscura con alta densidad eléctrica indicando un posible sitio de ataque electrofílico.

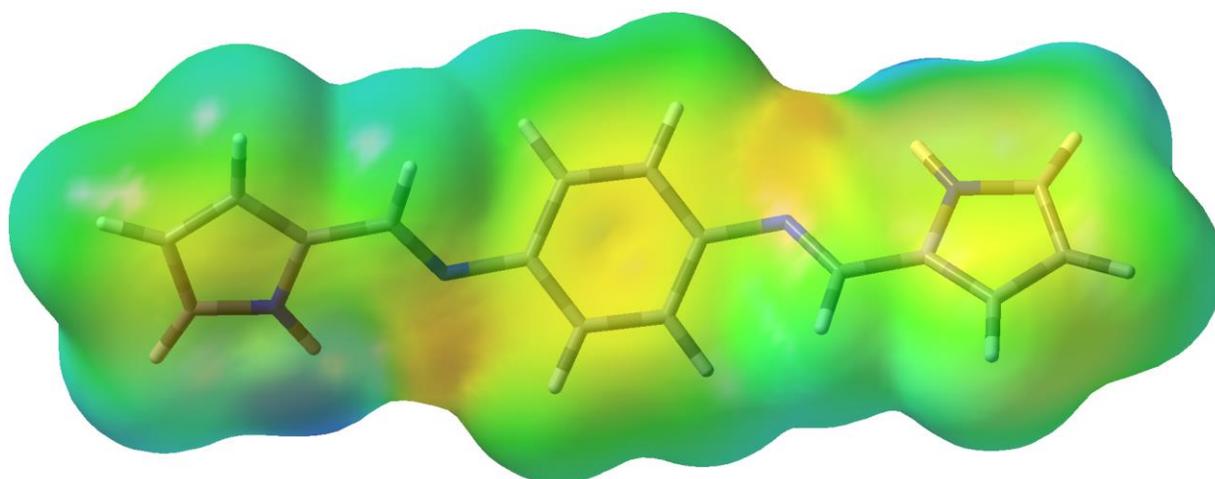


Figura 16. Mapa de potencial electrostático para el compuesto.

4.6 Descriptores locales de reactividad: funciones de Fukui y suavidad

Se realizó un análisis de las funciones condensadas de Fukui que se obtuvieron a partir del Análisis de Poblacional Natural (NPA), y así obtener las distribuciones de cargas para los estados aniónico (f_A^-), catiónico (f_A^+) y radicalario (f_A^0), estos resultados se muestran en la tabla 9. Los valores de las funciones de Fukui negativos no se tendrán en cuenta ya que no tienen significado físico puesto que los valores de estas funciones están relacionados con la probabilidad de encontrar un electrón en un orbital, lo que corresponde al cuadrado de la función de onda del sistema por tanto nunca se obtendrán valores negativos.

Teniendo puntos de carga nula que se mantienen estables sin reaccionar con un valor de 0,0450 para el (C12) y el (C19), también y debido a que el sistema en estudio es grande, las funciones de Fukui tienden a diluirse entre los átomos y en muchos de los casos su diferencia presenta valores pequeños. Para estos casos se hace uso de otros descriptores locales de reactividad; llamados suavidades locales los cuales complementan el estudio sobre los puntos más reactivos en la molécula. La suavidad local es directamente proporcional a la función de Fukui, por tanto en este caso los valores más altos en los tres parámetros (sf^- , sf^+ , sf^0) lo tienen sf^- : el átomo de nitrógeno del sistema dimetilamino (N7) y (N14) con un valor de 1,3075, el átomo de nitrógeno del grupo pirrol (N13) y (N20) tiene el menor valor de sf^- , con 1,1248 y, teniendo sf^+ : el hidrógeno 28 (H28) y el hidrógeno 32 (H32) con un valor de 1,0119 cada uno y por parte de sf^0 : los carbonos (C12) y (C19) adyacentes a los nitrógenos del pirrol con carga neutra de 0,1974. Teniendo en cuenta que son estos átomos los que permiten un mayor cambio en su densidad electrónica al interaccionar con un electrófilo, nucleófilo o radicales.

Tabla 9. Índice de Funciones Fukui del compuesto.

Átomo	Función de Fukui condensada			Suavidad local		
	f_A^-	f_A^+	f_A^0	Sf_A^-	Sf_A^+	Sf_A^0
C1	0,0484	0,0295	0,0390	0,2124	0,1296	0,1710
C2	0,1431	-0,1266	0,0083	0,6280	-0,5554	0,0363
C3	0,1513	-0,1031	0,0241	0,6639	-0,4527	0,1056
C4	0,0484	0,0295	0,0390	0,2124	0,1296	0,1710
C5	0,1431	-0,1266	0,0083	0,6280	-0,5554	0,0363
C6	0,1513	-0,1032	0,0241	0,6639	-0,4527	0,1056
N7	0,2979	-0,2226	0,0377	1,3075	-0,9767	0,1654
C8	-0,0400	-0,0147	-0,0273	-0,1753	-0,0645	-0,1199
C9	0,0150	0,0290	0,0220	0,0656	0,1273	0,0965
C10	0,1902	-0,1525	0,0189	0,8349	-0,6692	0,0828
C11	0,1753	-0,1395	0,0179	0,7694	-0,6123	0,0785
C12	0,1193	-0,0294	0,0450	0,5237	-0,1289	0,1974
N13	0,2563	-0,2755	-0,0096	1,1248	-1,2091	-0,0421
N14	0,2979	-0,2226	0,0377	1,3075	-0,9768	0,1653
C15	-0,0400	-0,0147	-0,0273	-0,1753	-0,0644	-0,1199
C16	0,0150	0,0290	0,0220	0,0656	0,1273	0,0965
C17	0,1902	-0,1525	0,0189	0,8349	-0,6691	0,0829

C18	0,1753	-0,1395	0,0179	0,7694	-0,6123	0,0785
C19	0,1193	-0,0294	0,0450	0,5237	-0,1289	0,1974
N20	0,2563	-0,2755	-0,0096	1,1248	-1,2091	-0,0421
H21	-0,1083	0,1283	0,0100	-0,4755	0,5632	0,0438
H22	-0,1107	0,1336	0,0115	-0,4856	0,5863	0,0503
H23	-0,1083	0,1283	0,0100	-0,4755	0,5632	0,0438
H24	-0,1107	0,1336	0,0115	-0,4856	0,5863	0,0503
H25	-0,0871	0,1149	0,0139	-0,3821	0,5045	0,0612
H26	-0,0871	0,1149	0,0139	-0,3821	0,5045	0,0612
H27	-0,1130	0,1331	0,0101	-0,4960	0,5843	0,0441
H28	-0,2195	0,2306	0,0055	-0,9634	1,0119	0,0242
H29	-0,1102	0,1338	0,0118	-0,4837	0,5871	0,0517
H30	-0,1080	0,1310	0,0115	-0,4740	0,5747	0,0504
H31	-0,1130	0,1331	0,0101	-0,4960	0,5843	0,0441
H32	-0,2195	0,2306	0,0055	-0,9634	1,0119	0,0242
H33	-0,1102	0,1338	0,0118	-0,4837	0,5871	0,0517
H34	-0,1080	0,1310	0,0115	-0,4740	0,5747	0,0504

4.7 Orbital natural de enlace (NBO)

En el análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO), se obtuvieron del cálculo 448 orbitales, los cuales se encuentran distribuidos y/o clasificados como lo indica la tabla 10, en donde se aprecian orbitales tipo Lewis que son los enlazantes, internos, también conocidos de núcleo; pares solitarios, pertenecientes a los electrones desapareados de los 4 átomos de nitrógenos presentes en la molécula; Rydberg, orbitales virtuales o probabilísticos; y orbitales no-Lewis o anti-enlazantes.

Tabla 10. Distribución de Orbitales moleculares

Tipo de orbital	# de orbitales
Enlazantes	45
Internos	20
Pares solitarios	4
Rydberg	334
Anti-enlazantes	45
Total	448

El análisis de NBO proporciona un método eficiente para estudiar la interacción intra e intermolecular, ^[47] también es una herramienta esencial para investigar la transferencia de

carga o conjugación en sistemas moleculares, en términos de ocupación y composición de los NBOs Lewis. Se pudo observar que las densidades electrónicas u ocupaciones máximas son 0,99064; 0,99064; 0,99324; 0,96012; 0,98920; 0,01180; 0,01179; 0,00473; 0,08573; 0,01573 que corresponde a los enlaces tipo sigma (σ) de C1-N7; C4-N14; N7-C8; N7-C8; C8-C9; C1-N7; C4-N14; N7-C8; N7-C8; C8-C9 respectivamente, mostrando una fuerte interacción de los electrones tipo sigma. Estas altas interacciones y densidad electrónica se encuentra en todo el sistema, ya que se obtienen valores altos a los extremos del sistema que corresponden a las ubicaciones de los grupos etilamina que se encuentran en posiciones *para* con respecto al fenilo (C1-N7; C4-N14); en el centro de la molécula (N7-C8) y en el otro extremo de la molécula donde se encuentra ubicado el grupo pirrol (C8-C9); los primeros datos pueden ser un factor determinante en los valores más altos de densidad electrónica, debido a que el nitrógeno en sus enlaces tiende a atraer cierta densidad. En los orbitales tipo Lewis, el enlace σ (N1-C7) se forma a partir del híbrido $sp^{2.03}$ sobre el nitrógeno, que es la mezcla de s(32.92%) p(66.80%) d(0.28) lo mismo pasa en el enlace σ (N4-C14) sobre el nitrógeno con una mezcla de s(32.92%) p(66.80%) d(0.28%) a partir del híbrido $sp^{2.03}$ y de $sp^{2.48}$ con porcentaje de s(28.68%) p(71.24%) d(0.08%) sobre el carbono, de igual forma el enlace σ (N7-C8) se forma a partir del híbrido $sp^{1.54}$ sobre el carbono, que es la mezcla de s(33.15%) p(66.76%) d(0.09%); por otra parte el enlace π (N7-C8) se forma a partir del híbrido sp sobre el nitrógeno, que es la mezcla de s(39,21%) p(60,47)d(0,32%), lo que da lugar a la formación de un enlace doble remarcado por el orbital p . Los pares electrónicos solitarios estabilizan el sistema generando una transferencia de carga intramolecular al tener valores muy cercanos a las contribuciones para la formación de un enlace sigma (σ) y para un enlace pi (π) como por ejemplo: 0.94726; 0,78541; 0,94726 ;0,55206 del LP(1)N7; LP(1) N13 y LP(1) N14 respectivamente, sin embargo estos pares electrónicos libres cuentan con diferente hibridación ya que los pares solitarios del LP(1) N13 y poseen hibridación $p^{1.00}$, puesto que un par electrónico libre es un orbital p puro; pero el LP(1)N7 y del LP(1) N14 poseen hibridación $sp^{2.64}$ es decir, la hibridación de este par electrónico libre corresponde a sp^2 ya que este hace parte de la conexión del anillo aromático fenilo con el sistema pirrol en una base de Schiff.

Tabla 11. (Ocupación) Orbital de enlace/ Coeficientes/ Híbridos

Aceptor	Densidad electrónica	Hibridación	Contribución de Orbitales atómicos naturales (%)
C1-N7	0,99064	0,6426(sp ^{2.48}) C1 0,7662(sp ^{2.03}) N7	C: s(28.69%) p(71.23%) d(0.08%)
			N: s(28,68%) p(66,80%) d(0,28%)
C4-N14	0,99064	0,6426(sp ^{2.48}) C4 0,7662(sp ^{2.03}) N14	N: s(32,92%) p(66,80%) d(0,28%)
			C: s(28,68%) p(71,24%) d(0,08%)
N7-C8	0,99324	0,6389(sp ^{2.01}) C8 0,7693(sp ^{1.54}) N7	C: s(33,15%) p(66,76%) d(0,09%)
			N: s(39,21%) p(60,47%) d(0,32%)
N7-C8	0,96012	0,6330(sp ^{99.99}) C8 0,7741(sp ^{99.99}) N7	C: s(0,33%) p(99,58%) d(0,10%)
			N: s(0,34%) p(99,27%) d(0,39%)
C8-C9	0,98920	0,6964(sp ^{1.92}) C8 0,7176(sp ^{1.75}) C9	C: s(34,22%) p(65,73%) d(0,04%)
			C: s(36,33%) p(63,62%) d(0,05%)

Además del número de orbitales y su clasificación, la hibridación de los diferentes átomos, el cálculo de NBO's, también predice Los valores de energía E2 para la interacción entre el orbital lleno i (donadores) y el orbital desocupado j (aceptores). Calculados por la teoría de la perturbación de segundo orden son estimados por la Ecuación 27. Cuanto mayor sea el valor de energía, más intensa es la interacción entre donadores de electrones y mayor será el grado de conjugación de todo el sistema.

$$E_2 = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (27)$$

Donde q_i es la ocupación o densidad electrónica del orbital donador. E_i y E_j son los elementos diagonales y F(i,j) es el elemento de la matriz de Fock NBO en diagonal. De esta ecuación resulto el valor de la energía involucrada en las interacciones hiperconjugativas entre átomos de la molécula, lo que determino la evidente transferencia de carga de un orbital o par electrónico libre a un orbital anti-enlazante, este argumento explica por el flujo de densidad electrónica en la molécula, tal como se evidencia en la tabla 12, donde se enumeran las transferencias electrónicas de los orbitales más sobresalientes en términos de energía y partes del sistema en estudio; situación que confirma la capacidad de algunos orbitales y pares electrónicos libres para donar densidad electrónica hacia el centro de la

molécula, a través del puente del grupo imino o base de Schiff y por parte de los grupos pirroles.

Tabla 12. Transferencia de densidad electrónica de los orbitales más representativos de la molécula.

Donor (<i>i</i>)	Aceptor (<i>j</i>)	Energía (E_2) (Kcal/mol)
C1-C2 (π)	C3-C4 (π^*)	15.87
C1-C2 (π)	N7-C8 (π^*)	4.74
C3-C4 (π)	C1-C2 (π^*)	15.76
C3-C4 (π)	N14-C15 (π^*)	5.35
C9-C10 (π)	N7-C8 (π^*)	13.2
C19-N20 (π)	C19-C17 (π^*)	11.19
C-16-C17 (π)	C19-N20 (π^*)	8.29
N13	C9-C10 (π^*)	25.98
N13	C11-C12 (π^*)	28.12

4.8 Resonancia magnética nuclear (RMN ^1H).

Se realizó un estudio de RMN en fase gaseosa con el método GIAO, tomando como referencia el espectro experimental ^[48], de igual forma se obtuvo el espectro protónico en los programas Gaussian, MestReNova y ChemDraw obteniendo los espectros y desplazamientos químicos teóricos expresados en ppm (partes por millón). Así mismo, se hizo la respectiva comparación por fragmentos con espectros experimentales encontrados en la literatura.

En el espectro RMN ^1H (Figura 17), se identifican 8 señales. En un campo alto la cual corresponde a la zona aromática se observan dos señales a 6,28 ppm equivalente a un triplete integrando para 2 protones H29 , H33 y 6,48 ppm equivalente a un doblete que integra para 2 protones H27 e H31 correspondiente a los protones del grupo pirrol, ya que se encuentra rodeado de una gran densidad electrónica proveniente del anillo fenil lo cual le permite protección a estos protones, además de esto el grupo amino de la base de Schiff al

ser un grupo electro donador activa el anillo aumentando la densidad electrónica desplazando estos protones hacia campo alto.

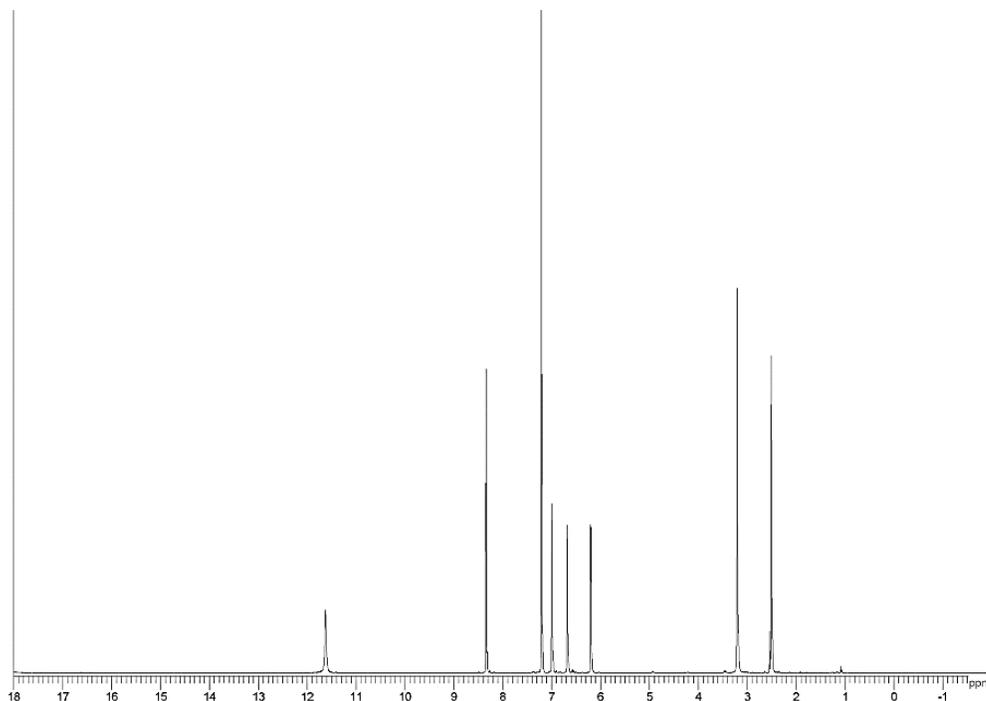


Figura 17. Espectro RMN protónico experimental del compuesto

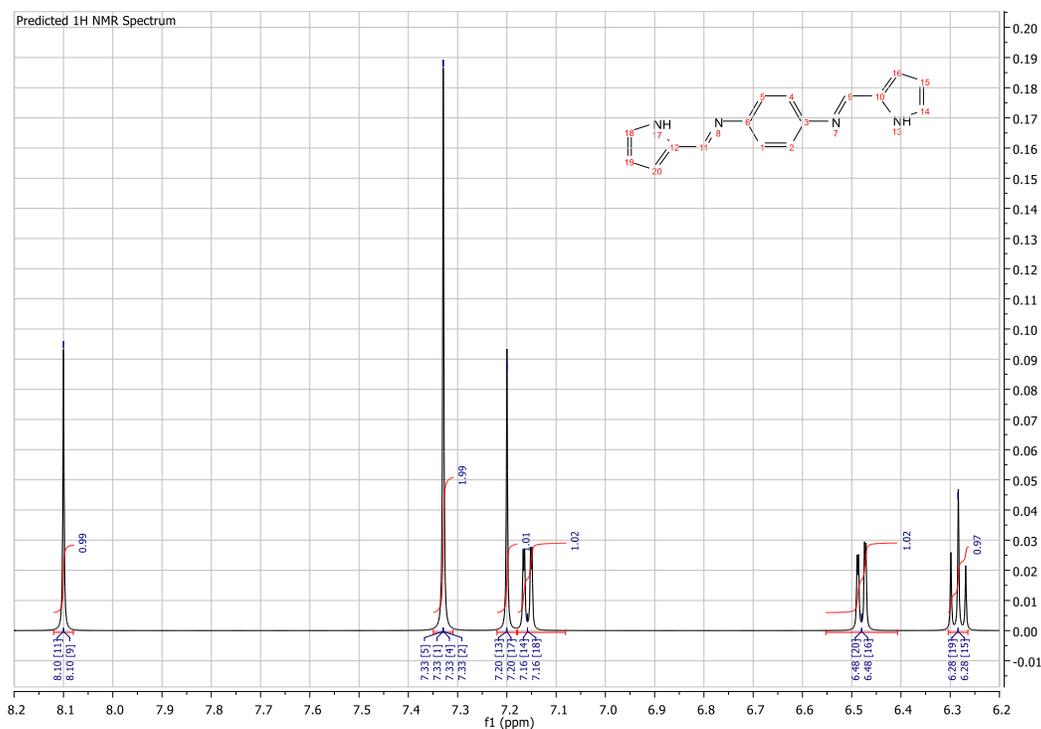


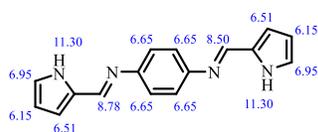
Figura 18. Espectro de RMN protonico calculado en MestReNova.

De la Tabla 11 analizando los resultados del programan MestReNova se observa que los protones del sistema base de Schiff presentan un mayor desplazamiento que cualquier otro protón con una señal de 8,20 ppm equivalente a un singlete que integra para el protón H25, H26 convirtiéndose así en los protones más desprotegido por encontrarse en medio de las densidades electrónicas provenientes del grupo fenilamino y del sistema pirrol. De igual forma se ven reflejados en los otros dos programas; esto se debe a que se encuentran más alejados de las nubes electrónicas del grupo fenil, por lo que necesita menor campo magnético para entrar en resonancia.

Entre los protones del grupo fenilo se tiene que los más desplazados son H22, H24,H21 y H23 que tienen valores de 7,33 ppm calculado equivalente a un singlete, esto se debe a la densidad electrónica suministrada por el sistema pirrol, creando una desprotección de protones permitiéndole un mayor campo aplicado a este, estos protones se ven directamente afectados por la nube electrónica del sistema pirrol por igual magnitud ; teniendo así buena correlación con el valor experimental que tiene un rango de 7,33–7,23 ppm para protones aromáticos.

En campo medio se observa unas señales de 7,20 ppm equivalente a un singlete que integra para dos protones H28 y H32 y con una señal de 7,16 ppm equivalente a un doblete que integra para dos hidrógenos H30 y H34 convirtiéndose así estas dos señales con los protones con una desprotección media pues por pertenecer al sistema pirrol el cual por su resonancia electrónica no deja escapar sus protones tan fácilmente y por encontrarse lejos de la densidad electrónica proveniente del grupo fenilamina le da estas características. Éste es el único dato (720 ppm) un poco alejado del experimental, los demás si están cercanos, pero por este método produjo un porcentaje de error mayor de (11,9) seguido de los resultados del Gaussian con (6,2) y finalmente con un porcentaje de error menor y de mayor confianza para el Chemdrawn con una desviación estándar de (2,5).

ChemNMR 1H Estimation



Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough

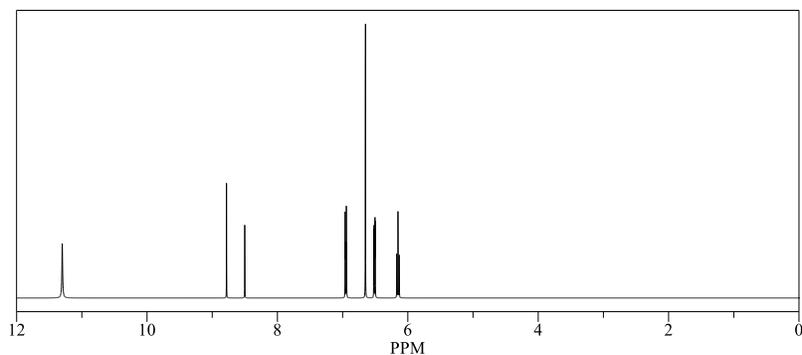


Figura 19. Espectro de RMN protónico calculado en ChemDraw.

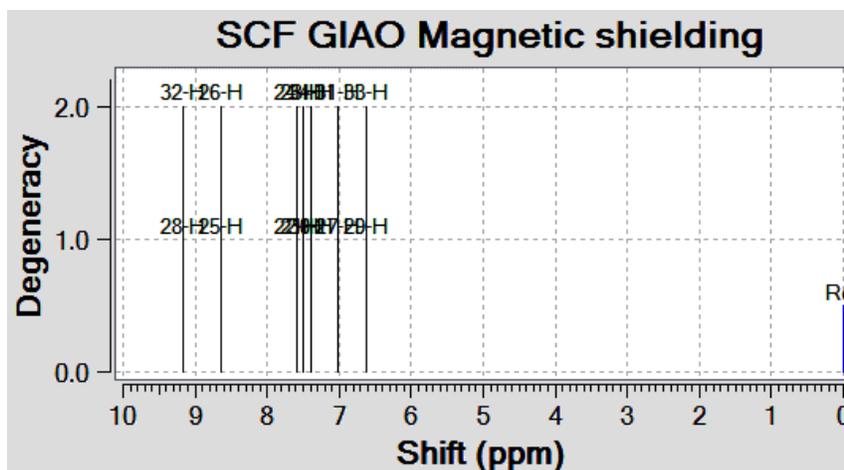


Figura 20. Espectro de RMN protónico calculado en Gaussian.

4.9 Resonancia magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C).

A continuación, se presenta los resultados de los cálculos computacionales en los cuales se hace la relación para cada carbono en el compuesto de estudio y su desplazamiento químico. Partiendo del espectro experimental ^[48] como patrón y comparadose con los espectros de ^{13}C en los programas Gaussian, MestReNova y ChemDraw.

En la Figura 21 se pueden distinguir 7 señales que en este caso son equivalentes y corresponden a los tipos de carbono en los diferentes ambientes químicos presentes en la molécula.

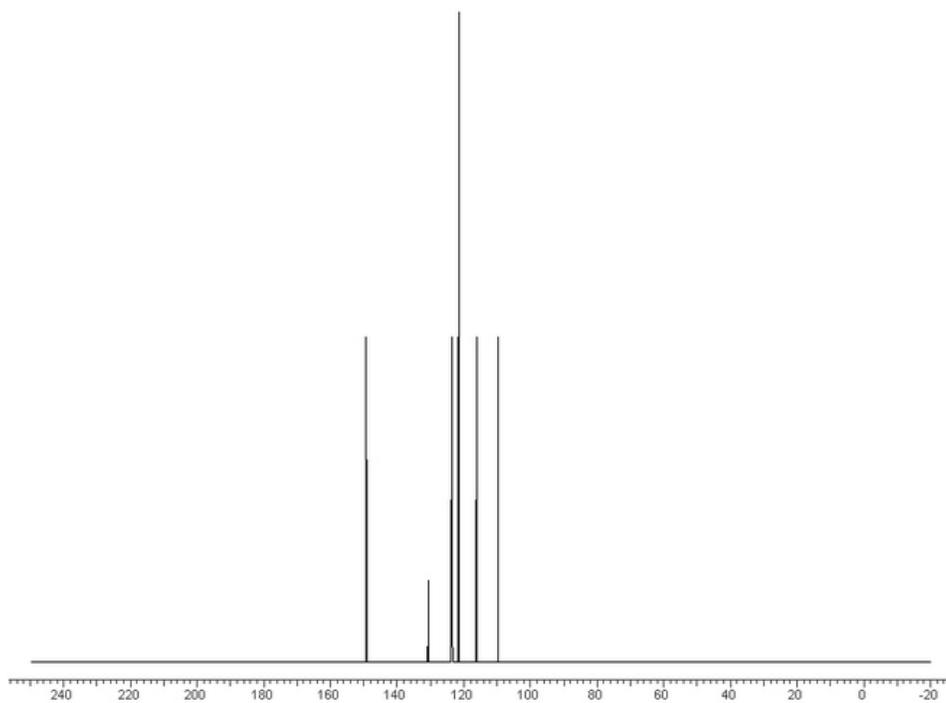


Figura 21. Espectro RMN ¹³C experimental

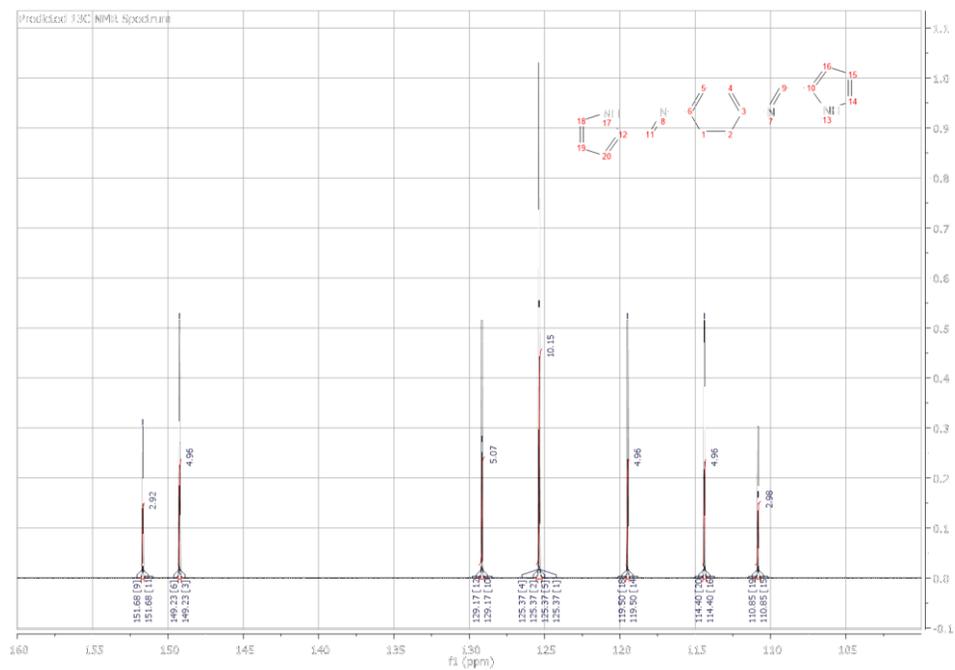


Figura 22. Espectro de RMN ¹³C calculado en MestReNova.

Los carbonos con desplazamiento químico de 110,8 ppm y que se encuentran en campo alto equivalen a los carbonos del grupo pirrol; es decir los carbonos C11 y C18 como consecuencia de sus características alifáticas, siguiendo del C10 y C17 con un desplazamiento químico de 114,4 ppm los cuales corresponden a los carbonos que también hacen parte del grupo pirrol ,estas dos señales son de estos 4 carbonos diagonales al Nitrógeno, lo cual lo ubica en la parte baja del espectro, de la misma forma ,la señal de 119,4 ppm que contienen los carbonos C12 y C19 del sistema pirrol y adyacentes al Nitrógeno, y permaneciendo en un campo menos alto que las ya mencionadas.

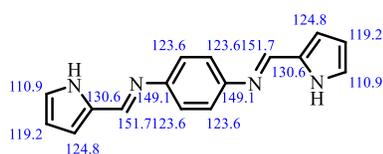
Los carbonos del sistema fenil C3-C2 y C5-C6, poseen un desplazamiento químico de 125,37 ppm respectivamente; este valor se encuentra en un rango intermedio, todos presentan un mismo valor debido a que el grupo etilaminopirrol se encuentra simétrico al fenil lo que genera que aparezca en campo intermedio.

Como se puede observar en la Tabla 12 el carbono que presenta un mayor valor de desplazamiento químico. En primera zona de campo bajo se encuentra el desplazamiento químico de 129,17 pm pertenecientes al C9 y C16 enlazados a los Nitrógenos de los pirroles uno a cada lado y enlazados a la base de Schiff ,la siguiente señal de desplazamiento a campo bajo de 149,2 ppm de los carbonos C1 y C4 del sistema fenil pero enlazados a los Nitrógenos uno a cada lado y de forma simétrica quedando muy desprotegido, y finalmente los carbonos más desprotegidos con una señal de 151,6 ppm de los carbonos C8 y C15 quedando cada uno entre las densidades de carga del grupo fenil y el grupo pirrol formando parte de la base de Schiff a cada lado de la molécula.

En los tres programas utilizados son los C8 y C15 con 151,6 ppm en MestReNova, 151,7 ppm en Chemdrawn y 136,5 ppm en Gaussian; siendo los datos del programa MestReNova los que más se acercan a los datos experimentales. Estos carbonos corresponden a los que se encuentran enlazados al Nitrógeno del grupo fenilamina por un lado y también al sistema pirrol por otro, en este, por medio de un enlace doble a ambos lados de la molécula; estos heterotermos al ser más electronegativos convierten a estos carbonos en los más

desprotegidos de todos por lo tanto su señal estará desplazada a campo bajo. De todos los programas el MestReNova fue el que tuvo una menor desviación estándar y por lo tanto una mayor confianza con respecto a los datos experimentales obtenidos.

ChemNMR 13C Estimation



Estimation quality is indicated by color: good, medium, rough

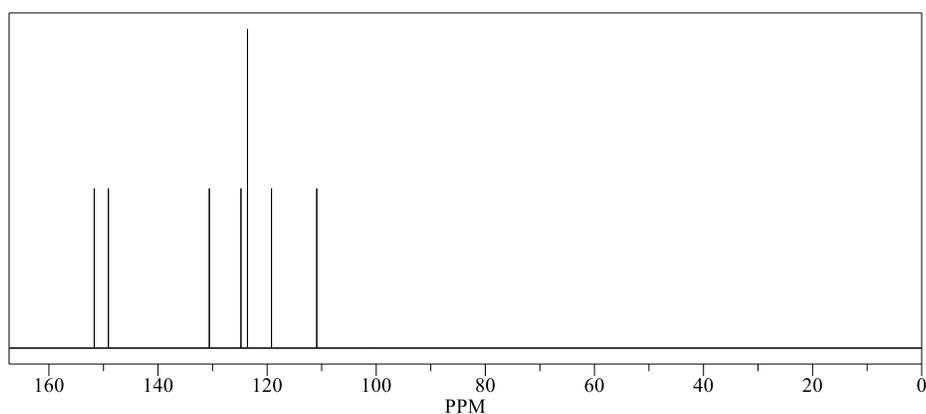


Figura 23. Espectro de RMN C-13 calculado en ChemDraw.

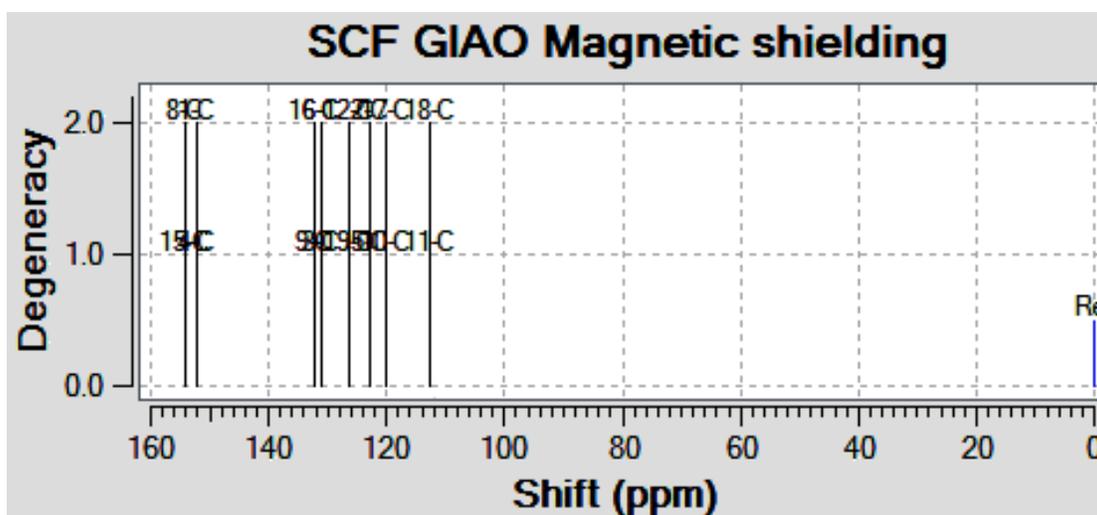


Figura 24. Espectro de RMN C-13 calculado en Gaussian.

4.10 Propiedades de óptica no lineal (ONL)

El módulo del momento dipolar calculado para el compuesto es de 0,40 D. La polarizabilidad del sistema de electrones π se logra uniendo grupos electro donadores y electro-aceptores al principio y al final de los anillos o sistemas de anillos, con esto se crea un eje de transferencia de carga, por tanto, la polarizabilidad de una molécula es la medida de la capacidad de responder a un campo eléctrico y adquirir un momento eléctrico dipolar.

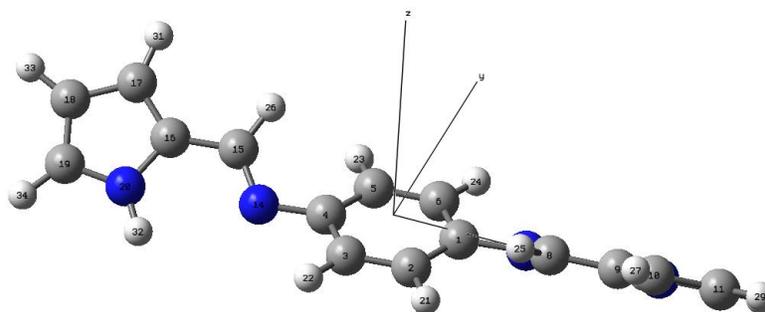


Figura 25. Componentes vectoriales de la molécula.

Tabla 13. Momento dipolar (μ), polarizabilidad (α) e hiperpolarizabilidad de primer orden (β) y de segundo orden (γ) del compuesto en estudio y su comparación con estándares de referencia.

<i>Parámetro</i>	<i>Compuesto</i>	<i>Urea</i>	<i>p-Nitroanilina</i>
μ (<i>esu</i>)	0,40	1,59	2,53
α_{ave} ($x 10^{-23}$ <i>esu</i>)	3,60	0,41	1,30
$\Delta\alpha$ ($x 10^{-23}$ <i>esu</i>)	7,14	0,35	1,75
β ($x 10^{-30}$ <i>esu</i>)	2,72	0,59	9,92
γ ($x 10^{-34}$ <i>esu</i>)	1,57	0,60	0,07

Los valores obtenidos para las polarizabilidades promedios se muestran en la tabla 13, al igual que el valor de la anisotropía de la polarizabilidad, dependencia de la orientación molecular respecto a un campo eléctrico aplicado en función de sus tensores, fuerza ejercida sobre una superficie de la molécula, sobre los ejes x , y , z . Se puede observar que el valor de polarizabilidad total (α_{total}) da como resultado un valor positivo ($3,60 \times 10^{-23}$ esu)

para el compuesto, lo que indicaría que no existe pérdida de linealidad óptica del sistema molecular, consecuencia tanto de la simetría del compuesto como el alargamiento del sistema conjugado. La anisotropía $\Delta\alpha$ de la polarizabilidad del compuesto en estudio es de 7.14×10^{-23} esu, lo que quiere decir que cuando un campo eléctrico paralelo o perpendicular al eje molecular se incide sobre la molécula se distorsiona así su nube electrónica con facilidad. Los valores para las hiperpolarizabilidades de primer orden (β) y de segundo orden son de 2.72×10^{-30} y de 1.57×10^{-34} esu, lo que indica que el compuesto en estudio es un óptimo material para ser empleado en óptica no lineal, teniendo como comparación estándares de referencia como la urea y la *p*-nitroanilina, tiene una relación de 8,8 y 2,8 veces mayor respectivamente en términos de la polarizabilidad; y en cuanto a la hiperpolarizabilidad es 4.6 veces mayor a la urea.

5. CONCLUSIONES

El estudio computacional al nivel de cálculo DFT cam-B3LYP/6-31G(2d) y B3LYP/6-31G permitió conocer, predecir las propiedades moleculares del compuesto en estudio con una muy buena aproximación y correlación entre sus resultados. A través del estudio teórico de los orbitales moleculares OM se identificaron las transiciones HOMO-LUMO en el UV-Vis y la transición con longitud de onda máxima, junto con sus diferentes estados excitados. El estudio de los descriptores de reactividad local y el potencial electrostático molecular, permitieron analizar las regiones atómicas específicas para reacciones electrofílicas, nucleofílicas o radicalarias, encontrando así los sitios de mayor densidad electrónica de (1*E*,1'*E*)-*N,N'*-(1,4-fenilen)bis(1-(1-*H*-pirrol-2il)metanamina). Los modelos de la teoría funcional de densidad, cam-B3LYP/6-31G(2d) y B3LYP/6-31G describe adecuadamente las propiedades ópticas no lineales del compuesto de interés, considerando el sistema espaciador enlazado a los grupos imino como buenos para la transferencia de carga. A través del análisis NBO, se muestra que la estabilización de los orbitales, se produce principalmente debido a la transferencia de carga, desde los dos OMs: (C₁-N₇) y (C₄-N₁₄) de las iminas, la mayor parte de la transferencia electrónica ocurre en el sistema insaturado. A partir del estudio teórico de ONL se logró predecir que esta molécula presenta actividad

óptica no lineal, de tal manera que, en relación con la urea, ésta puede ser excelente candidata en la aplicación de dispositivos optoelectrónicos.

6. REFERENCIAS

- [1] Smith, S. J.; Sutcliffe B. T., *Reviews in Computational Chemistry* 1997, 70, 271 - 316.
- [2] Cuevas, G. *Introducción a la química computacional*, 2003.
- [3] Schaefer, Henry F. III. *The electronic structure of atoms and molecules*. Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Co., 1972, 146.
- [4] Prasad, P.N.; Williams, D.J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [5] Mao, S.S.H.; Ra, Y.; Guo, L.; Zhang, C.; Dalton, L.R.; Chen, A.; Garner, S.; Steier, W.H. *Chem. Mater.*, 1998, 10, 146-155.
- [6] Centore, R.; Concilio, A.; Borbone, F.; Fusco, S.; Carella, A.; Roviello, A.; Stracci, G.; Gianvito, A. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 2012, 50, 650-655.
- [7] Kang, H.; Facchetti, A.; Jiang, H.; Cariati, E.; Righetto, S.; Ugo, R.; Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Stern, C.L.; Liu, Z.; Ho, S.-T.; Brown, E.C.; Ratner, M.A.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 3267-3286.
- [8] Shi, Y.; Zhang, C.; Zhang, H.; Bechtel, J.H.; Dalton, L.R.; Robinson, B.H.; Steier, W.H. *Science.*, 2000, 288, 119-122.
- [9] Agrawal, G.P.; Flytzanis, C. *Chem. Phys. Lett.*, 1976, 44, 366-370.
- [10] Oudar, J.L.; Chemla, D.S. *J. Chem. Phys.*, 1977, 66, 2664-2668.
- [11] Marder, S.R.; Kippelen, B.; Jen, A.K.-Y.; Peyghambarian, N. *Nature.*, 1997, 388, 845-851.
- [12] Torres-Zúñiga, V.; Morales-Saavedra, O.G., Rivera, E., Flores-Flores, J.O., Bañuelos, J.G., Ortega-Martínez, R., *Journal of Modern Optics* 2010, 57, 65-73.
- [13] Alen, S.; Sajan, D.; Sundius, T.; Chaitanya, K.; Blockhuys, F. *Vibrational Spectroscopy*, (2015), 79, 1-10.

- [15] Dos santos Z, Caroni A, Pereira M, Da Silva D, Fonseca J, Carbohydr. Res., 344(18), 2591 (2009)
- [16] Porras G, Calvo M, Esquivel M, Sibaja M, Madrigal S, Rev. Iberoamer. Polim, 10(3), 197 (2009)
- [17] Cervantes Cuevas, Humberto; García Martínez, Cirilo Y Escalante García, Jaime. Reacción de N,N'-bis(2-heteroaril) etilendiaminas con aldehídos, nuevas imidazolidinas. Rev. latinoam. quím [online]. 2012, vol.40, n.3, pp.187-198. ISSN 0370-5943.
- [18] Diego Leonardo Cano Méndez, Estudio Computacional de Sensores Químicos Basados en Semiconductores Orgánicos Utilizando Teoría del Funcional de Densidad, Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Departamento de Física y Química Manizales, Colombia, tesis doctoral. (2015).
- [19] Lobaina, Carlos A. Ricardo; Tamayo Orue, Yenisey, Estudio Preliminar De La Reacción De Formación De Complejos De Fecon Bases De Schiff Obtenidas Por La Condensación Del O-Hidroxibenzaldehído Con Derivados De La Anilina, revista Cubana De Química, Vol. Xvii, Núm. 2, 2005, Pp. 44-52.
- [20] Mó O., Yánez M., ARBOR CLXXXVII EXTRA **2011**. 143-155
- [21] Vos Hzn, J. J.; Coemans, M. A. J. M.; Nuboer, J. F. W. *The Journal of Experimental Biology*, **1995**. 198, 325-335.
- [22] Marks, T.J.; Ratner, M.A., *Angew. Chem. Int.*, **1995**, 34, 155.
- [23] Chemla, D. S. *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*; Elsevier, 2012.
- [24] Galán García, E.; "Tiazol: Fragmento Polifacético en el Estudio y Modulación de Propiedades Ópticas No lineales (ONL)". Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2013.
- [25] Koopsmans, T.A. *Physica 1* (**1993**) 104.
- [26] Parr; R.J.; Szentpaly, L.V.; Liu, S. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (**1999**) 1922.
- [27] Rivas C.F., Núñez J., Marquez E. Universidad de Oriente, Venezuela. Vol. 2013, 25, 445-448. ISSN: 1315-0162.
- [28] Parr, R. G.; Yang, W. *Journal of the American Chemical Society* 1984, 106, 4049-4050.
- [29] Yang, W.; Parr, R. G.; Pucci, R.; *J. Chem. Phys.* 1984, 81, 2862-2863.

- [30] Montes, N.; Hormaza, A.; *Rev. Soc. Quím. Perú.* 2008, 74, 247-251.
- [31] a) Chattaraj, P. K.; Lee, H.; Parr, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1855-1856. b) Gázquez, J. L.; *J. Phys. Chem. A.* 1997, 101, 4657-4659.
- [32] Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Csonka, G. I. *Journal of chemical physics* 2005, 123, 062201.
- [33] Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Csonka, G. I. *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 062201.
- [34] Frank, J. "Introduction to Computational Chemistry".
- [35] Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 939.
- [36] Foresman, J.B. "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods"
- [37] a) Curtiss C. F.; *J. Chem. Educ.* 1968, 45, 556-557. b) Hirschfelder, J. O.; *J. Chem. Educ.* 1968, 45, 78-79.
- [38] Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.* 1964, 136, 864-871.
- [39] Parr, R. G.; Pearson, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7512-7516.
- [40] Cohen A.J., Mori-Sánchez and W. Yang; *Chemical Reviews* 2012, 112, 22191548.
- [41] Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS 2009.
- [42] Frisch, M. J. *Gaussian 09*, revision A.02; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [43] Pearson, R.G.; *Proceed. Natl. Acad. Sci.* 1986, 83, 8440-8441.
- [44] Alpaslan, Y.B.; Gokce, H.; Alpaslan, G.; Macit, M.; *J. Mol. Struct.* 2015, 1097, 171-180.
- [45] Gümüş, H.P.; Tamer, O.; Avci, D.; Atalay, Y.; *Spec. Act. Part A.* 2014, 132, 183-190.
- [46] Powell, B.J.; Baruah, T.; Bernstein, N.; Brake, K.; McKenzie, R.H.; Meredith, P.; Pederson, M.R.; *J. Chem. Phys.* 2004, 120, 8608.
- [47] Tavakkoli, H.; Farhadipour, A. *Arab. J. Chem.*, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.05.001>.
- [48] Pui, Aurel. Berdan, I. Cozma, D. Coordination compounds of Co(II) with Schiff bases. *Revue Roumaine de Chimie. Volumen 47*,