BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Licenciatura en Química

CENTRO DE QUÍMICA ICUAP

Laboratorio de Química inorgánica

“Diferencias espectroscópicas de 2,6-dihidroxipiridinas derivadas de imidas de Guareschi-Thorpe. Un estudio computacional/experimental”

TESIS

Para obtener el título de Licenciado en Química

PRESENTA

Rafael Enrique González Peláez

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Hugo Vázquez Lima

CO-DIRECTOR

Dr. Juan Manuel Solano Altamirano

Puebla, Pue

Agosto 2021

AGRADECIMIENTOS

A los integrantes de mi comisión revisora y miembros del jurado:
Dr. Julio Manuel Hernández Pérez, FCQ - BUAP.
Dra. Yasmi Reyes Ortega, ICUAP - BUAP.
Dr. Samuel Hernández Anzaldo, ICUAP - BUAP.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por ofrecer a los estudiantes un lugar donde crecer y aprender.

El autor agradece al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS), perteneciente al padrón de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica brindados, a través del proyecto No.202004056C

DEDICATORIAS

A mi querida madre quien me ha apoyado en todo momento y en todos los ámbitos de mi vida, por darme educación, amor y mucha paciencia.

A mi hermano por inculcarme el gusto a aprender y motivarme a seguir adelante.

A todos los doctores del laboratorio con quienes he tenido el placer de trabajar.

A mi familia, pareja, amigos y compañeros por siempre estar a mi lado cuando más los necesito apoyándome y motivándome a seguir adelante.

ÍNDICE DE FIGURAS, ECUACIONES, ESQUEMAS Y TABLAS **IV**

1. INTRODUCCIÓN **1**
- **1.1 TAUTOMERÍA** **1**
- **1.2 PUENTES DE HIDRÓGENO** **1**
- **1.3 TRANSFERENCIA DE CARGA** **2**

2. ANTECEDENTES **2**
- **2.1 IMIDIAS DE GUARESCHI-THORPE** **2**

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA **3**

4. JUSTIFICACIÓN **3**

5. HIPÓTESIS **3**

6. OBJETIVOS **3**
- **6.1 OBJETIVO GENERAL** **3**
- **6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS** **4**

7. MARCO TEÓRICO **4**
- **7.1 QUÍMICA COMPUTACIONAL** **4**
- **7.2 FUNDAMENTOS DE LAS ESPECTROSCOPIAS** **6**
- **7.3 ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS** **6**
- **7.4 ESPECTROSCOPIA DE IR** **7**

8. METODOLOGÍA **9**
- **8.1 INSTRUMENTACIÓN** **9**
- **8.2 DETALLES COMPUTACIONALES** **9**
- **8.3 MATERIALES Y REACTIVOS** **9**
- **8.4 SÍNTESIS** **9**

9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN **10**
- **9.1 INFORMACIÓN EXPERIMENTAL** **10**
- **9.2 ANÁLISIS COMPUTACIONAL** **12**

10. CONCLUSIONES **17**

11. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS **17**

12. ANEXOS **20**

ÍNDICE DE FIGURAS, ECUACIONES, ESQUEMAS Y TABLAS

Figura 1. Diferentes tipos de tautomería [1]. 1

Figura 2. Molécula sintetizada en el laboratorio de química inorgánica ICUAP. 2

Figura 3. Reacción para la formación de imidas de Guareschi-Thorpe [9]. 3

Figura 4. Orbital 1s representado como una función tipo Slater (STO) y una serie de funciones gaussianas (GTOs). STO-nG significa que se intenta aproximar a la función tipo Slater usando n gaussianas. 5

Figura 5. Molécula de formaldehído con la categorización de los enlaces, el HOMO y el LUMO, así como las transiciones que puede presentar en espectroscopia de UV-Vis[18]. 7

Figura 6. Modos normales de vibración[17]. 8

Figura 7. Pozo de potencial de una molécula diatómica heteronuclear[16]. 9

Figura 8. Comparación de los espectros de UV-Vis las diferencias se encuentran a longitudes de onda mayores a 350 nm. 11

Figura 9. Comparación de espectros de IR de R1, R2 y S se observan las señales características de nitrilo y carbonilo a 2200cm^{-1} y 1604cm^{-1} respectivamente, así como las que no tienen asignación inmediata a 1489cm^{-1} y 686cm^{-1}. También se observan las diferencias que existen entre las zonas como desdoblamientos de las señales a 1657 cm^{-1} y 1489 cm^{-1}. 12

Figura 10. Estados de protonación de la molécula con sus correspondientes tautómeros y posibles dímeros en disolución. 1-5 basadas en la estructura sintetizada mientras que 6 se propuso con base en estructuras de moléculas similares[28]. 13

Figura 11. Deconvolución con gaussianas del espectro experimental en las regiones de 300 a 370 nm (arriba) y 370 a 800 nm (abajo) con su respectiva comparación con las simulaciones de los espectros de UV-Vis con TDDFT de 1-3,5,6. 14

Figura 12. Orbitales moleculares de 1-3,5,6, ΔE es la diferencia entre los HOMOs y LUMOs de los fragmentos correspondientes. isosuperficie = 0.03 u.a. 15

Figura 13. Comparación del espectro experimental de R2(Negro) y los espectros simulados de 1-3 (arriba), 5 y 6 (abajo) rojo, amarillo, azul, rosa y verde respectivamente. 16

Figura 14. Energías de los orbitales HOMO y LUMO de las estructuras 1-3,5,6. 17

Ecuación 1. Magnitud de la interacción de transferencia de carga [6]. 2

Ecuación 2. La energía total es la suma de las energías cinética (E_T), potencial electrón-núcleo (E_V), potencial repulsión electrón-electrón (E_J), intercambio (E_X) (interacción entre electrones de mismo espin)[11]. 4

Ecuación 3. Relación entre la diferencia en energía de dos estados cuánticos y la frecuencia (v), la longitud de onda (λ), los números de onda (ν)[16]. 6

Ecuación 4. Ecuación del oscilador armónico, vemos que el número de onda será directamente proporcional a la fuerza del oscilador e inversamente proporcional a la masa reducida[17]. 9

Esquema 1. Reacción para la síntesis del compuesto estudiado. 10

Tabla S1. Time-dependent B3LYP/6-311++G(2df,p)/SMD disolvente DMSO. 20

ABREVIATURAS

IR: Infrarrojo

UV-Vis: Ultravioleta Visible.

STO-nG: aproximación de un orbital tipo Slater cuando n gaussianas.

STO: Orbitales tipo Slater (Slater type orbitals).

GTO: Orbitales tipo gaussianas (Gaussian type orbitals).

HOMO: Orbital molecular ocupado de más alta energía (Highest Occupied Molecular Orbital).

LUMO: Orbital molecular desocupado de menor energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

pip: piperidina neutra

pip^+: piperidina protonada

1. INTRODUCCIÓN

1.1 TAUTOMERÍA

Es un tipo de isomería en donde una molécula cambia de grupos funcionales al mover un hidrógeno o grupo de átomos. Las estructuras tautoméricas suelen tener diferentes propiedades fisicoquímicas (solubilidad, hidrofobicidad, pKa) y espectroscópicas (IR, UV-Vis y RMN) que dificultan su caracterización [1], hoy en día los métodos computacionales han demostrado ser una herramienta útil en el esclarecimiento de sus propiedades y equilibrios [2]. En la base de datos reportada por Dhaked et al (2020), con 2819 especies tautoméricas, el tipo más común es la prototrópica (79%) donde la migración de protones resulta en un cambio de los enlaces de la molécula [3]; por ejemplo, en las bases de Schiff aromáticas con grupos hidroxilo en la posición orto [2]. La tautomería lineal-cíclica (13%) que presenta la glucosa y finalmente la tautomería de valencia (7%) donde existe un reordenamiento de la estructura molecular sin haber migración de átomos o grupos. Los ejemplos de estas tautomerías se muestran en la Figura 1.

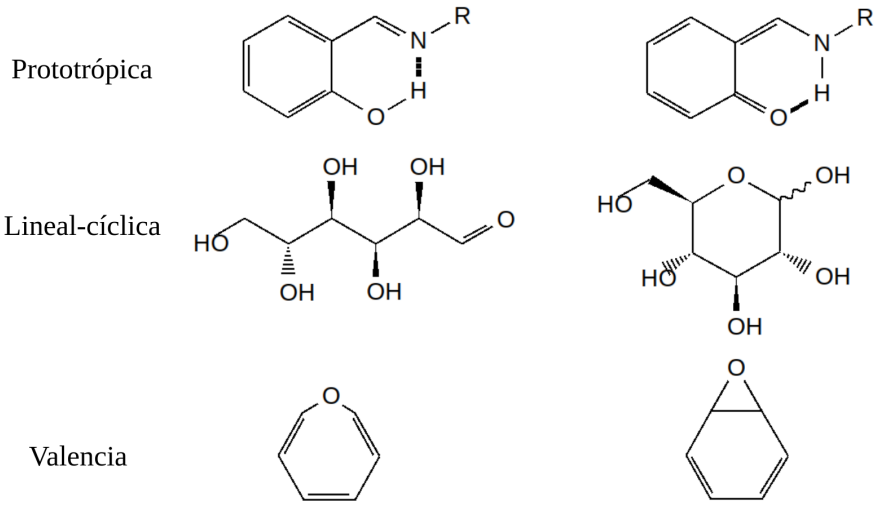


Figura 1. Diferentes tipos de tautomería [1].

1.2 PUENTES DE HIDRÓGENO

Los puentes de hidrógeno son de gran importancia ya que la mayoría de las reacciones ocurren en agua y los grupos funcionales como alcoholes, aldehídos y cetonas, así como algunos que presentan enlaces H-N, tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno [4]. El puente de hidrógeno se puede definir como: la atracción entre un átomo de hidrógeno unido de manera covalente a un átomo o ion electronegativo y un par electrónico libre de otro átomo electronegativo. Esto explica, entre otras cosas, por qué el punto de ebullición del agua es más alto que de moléculas similares (H_2S, H_2Se y H_2Te) [5]. Se ha considerado como una atracción electrostática o atracción dipolo-dipolo, Pauling en 1949 propuso que tenían un carácter covalente y Coulson en 1950 propuso que la estabilidad se debía a interacciones electrostáticas, efectos de deslocalización, fuerzas de repulsivas y de dispersión. En el artículo de revisión de van der Lubbee y Fonseca 2019 dividen las contribuciones energéticas de los puentes de hidrógeno en interacciones electrostáticas y de orbitales, transferencia de carga, efectos cooperativos, entre otras [6]. Estos efectos permiten explicar una u otra propiedad de las moléculas; por ejemplo, los efectos electrostáticos nos permiten explicar las geometrías, el cambio en energía de los

estiramientos hidrógeno heteroátomo y la formación de nuevas señales en espectroscopia infrarroja[7]. Un detalle importante de estas contribuciones es que son dependientes de los fragmentos y los sustituyentes que conforman al ensamble dándonos la posibilidad de modular sus propiedades.

1.3 TRANSFERENCIA DE CARGA

La transferencia de carga se puede definir como la transferencia de densidad electrónica de una especie a otra y se encuentra en procesos como: fotosíntesis, foto-catálisis y reacciones en interfaces y disolventes [8] además de sistemas que contienen puentes de hidrógeno [6]. Podemos estimar la magnitud de estas interacciones mediante la Ec 1, la cual es directamente proporcional al traslape de orbitales (S^2) e inversamente proporcional a la diferencia de las energías de los orbitales ocupados y virtuales (ε_{occ} - ε_{virt}). El traslape es dependiente de la distancia mientras que la diferencia de las energías es dependiente de la estructura molecular y se puede modular cambiando a los sustituyentes o fragmentos de la misma.

$$TC\ \alpha\ -\frac{S^2_{occ,virt}}{\left|\epsilon_{occ}-\varepsilon_{virt}\right|}$$

Ec 1. Magnitud de la interacción de transferencia de carga [6].

En este proyecto de tesis presento la obtención de un compuesto nuevo (Figura 2), la cual es una sal de 4-alquil-3,5-diciano-6-oxo-1,6-dihidropiridin-2-olato, que en términos generales se llaman 2,6-dihidroxipiridinas. Aunque se han hecho estudios espectroscópicos para su caracterización, estos solo se limitan a identificar a los grupos funcionales además de ser experimentales en su totalidad. La estructura puede presentar estados de protonación y estructuras tautoméricas, así como la posibilidad de formar puentes de hidrógeno.

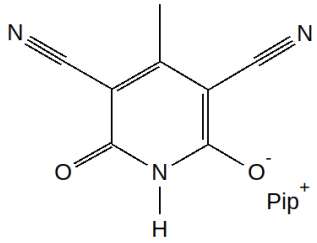


Figura 2. Molécula sintetizada en el laboratorio de química inorgánica ICUAP cuyo nombre es: 4-metil-3,5-diciano-6-oxo-1,6-dihidropiridin-2-olato de piperidina.

2. ANTECEDENTES

2.1 IMIDIAS DE GUARESCHI-THORPE

Estos compuestos (1 en Figura 3) fueron sintetizados por primera vez alrededor de los 1900s por Ichilio Guareschi y colaboradores, y demostraron tener propiedades sedantes. Alrededor 1958 McElvain optimizó la reacción para obtener mejores rendimientos en menos tiempo y en el 2013 Chigorina optimizó de nuevo la reacción y analizó cómo diferentes condiciones de reacción y sustituyentes aromáticos en la posición 4 afectaban la formación de productos. Se ha identificado que los sustituyentes del carbonilo reactivo definen si la reacción forma imidas de Guareschi-Thorpe en caso de ser derivado de cetona o 2,6-dihidroxipiridinas (2 en Figura 3) si es

un derivado de aldehído [9].

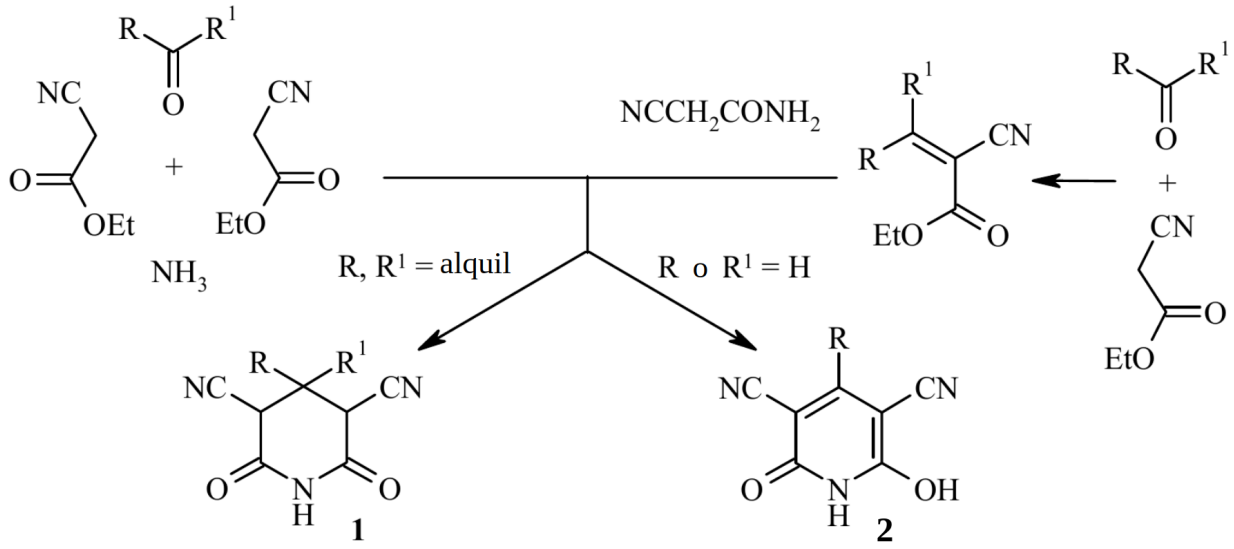


Figura 3. Reacción para la formación de imidas de Guareschi-Thorpe [9].

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

De acuerdo a la bibliografía consultada, las 2,6-dihidroxipiridinas a diferencia de las imidas de Guareschi-Thorpe han sido poco estudiadas, esto a pesar de que son el producto principal y tienen un potencial uso en el desarrollo de nuevas moléculas ya que su tautomería les permite formar puentes de hidrógeno estabilizados por la aromaticidad y, dependiendo de las condiciones de reacción, se pueden obtener las formas neutras y aniónicas. Este proyecto busca contribuir al conocimiento, desde el punto de vista experimental, analizando las diferencias entre espectros de ultravioleta-visible e infrarrojo de múltiples repeticiones de la reacción y, desde el punto de vista teórico/computacional, analizando cuáles estructuras tautoméricas y estructuras unidas por puente de hidrógeno contribuyen a los espectros.

4. JUSTIFICACIÓN

Los proyectos de investigación que combinan información experimental y teórica les permiten a investigadores de ambas ramas obtener un amplio conocimiento del objeto de estudio por la sinergia que existe entre ellos. De igual forma las moléculas que han sido poco estudiadas pero tienen un gran potencial para producir otros agentes relevantes son herramientas útiles en el avance de la investigación. Finalmente otra de las motivaciones de este proyecto es permitir a los investigadores que se encuentren estudiando a las 2,6-dihidroxipiridinas tener información relevante con respecto a los comportamientos que puedan presentar y cómo estos comportamientos afectan las propiedades espectroscópicas de los mismos.

5. HIPÓTESIS

Es posible identificar las diferentes contribuciones de diferentes tautómeros y sus interacciones en los espectros de UV-Vis e IR mediante el modelado computacional.

6. OBJETIVOS

6.1 OBJETIVO GENERAL

Identificar por medio de IR, UV-Vis y métodos computacionales las señales de los diferentes tautómeros que contribuyen a los espectros experimentales de UV-Vis e IR de la molécula en estudio.

6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. 1. Identificar y asignar señales características de cada tautómero de 2,6-dihidroxipiridina en los espectros experimentales.

2. Simular posibles estructuras moleculares con base en la estructura sintetizada y escoger las que mejor reproduzcan la información experimental.

3. Analizar si las estructuras moleculares propuestas reproducen consistentemente las espectroscopias.

7. MARCO TEÓRICO

7.1 QUÍMICA COMPUTACIONAL

Cuando las computadoras empezaron a ser más accesibles alrededor de 1960, los químicos de la época usaron información experimental para desarrollar modelos de sistemas químicos que les permitieran predecir diferentes propiedades de las moléculas [10]. Estos métodos se conocen como mecánica molecular y aún se emplean en sistemas con muchos átomos; sin embargo, por su dependencia de la información experimental están limitados a la calidad de los mismos [11]. Una manera de eliminar esta dependencia es mediante métodos mecano-cuánticos también conocidos como Ab initio (primeros principios) siendo el método de Hartree-Fock (HF) el primero de éstos. Estos métodos usan la teoría de los orbitales moleculares (TOM) para calcular la energía total del sistema como la suma de las energías cinética, repulsivas y atractivas de los núcleos y electrones (Ec 2). Se puede hacer esta separación de las energías porque este tipo de cálculos usa la aproximación de Born-Oppenheimer, que indica que debido a que los electrones son menos pesados que los núcleos y se mueven más rápido, podemos separar su movimiento y enfocarnos en la función de onda electrónica y tomar a los núcleos como cargas fijas[11,12]. Estas funciones de onda electrónicas (orbitales moleculares) provienen de la combinación lineal de funciones de onda monoelectrónicas (orbitales atómicos) generadas a partir de una serie funciones matemáticas conocidas como funciones base[11-13] vide infra. Aunque este tipo de cálculos requieren de un mayor poder computacional sus resultados suelen ser más exactos que los de la mecánica molecular además de permitir el estudio de sistemas más complejos como radicales y sistemas con centros metálicos [11]. Es importante mencionar que ambos métodos pierden su exactitud cuando hay ruptura o adición de enlaces, en el caso de la mecánica molecular es por la falta de datos mientras que en HF se debe a una falta de correlación electrónica (la propiedad de los electrones para evitarse entre sí). Para tomarla en cuenta surgieron los métodos Post-Hartree Fock como: Configuración de interacciones (CI), Teoría de la perturbación (MP#) y cúmulos acoplados(CC). Estos dan resultados más exactos a cambio de un mayor tiempo de cómputo.

$$E_{tot} = E_T + E_V + E_J + E_X$$

Ec 2. La energía total es la suma de las energías cinética (E_T), potencial electrón-núcleo (E_V), potencial repulsión electrón-electrón (E_J), intercambio (E_X) (interacción entre electrones de

mismo espín) [11].

En respuesta al tiempo de estos métodos surgió la teoría de los funcionales de la densidad o DFT (Density Functional Theory), que usa las funciones base para construir la densidad de la molécula y con base en ella calcular las propiedades usando los dos postulados de Walter Kohn y Lu Jeu Sham (Kohn-Sham) [11] que son:

- Existe una densidad única para el estado energético basal de un sistema molecular.
- Existe un funcional de la densidad que permite obtener la energía mínima a partir de un sistema de electrones no interactuantes.

La manera en que calculamos la energía cinética, potencial electrón-núcleo y potencial electrón-electrón es similar que en HF. Sin embargo, a diferencia de HF, DFT calcula las energías de intercambio y correlación, así como correcciones a las energías previas usando la densidad[11,14]. Las primeras implementaciones de DFT (funcionales) usaban solo la densidad del sistema (Local Density Approximation o LDA), después se tomo en cuenta el cambio de la densidad (Generalized Gradient Approximation o GGA) así como derivadas de mayor orden de la misma (Meta Generalized Gradient Approximation MGGA), finalmente se tomó parte de la energía de intercambio de HF (Híbridos). El funcional de intercambio y correlación más conocido y el que usa extensivamente en este proyecto es B3LYP, un funcional híbrido que usa diferentes contribuciones de LDA, GGA y HF para la energía de intercambio mientras que para la correlación usa LDA y el funcional GGA que calcula la correlación total (LYP) [11].

Es importante hablar un poco más de las funciones base. Cualquier función matemática que represente algún tipo de orbital puede ser una base, las primeras funciones que se usaron fueron las bases de tipo Slater (Slater Type Orbital o STO) [15] que son una representación simplificada de la ecuación de Schrödinger y los orbitales del hidrógeno. Aunque tienen la forma esperada los cálculos requieren más poder computacional, por lo que surgieron las bases de tipo gaussiana (Gaussian Type Orbital o GTO) que son una o más funciones gaussianas que se aproximan a la forma de los orbitales hidrogenoides. Aunque más gaussianas mejoran la aproximación, estas requerirán de un mayor tiempo de cálculo; sin embargo, los beneficios sobre las STO también son mayores [13]. En la Figura 4 se muestra un ejemplo de una función Slater y una serie de funciones gaussianas. Hay dos tipos de funciones de gran importancia en los cálculos computacionales. Las funciones de polarización y difusas, las primeras se usan para darle flexibilidad a las funciones base y lograr una mejor descripción de los orbitales moleculares mientras que las segundas se usan para ampliar a las funciones base y mejorar la descripción de aniones o puentes de hidrógeno.

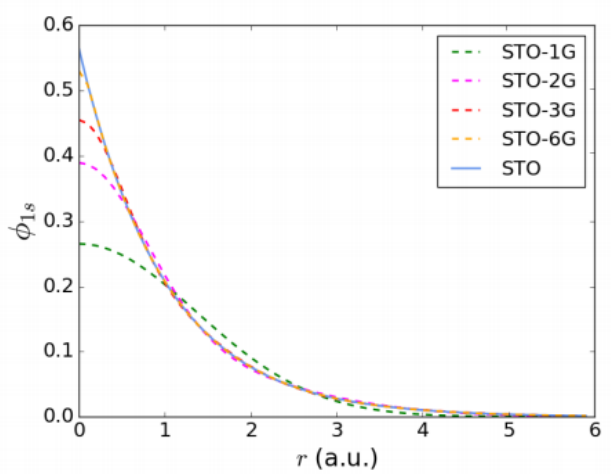


Figura 4. Orbital 1s representado cómo una función tipo Slater (STO) y una serie de funciones gaussianas (GTOs). STO-nG significa que se intenta aproximar a la función tipo Slater usando n gaussianas.

7.2 FUNDAMENTOS DE LAS ESPECTROSCOPÍAS DE ABSORCIÓN

Cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia, ésta puede presentar diferentes tipos de excitaciones como: electrónicas, vibracionales, rotacionales, entre otras. Esto se debe principalmente a que la radiación electromagnética viene en pequeños paquetes llamados "cuantos" y algunos tienen la energía necesaria para lograr algún tipo de excitación. Con la Ec 3 podemos relacionar la longitud de onda (λ) con la energía de una excitación (ΔE) y con base a la energía conocer que tipo de excitación ocurrió. Por ejemplo, en UV-Vis la longitud de onda de las señales es directamente proporcional a la diferencia en energía entre orbitales moleculares.

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\nu$$

Ec 3. Relación entre la diferencia en energía de dos estados cuánticos y la frecuencia (ν), la longitud de onda (λ), los números de onda (ν) [16].

7.3 ESPECTROSCOPÍA DE UV-VIS

La longitud de onda donde se encuentra la promoción de electrones de orbitales ocupados a orbitales vacíos (transiciones o excitaciones electrónicas) es entre 190 nm y 800 nm en la región del espectro electromagnético conocida como UV-Vis. Aunque las reglas de selección no se aplican en este proyecto o se encuentran fuera del alcance del mismo, es importante mencionarlas. Estas son:

- Aquellas excitaciones que promuevan electrones de un orbitales con simetría g o gerade a otro orbital con simetría u o ungerade serán prohibidas.
- Aquellas excitaciones donde exista un cambio en la multiplicidad; por ejemplo, singulete -> triplete, serán prohibidas.

Podemos usar diferentes teorías para generar orbitales ocupados y vacíos, por ejemplo, la teoría de enlace valencia (TEV) nos dice que los enlaces de las moléculas orgánicas se pueden categorizar empíricamente de la siguiente manera: enlazantes (σ, π), antienlazantes (σ*, π*) o no enlazantes (pares libres de electrones (n)). Estos enlaces no son más que combinaciones de

orbitales atómicos s y p que dependen del tipo de hibridación de los orbitales atómicos que participan en la formación del enlace. También podemos tener una idea de la energía y longitud de onda a la que absorberán estos enlaces, finalmente gracias a los estudios experimentales podemos predecir la intensidad que pueden presentar diferentes transiciones como: σ a π*, π a π*, n a π* [17]. Según la TEV, los enlaces σ se definen como aquellos que están formados por una combinación de orbitales tipo s y/o p que se traslapan de frente, los enlaces π se definen por orbitales p vecinos que se traslapan de lado y los pares libres electrónicos (n) se definen como aquellos que no tienen combinación alguna. Los métodos computacionales como HF y DFT usan la teoría de los orbitales moleculares (TOM) vide supra para obtener las energías y las contribuciones atómicas de los mismos, entre otros detalles, que permiten obtener la longitud de onda y la probabilidad de una transición [11]. Como en la teoría de orbitales moleculares no existen categorías definidas para los enlaces, usamos las posición relativa del HOMO y LUMO. En la Figura 5 se muestra un ejemplo de la molécula de formaldehído donde tenemos las categorías de los enlaces correspondientes a la TEV y los correspondientes HOMO y LUMO de acuerdo con la TOM así como las transiciones que puede presentar la molécula.

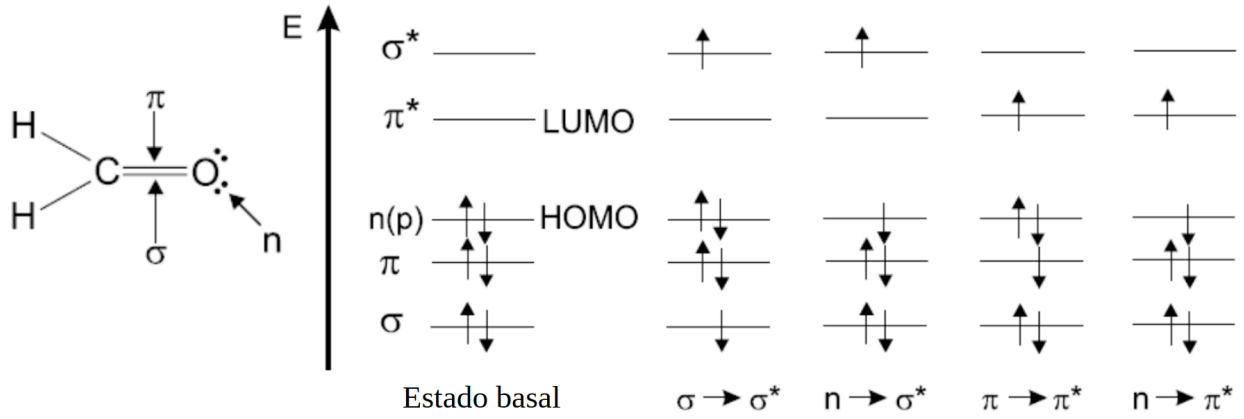


Figura 5. Molécula de formaldehído con la categorización de los enlaces, el HOMO y el LUMO, así como las transiciones que puede presentar en espectroscopia de UV-Vis [18].

7.4 ESPECTROSCOPÍA DE IR

En la espectroscopía infrarroja, a diferencia de la espectroscopía UV-Vis, se tiene la convención de usar números de onda (cm^{-1}) en vez de longitud de onda (nm). De esta manera la energía es directamente proporcional a las excitaciones que ocurren en la región del infrarrojo (4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1}). Estas pertenecen al cambio en el movimiento de los átomos en una molécula, también conocidos como "modos normales" los cuales se muestran en la Figura 6 y cuyas reglas de selección son:

- Tiene que haber un cambio en la magnitud o dirección en el vector de momento dipolar de la molécula para que absorba la luz.

- Solo se observan excitaciones de un Δ de energía (Δv += 1).

Gracias a ellas podemos explicar por qué moléculas diatómicas homonucleares no presentan señales (no hay vector de momento dipolar), por qué solo hay 3N-6 o 3N-5 modos normales de vibración para moléculas no lineales y lineales, respectivamente (translaciones y rotaciones no presentan cambio en el momento dipolar o excitaciones a otros niveles

energéticos). Se requiere otro tipo de análisis para simular mejor los espectros ya que experimentalmente se observan señales donde las excitaciones son mayores a Δv += 1, y son sobretonos.

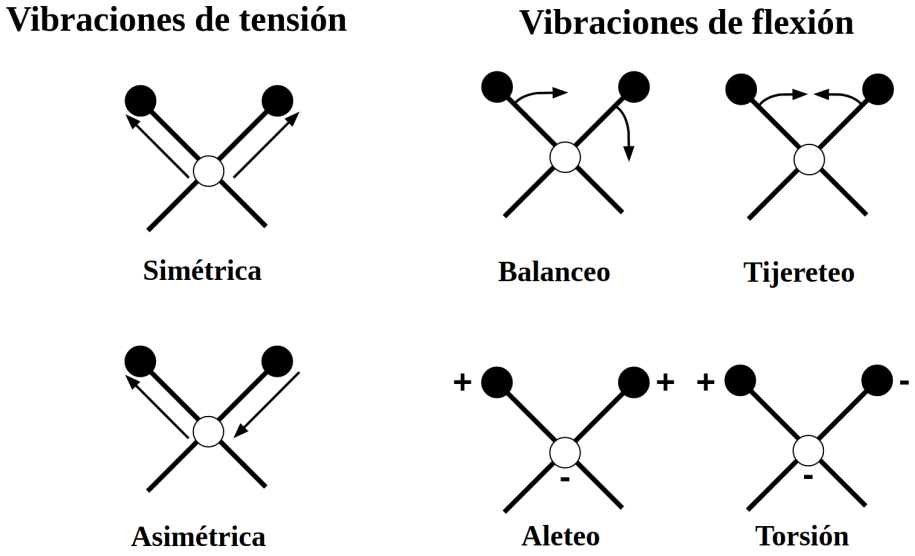


Figura 6. Modos normales de vibración [17].

La Figura 7 representa un pozo de energía potencial para una molécula con dos átomos (línea azul), debido a que los sistemas cuánticos tienen energías discretas las líneas horizontales representan las distancias de enlace en las que oscila la molécula en un nivel, y las flechas verticales representan las diferentes excitaciones que puede presentar. Este pozo se puede representar como un oscilador armónico a menores energías (línea verde), lo cual nos permite hacer análisis más sencillos y bastante aproximados del sistema real. La diferencia en energía entre dos niveles está dada por la Ec 4 en la cual las únicas "variables" son la constante de fuerza k (segunda derivada de la energía potencial con respecto al cambio de la posición de los átomos) y la masa reducida (dada por la ecuación $m_1m_2/(m_1 + m_2)$). En una molécula poliatómica tenemos una matriz de constantes de fuerza conocida como la matriz hessiana cuyos eigenvectores son los modos normales de vibración (incluyendo rotaciones y traslaciones) y sus eigenvalores son las constantes de fuerza de cada modo vibracional. Finalmente la intensidad será directamente proporcional a qué tanto cambia el momento dipolar[16].

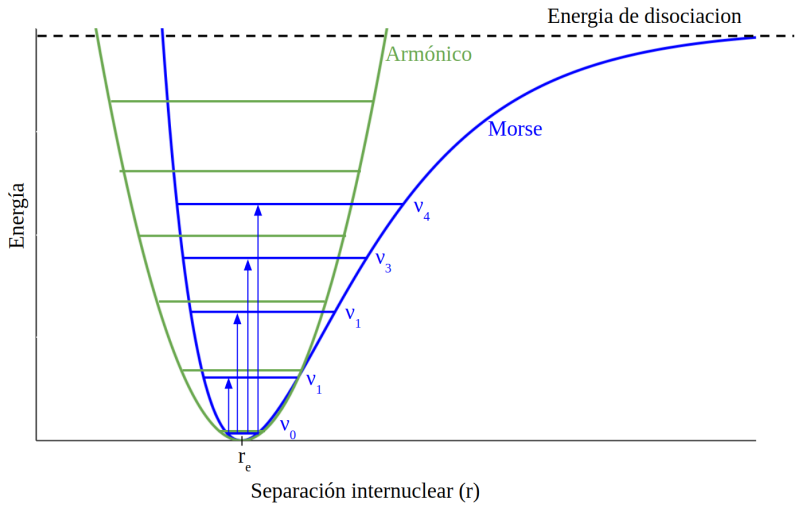


Figura 7. Pozo de potencial de una molécula diatómica heteronuclear [16].

$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

ν = Número de onda

π =Pi

c = Velocidad de la luz

K =Fuerza del oscilador (enlace)

Ec 4. Ecuación del oscilador armónico, vemos que el número de onda será directamente proporcional a la fuerza del oscilador e inversamente proporcional a la masa reducida [17].

8. METODOLOGÍA

8.1 INSTRUMENTACIÓN

La determinación de los espectros de IR se realizaron en el espectrofotómetro Nicolet Magna-IR 750 con un intervalo de números de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} en pastillas de KBr. Los espectros de UV-Vis se realizaron en el espectrómetro HATCH 5000 con un intervalo de longitud de onda de 200 nm a 800 nm en una celda de cuarzo de 1 cm de longitud.

8.2 DETALLES COMPUTACIONALES

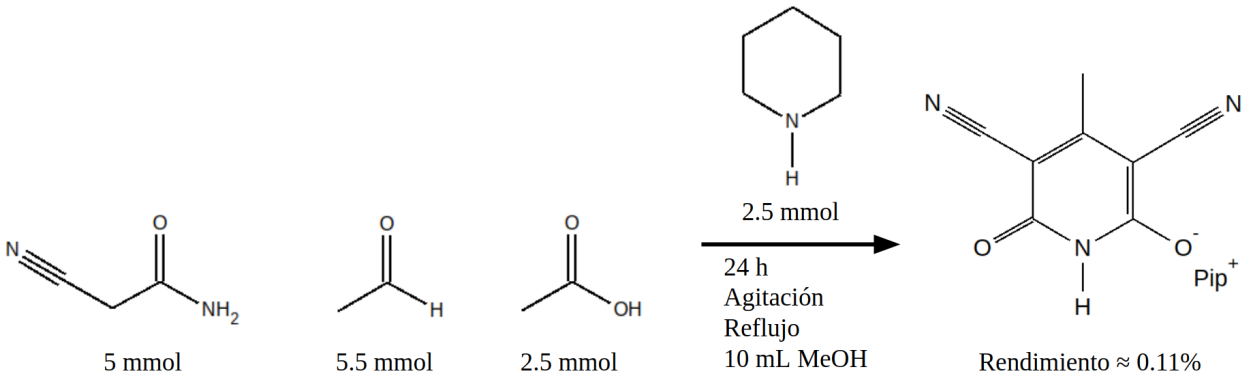
Las moléculas se optimizaron con el funcional PBE[19,20] y la base 6-311++G(2df,p)[21-23] se corroboró que eran mínimos mediante un cálculo de frecuencias, después se optimizaron con el funcional B3LYP [24] y la base 6-311++G(2df,p), finalmente se relajaron las estructuras en disolución con el funcional B3LYP, la base 6-311++G(2df,p) y el modelo de solvatación SMD [25]. Con las estructuras relajadas se simularon los espectros de UV-Vis con cálculos de time-dependent DFT (TDDFT). Todos los cálculos se realizaron con Gaussian 09 [26] en el Laboratorio Nacional de Supercómputo (LNS) del sureste de México.

8.3 MATERIALES Y REACTIVOS

La cianoacetamida 99%, piperidina, acetaldehído y el ácido acético se adquirieron de Sigma Aldrich y se usaron sin alguna purificación previa. El metanol grado industrial se adquirió de Chemical Guilps y purificó mediante destilación.

8.4 SÍNTESIS

Se disolvieron 5 mmol de cianoacetamida en 10 mL de metanol destilado. Una vez disuelto por completo se agregaron 5.5 mmol de acetaldehído, 2.5 mmol piperidina y 2.5 mmol de ácido acético, se mantuvo en agitacion con reflujo por 24 horas donde cambió de ser incolora a un color amarillo. Después de filtrar con vacío y evaporar el disolvente se encuentran dos fases, un polvo cristalino blanco (R2) y un líquido amarillo viscoso los cuales se separaron mediante filtración por gravedad con butanol. El líquido viscoso se recristalizó en DMSO y se obtuvieron unos cristales amarillos (R1). De la primera síntesis (S) de esta reacción se obtuvieron unos cristales rojos (Esquema 1).



Esquema 1. Reacción para la síntesis del compuesto estudiado.

9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

9.1 INFORMACIÓN EXPERIMENTAL

Los tres productos (R1, R2 y S) se caracterizaron por espectroscopía IR y UV-Vis. Los espectros de UV-Vis (Figura 8) tienen las mismas señales a 335 nm y 261 nm, pero difieren en señales a mayores longitudes de onda, lo que le da diferentes colores a los compuestos, amarillo, blanco y rojo para R1, R2, y S respectivamente. Los espectros de IR (Figura 9) tienen las mismas señales a 2200cm^{-1}, 1604cm^{-1}, 1489cm^{-1} y 686cm^{-1}, aunque algunas de éstas son características de grupos funcionales como nitrilo y carbonilo otras no tienen asignación inmediata ya que pertenecen a modos vibracionales acoplados.

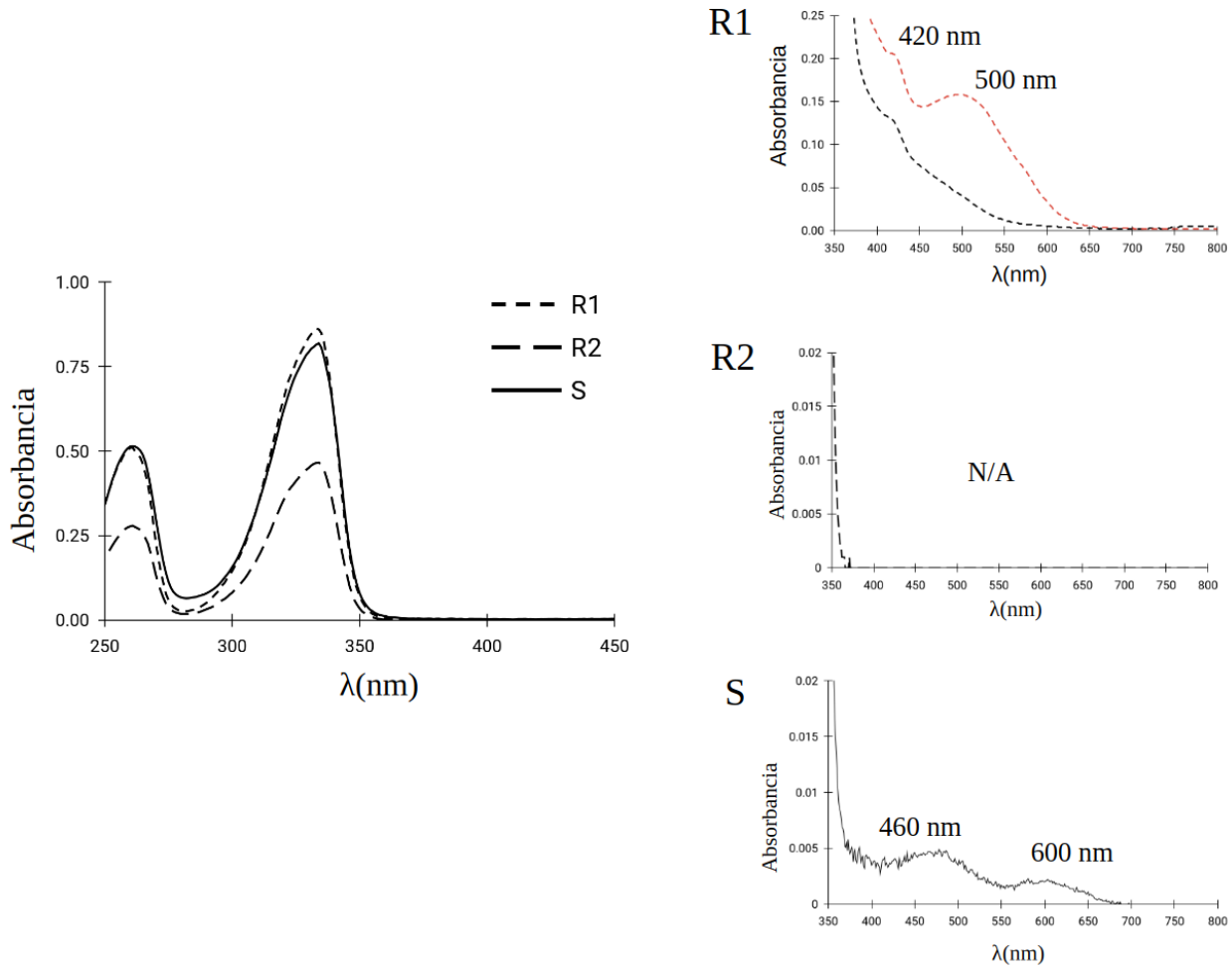


Figura 8. Comparación de los espectros de UV-Vis las diferencias se encuentran en longitudes de onda mayores a 350 nm.

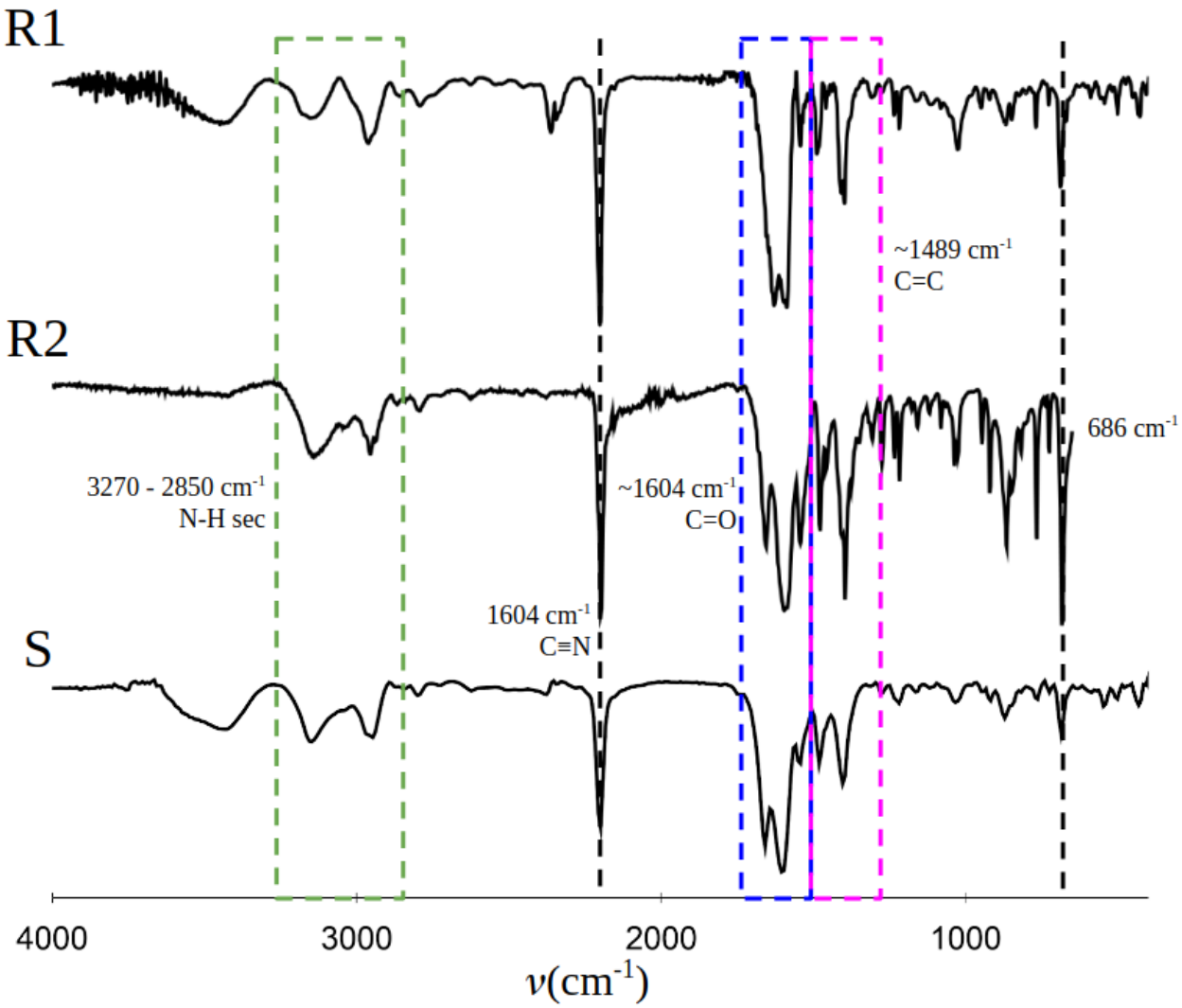


Figura 9. Comparación de espectros de IR de R1, R2 y S se observan las señales características de nitrilo y carbonilo a 2200cm^{-1} y 1604cm^{-1}, respectivamente, así como las que no tienen asignación inmediata a 1489cm^{-1} y 686cm^{-1}. También se observan las diferencias que existen entre las zonas como desdoblamientos de las señales a 1657 cm^{-1} y 1489 cm^{-1}.

9.2 ANÁLISIS COMPUTACIONAL

Se modelaron 4 estructuras probables en disolución (1-4 en Figura 10). 1 y 3 se propusieron con base a la presencia de la piperidina en la estructura y al intercambio de hidrógeno que se puede presentar, es decir, el estado de protonación de la molécula. Como las 2,6-dihidroxipiridinas presentan tautomerismo[27], se propusieron las estructuras tautoméricas de 1 y 3 (2 y 4). Aunque estas 4 estructuras representan las combinaciones que puede presentar la molécula, no todas contribuirán en los espectros por lo que es necesario emplear un criterio para enfocarse en las más relevantes, en este caso: estimar y comparar sus energías libres de Gibbs en disolución y escoger las más estables. 1 y 2 tuvieron una diferencia energética de ~1 kcal mol^{-1}, para este tipo de sistemas el funcional B3LYP con la base 6-311++G(2df,p) tiene un error absoluto promedio de ~4 kcal mol-1[11] por lo que se tuvieron que escoger las dos estructuras. En el caso de 3 y 4, se

escogió 3 por ser ~12 kcal mol^{-1} más estable que 4.

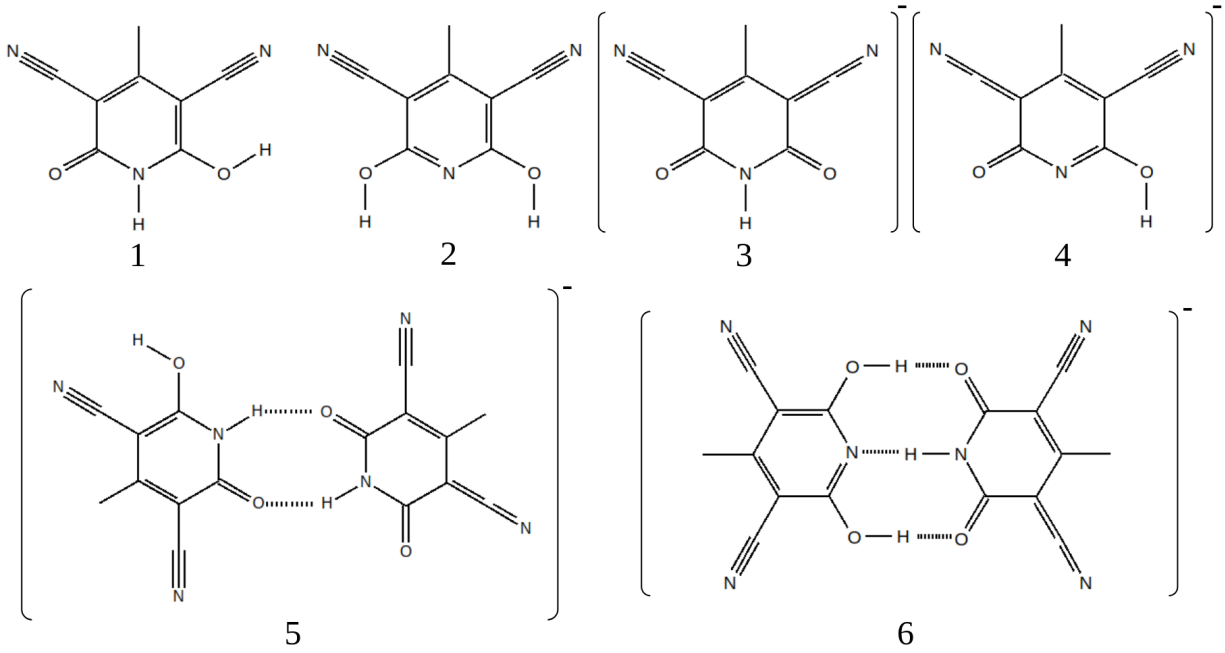


Figura 10. Estados de protonación de la molécula con sus correspondientes tautómeros y posibles dímeros en disolución. 1-5 basadas en la estructura sintetizada mientras que 6 se propuso con base en estructuras de moléculas similares [28].

Estructura	Gibbs (kcal mol^{-1}) (B3LYP/6-311**++/SMD(DMSO))[a]	%[b]
1	0	85.76%
2	1.06	14.24%
3	0	100.00%
4	12.23	0.00%
5	0	0.50%
6	-5.3	99.50%

Tabla 1. Diferencias en energía de los diferentes pares de tautómeros y dímeros así como sus porcentajes estimados en disolución. [a]Energía relativa entre los tautómeros, [b]Porcentaje de abundancia de acuerdo a la distribución de Boltzmann

La comparación de los espectros de UV-Vis simulados con TDDFT B3LYP/6-311++G(2df,p)/DMSO con el modelo de solvatación SMD [25], y experimentales (Figura 11), reveló mediante una deconvolución con gaussianas la posible existencia de las 3 estructuras. Debido a que las señales en 298 nm (1) y 303 nm (3) tienen longitudes de onda similares, es posible que la señal en 271 nm (2) esté dentro de la señal experimental en 334 nm. Ninguna de las simulaciones presenta señales en la región de 370 a 800 nm. Los orbitales moleculares (Figura 12) muestran como la simetría y la carga de los estados de protonación afectan su estabilidad, siendo el HOMO de la estructura simétrica el más estable seguida por el de asimétrica, y finalmente de la estructura simétrica con carga aniónica. En el caso de los LUMOs

la estructura asimétrica es la más estable ya que la presencia del hidrógeno permite una combinación diferente, seguida por la simétrica neutra y la simétrica con carga aniónica.

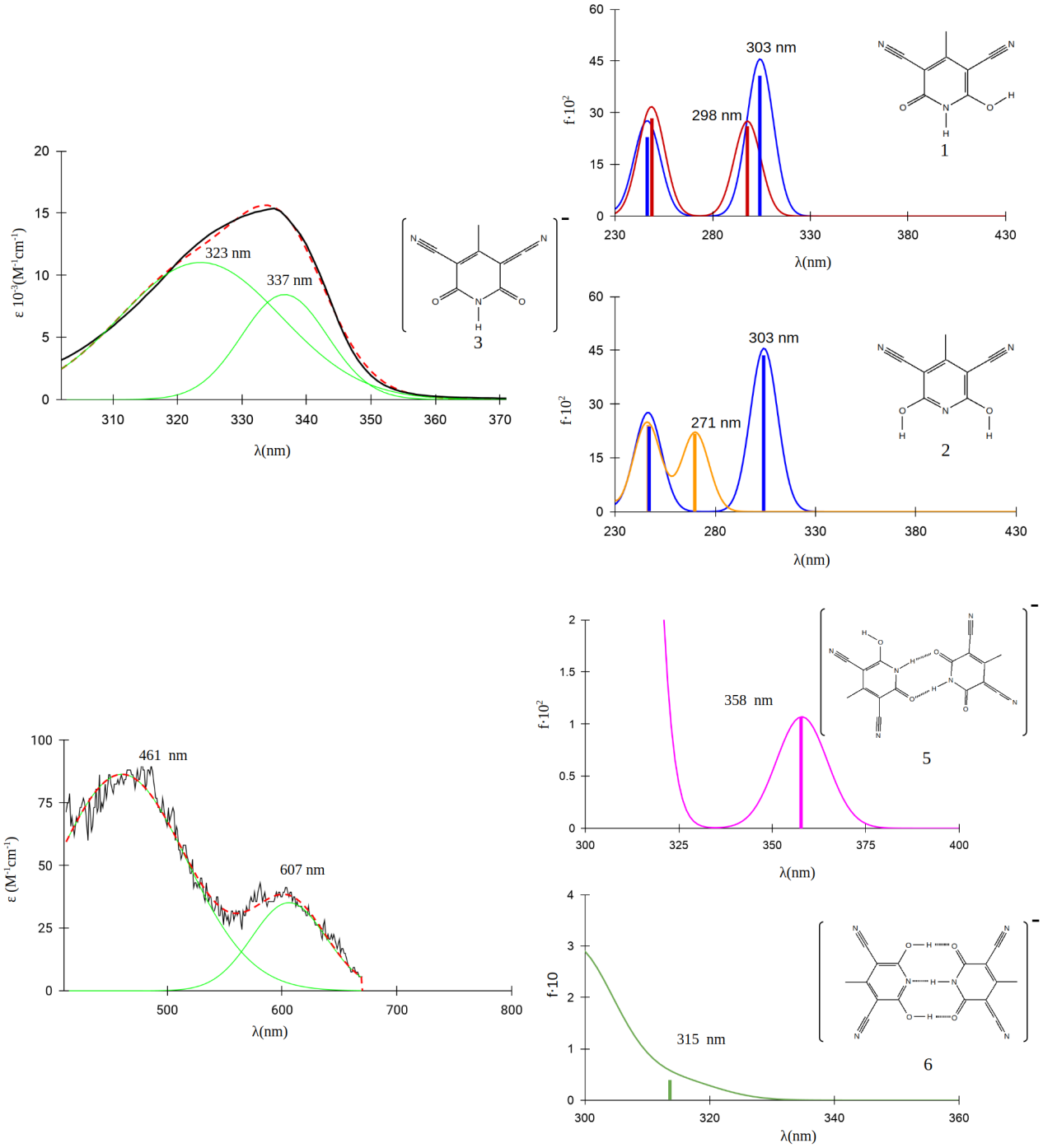


Figura 11. Deconvolución con gaussianas del espectro experimental en las regiones de 300 a 370 nm (arriba) y 370 a 800 nm (abajo) con su respectiva comparación con las simulaciones de los espectros de UV-Vis con TDDFT de 1-3,5 y 6.

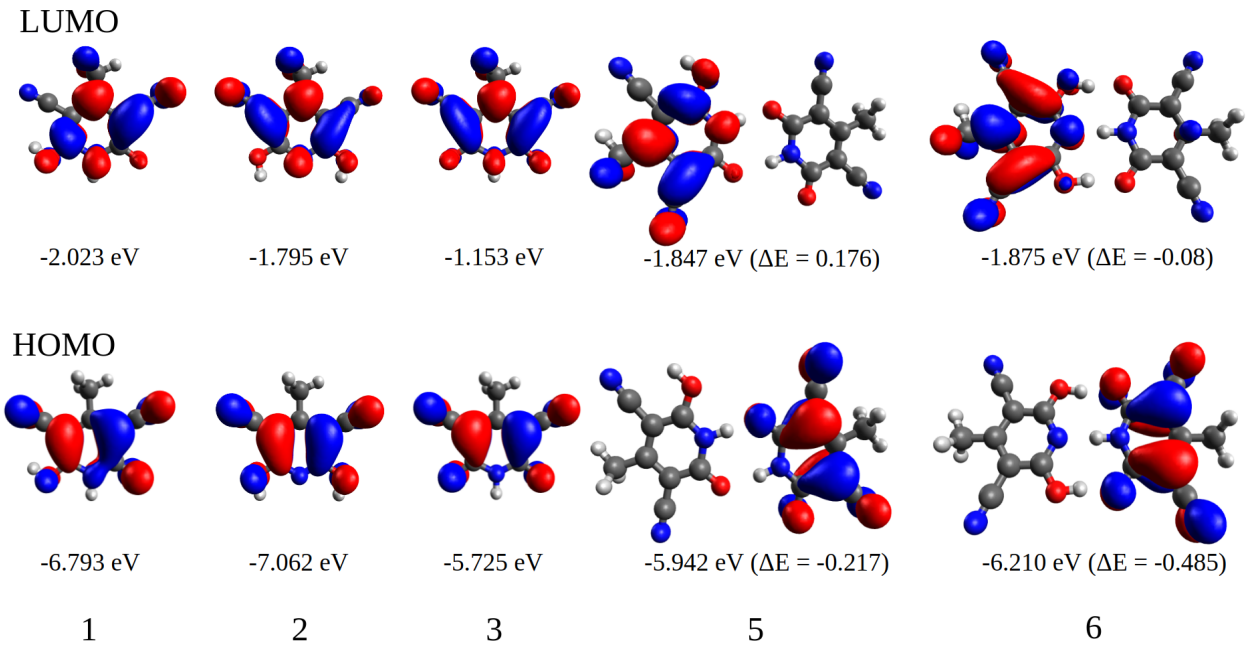


Figura 12. Orbitales moleculares de 1-3,5 y 6, ΔE es la diferencia entre los HOMOs y LUMOs de los fragmentos correspondientes. isosuperficie = 0.03 u.a.

En las simulaciones de los espectros de IR (Figura 13) observamos como las 3 estructuras contribuyen al espectro experimental. Esto explica las diferencias entre las zonas, ya que dependiendo de los equilibrios contribuirá más o menos una especie. A pesar de esto las señales en ~1396cm^{-1} no se simulan por ninguna de las estructuras y las señales en ~1478cm^{-1} las simula 2 pero no 1.

Las moléculas similares a las 2,6-dihidroxipiridinas también pueden formar estructuras supramoleculares unidas por puentes de hidrógeno [29]. En este proyecto nos enfocamos solo en las posibles estructuras con dos unidades conocidas como dímeros que se pueden formar usando las estructuras previas que ahora llamaré monómeros. Hay 6 combinaciones posibles de dímeros, pero al igual que los monómeros, nos enfocamos en aquellos que cumplan un criterio, que es: El dímero debe estar formado por un monómero neutral y uno aniónico basándonos de nuevo en la presencia de la piperidina. Los dímeros que cumplen ese criterio se encuentran en la Figura 10 como 5 y 6. Sus espectros simulados de IR (Figura 13) reproducen las señales en 1396cm^{-1} (1435cm^{-1} sim de 5) y ~1478cm^{-1} (sim de 6). La señal en 1396 cm-1 se genera a partir de un acoplamiento del anillo aromático con el movimiento de cabeceo de los puentes de hidrógeno mientras que la señal en ~1480 cm^{-1} se intensifica debido a la interacción con el fragmento aniónico. Una comparación de las energías libres de Gibbs calculadas usando la ecuación de Hess muestran que 6 es la más estable (por 6.3 kcal mol^{-1}), sin embargo la simulación del espectro de UV-Vis (Figura 11) 5 reproduce mejor las señales de la región de 370 a 800 nm. Un análisis de los orbitales moleculares (Figura 12) muestra una mayor estabilización del HOMO en 5 que en 6, casi del 50%; mientras que, en el LUMO existe una desestabilización en 5 y una ligera estabilización en 6. Un resumen de las energías HOMO-LUMO se encuentra en la Figura 14.

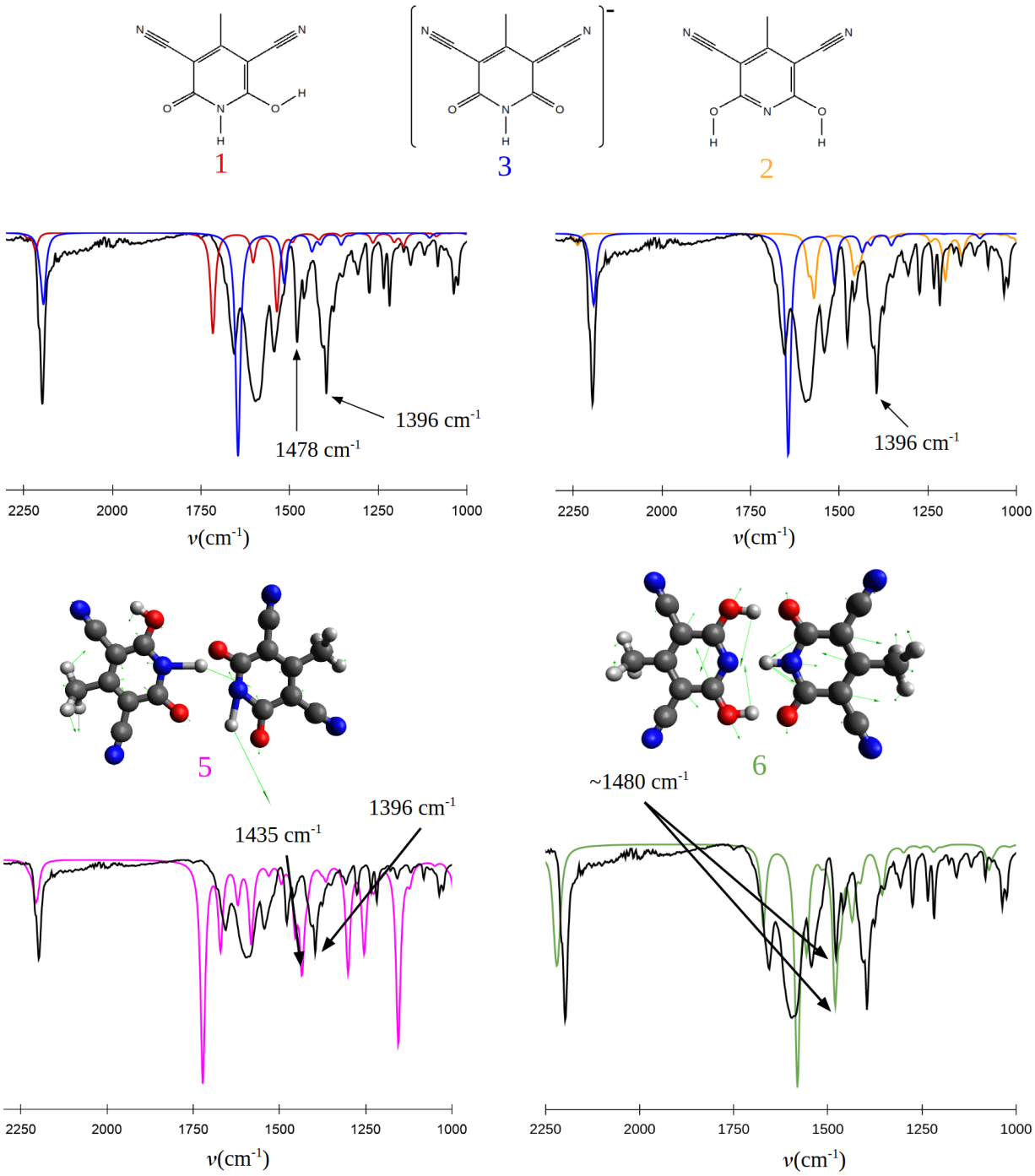


Figura 13. Comparación del espectro experimental de R2 (Negro) y los espectros simulados de 1-3 (arriba), 5 y 6 (abajo) rojo, amarillo, azul, rosa y verde respectivamente.

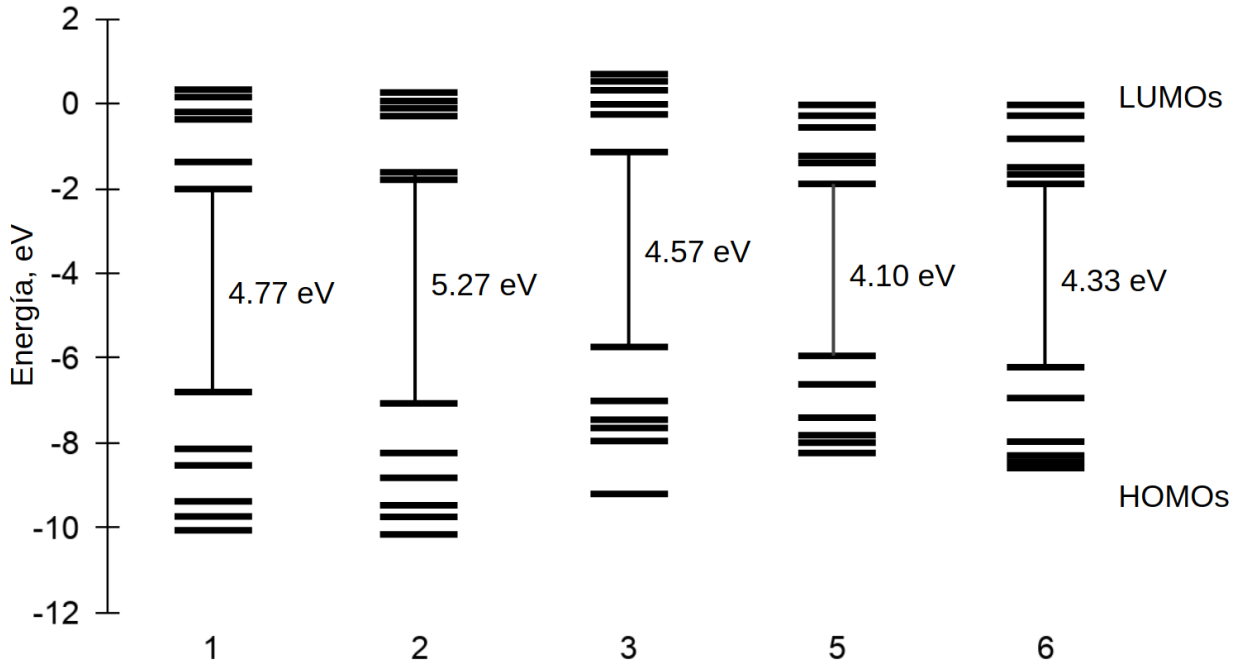


Figura 14. Energías de los orbitales HOMO y LUMO de las estructuras 1-3,5 y 6.

10. CONCLUSIONES

En este proyecto demostramos mediante el uso de técnicas computacionales como las diferencias en los espectros de IR y UV-Vis solo se pueden explicar mediante estructuras diméricas (5 y 6) unidas por puentes de hidrógeno. En el caso del UV-Vis, las diferencias se deben a las energías entre orbitales HOMO y LUMO de los monómeros que componen a los dímeros mientras que en IR se deben a un acoplamiento del modo vibracional C-N en el fragmento aniónico de la estructura 5, debido al cabeceo de los hidrógenos en el puente, este acoplamiento también se presenta en 6 pero con el tijereteo de los hidrógenos. Gracias a este proyecto obtuve los conocimientos necesarios de química experimental y teórica con los que pude apoyar en el proyecto de postdoctorado de la Dra. Sandra Pineda y participar en: la producción del artículo por Carmen et al 2020, en el congreso en línea: virtual winter school on computational chemistry, en el 6to encuentro de jóvenes investigadores así como participar dos veces en los programas de jóvenes investigadores impartidos por la VIEP.

11. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

[1] Dhaked, D. K., Guasch, L., & Nicklaus, M. C. (2020). Tautomer Database: A Comprehensive Resource for Tautomerism Analyses. Journal of Chemical Information and Modeling, 60(3), 1090–1100. https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b01156

[2] Atzin‐Macedo, C. M., Pastor‐Ramírez, C., González‐Peláez, R., Pérez‐Flores, F. J., Hernández‐Anzaldo, S., Vazquez‐Lima, H., & Reyes‐Ortega, Y. (2020). Tautomeric Study of Schiff Bases Derived from o ‐Dihydroxybenzaldehyde by UV‐Vis, IR, 1 H NMR, 13 C NMR Spectroscopy and Computational Modeling. ChemistrySelect, 5(36), 11120–11126. https://doi.org/10.1002/slct.202002398

[3] Wahl, O., & Sander, T. (2020). Tautobase: An Open Tautomer Database. Journal of Chemical Information and Modeling, 60(3), 1085–1089. https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c00035

[4] Lehninger, A. L., Nelson, D. L., & Cox, M. M. (2005). Lehninger principles of biochemistry (4th ed). W.H. Freeman.
[5] Brown, T. L. (2004). Química: La ciencia central.
[6] van der Lubbe, S. C. C., & Fonseca Guerra, C. (2019). The Nature of Hydrogen Bonds: A Delineation of the Role of Different Energy Components on Hydrogen Bond Strengths and Lengths. Chemistry – An Asian Journal, asia.201900717. https://doi.org/10.1002/asia.201900717
[7] Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R. A., Sadlej, J., Scheiner, S., Alkorta, I., Clary, D. C., Crabtree, R. H., Dannenberg, J. J., Hobza, P., Kjaergaard, H. G., Legon, A. C., Mennucci, B., & Nesbitt, D. J. (2011). Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). Pure and Applied Chemistry, 83(8), 1637–1641. https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-01-02
[8] Maitra, N. T. (2017). Charge transfer in time-dependent density functional theory. Journal of Physics: Condensed Matter, 29(42), 423001. https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa836e
[9] Chigorina, E. A. (2013). 1-(Cyanoacetyl)-3,5-dimethylpyrazole as an effective alternative to cyanoacetic ester in the synthesis of 2,6-dioxopiperidine-3,5-dicarbonitrile derivatives. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 49(4), 574–585. https://doi.org/10.1007/s10593-013-1284-3
[10] Allinger, N. L. (1991). Molecular Mechanics. In S. J. Formosinho, I. G. Csizmadia, & L. G. Arnaut (Eds.), Theoretical and Computational Models for Organic Chemistry (pp. 125–135). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3584-9_8
[11] Cramer, C. J. (2004). Essentials of computational chemistry: Theories and models (2nd ed). Wiley.
[12] Young, D. C. (2001). Computational chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems. Wiley.
[13] Murphy, K. V., Turney, J. M., & Schaefer, H. F. (2018). Student-Friendly Guide to Molecular Integrals. Journal of Chemical Education, 95(9), 1572–1578. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00255
[14] Baseden, K. A., & Tye, J. W. (2014). Introduction to Density Functional Theory: Calculations by Hand on the Helium Atom. Journal of Chemical Education, 91(12), 2116–2123. https://doi.org/10.1021/ed5004788
[15] Ramachandran, K. I., Deepa, G., & Namboori, K. (2008). Computational chemistry and molecular modeling: Principles and applications. Springer.
[16] Drago, R. S., & Drago, R. S. (1992). Physical methods for chemists (2nd ed). Saunders College Pub.
[17] Pavia, D. L., Lampman, G. M., & Kriz, G. S. (2001). Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry (3rd ed). Harcourt College Publishers.
[18] Yuanyuan Liao. Crystals and nanoparticles of a BODIPY derivative : spectroscopy and microfluidic precipitation. Other. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2013. English. <NNT : 2013DENS0044>. <tel-00957872>
[19] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters, 77(18), 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
[20] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1997). Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. Physical Review Letters, 78(7), 1396–1396. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396
[21] McLean, A. D., & Chandler, G. S. (1980). Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z =11–18. The Journal of Chemical Physics, 72(10),

5639–5648. https://doi.org/10.1063/1.438980
[22] Clark, T., Chandrasekhar, J., Spitznagel, G. W., & Schleyer, P. V. R. (1983). Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F. Journal of Computational Chemistry, 4(3), 294–301. https://doi.org/10.1002/jcc.540040303
[23] Frisch, M. J., Pople, J. A., & Binkley, J. S. (1984). Self‐consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. The Journal of Chemical Physics, 80(7), 3265–3269. https://doi.org/10.1063/1.447079
[24] Becke, A. D. (1993). Density‐functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics, 98(7), 5648–5652. https://doi.org/10.1063/1.464913
[25] Marenich, A. V., Cramer, C. J., & Truhlar, D. G. (2009). Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. The Journal of Physical Chemistry B, 113(18), 6378–6396. https://doi.org/10.1021/jp810292n
[26] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
[27] Gerkensmeier, T., Mattay, J., & Näther, C. (2001). A new type of calixarene: Octahydroxypyridin. Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany), 7(2), 465–474. https://doi.org/10.1002/1521-3765(20010119)7:2<465::aid-chem465>3.0.co;2-a
[28] Portalone, G., & Rissanen, K. (2018). Multifacial Recognition in Binary and Ternary Cocrystals from 5-Halouracil and Aminoazine Derivatives. Crystal Growth & Design, 18(10), 5904–5918. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00662
[29] Hammes, G. G., & Lillford, P. J. (1970). Kinetic and equilibrium study of the hydrogen bond dimerization of 2-pyridone in hydrogen bonding solvents. Journal of the American Chemical Society, 92(26), 7578–7585. https://doi.org/10.1021/ja00729a012

12. ANEXOS

Tabla S1. Time-dependent B3LYP/6-311++G(2df,p)/SMD disolvente DMSO. Compuesto 1

E, eV	λ, nm	f	de	a
4.1626	297.85	0.2756	HOMO	LUMO
4.9852	248.7	0.3176	HOMO-2	LUMO
			HOMO	LUMO+1
6.0229	205.85	0.4174	HOMO-2	LUMO
			HOMO-2	LUMO+1
			HOMO	LUMO+1
6.227	199.11	0.2503	HOMO-3	LUMO
			HOMO-2	LUMO+1
			HOMO	LUMO+5
6.3	196.8	0.0031	HOMO	LUMO+4
			HOMO	LUMO+6
6.3202	196.17	0.001	HOMO-3	LUMO
			HOMO-2	LUMO
			HOMO-2	LUMO+1
			HOMO	LUMO+5
6.4772	191.42	0.001	HOMO	LUMO+4
			HOMO	LUMO+6
			HOMO	LUMO+7
6.6088	187.61	0.1625	HOMO-3	LUMO
			HOMO-2	LUMO+1
6.9246	179.05	0.0028	HOMO	LUMO+8
6.9493	178.41	0.0267	HOMO	LUMO+9
7.0389	176.14	0.0141	HOMO-3	LUMO+1
			HOMO-1	LUMO+2
			HOMO-1	LUMO+3
			HOMO-1	LUMO+6
7.1134	174.3	0.0089	HOMO-3	LUMO+1
			HOMO-1	LUMO+2
			HOMO-1	LUMO+3
			HOMO-1	LUMO+6
			HOMO-1	LUMO+7

Compuesto 2

E, eV	λ, nm	f	de	a
4.5908	270.07	0.2215	HOMO-1	LUMO+1
			HOMO	LUMO
			HOMO	LUMO+1
5.0387	246.06	0.2497	HOMO-1	LUMO
			HOMO	LUMO
			HOMO	LUMO+1
5.8628	211.47	0.6227	HOMO-1	LUMO
			HOMO-1	LUMO+1
			HOMO	LUMO
5.9451	208.55	0.0015	HOMO-2	LUMO
			HOMO-2	LUMO+1
			HOMO	LUMO+2
			HOMO	LUMO+3
6.0365	205.39	0.233	HOMO-1	LUMO
			HOMO-1	LUMO+1
6.5764	188.53	0.004	HOMO	LUMO+4
			HOMO	LUMO+5
			HOMO	LUMO+7
6.7134	184.68	0.0605	HOMO-3	LUMO+1
			HOMO	LUMO+6
6.895	179.82	0.0289	HOMO-3	LUMO
			HOMO-3	LUMO+1
7.1198	174.14	0.1172	HOMO-3	LUMO
			HOMO-3	LUMO+1
			HOMO	LUMO+6
7.1223	174.08	0.0057	HOMO-1	LUMO+2
			HOMO	LUMO+8
7.244	171.15	0.0084	HOMO	LUMO+9

Compuesto 3

E, eV	λ, nm	f	de	a
4.0741	304.32	0.4557	HOMO	LUMO
5.0294	246.52	0.2768	HOMO	LUMO+1
5.649	219.48	0.0071	HOMO	LUMO+4
			HOMO	LUMO+5
			HOMO	LUMO+6
5.6529	219.33	0.0092	HOMO-2	LUMO
5.9251	209.25	0.0746	HOMO	LUMO+7
			HOMO	LUMO+8
6.0193	205.98	0.1498	HOMO	LUMO+7
			HOMO	LUMO+8
6.2446	198.55	0.0018	HOMO-2	LUMO+1
			HOMO-1	LUMO+2
			HOMO-1	LUMO+3
			HOMO-1	LUMO+5
6.3467	195.35	0.1872	HOMO-4	LUMO
6.5407	189.56	0.2578	HOMO-4	LUMO+1
			HOMO-2	LUMO+1
			HOMO-1	LUMO+2
			HOMO-1	LUMO+3
			HOMO	LUMO+12

Compuesto 5

E, eV	λ, nm	f	de	a
3.4641	357.91	0.0107	HOMO	LUMO
4.0529	305.91	0.1995	HOMO-1	LUMO
			HOMO	LUMO+1
			HOMO	LUMO+2
4.1049	302.04	0.0646	HOMO-1	LUMO
			HOMO	LUMO+1
			HOMO	LUMO+2
4.1497	298.78	0.404	HOMO-1	LUMO
			HOMO	LUMO+1
			HOMO	LUMO+2
4.9072	252.66	0.6036	HOMO-1	LUMO+1
			HOMO	LUMO+3
4.9804	248.94	0.0666	HOMO-1	LUMO+1
			HOMO-1	LUMO+2
			HOMO	LUMO+3
5.0326	246.36	0.0684	HOMO-1	LUMO+1
			HOMO-1	LUMO+2
			HOMO	LUMO+3
5.1981	238.52	0.0126	HOMO-3	LUMO

Compuesto 6

E, eV	λ, nm	f	de	a
3.9392	314.75	0.0359	HOMO	LUMO
			HOMO	LUMO+2
4.1349	299.85	0.097	HOMO	LUMO+1
			HOMO	LUMO+2
4.1753	296.95	0.2083	HOMO	LUMO
			HOMO	LUMO+1
			HOMO	LUMO+2
4.4556	278.27	0.2684	HOMO-5	LUMO+1
			HOMO-1	LUMO
4.8885	253.63	0.7458	HOMO-1	LUMO+1
			HOMO	LUMO+3
4.9498	250.48	0.0074	HOMO-1	LUMO+1
			HOMO-1	LUMO+2
5.0141	247.27	0.0011	HOMO-1	LUMO+1
			HOMO-1	LUMO+2
			HOMO	LUMO+3
5.5807	222.17	0.0268	HOMO-6	LUMO
			HOMO-3	LUMO
			HOMO-3	LUMO+2
5.6202	220.6	0.0021	HOMO-1	LUMO+3
5.7482	215.69	0.0881	HOMO-6	LUMO+1
			HOMO-5	LUMO+1
			HOMO-3	LUMO+1
			HOMO-3	LUMO+2