

# Propiedades estructurales, espectroscópicas y ópticas de 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]thiazol-2-il)benzonitrilo como modelo de sistema D-E-A por métodos computacionales

## Structural, spectroscopic and optical properties of 4-(6-(dimethylamino)benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile as a model of system D-E-A by computational methods

Lauren Fernández Vega<sup>1</sup>, María Angélica Ruidiaz Buelvas<sup>2</sup>, Liddier Pérez Hincapié<sup>3</sup>, Alfredo Pérez-Gamboa<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Química, Grupo de Investigación en Química Bioinorgánica, Universidad de Puerto Rico, Recinto Río Piedras. San Juan, Puerto Rico

<sup>2</sup>Químico, Grupo de Investigación en Compuestos Heterocíclicos, Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia

<sup>3</sup>Mg. Ciencias Químicas, Docente Investigador, Grupo de Investigación en Compuestos Heterocíclicos, Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia

<sup>4</sup>Dr. Ciencias Químicas, Docente Investigador, Grupo de Investigación en Compuestos Heterocíclicos, Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia  
E-mail: alfredoperez@mail.uniatlantico.edu.co

Recibido 8/11/2017  
Aceptado 2/01/2018

Cite this article as: L. Fernández, M. Ruidiaz, L. Pérez, A. Pérez-Gamboa, "Structural, spectroscopic and optical properties of 4-(6-(dimethylamino)benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile as a model of system D-E-A by computational methods", *Prospectiva*, Vol 16, N° 1, 114-123, 2018.

### RESUMEN

Por medio del estudio computacional de 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]thiazol-2-il)benzonitrilo se realizó la optimización de la geometría molecular. A partir de esta estructura se obtuvieron las propiedades espectroscópicas (UV-vis e IR) orbitales naturales de enlace. De igual forma, se determinaron sus propiedades electrónicas (orbitales HOMO-LUMO) y de óptica no lineal (ONL). Por último, se estudió la reactividad mediante el mapa de potencial electrostático (MEP) y descriptores de reactividad global y local (funciones de Fukui). Todos los cálculos se realizaron al nivel DFT/cam-B3LYP/6-31G(2d) empleando el programa Gaussian09W y GaussView 5.08 como interfaz gráfica. Los resultados fueron comparados con los valores experimentales descritos para fragmentos estructurales análogos de la literatura, obteniendo una buena correlación.

**Palabras clave:** 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]thiazol-2-il)benzonitrilo; Óptica no lineal; HOMO-LUMO; Descriptores de la reactividad.

### ABSTRACT

Through the computational study of 4-(6-(dimethylamino)benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile the optimization of the molecular geometry was performed. The spectroscopic properties (UV-vis and IR) and natural bond orbitals were obtained from this structure. Likewise, their electronic properties (HOMO-LUMO orbitals) and nonlinear optics (ONL) were determined. Finally, the reactivity was studied by means of the electrostatic potential map (MEP) and the global and local reactivity descriptors (Fukui functions). All calculations were carried-out at the DFT/cam-B3LYP/6-31G(2d) level using the Gaussian09W program and GaussView 5.08 as the graphical interface. The results were compared with the experimental values reported for analogous structural fragments on the literature, obtaining a good correlation.

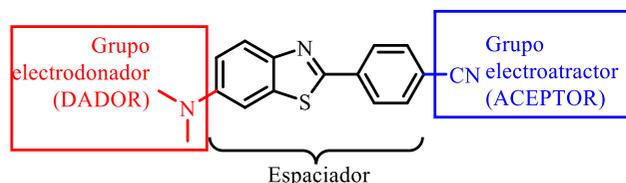
**Key words:** 4-(6-(dimethylamino)benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile; Nonlinear Optics; HOMO-LUMO orbitals; Reactivity descriptors.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos con alta respuesta óptica no lineal (ONL) son de gran interés tecnológico debido a sus potenciales aplicaciones en el almacenamiento de datos, procesamiento de señales y tecnologías de telecomunicaciones [1,2]. Dentro de los compuestos que llaman la atención son los compuestos orgánicos de tipo “push-pull”, es decir, un compuesto con un fragmento donador de electrones (D) y otro aceptor de electrones (A) unidos covalentemente a través de un espaciador, el cual debe tener un sistema de electrones  $\pi$  deslocalizado.

Los benzotiazoles y sus derivados comprenden muchas aplicaciones, como en el campo biológico, farmacéutico, industrial debido a su papel como anticorrosivo de metales y como posibles materiales optoelectrónicos ya que la presencia de sistemas conjugados con deslocalización de los orbitales  $\pi$ , aumenta la probabilidad de que tengan lugar procesos de transferencia de carga. Además, es posible incorporar sustituyentes donadores y aceptores de carga, de tal forma, que le confieran una mayor transferencia [3-5]. Estas características hacen del 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo (figura 1) un candidato idóneo para aplicaciones de ONL [6,7].

Figura 1. Estructura molecular de 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo.  
Figure 1. Molecular structure of the 4-(6-(dimethylamino)benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile.



Los métodos de la química computacional permiten evaluar las propiedades electrónicas de un sistema molecular y determinar si es un posible material con alta eficiencia opto-electrónicas, esto dependerá de muchos factores; como la fuerza donadora y aceptora de los sustituyentes, su posición en el sistema molecular, la asimetría del sistema y de la alta conjugación que se tenga, pero además por medio de esta herramienta se puede indagar sobre las propiedades espectroscópicas, estructurales y moleculares de los sistemas. Esto es un tema de sumo interés en el campo tecnológico, ambiental y particularmente en la investigación química debido a la cantidad de compuesto a los que se puede llegar por medio de la síntesis orgánica. En este trabajo se describió y caracterizó la estructura molecular, los orbitales naturales de enlace (NBO) y de frontera (HOMO, HOMO-1, LUMO y LUMO+1) y las propiedades de ONL, electronegatividad ( $\chi$ ), dureza ( $\eta$ ), suavidad ( $S$ ), cargas NPA, el mapa de potencial electrostático (MEP) y los descriptores de reactividad global y local (funcio-

nes de Fukui) del 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo.

## 2. TEORÍA

El Mapa de Potencial Electroestático (MEP) es un método de cartografía del potencial electrostático, es decir, muestra la distribución de carga del sistema el cual se utiliza para determinar cómo las moléculas interactúan entre sí, así como también la forma, el tamaño y el momento dipolar de la molécula siendo así un método visual para comprender la polaridad relativa [8-10].

Los orbitales HOMO y LUMO son parámetros de energía que determinan la forma en que la molécula interacciona con otras especies. También se les conoce como orbital de frontera ya que el HOMO se define como el orbital más externo con mayor energía quien ocupa por lo menos un electrón, es decir es el último orbital ocupado electrónicamente y actúa como un donador de electrones ya que tiende a dar los electrones que en él se encuentren. Por otra parte, el LUMO se define como el orbital de menor energía más interno desocupado, es decir, el primer orbital desocupado electrónicamente quien puede aceptar electrones; [11] HOMO-1 y LUMO+1, representa el donante y aceptor, son niveles un estado de energía por debajo y por encima de estos niveles principales, respectivamente [12].

La hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ) la cual es una medida de la actividad óptica no lineal de un sistema molecular, está asociada con la actividad intermolecular de transferencia de carga resultante del movimiento de la nube de electrones a través de la estructura conjugada  $\pi$ , la cual va en dirección del grupo donante de electrones al grupo aceptor de electrones [13]. Las moléculas con un gran momento dipolar y un medio para cambiar la densidad electrónica tendrán hiperpolarizabilidades grandes, en general, se puede afirmar que dicha propiedad depende de la fuerza de los grupos dador y aceptor, así como de la longitud de la conjugación en el sistema que los une, por otra parte, en sistemas con anillos aromáticos sustituidos la plenaria afecta e influye en el tamaño del sistema de electrones  $\pi$  y en la movilidad de electrones. Se calcularon las propiedades ópticas no lineales del compuesto en estudio, como son el momento dipolar ( $\mu$ ), la polarizabilidad ( $\alpha$ ), y la hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ), las cuales usan las componentes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ; siendo esta última la que determina la no linealidad óptica de las moléculas. Las ecuaciones (1), (2) y (3) [14,15] se emplearon para el cálculo de estos parámetros.

El momento dipolar estático total ( $\mu$ ), usando los componentes  $x$ ,  $y$  y  $z$  se definen como:

$$\mu_{tot} = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (1)$$

La polarizabilidad promedio  $\alpha_{total}$  la cual se define como:

$$\alpha_{tot} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2)$$

En la hiperpolarizabilidad de primer orden los componentes de  $\beta$  se definen como los coeficientes en la expansión en *serie de Taylor* de la energía en el campo eléctrico externo cuando el campo eléctrico externo es débil y homogéneo, esta expansión se da a continuación:

$$\beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (3)$$

Por tanto:

$$\beta_{tot} = \left[ (\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Propiedades como el potencial químico ( $\mu$ ) y la dureza ( $\eta$ ) son expresadas sobre las bases de la aproximación de diferencias finitas en términos de  $I$  y  $A$  [10]. La suavidad ( $S$ ) es un parámetro recíproco de la dureza, ( $\chi$ ) corresponde a la electronegatividad, ( $w$ ) equivale al índice de electrofilicidad; dichos parámetros se expresan en las siguientes ecuaciones:

$$\mu = \frac{1}{2}(I + A) = -\chi \quad (5)$$

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A) \quad (6)$$

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (7)$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (8)$$

La función de Fukui se interpreta como el cambio de potencial químico dada una perturbación externa o la variación de la densidad electrónica y se da al cambiar su número de electrones ya que cuando el sistema en estudio recibe o cede electrones se define la capacidad electrofílica o nucleofílica de la especie química. La función de Fukui refleja entonces la reactividad de diferentes sitios dentro de una molécula, es decir, la selectividad, en donde la dirección de ataque preferida por un reactivo será aquella donde la función de Fukui presente los valores más altos [16]. Por otro lado, la suavidad local se conoce como un indicador para las secuencias de reactividad intermolecular, dado que la suavidad local es una cantidad el cual es producto de un descriptor de reactividad global [16].

## 2. METODOLOGÍA

Se utilizó el software Gaussian09 revisión A02 [17] para llevar a cabo los cálculos químico-cuánticos y

GaussView 5.08 [18] como visualizador. La optimización de la geometría se realizó al nivel de cálculo DFT/cam-B3LYP/6-31G(2d) [19], se confirmó la ausencia de autovalores negativos de la matriz hessiana mediante un análisis vibracional. La frecuencia de las vibraciones del espectro IR teórico se corrigieron con un factor de escala de 0,9439 [20]. Con esta estructura se realizaron cálculos de energía para la molécula neutra e ionizada (positiva y negativa) y cargas del análisis de población natural (NPA) para determinar los centros nucleofílicos, electrofílicos y radicalarios, obteniendo posteriormente los descriptores de la reactividad local y las funciones de Fukui nucleofílica y electrofílica condensadas. A partir del cálculo TD-DFT se realizó el cálculo de estados excitados para obtener el espectro electrónico (UV-vis, emisión) y los orbitales de frontera HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 para determinar la diferencia de energía ("Band-gap"). Las propiedades ópticas lineales y no lineales estáticas, momentos dipolares ( $\mu$ ), polarizabilidad ( $\alpha$ ) e hiperpolarizabilidad de primer orden ( $\beta$ ), se obtuvieron mediante CP-DFT.

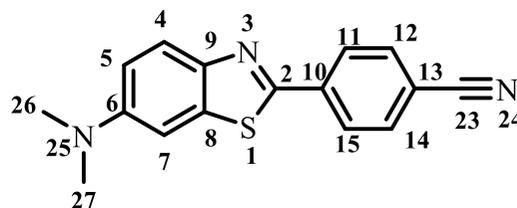
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Geometría molecular

La numeración de los átomos diferentes a hidrógeno usada en la estructura modelada se muestra en la figura 2.

Figura 2. Numeración de la estructura molecular de 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo.

Figure 2. Numbering of molecular structure of the 4-(6-(dimethylamino)benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile.



Los valores de las longitudes de enlace calculados se muestran en la figura 3. Los valores experimentales para los enlaces  $C_2-S_1$  y  $C_2-N_3$  son 1,80 y 1,32 Å [21] respectivamente; mostrando diferencias de 0,02 y 0,04 Å con respecto a los valores teóricos. Esto es consecuencia de que ambos heteroátomos están comprometidos con los electrones  $\pi$  de anillo benzoico lo cual acorta el enlace [22]. De igual forma, el enlace  $S_1-C_8$  con un valor calculado de 1,73 Å, se acorta significativamente al ser comparado con el valor típico de 1,80 Å de un enlace sencillo C-S (figura 3). El valor experimental para los enlaces C=C del grupo fenilo es 1,40 Å, aproximadamente. Tomando este valor como referencia se puede observar en la figura 2 que las longitudes de enlace del fragmento fenilo están ligeramente afectadas (1,37 - 1,41 Å) [23]. Por otro lado, el grupo ciano (enlace  $C_{23}-N_{24}$ ) con una longitud de enlace de 1,15 Å, muestra una variación respecto al valor experimental de 0,02 Å. El enlace C-N del sustituyente dimetilamino donde el nitrógeno cumple el papel de dador



observar que esta señal es de  $2271,98\text{ cm}^{-1}$ , 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  $1400\text{ a }1600\text{ cm}^{-1}$  [25]. En la tabla 2 se puede observar que esta asignación tiene un valor de  $1609,65\text{ cm}^{-1}$  teniendo buena correlación con el rango experimental [26]. La vibración de estiramiento C=N del sistema benzotiazol se asigna a una banda experimental IR de intensidad muy fuerte a  $1513\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro calculado se identifica esta banda debido a su intensidad, teniendo un valor calculado de  $1519,05\text{ cm}^{-1}$  [27]. El estiramiento del C=C del sistema benzotiazol generalmente aparece en el rango de  $1608\text{ y }1584\text{ cm}^{-1}$ , para el compuesto en estudio se asignó esta señal a  $1306,58\text{ cm}^{-1}$  en el cual se da una deformación el anillo, dicho valor no se encuentra en el rango esperado; esto puede ser causado por el efecto de resonancia, o por la nube electrónica del sistema fenil [13]. Las vibraciones C-H en el plano son normalmente observadas en la región de  $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  como bandas débiles [17], en la tabla 2 se observa dichas vibraciones a  $1168,85\text{ cm}^{-1}$  que involucran a los hidrógenos del sistema benzotiazol, del sistema fenil y del sustituyente dimetilamino. Por otra parte, esto nos confirma que el compuesto en estudio tiende a ser totalmente plano [14].

Figura 6. Espectro IR calculado de 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo.

Figure 6. Theoretical IR spectrum of 4-(6-(dimethylamino)benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile.

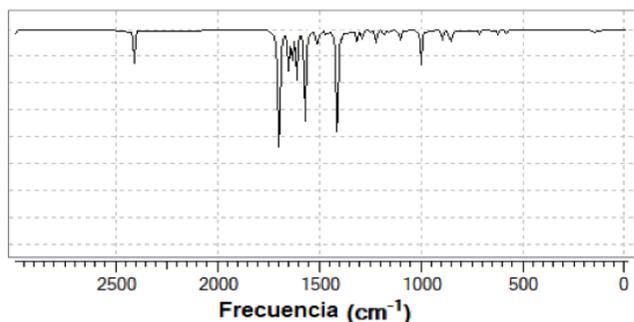


Tabla 2. Asignaciones de las señales de IR de 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo.

Table 2. Assignments of the IR signals of 4-(6-(dimethylamino)benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile.

Experimental (cm <sup>-1</sup> )	Calculada (cm <sup>-1</sup> )	Escalada 0,9439	Intensidad	Asignación
1225	1222,17	1153,60	baja	Flexiones C-H en el plano
1430	1410,33	1331,21	media	Estiramiento enlace C-N dimetilamino
	1384,24	1306,58	media	Estiramiento C=C del benzotiazol
1513	1609,33	1519,05	alta	Estiramiento C=N del benzotiazol
1624	1705,32	1609,65	baja	Estiramientos C=C
2200	2407,02	2271,98	baja	Estiramiento C-N del grupo CN

### 3.3 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 3. La figura 6 muestra que la mayor densidad electrónica de los orbitales HOMO se concentra en la región del grupo electrodonador, es decir, el dimetilamino, 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 sobre todo el sistema, pero en especial en la región del sustituyente electro-atrayente u aceptor el cual corresponde al grupo ciano, siendo así el orbital HOMO el dador y el orbital LUMO el aceptor. Por otra parte, la densidad electrónica del sistema espaciador se encuentra dispersa, no es notorio identificar que la densidad electrónica paso de una región a otra. En el HOMO -1 la densidad electrónica se centra en la parte derecha de todo el sistema, es decir, dicha densidad se encuentra concentrada sobre el sistema benzotiazol, por otra parte, el LUMO +1 la densidad electrónica se encuentra totalmente concentrada en el fragmento fenilo.

Tabla 3. Valores calculados para los orbitales de frontera y su respectivo "band-gap" de 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo.

Table 3. Calculated values of the border orbitals and their respective "band-gap" of 4-(6-(dimethylamino)benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile.

Parámetro	Unidad (eV)
LUMO	0,8289
HOMO	-6,5234
Band-gap	7,3463
LUMO+1	0,7671
HOMO-1	-7,8282
Band-gap	8,5359

Un "band-gap" de  $7,3463\text{ eV}$  indica claramente que la molécula es muy estable, es decir, la transferencia de la carga está ocurriendo dentro de la molécula mediante el sistema espaciador. Sin embargo, el compuesto en estudio no sería un buen candidato para ser utilizado como semiconductor debido a que su valor de  $7,3463\text{ eV}$ , ya que los compuestos más usados como semiconductores son el tiofeno; a través de la adición o eliminación de electrones de los orbitales  $\pi$  conjugados [8]. 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 ( $> 4\text{ eV}$ ), pero inferior para semiconductores ( $< 3\text{ eV}$ ) [9]. En el diagrama también se muestra el "band-gap" entre los orbitales HOMO-1 y LUMO + 1 de  $8,5953\text{ eV}$ , lo cual para que se lleve a cabo una transición de electrones necesitaría mucha energía al tener este un valor mayor que el *band-gap* de los orbitales HOMO-LUMO.

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 (-3,6397 eV) nos indica que la densidad electrónica del sistema puede variar espontáneamente, al tener este un valor negativo [28]. Por otro lado, el valor de electronegatividad de 3,673 eV indica que la molécula tiende a atraer electrones sin cambiar su densidad electrónica. La dureza ( $\eta$ ) corresponde a la separación entre el HOMO y LUMO, cuanto mayor es la brecha de energía orbital HOMO-LUMO, más dura es la molécula, lo que indica claramente que si la brecha de energía es mayor, la molécula será más dura, 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 2,850 eV tendrá poca 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 [29, 30], se tiene que el sistema en estudio posee un comportamiento de base dura, caracterizándose por su baja polarizabilidad, alta electronegatividad y por ser una especie donadora de electrones, por tanto, preferirá reaccionar con sistemas presenten el comportamiento de un ácido duro. La suavidad puede medir el grado de reactividad química del compuesto y ésta tiene un valor de 0,351eV y es el recíproco de la dureza [31].

Figura 7. Orbitales moleculares de frontera de 4-(6-(dimetilamino) benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo.

Figure 7. Frontier molecular orbitals of 4-(6-(dimethylamino) benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile.

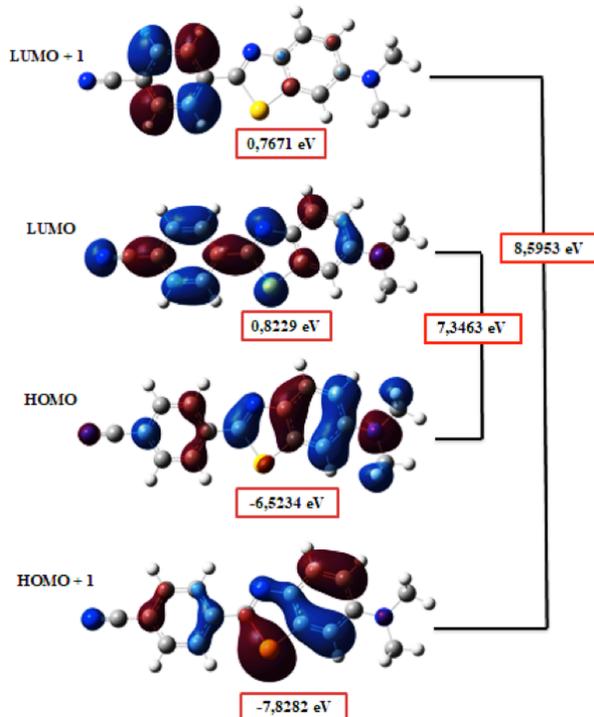


Tabla 4. Descriptores de reactividad global de 4-(6-(dimetilamino) benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo.

Table 4. Global reactivity descriptors of 4-(6-(dimethylamino) benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile.

Parámetro	Unidad (eV)
Electronegatividad	3,673
Potencial químico	-3,673
Dureza global	2,850
Suavidad global	0,351

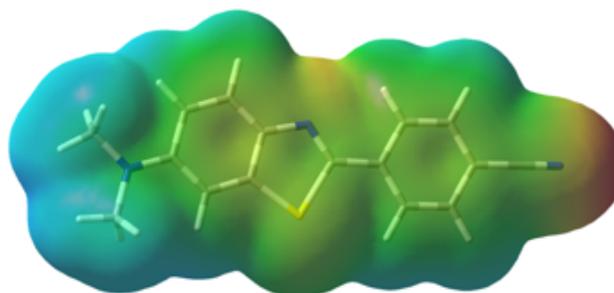
### 3.4 Superficie de energía potencial (MEP)

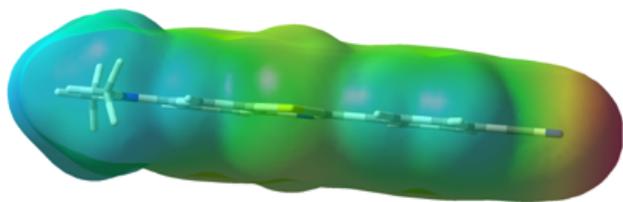
En la figura 8 se ilustran los sitios reactivos de la molécula y la distribución de carga, de igual forma es muy útil para predecir sitios específicos en el cual se puede llevar a cabo un ataque electrofónico y/o nucleofílico.

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 oscuro indicadoras de extrema deficiencia electrónica, el cual se concentra en un extremo del compuesto en donde se encuentra el grupo dimetilamino  $N(CH_3)_2$ . En la parte intermedia del compuesto donde se encuentra el grupo fenil y benzotiazol presentan color verde 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 y al otro extremo del compuesto donde se encuentra ubicado el grupo ciano (CN) hay una región que va desde un tono amarillo hasta un rojo intenso, dicha región indica que es rica en electrones. Por tanto, el grupo dimetilamino  $N(CH_3)_2$  indica un posible sitio para el ataque nucleofílico ya que es un buen grupo saliente, por el contrario, en el grupo ciano (CN) se puede llevar a cabo un ataque electrofílico.

Figura 8. Mapa de potencial electrostático para 4-(6-(dimetilamino) benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo.

Figure 8. Map of electrostatic potential for the 4-(6-(dimethylamino) benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile.





### 3.5 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 ( $f_A^0$ ), que corresponden a la función de Fukui condensada, estos resultados se muestran en la tabla 5. 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.

Observando los valores de  $f^+$  en la tabla 5 se tiene que el valor más alto es de 0,1339 el cual corresponde al nitrógeno del grupo ciano ( $N_{24}$ ) debido a que se encuentra enlazado al carbono por un triple enlace provocándole características electrofílicas, el segundo valor más alto de  $f^+$  corresponde al  $C_{13}$  con un valor de 0,1058; esto como consecuencia de ser el carbono donde se encuentra enlazado el grupo ciano (CN) el cual le atrae su densidad electrónica generando una desprotección convirtiendo a este carbono susceptible a un ataque nucleofílico. El tercer valor más alto de  $f^+$  es 0,1055 para el  $N_3$  debido a que su par de electrones libres entra en resonancia con el sistema benzotiazol permitiendo que en un momento el nitrógeno tenga una carga parcialmente positiva, lo que se interpretaría como un centro electrofílico.

De igual forma, se puede analizar que el valor más alto de  $f^-$  lo posee el átomo de nitrógeno del grupo dimetilamino ( $N_{25}$ ) con un valor de 0,5293 indicando que este es el átomo más susceptible para el ataque de un electrófilo como consecuencia al par electrónico solitario que posee; siguiendo se tiene que el segundo valor más alto de  $f^-$  es el  $C_7$  con un valor de 0,2777 debido a la alta densidad electrónica del sistema benzotiazol el fenil que hace parte de este anillo funcionado podrían experimentar reacciones de sustitución electrofílica aromática que conllevarían a activar la posición *para*. Uno de los valores más alto de  $f^-$  corresponde a  $N_3$  con un valor de 0,1975, este nitrógeno había presentado propiedades electrofílicas, pero comparando su  $f^+$  y  $f^-$  se encuentra que este último es mucho mayor, lo que indica que este nitrógeno tendrá mayor tendencia a reaccionar con electrófilos, ya que predomina la densidad de la carga del sistema  $\pi$  sobre el efecto inductivo.

Tabla 5. Funciones de Fukui condensadas de 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo.

Table 5. Condensed Fukui functions of the 4-(6-(dimethylamino)benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile.

Átomo	$f^-$	$f^+$	$f^0$	Átomo	$f^-$	$f^+$	$f^0$
S1	-0,1769	0,0893	-0,0438	H18	-0,1091	0,0185	-0,0452
C2	0,0701	0,0280	0,0491	H19	-0,1230	0,0266	-0,0481
N3	0,1975	0,1055	0,1515	H20	-0,1327	0,0245	-0,0541
C4	0,0656	0,0432	0,0544	H21	-0,1204	0,0312	-0,0446
C5	0,2429	0,0130	0,1279	H22	-0,1204	0,0312	-0,0445
C6	-0,0816	0,0547	-0,0134	C23	-0,1554	-0,0131	-0,0842
C7	0,2777	-0,0006	0,1385	N24	0,1937	0,1339	0,1638
C8	0,0852	0,0170	0,0511	N25	0,5293	0,0164	0,2728
C9	0,1239	-0,0316	0,0461	C26	0,2101	-0,0107	0,0997
C10	0,0070	0,0733	0,0401	H27	-0,0793	0,0120	-0,0336
C11	0,1418	0,0412	0,0915	H28	-0,1040	0,0162	-0,0438
C12	0,0776	0,0274	0,0525	H29	-0,0850	0,0109	-0,0370
C13	0,1378	0,1058	0,1218	C30	0,2101	-0,0098	0,1001
C14	0,0772	0,0285	0,0528	H31	-0,1036	0,0166	-0,0435
C15	0,1337	0,0426	0,0882	H32	-0,0793	0,0102	-0,0345
H16	-0,1139	0,0170	-0,0484	H33	-0,0856	0,0087	-0,0384
H17	-0,1111	0,0213	-0,0449				

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 carbono del sistema fenil ( $C_{13}$ ) con un valor de 0,5992, el átomo de nitrógeno del grupo dimetilamino ( $N_{25}$ ) tiene el mayor valor de  $sf^-$ ,  $sf^0$  con 2,5977 y 1,3391 respectivamente, siendo estos átomos los que permiten un mayor cambio en su densidad electrónica al interactuar con un electrófilo, nucleófilo o radicales.

### 3.6 Orbital natural de enlace (NBO)

El análisis de NBO proporciona un método eficiente para estudiar la interacción intra e intermolecular [32], también es una herramienta esencial para investigar la transferencia de carga o conjugación en sistemas moleculares [33], en términos de ocupación y composición de los NBOs Lewis. Se pudo observar que las densidades electrónicas u ocupaciones máximas son 1,99256; 1,99043; 1,99736; 1,99439; 1,99193; 1,99435; 1,99436 que corresponde a los enlaces tipo sigma ( $\sigma$ ) de  $C_2-N_3$ ;  $C_{13}-C_{23}$ ;  $C_{23}-N_{24}$ ;  $C_{23}-N_{24}$ ;  $C_6-N_{25}$ ;  $N_{25}-C_{26}$  y  $N_{25}-C_{30}$  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 un extremo del sistema que corresponde a la ubicación grupo ciano que se encuentra en posición *para* con respecto al fenilo (CN) (C<sub>13</sub>-C<sub>23</sub>; C<sub>23</sub>-N<sub>24</sub>); en el centro de la molécula (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>) y en el otro extremo de la molécula donde se encuentra ubicado el grupo dimetilamino (C<sub>6</sub>-N<sub>25</sub>; N<sub>25</sub>-C<sub>26</sub>; N<sub>25</sub>-C<sub>30</sub>); este último puede 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  $\sigma(S_1-C_2)$  se forma a partir del híbrido  $sp^{4.89}$  sobre el azufre, que es la mezcla de  $s(16,91\%)$   $p(82,63\%)$   $d(0,47\%)$ ; de igual forma el enlace  $\sigma(C_2-N_3)$  se forma a partir del híbrido  $sp^{1.89}$  sobre el carbono, que es la mezcla de  $s(34,59\%)$   $p(65,32\%)$   $d(0,09\%)$ ; por otra parte el enlace  $\pi(C_2-N_3)$  se forma a partir del híbrido  $sp$  sobre el carbono y el nitrógeno, que es la mezcla de  $s(0,00\%)$   $p(99,88\%)$   $d(0,12\%)$ , 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 ( $\sigma$ ) y para un enlace pi ( $\pi$ ) como por ejemplo 1,99062; 1,94395; 1,98500 del LP(1) S<sub>1</sub>, LP(1) N<sub>3</sub> y LP(1) N<sub>25</sub>, respectivamente, sin embargo estos pares electrónicos libres cuentan con diferente hibridación ya que los pares solitarios S<sub>1</sub> LP(2) y el N<sub>25</sub> LP(1) poseen hibridación  $p^{1.00}$ , puesto que un par electrónico libre es un orbital  $p$  puro; pero el N<sub>3</sub> LP(1) posee hibridación  $sp^{2.45}$  es decir, la hibridación de este par electrónico libre corresponde a  $sp^2$  ya que este hace parte del anillo aromático del sistema benzotiazol.

### 3.7 Propiedades de óptica no lineal (ONL)

Las componentes vectoriales del momento dipolar calculado son  $\mu_x = 8,2642$  D,  $\mu_y = -0,3694$  D y  $\mu_z = 0,2988$  D, y el módulo es 8,2778 D. La componente  $\mu_x$  tiene la mayor contribución, debido a que ese es el eje que contiene los grupos donde tiene lugar la transferencia de carga, del grupo dimetilamino hacia el grupo ciano. La polarizabilidad del sistema de electrones  $\pi$  se logra uniéndolo 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.

Tabla 6. Momento dipolar ( $\mu$ ), polarizabilidad ( $\alpha$ ) e hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ) de 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo.

Table 6. Dipole moment ( $\mu$ ), polarizability ( $\alpha$ ) and hyperpolarizability ( $\beta$ ) of for the 4-(6-(dimethylamino)benzo[d]thiazol-2-yl)benzonitrile.

Parámetro	Debyes	Parámetro	esu	Parámetro	esu
$\mu_{total}$	8,2778	$\alpha_{total}$	$3,528 \times 10^{-23}$	$(\beta_{tot})$	$5,3509 \times 10^{-29}$
		$\Delta\alpha$	$6,469 \times 10^{-23}$		

Los valores obtenidos para las polarizabilidades promedio se muestran en la tabla 6, al igual que, el valor de la anisotropía de la polarizabilidad  $\Delta\alpha$  (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 ( $\alpha_{total}$ ) da como resultado un valor positivo ( $3,528 \times 10^{-23}$  esu) lo que indicaría que no existe pérdida de linealidad óptica del sistema molecular, consecuencia tanto de la asimetría del compuesto como el alargamiento del sistema conjugado. La anisotropía calculada de la polarizabilidad del compuesto en estudio es de  $6,469 \times 10^{-23}$  esu, lo que quiere decir que cuando un campo eléctrico paralelo o perpendicular al eje molecular incide sobre la molécula distorsionando así su nube electrónica con facilidad por la presencia de un ion cercano o un dipolo. Al tener un valor de hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ) de  $5,3509 \times 10^{-29}$  esu el compuesto sería un material con alta respuesta óptica no lineal, esto debido a la deslocalización de electrones a lo largo de un esqueleto conjugado y a la asimetría que se presenta gracias a los dos grupos, uno aceptor como el grupo ciano (CN) que entraría en resonancia con el sistema aumentando así la hiperpolarizabilidad y un grupo altamente electrodonador como lo es el grupo dimetilamino (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) que hace una mayor contribución al activar el anillo benzotiazol aumentando su densidad electrónica hacia el grupo ciano quien se encuentra en posición *para* con respecto al fenil creando un eje de carga preferencial aumentando sus características de ópticas, pero además la electronegatividad y el par de electrones solitarios de los átomos de azufre (S) y del nitrógeno (N) del sistema benzotiazol junto con la extensión de la longitud de conjugación del puente  $\pi$ -electrón también conduce a un aumento de la hiperpolarizabilidad molecular, por tanto, se puede considerar al compuesto en estudio como un posible candidato para estudios experimentales de óptica no lineal. El valor de  $\beta_{total}$  obtenido para el compuesto en estudio ha sido comparado con el de la urea, el cual es el compuesto de referencia que tiene un valor de  $\beta_{total} = 0,0654 \times 10^{-29}$  esu. Como se muestra en la tabla 6 al tener un valor de  $\beta = 5,351 \times 10^{-29}$  esu el compuesto en estudio y  $\beta = 0,0624 \times 10^{-29}$  esu para la urea al mismo nivel de cálculo se tiene una relación de 81,82 lo que afirmaría que el compuesto puede ser un óptimo candidato para estudios experimentales de óptica no lineal y posteriormente para aplicaciones optoelectrónicas.

### 4. CONCLUSIONES

Por medio del nivel de cálculo DFT/cam-B3LYP/6-31G(2d) se realizó la optimización la geometría del compuesto para establecer las longitudes de enlaces, ángulos de enlace y los ángulos diedros de la molécula y por medio de esto se logró concluir la planaridad que posee y mediante la optimización se obtuvieron datos teóricos acerca de las transiciones en el UV-Visible y de

espectroscopia infrarroja (IR). Se lograron determinar la energía de los orbitales HOMO-LUMO con su respectivo *band-gap*, presentando estas buenas propiedades electrónicas, se calculó y analizó el mapa de potencial electrostático (MPE) teórico y se logró establecer los sitios de mayor y menor densidad electrónica, por medio del análisis NBO se obtuvo la hibridación de cada orbital molecular, su ocupación electrónica y la contribución respectiva de los orbitales para los átomos más representativos, usando las funciones de Fukui se pudo establecer los sitios más susceptibles para que se lleve a cabo reacciones nucleofílicas, electrofílicas y radicalarias y por último, el compuesto en estudio presenta una alta relación de óptica no lineal con respecto a la urea, por lo que puede considerarse un posible candidato para aplicaciones de materiales ópticos y electrónicos.

## REFERENCIAS

- [1] S.S.H. Mao, Y. Ra, L. Guo, C. Zhang, L.R. Dalton, A. Chen, S. Garner, W.H. Steier, "Progress toward Device-Quality Second-Order Nonlinear Optical Materials. 1. Influence of Composition and Processing Conditions on Nonlinearity, Temporal Stability, and Optical Loss", *Chemistry of Materials*, 10(1), 146-155, 1998.
- [2] R. Centore, A. Concilio, F. Borbone, S. Fusco, A. Carella, A. Roviello, G. Stracci, A. Gianvito, "Quadratic nonlinear optical and preliminary piezoelectric investigation of crosslinked samples obtained from a liquid chromophore", *Journal of Polymer Science. Part B, Polymer Physics*, 50(9), 650-655, 2012.
- [3] N. Ritesh, S. Sethuraman, "Donor-acceptor substituted phenylethynyltriphenylenes - excited state intramolecular charge transfer, solvatochromic absorption and fluorescence emission", *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 6(1), 992-1001, 2010.
- [4] X.T. Tao, T. Watanabe, K. Kono, T. Deguchi, M. Nakayama, S. Miyata, "Synthesis and Characterization of Poly(aryl ether chalcone)s for Second Harmonic Generation", *Chemistry of Materials*, 8(6), 1326-1332, 1996.
- [5] E.D. D'Silva, G.K. Podagatlapalli, S.V. Rao, D.N. Rao, S.M. Dharmaprasadh, "New, High Efficiency Nonlinear Optical Chalcone Co-Crystal and Structure-Property Relationship", *Crystal Growth & Design*, 11(12), 5362-5369, 2011.
- [6] E.D. D'Silva, G.K. Podagatlapalli, S.V. Rao, D.N. Rao, S.M. Dharmaprasadh, "Synthesis, growth and characterization of novel second harmonic nonlinear chalcone crystal", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72(6), 824-830, 2011.
- [7] X.-J. Liu, J.-K. Feng, A.-M. Ren, X. Zhou, W.-N. Leng, "Second-order Nonlinear Optical Properties of a Series of Benzothiazole Derivatives", *Chinese Journal of Chemistry*, 21(1), 9-15, 2003
- [8] R. Ocaya, G. A. Al-Sehemi, A. Al-Ghamdi, F. El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, "Organic semiconductor photosensors", *Journal of Alloys and Compounds*, 702, 520-530, 2017.
- [9] J. Costa, R. Taveira, C. Lima, A. Mendes, L. Santos, "Optical band gaps of organic semiconductor materials", *Optical Materials*, 58, 51-60, 2016.
- [10] K. Akhtari, K. Hassanzadeh, B. Fakhraei, N. Fakhraei, H. Hassanzadeh, S.A. Zarei, "A density functional theory study of the reactivity descriptors and antioxidant behavior of Crocin", *Computational and Theoretical Chemistry*, 1013, 123-129, 2013.
- [11] A.B. Athé, V.D. Gupta, N. Sekar, "Synthesis and combined experimental and computational investigations on spectroscopic and photophysical properties of red emitting 3-styryl coumarins", *Dyes and Pigments*, 119, 49-55, 2015.
- [12] A. Suvitha, S. Periandy, P. Gayathri, "Vibrational frequency analysis, FT-IR, FT-Raman, ab initio, HF and DFT studies, NBO, HOMO-LUMO and electronic structure calculations on pycolinaldehyde oxime", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 216-224, 2014.
- [13] E. Romani, S. Brandán, "Structural and spectroscopic studies of two 1,3-benzothiazole tautomers with potential antimicrobial activity in different media. Prediction of their reactivities", *Computational and Theoretical Chemistry*, 1061, 89-99, 2015.
- [14] E. Romani, M.F. Ladetto, S.A. Brandán, "Structural and vibrational studies of the potential anticancer agent, 5-difluoromethyl-1,3,4-thiadiazole-2-amino by DFT calculations", *Computational and Theoretical Chemistry*, 1011, 57-64, 2013.
- [15] L.M. Kutsyna, O.G. Korneeva, "The electronic structure of 1,3,5-triphenylpyrazole", *Journal of Applied Spectroscopy*, 15(2), 1027-1031, 1971.
- [16] F. Nuñez, E. Arguello, R. Vivas, "Density functional study on electronic structures and reactivity in methyl-substituted chelates used in organic light-emitting diodes", *International Journal of Quantum Chemistry*, 110(9), 1622-1636, 2010.
- [17] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, (2009).
- [18] M.J. Frisch, G. W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, et. al. Gaussian 09, Revisión A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [19] D. Paschoal, H.F. Dos Santos, "Assessing the quantum mechanical level of theory for prediction of linear and nonlinear optical properties of push-pull organic molecules", *Journal of Molecular Modeling*, 19, 2079-2090, 2013.
- [20] M. Mantri, O. DeGraaf, J. VanVeldhoven, A. Göblyös, J.K. Von Frijtag, D. Künzel, T. Mulder-Krieger, R. Link, H. DeVries, M.W. Beukers, J. Brussee, A.P. IJzerman, "2-Amino-6-furan-2-yl-4-substituted Nicotinonitriles as A<sub>2A</sub> Adenosine Receptor Antagonists", *Journal of Medicinal Chemistry*, 51(15), 4449-4455, 2008.
- [21] D. Basiak, Z. Ochal, I. Justyniak, W. Ziemkowska, "1-(1,3-Benzothiazol-2-ylsulfanyl)propan-2-olate anion as a potential multifunctional ligand in aluminum complexes", *Polyhedron*, 102, 705-710, 2015.
- [22] J. Trotter, "Bond lengths in benzene derivatives: Hybridization or resonance", *Tetrahedron*, 8(1-2), 13-22, 1960.
- [23] N. Kus, A. Sharma, R. Fausto, "First observation of methane photochemical generation from an N,N-dimethylamino-substituted arene: the case of 4-(N,N-dimethylamino) benzaldehyde (DMABA)", *Tetrahedron*, 72(39), 5914-5922, 2016.
- [24] S. Prabu, R. Nagalakshmi, P. Srinivasan, "Investigations on the physico chemical properties of 4-bromo chalcone single crystals for nonlinear optical applications", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 103, 45-52, 2013.

- [25] V. Krishnakumar, S. Manohar, R. Nagalakshmi, "Crystal growth and characterization of N-hydroxyphthalimide ( $C_8H_5NO_3$ ) crystal", *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71, 110-115, 2008.
- [26] P.B. Nagabalasubramanian, S. Periandy, S. Mohan, M. Govindarajan, "FTIR and FT Raman spectra, vibrational assignments, *ab initio*, DFT and normal coordinate analysis of  $\alpha,\alpha$  dichlorotoluene", *Spectrochimica Acta Part A*, 73(2), 277-280, 2009.
- [27] V. Arjunan, S. Govindaraja, P. Sujin, S. Mohan, "DFT simulation, quantum chemical electronic structure, spectroscopic and structure-activity investigations of 2-benzothiazole acetonitrile", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128, 22-36, 2014.
- [28] J. López, A. Ensuncho, J. Robles. Estudio Teórico de la Reactividad Química y Biológica de Cisplatino y algunos Derivados con Actividad Anticancerosa, *Información Tecnológica*, 24(3), 3-14, 2013.
- [29] R. Pearson, "Hard and Soft acids and Basis", *Journal of American Chemical Society*, 85(22), 3533-3539, 1963.
- [30] R.G. Parr, R. Pearson, "Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity", *Journal of American Chemical Society*, 105(26), 7512-7516, 1983.
- [31] K. Chandrasekaran, R. Kumar, "Structural, spectral, thermodynamical, NLO, HOMO, LUMO and NBO analysis of fluconazole", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 150, 974-991, 2015.
- [32] P. Rubarani, S. Gangadharan, S.S. Krishnan, "First Order Hyperpolarizabilities, NPA and Fukui Functions of Cyclohexanone by Density Functional Theory Method", *Acta Physica Polonica*, 127(3), 748-752, 2015.
- [33] K. Govindarasu, E. Kavitha, "Molecular structure, vibrational spectra, NBO, UV and first order hyperpolarizability, analysis of 4-Chloro-DL-phenylalanine by density functional theory", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 133, 799-810, 2014.