





**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**  
**Facultad de Ingeniería Química**

**Tesis:**  
**Estudio experimental-teórico de bases de Schiff**  
**con el grupo  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$**

Que para obtener el título de Ingeniero Químico

Presenta:

**Ricardo Ramírez Hernández**

Asesoras:

**Dra. María Eugenia Castro Sánchez**

**Dra. María Judith Percino Zacarías**

Puebla, Pue.

Septiembre 2014.

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del siguiente trabajo, en especial a mis asesoras la Dra. María Eugenia Castro Sánchez y a la Dra. María Judith Percino Zacarías por su comprensión, apoyo y enseñanzas.

Asimismo agradezco al resto del grupo de Polímeros del Centro de Química, a la Dra. Margarita Cerón por su ayuda en la síntesis y caracterización del compuesto, al Dr. Guillermo Soriano Moro y al Dr. Víctor Manuel Chapela Castañares por sus sugerencias y consejos.

De igual manera agradezco a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP-BUAP) por la beca otorgada mediante el Proyecto No. CERM-NAT12-I y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada en el Proyecto de Ciencia Básica CB-2012-01 No. 183833, para la realización de esta tesis.

Finalmente agradezco a la Dra. María Elena Hernández Torres y al Mtro. José Rafael Flores García de la Facultad de Ingeniería Química por sus aportaciones y comentarios a la tesis.

## **Dedicatorias**

A mis padres José Ángel Ramírez Moreno y Hortencia Hernández Pérez por su apoyo, esfuerzo y dedicación para lograr culminar mi carrera.

A mis hermanas Angélica Lidia, Adriana y Ana Belén por los buenos y malos momentos pero siempre unidos.

En especial a mi novia Alejandra por su motivación, tiempo y comprensión a lo largo de estos años.

“Cuando una persona desea realmente algo,  
el Universo entero conspira para que pueda realizar su sueño.

Basta con aprender a escuchar los dictados del corazón y  
a descifrar un lenguaje que está más allá de las palabras,  
el que muestra aquello que los ojos no pueden ver”.

Paulo Coelho.

## Índice general

Índice de esquemas.....	v
Índice de figuras.....	vi
Índice de tablas.....	ix
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	3
1.1. Bases de Schiff.....	3
1.2. Síntesis y caracterización de las bases de Schiff.....	8
1.3. Cálculos teóricos de las bases de Schiff.....	22
1.4. Importancia del grupo $\text{AsO}(\text{OH})_2$ .....	29
CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS.....	33
2.1. Reacciones de condensación.....	33
2.2. Caracterización.....	34
2.3. Ecuación de Schrödinger y Hamiltoniano molecular.....	35
2.4. Métodos de estructura electrónica.....	36
2.5. Teoría de funcionales de la densidad.....	37
2.6. Funciones de base.....	39
2.7. Hipersuperficie de energía potencial.....	41
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.....	44
3.1. Metodología experimental.....	44
3.2. Metodología teórica.....	45
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
4.1. Resultados experimentales.....	51
4.2. Resultados teóricos.....	59
CONCLUSIONES.....	72
Bibliografía.....	74
Anexos.....	81

## Índice de esquemas

Esquema 1. Reacción de condensación de un grupo carbonilo con una amina para la formación del grupo funcional azometino .....	3
Esquema 2. (a) Proceso de la transferencia del protón para llevar a cabo la forma <i>enol</i> → <i>ceto</i> y (b) equilibrio del proceso de tautomerismo .....	4
Esquema 3. Reacción de condensación de Knoevenagel .....	33
Esquema 4. Reacción de condensación para la formación de una base de Schiff .....	34
Esquema 5. Preparación del ( <i>E</i> )-2-(2-hidroxibencilideneamino)fenilarsónico, ( <i>E</i> )-AHBAFA.....	45

## Índice de figuras

Figura 1. Reacción de condensación para obtener bases de Schiff que han presentado fotocromismo .....	4
Figura 2. Fotocromismo del tetraceno, cambio de color anaranjado a incoloro por efecto de la luz .....	5
Figura 3. Obtención de los isómeros (forma <i>enol</i> como <i>ceto-imino</i> ) a partir de la reacción de condensación de 2-hidroxibenzaldehído con 2-amino-3-hidroxipiridina .....	6
Figura 4. Reacción de condensación de 3,5-terbutilsalicilaldehído con 3-nitroanilina [8] y la forma <i>enol</i> que es transformada a la forma <i>trans-ceto</i> en presencia de luz .....	7
Figura 5. Reacción de condensación para obtener 2-((( <i>E</i> )-fenilimino)metil)fenol y el ( <i>E</i> )- <i>N</i> -(2-metoxibencilideno)bencenamina .....	8
Figura 6. Reacción de condensación para obtener diferentes bases de Schiff con grupos funcionales como –OMe .....	9
Figura 7. Bases de Schiff a partir de (3 <i>E</i> )-3-(1-(4-aminofenilamino)etilideno)-6-metil-3H-piran-2,4-diona con diferentes derivados de hidroxibenzaldehído .....	10
Figura 8. Bases de Schiff a partir del 2,5-di- <i>tert</i> -butil-2-hidroxibenzaldehído con diferentes aminoalcoholes .....	12
Figura 9. Bases de Schiff a partir de derivados de hidroxibenzaldehído con aminometilpiridina .....	13
Figura 10. Bases de Schiff a partir de salicilaldehído con aminohidroxipiridinas .....	14
Figura 11. Bases de Schiff a partir derivados del salicilaldehído y de naftaleno .....	15
Figura 12. Bases de Schiff que han sido estudiadas para aplicarse en la inhibición de corrosión de cobre en medio ácido .....	16
Figura 13. Estructuras de bases de Schiff estudiadas con sustituyentes donadores y electroattractores .....	18
Figura 14. Estructura de la base de Schiff que ha sido estudiada para aplicarse en la inhibición de corrosión de aluminio en medio ácido .....	19
Figura 15. Compuestos para obtener bases de Schiff que pueden aplicarse en la inhibición de corrosión .....	19
Figura 16. Diaminas utilizadas para la condensación con benzaldehído para evaluar el efecto de N, O y S en eficiencia de inhibición de corrosión .....	20

Figura 17. Base de Schiff con disulfuro a partir de la 2-(2-(2-aminofenil)disulfanil)bencenammina con benzaldehído .....	21
Figura 18. Reactivos y compuestos de la reacciones de condensación reportadas [22] .....	21
Figura 19. Estructura de la base de Schiff 2-(( <i>E</i> )-(fenilimino)metil)fenol [9] .....	23
Figura 20. Estructuras optimizadas para 2-(( <i>E</i> )-(fenilimino)metil)fenol calculadas con el nivel B3LYP/6-31G(d,p) .....	23
Figura 21. Estructuras de las bases de Schiff (a), (b) y (c) para el cálculo, utilizando el funcional B3LYP y la base 6-31G(d) con el programa Gaussian03W .....	26
Figura 22. Bases de Schiff estudiadas, donde X puede ser H, -CH <sub>3</sub> , -Cl, -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	27
Figura 23. Compuestos estudiados, donde R1 puede ser CH <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , Ph .....	28
Figura 24. Ácido <i>o</i> -aminofenilarsónico o ácido <i>o</i> -arsanílico ( <i>o</i> -ARSA) .....	30
Figura 25. Compuestos derivados de ácido fenilarsónico, con R1= H, OH, NH <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , MeO, Me, EtO, F y R2= H, NO <sub>2</sub> y NH <sub>2</sub> .....	31
Figura 26. Superficie de energía potencial multidimensional .....	43
Figura 27. Estructura molecular y convención numérica del ácido ( <i>E</i> )-2-(2-hidroxi-benciliden amino)fenilarsónico (forma <i>enol</i> ) utilizadas para el cálculo .....	46
Figura 28. Estructura molecular y convención numérica del ácido ( <i>Z</i> )-2-(6-oxociclohexa-2,4-dien-1-ilidenmetilamino)fenilarsónico (forma <i>ceto</i> ) utilizadas para el cálculo .....	48
Figura 29. Espectros IR de (a) ácido <i>o</i> -arsanílico y (b) ácido ( <i>E</i> )-2-(2-hidroxi-bencilidenamino) fenilarsónico, ( <i>E</i> )-AHBAFA .....	52
Figura 30. Espectros RMN- <sup>1</sup> H del (a) ácido <i>o</i> -arsanílico, (b) 2-hidroxi-benzaldehído (salicilaldehído) y (c) ácido ( <i>E</i> )-2-(2-hidroxi-bencilidenamino)fenilarsónico, ( <i>E</i> )-AHBAFA .....	54
Figura 31. Espectro EI-MS del ácido ( <i>E</i> )-2-(2-hidroxi-bencilidenamino)fenilarsónico, ( <i>E</i> )-AHBAFA .....	56
Figura 32. Espectro UV-Vis del ácido ( <i>E</i> )-2-(2-hidroxi-bencilidenamino) fenilarsónico, ( <i>E</i> )-AHBAFA .....	56
Figura 33. (a) Estructura molecular del ácido ( <i>E</i> )-2-(2-hidroxi-bencilidenamino)fenilarsónico, ( <i>E</i> )-AHBAFA. Los elipsoides se dibujaron al nivel de probabilidad del 50%. (b) Vista del empaquetamiento cristalino a través del eje b. (c) Dos moléculas de ( <i>E</i> )-AHBAFA enlazadas por puente de hidrógeno en un dímero .....	57
Figura 34. Estructuras moleculares optimizadas de las bases de Schiff: (a) ( <i>E</i> )-AHBAFA (forma <i>enol</i> ), (b) ( <i>E</i> )- <i>m</i> -AHBAFA, (c) ( <i>E</i> )- <i>p</i> -AHBAFA y (d) ( <i>Z</i> )-AOMAFA (forma <i>ceto</i> ), calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As .....	61
Figura 35. Estructuras moleculares optimizadas de las bases de Schiff en el proceso de tautomerización: ( <i>E</i> )-AHBAFA (forma <i>enol</i> ) y ( <i>Z</i> )-AOMAFA (forma <i>ceto</i> ) mostrando los	

puentes de hidrógeno intramoleculares, calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As .....	65
Figura 36. Orbitales frontera HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de las bases de Schiff: (a) ( <i>E</i> )-AHBAFA (forma <i>enol</i> ), (b) ( <i>E</i> )- <i>m</i> -AHBAFA, (c) ( <i>E</i> )- <i>p</i> -AHBAFA y (d) ( <i>Z</i> )-AOMAFA (forma <i>ceto</i> ), calculados en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As .....	68
Figura 37. Esquema de las bases de Schiff con propiedades de inhibición para el cálculo de las cargas de Mulliken .....	70
Figura A1. Estructura molecular y convención numérica del ácido <i>o</i> -arsanílico utilizadas para el cálculo .....	81
Figura A2. Estructura molecular y convención numérica del 2-hidroxibenzaldehído utilizadas para el cálculo .....	83
Figura A3. Estructura molecular y convención numérica del ( <i>E</i> )- <i>m</i> -AHBAFA utilizadas para el cálculo .....	84
Figura A4. Estructura molecular y convención numérica del ( <i>E</i> )- <i>p</i> -AHBAFA utilizadas para el cálculo .....	86

## Índice de tablas

Tabla 1. Reactivos .....	44
Tabla 2. Disolventes .....	44
Tabla 3. Definición de la matriz $Z$ del ácido ( $E$ )-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico (forma <i>enol</i> ) utilizada para el cálculo .....	47
Tabla 4. Definición de la matriz $Z$ del ácido ( $Z$ )-2-(6-oxociclohexa-2,4-dien-1-ilidenemetilamino) fenilarsónico (forma <i>ceto</i> ) utilizada para el cálculo .....	48
Tabla 5. Datos cristalográficos del ácido ( $E$ )-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, ( $E$ )-AHBAFA.....	59
Tabla 6. Energías absolutas (u.a.) y relativas ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) de las bases de Schiff calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As .....	60
Tabla 7. Parámetros optimizados seleccionados de las bases de Schiff calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As .....	63
Tabla 8. Energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO y las energías gap de las bases de Schiff calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As .....	67
Tabla 9. Momentos dipolares de las bases de Schiff calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As .....	69
Tabla 10. Cargas de Mulliken de los átomos y grupos de las bases de Schiff calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As.....	70
Tabla A1. Definición de la matriz $Z$ del ácido <i>o</i> -arsanílico utilizada para el cálculo.....	82
Tabla A2. Definición de la matriz $Z$ del 2-hidroxibenzaldehído utilizada para el cálculo .....	83
Tabla A3. Definición de la matriz $Z$ del ( $E$ )- <i>m</i> -AHBAFA utilizada para el cálculo .....	84
Tabla A4. Definición de la matriz $Z$ del ( $E$ )- <i>p</i> -AHBAFA utilizada para el cálculo .....	86
Tabla A5. Energías absolutas (u.a.) y relativas ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) del ácido <i>o</i> -arsanílico calculadas en los niveles de teoría HF, MP2 y B3LYP con la base STO-3G.....	88
Tabla A6. Parámetros optimizados del ácido <i>o</i> -arsanílico calculados en los niveles de teoría HF, MP2 y B3LYP con la base STO-3G.....	88
Tabla A7. Energías absolutas (u.a.) y relativas ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) del 2-hidroxibenzaldehído calculadas en los niveles de teoría HF, MP2 y B3LYP con la base STO-3G.....	89
Tabla A8. Parámetros optimizados del 2-hidroxibenzaldehído calculados en los niveles de teoría HF, MP2 y B3LYP con la base STO-3G.....	90

Tabla A9. Energías absolutas (u.a.) y relativas ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) del ( <i>E</i> )-AHBAFA calculadas con el método B3LYP y las bases 6-31G, 6-31+G(d) y con el pseudo potencial LANL2DZ para el átomo de As .....	91
--	----

El presente trabajo fue realizado en el Laboratorio de Polímeros del Centro de Química del Instituto de Ciencias (ICUAP) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, donde se desarrolla la línea de generación y aplicación de conocimiento (LGAC): Estudio experimental-teórico para la correlación estructura-propiedad de nuevos materiales.



El trabajo desarrollado en la presente tesis fue parte de los proyectos:

Beca otorgada del Proyecto VIEP No. CERM-NAT12-I, titulado: Síntesis de Iminas Conjugadas a partir de Derivados de Fenilarsónico.

Beca otorgada del Proyecto CONACYT de Ciencia Básica CB-2012-01 No. 183833, titulado: Caracterización teórica y experimental de la relación propiedades ópticas-estructura molecular de compuestos de bajo peso molecular.

El trabajo desarrollado generó la siguiente publicación:

M. J. Percino, M. Cerón, M. E. Castro, R. Ramírez, G. Soriano, V. M. Chapela. Conformer (E)-2-(2-Hydroxybenzylideneamino)phenylarsonic Acid Schiff Base: Synthesis, Characterization and Theoretical Studies. *J. Mol. Struct.*, Submitted, 2014.

Y se presentó en el congreso:

María Eugenia Castro, Judith Percino, Ricardo Ramírez, Margarita Cerón, Guillermo Soriano, Víctor M. Chapela, Francisco J. Meléndez. Molecular electronic properties of Schiff bases for prediction of inhibition efficiency. 39th International Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression. Granada, Spain. 30 June-5 July, 2013.

## INTRODUCCIÓN

Las bases de Schiff derivadas de *o*-hidroxialdehídos han recibido una atención especial debido a que presentan propiedades interesantes como termocromismo, fotocromismo, propiedades biológicas, así como una variedad de aplicaciones, como almacenamiento óptico de datos, materiales ópticos no lineales, materiales anticorrosivos y como fármacos anticancerígenos. Una de las más interesantes características estructurales de las bases de Schiff es la presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares, presentando un equilibrio de transferencia intramolecular del protón en el proceso de tautomerismo, el cual ha sido estudiado en un gran número de bases de Schiff sintetizadas a partir de *orto*-hidroxialdehídos. En particular, las *N*-salicilideneanilinas (SA), las cuales son productos de la condensación de salicilaldehídos con anilinas, exhiben fotocromismo en solución y en estado sólido. El fotocromismo de estos compuestos es debido a la tautomerización del protón entre las formas *enol-ceto* causada por radiación electromagnética o calor. Además, en la actualidad se han reportado estructuras cristalinas y estudios teóricos donde se ha mostrado que los cambios conformacionales inducidos por interacciones múltiples del tipo C-H $\cdots$  $\pi$  entre moléculas adyacentes pueden ser las responsables del aumento en la emisión del compuesto.

Por otro lado, el grupo arsónico ( $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ ) es un grupo atractivo debido a que puede jugar un papel esencial como ligando, el cual se rodea por un grupo de iones o moléculas. Las sustancias que contienen al grupo  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  se han usado en la floculación de polímeros y en la extracción de metales. Monómeros y polímeros modificados con el grupo funcional  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  muestran buenas propiedades quelantes. Además, la búsqueda de nuevos materiales ha conducido a extensivas investigaciones de nuevos compuestos orgánicos que contienen diferentes grupos electro atractores y donadores. En este trabajo de tesis, una nueva base de Schiff, ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, que contiene los grupos  $-\text{OH}$  y  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  en su estructura, fue sintetizada y caracterizada en el Laboratorio de Polímeros. El compuesto se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo, RMN- $^1\text{H}$ , espectroscopia de masas, UV/Vis y difracción de rayos-X. Desde el punto de vista teórico se calculó su estructura molecular, la energía electrónica, las energías de los orbitales moleculares frontera, los momentos dipolares y las cargas atómicas, para calcular la barrera de energía de tautomerización *enol-ceto*, se realizó el cálculo de la forma *ceto* del compuesto. Además, para estudiar el efecto del cambio

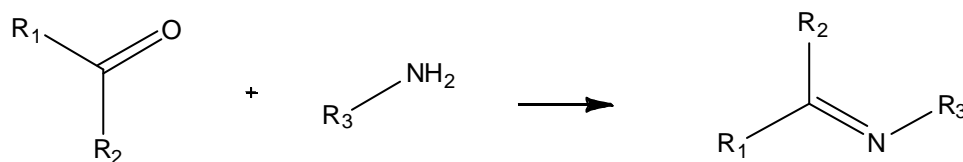
de posición del grupo hidroxilo sobre las propiedades electrónicas, se calcularon las estructuras moleculares y propiedades electrónicas de los isómeros con el grupo -OH en las posiciones *meta* y *para* en el grupo fenilo.

# CAPÍTULO I

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1 Bases de Schiff

Una base de Schiff (o azometino), es un grupo funcional que contiene un enlace doble carbono-nitrógeno, donde el átomo de nitrógeno está unido a  $R_3$ , el cual puede ser un grupo arilo o alquilo. Las bases de Schiff tienen la fórmula general  $R_1R_2C=N-R_3$ , cuando  $R_2=H$ , la base de Schiff es una imina estable. Normalmente se obtienen a partir de una reacción de condensación de una amina con un grupo carbonilo [1, 2], ya sea de un aldehído o una cetona, catalizada por un medio ácido. El Esquema 1 muestra la formación de una imina.



Esquema 1. Reacción de condensación de un grupo carbonilo con una amina para la formación del grupo funcional azometino.

Durante los últimos años se han desarrollado diferentes trabajos en los cuales la síntesis y estudios de sus propiedades han sido muy importantes, debido a sus aplicaciones tecnológicas [3]. Por ejemplo, las bases de Schiff que se obtienen a partir de salicilaldehído (2-hidroxibenzaldehído) o de 2-metoxibenzaldehído con anilina para formar *N*-2-*E*-fenilimino) metilfenol o *N*-(2-metoxibencilideno)anilina, Figura 1, pueden presentar fotocromismo y termocromismo debido a la posible transferencia del protón del grupo azometino, “proceso de tautomerismo”, resultando en dos formas tautoméricas *enol* y *ceto*, efecto que es causado por radiación electromagnética o calor [3-5], Esquema 2.

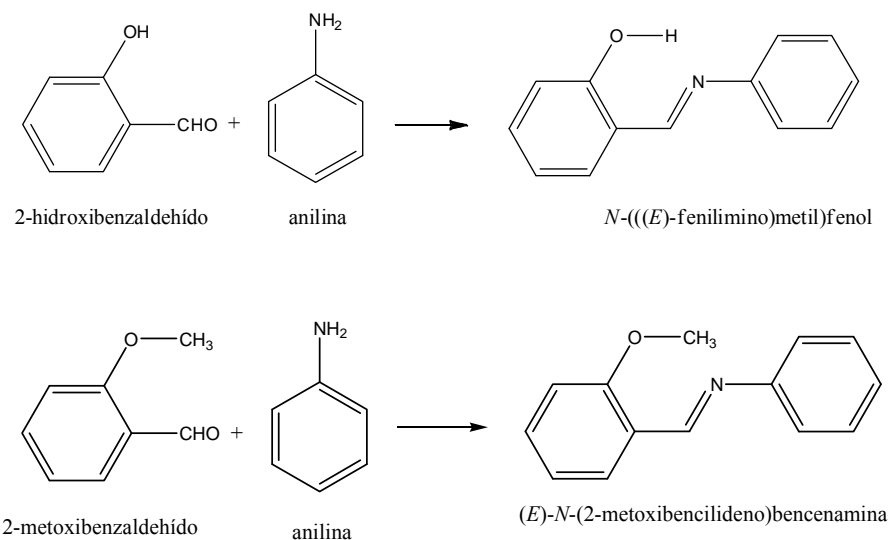
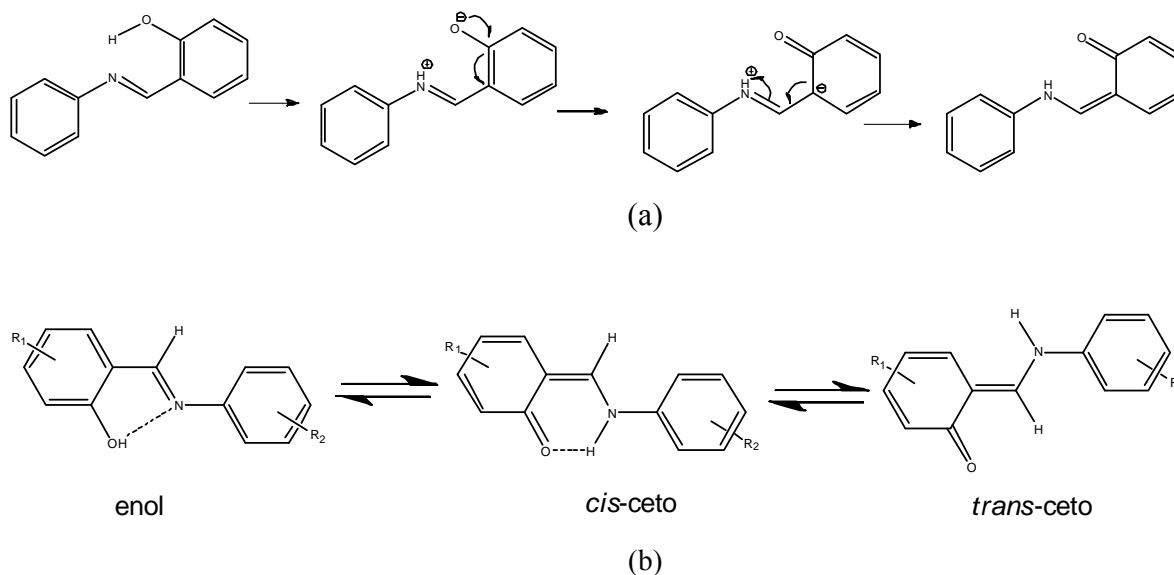


Figura 1. Reacción de condensación para obtener bases de Schiff que han presentado fotocromismo.



Esquema 2. (a) Proceso de la transferencia del protón para llevar a cabo la forma *enol*→*ceto* y (b) equilibrio del proceso de tautomerismo.

El fotocromismo es el fenómeno de producir cambio de color de un medio por acción de radiación incidente normalmente radiación UV. Y. Hirschberg [5] sugirió el término de “fotocromismo”, del griego *phos* (luz) y *chroma* (color), para describir este fenómeno, el cual se

aplica a compuestos que presentan cambio de color al interactuar con radiación desde UV lejano al IR, así como para efectuar reacciones muy rápidas o muy lentas [5], Figura 2.

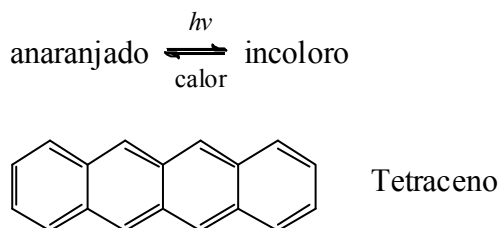
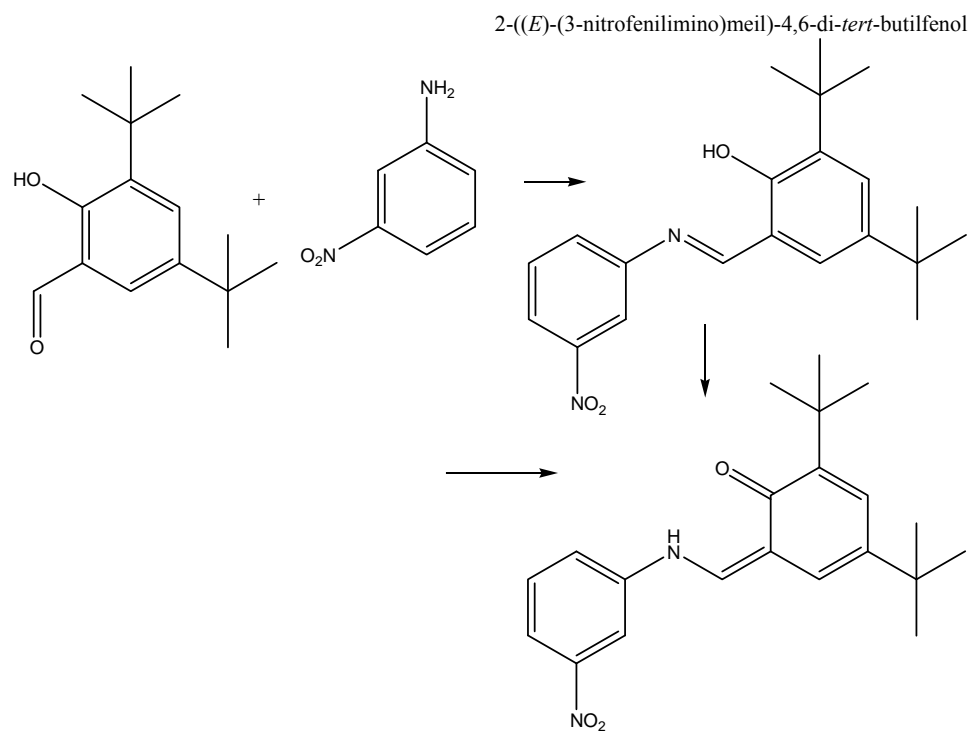


Figura 2. Fotocromismo del tetraceno, cambio de color anaranjado a incoloro por efecto de la luz.

Las propiedades de compuestos que presentan esta característica se pueden dividir en 2 categorías: a) relacionadas directamente con el cambio de absorción y emisión del compuesto que les permite ser utilizados como materiales ópticos, almacenamiento óptico de información, cosméticos y sistemas de identificación, b) relacionadas con cambios en sus propiedades fisicoquímicas, tales como el índice de refracción, constante dieléctrica, conductividad eléctrica, transiciones de fase, solubilidad y viscosidad [5].

M. Rubčić *et al.* [6], reportó diferentes estructuras polimórficas de *enol-imino* y *ceto-amino* en estado sólido obtenidos directamente de la síntesis. Los compuestos aislados fueron identificados por IR, rayos X y RMN. Los resultados reportados indicaron que las conformaciones llevaron a estructuras planas debida a la presencia de un fuerte puente de hidrógeno O-H $\cdots$ N o N-H $\cdots$ O. Un cambio en la posición del protón en el sistema O-H $\cdots$ N es la causa de las diferentes conformaciones moleculares y por lo tanto de diferentes arreglos en el estado sólido, Figura 3.





(6*Z*)-6-((3-nitrofenilamino)metileno)-2,4-di-*tert*-butilciclohexa-2,4-dienona

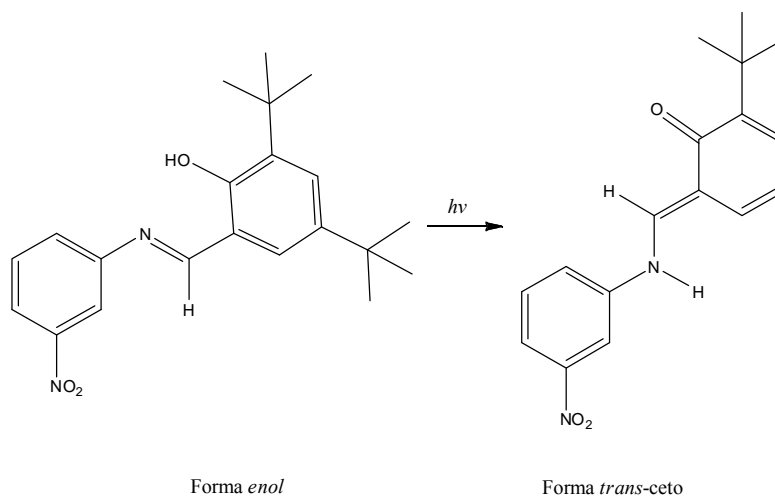


Figura 4. Reacción de condensación de 3,5-terbutilsalicilaldehído con 3-nitroanilina [8] y la forma *enol* que es transformada a la forma *trans*-ceto en presencia de luz.

## 1.2 Síntesis y caracterización de las bases de Schiff

Las bases de Schiff se pueden obtener típicamente por una reacción de condensación de un aldehído con una amina y en presencia de medio ácido o básico. La caracterización generalmente es por métodos espectroscópicos de Infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) de protón y carbono, espectroscopia de masas de impacto electrónico (IE), así como difracción de rayos X de monocristal, por ejemplo:

En 2002, Otsubo *et al.* [9], obtuvieron los compuestos 2-((*E*)-fenilimino)metil)fenol y el (*E*)-*N*-(2-metoxibencilideno)bencenammina por la reacción de condensación que se muestra en la Figura 5.

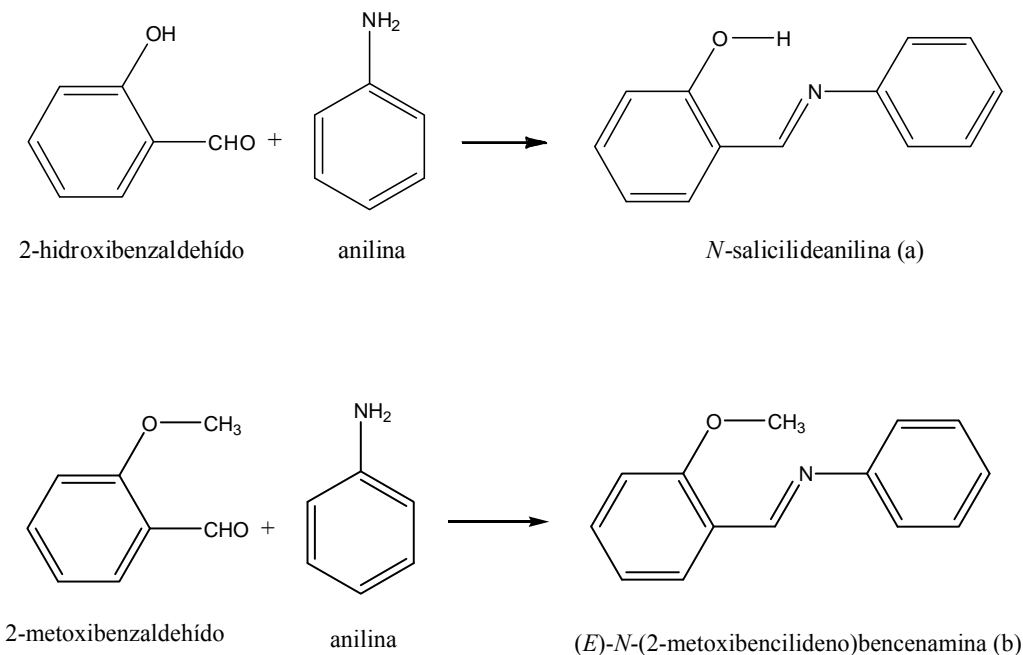


Figura 5. Reacción de condensación para obtener 2-((*E*)-fenilimino)metil)fenol y el (*E*)-*N*-(2-metoxibencilideno)bencenammina.

La reacción se efectuó con una relación molar de 1:1 y utilizando como disolvente metanol, de la purificación por recristalización con metanol obtuvieron polvos amarillos cristalinos (a) y (b). Además de la caracterización espectroscópica de los compuestos, reportaron un estudio de la absorción de los compuestos. La absorción máxima de (a) fue a 340 nm y de (b)

a 315 nm, debidas a transiciones ( $\pi$ - $\pi^*$ ). La diferencia de los picos máximos fue de 25 nm, la cual se atribuyó a la ausencia del enlace de hidrógeno intramolecular en (b).

En 2006, Chatziefthimiou *et al.* [10] reportaron alrededor de 20 diferentes bases de Schiff a partir de derivados de hidroxibenzaldehído sustituido con el grupo  $-\text{OCH}_3$  en posición *para*. Utilizando como aminas tanto fenilalquilaminas como aminas alifáticas. Los compuestos fueron caracterizados por RMN- $^1\text{H}$  y por difracción de rayos X, así como por cálculos teóricos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), con el objetivo de evaluar el efecto de la cadena alifática y posición del sustituyente  $-\text{OMe}$  en los anillos y en el equilibrio *ceto-enol* en estado sólido. El método de reacción utilizado fue por condensación del derivado de salicilaldehído con las correspondientes aminas en etanol a reflujo, Figura 6.

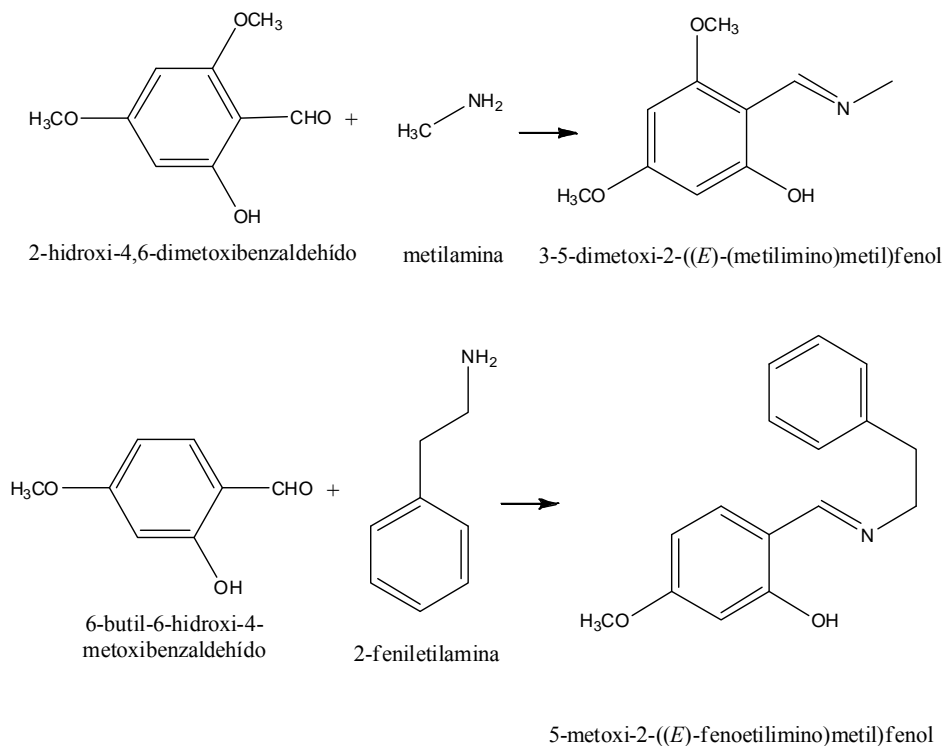


Figura 6. Reacción de condensación para obtener diferentes bases de Schiff con grupos funcionales como  $-\text{OMe}$ .

Por RMN- $^1\text{H}$  la señal característica del protón del grupo imino aparece en 8.36, 8.68, 8.93, 8.62 y 8.49 ppm, lo cual es indicativo del efecto de los grupos alquilo como aromáticos.

Pero de los estudios por difracción de rayos X se indicó que el efecto de la posición, como el tipo de sustituyente *i.e.* alifático o aromático determina que se pueda aislar la forma *ceto*, mezcla *ceto-enol*, o la forma *enol*.

El trabajo hecho por Uzarevic *et al.* [11] en 2010 reportó interesantes bases de Schiff, Figura 7. Las cuales obtuvo por reacciones a partir de 1,4-fenilendiamina y ácido dehidroacético (3-acetil-2-hidroxi-6-metil-4H-piran-4-ona), obteniéndose el compuesto (3*E*)-3-(1-(4-aminofenilamino)etilideno)-6-metil-3H-piran-2,4-diona, el cual posteriormente se hizo reaccionar con salicilaldehído, 3-metoxisalicilaldehído, 4-metoxisalicilaldehído y 5-metoxisalicilaldehído. La síntesis de las bases de Schiff se llevó a cabo en una solución de metanol caliente con reflujo y agitación, por recristalización se formaron cristales de color amarillo.

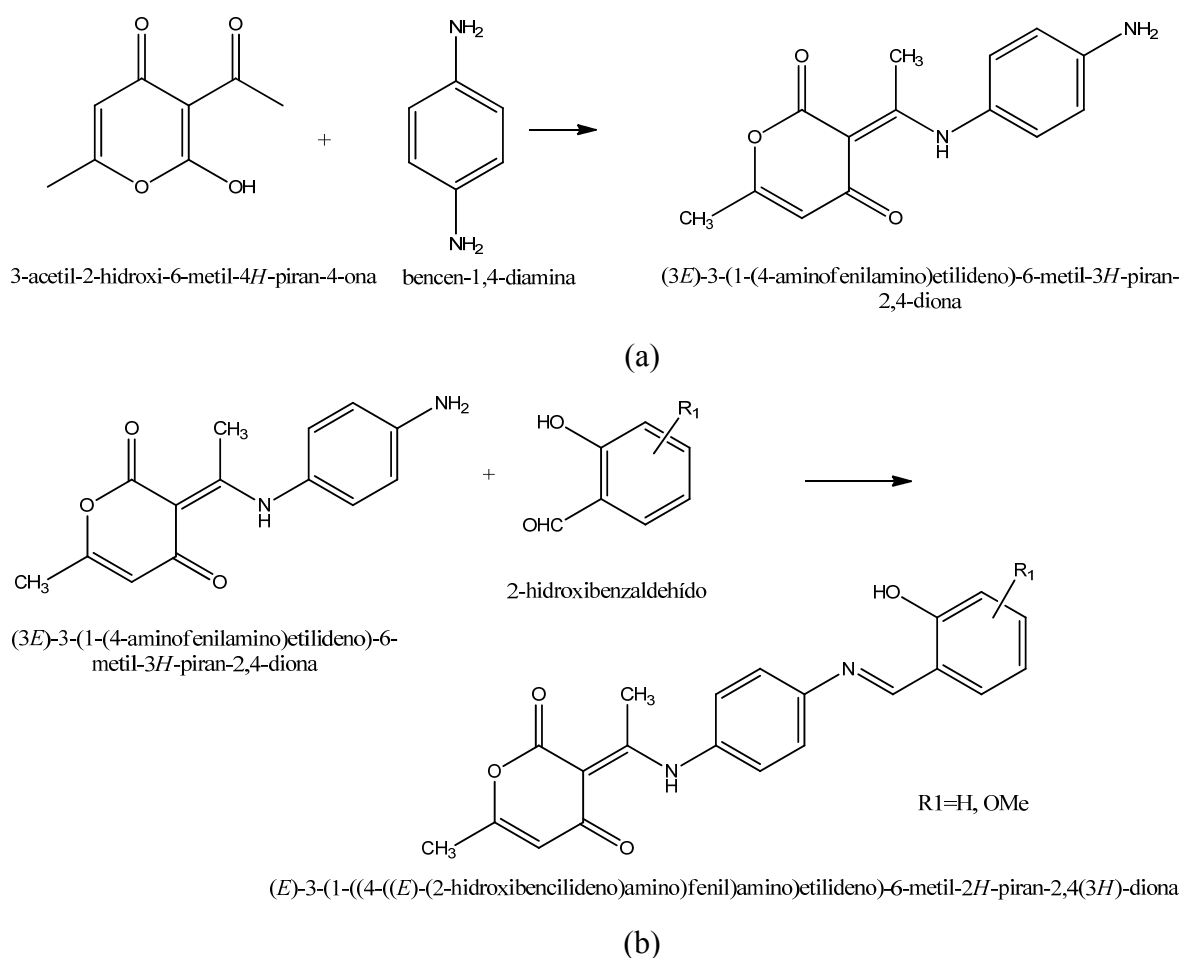


Figura 7. Bases de Schiff a partir de (3*E*)-3-(1-(4-aminofenilamino)etilideno)-6-metil-3H-piran-2,4-diona con diferentes derivados de hidroxibenzaldehído.

La caracterización de estas bases de Schiff se realizó por espectroscopia de infrarrojo y difracción de rayos X. En el espectro de IR del compuesto de la reacción (a) las bandas a 3466 y 3354  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron al grupo  $\text{NH}_2$ , que después de efectuar la reacción (b) desaparece la banda doble en dicha región. Por lo que solo se reporta una banda a 3440  $\text{cm}^{-1}$ . También se reportaron puntos de fusión determinados por calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), los cuales se encuentran entre el intervalo de 210.8-191.2°C. La caracterización por difracción de rayos X dio resultados que indicaron que los productos de la reacción (a) adoptan la forma tautomérica *ceto*-amino, mientras que los productos de la reacción (b) adoptan la forma *enol*-imino. La posición en el anillo aromático del grupo metóxido no tiene un efecto sobre las formas tautoméricas, más bien se debe a la estabilidad por la formación de enlaces de hidrógeno. En 2013, Schilf *et al.* [12] además del trabajo de Uzarevik *et al.* en 2010, reportaron el análisis de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  en solución y en estado sólido, comparando las cinco bases de Schiff sintetizadas previamente derivadas de ácido dehidroacético, *p*-fenilendiamina y derivadas de salicilaldehído con el análisis de difracción de rayos x.

En 2011, Domínguez *et al.* [13] llevaron a cabo la síntesis y el estudio de ocho bases de Schiff, Figura 8, a partir del 2,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldehído con el compuesto (1*S*,2*R*)-2-amino-1-denilpropan-1-ol, con el objetivo de evaluar el grupo hidroxilo adicional que contienen los diferentes aminoalcoholes utilizados (tanto aromáticos como alifáticos), el cual puede conferir estabilidad adicional a las estructuras por una mayor interacción por medio de enlaces de hidrógeno. De la caracterización de los diferentes compuestos se mostró que cuando la imina fue substituida por anillos aromáticos prefiere la forma *enol*, mientras que en los compuestos que se obtienen con aminas alifáticas (etanolamina), el tautómero más estable es el *ceto*. La espectroscopia de RMN- $^1\text{H}$  mostró el desplazamiento químico del -OH en el intervalo 13.18 a 16.75 ppm. Los resultados de la caracterización por infrarrojo mostraron claramente cuando se tiene la forma *enol* hay una banda para el doble enlace del grupo imino entre 1627-1614  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que para la forma *ceto* aparece la banda de la vibración para C=O entre 1657-1639  $\text{cm}^{-1}$ . Solamente un caso fue reportado como una mezcla de los dos tautómeros *ceto* y *enol*.

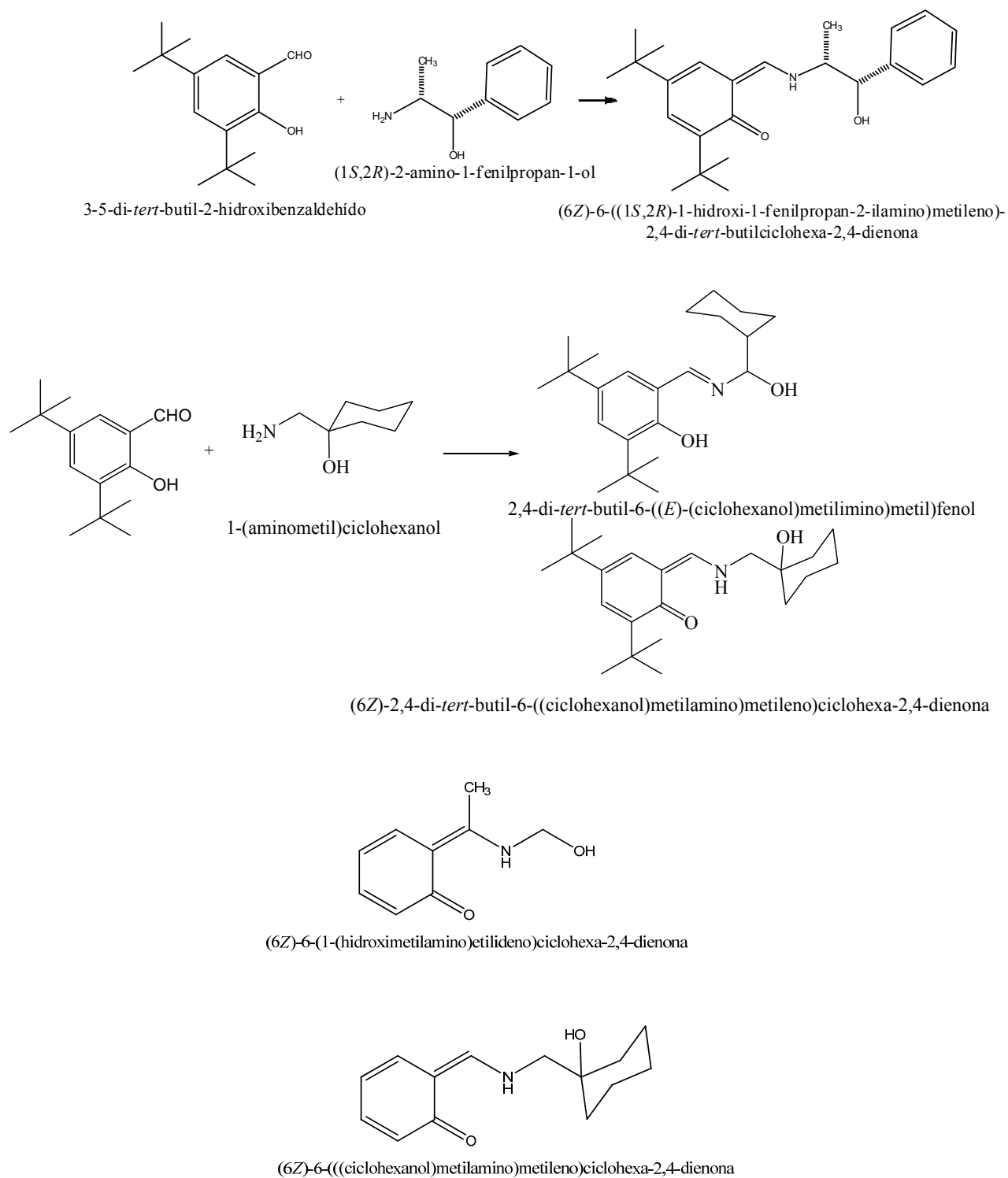


Figura 8. Bases de Schiff a partir del 2,5-di-*tert*-butil-2-hidroxi benzaldehído con diferentes aminoalcoholes.

Un reporte reciente hecho por Robert *et al.* [14] en 2012, presentó diferentes bases de Schiff a partir de los siguientes aldehídos: 2-hidroxibenzaldehído y *N*-(5-cloro)-2-hidroxibenzaldehído con las aminas: (piridin-2-il)metilamina, (piridin-3-il)metilamina (piridin-4-il)metilamina. En la Figura 9 se muestra el caso de la piridina en posición en 2. La síntesis la llevaron a cabo usando benceno como disolvente a reflujo y por medio de una trampa Dean-Stark para agua. Los compuestos los obtuvieron puros y en forma cristalina excepto el 2-((*E*)-(piridin-2-ilimino)metil)fenol que fue un polvo amorfo y 2-((*E*)-((piridin-3-il)metilimino)metil)-4-clorofenol que no pudo ser aislado en forma pura.

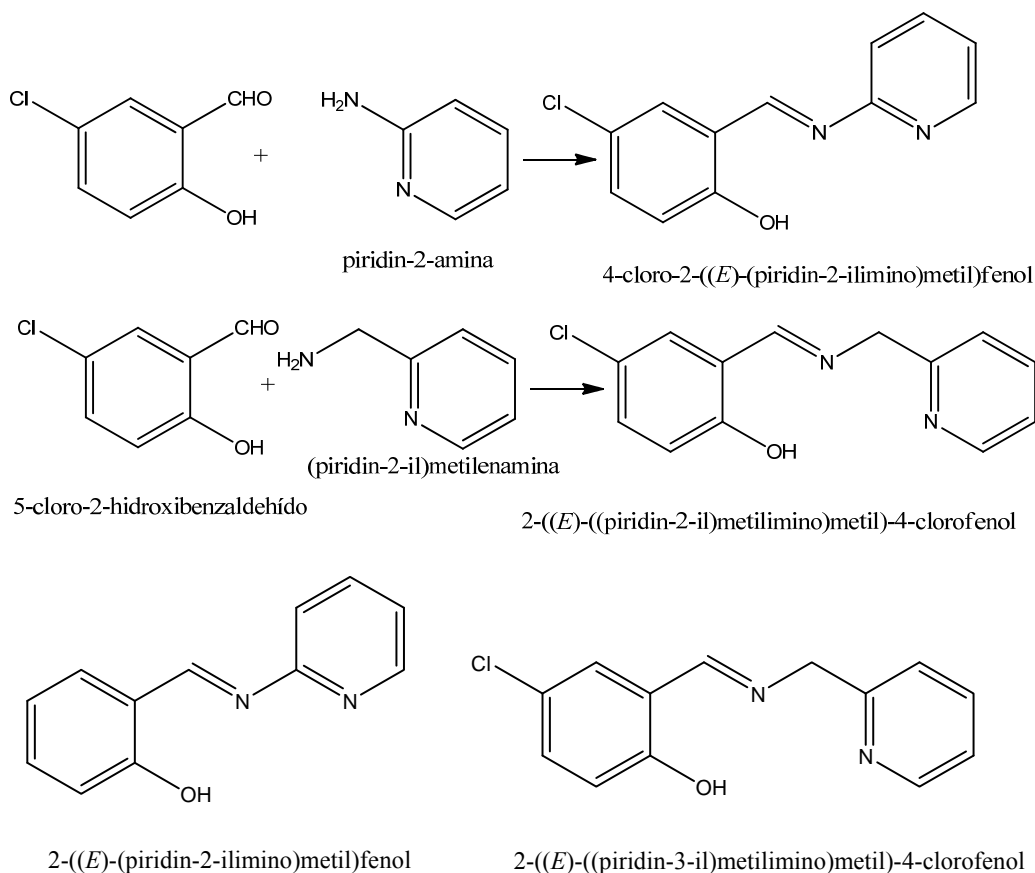


Figura 9. Bases de Schiff a partir de derivados de hidroxibenzaldehído con aminometilpiridina

El compuesto 2-((*E*)-(piridin-3-ilimino)metil)fenol y los isómeros 2-((*E*)-((piridin-3-il)metilimino)metil)-4-clorofenol y 2-((*E*)-((piridin-4-il)metilimino)metil)-4-clorofenol presentaron termocromismo y fotocromismo a diferencia de los isómeros 2-((*E*)-((piridin-2-

il)metilimino)metil)-4-clorofenol y 2-((*E*)-((piridin-4-il)metilimino)metil)-4-clorofenol que no exhibieron propiedades fotocromicas, lo cual se determinó por reflectancia difusa UV-Vis.

Otro estudio en el que sintetizaron bases de Schiff a partir de salicilaldehído con aminopiridinas, en donde el anillo piridínico tiene un grupo hidroxilo en posición *orto* es el reportado por M. Rubčić *et al.* [6] en 2012, Figura 10. En este trabajo encontraron dos pares de polimorfos de la forma *enol*-imino y dos desmótopos de *ceto*-amino. Para el caso del compuesto *enol*-imino y *ceto*-amino encontraron que en el primero el nitrógeno del anillo piridínico adopta una conformación *anti* mientras que la forma *ceto* es *syn*. Los compuestos los caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo reportando una señal a  $1600\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $\text{-HC=N}$  (forma *enol*) mientras que las bandas características de  $\text{C=O}$  (forma *ceto*) la reportaron alrededor de  $1627\text{ cm}^{-1}$ .

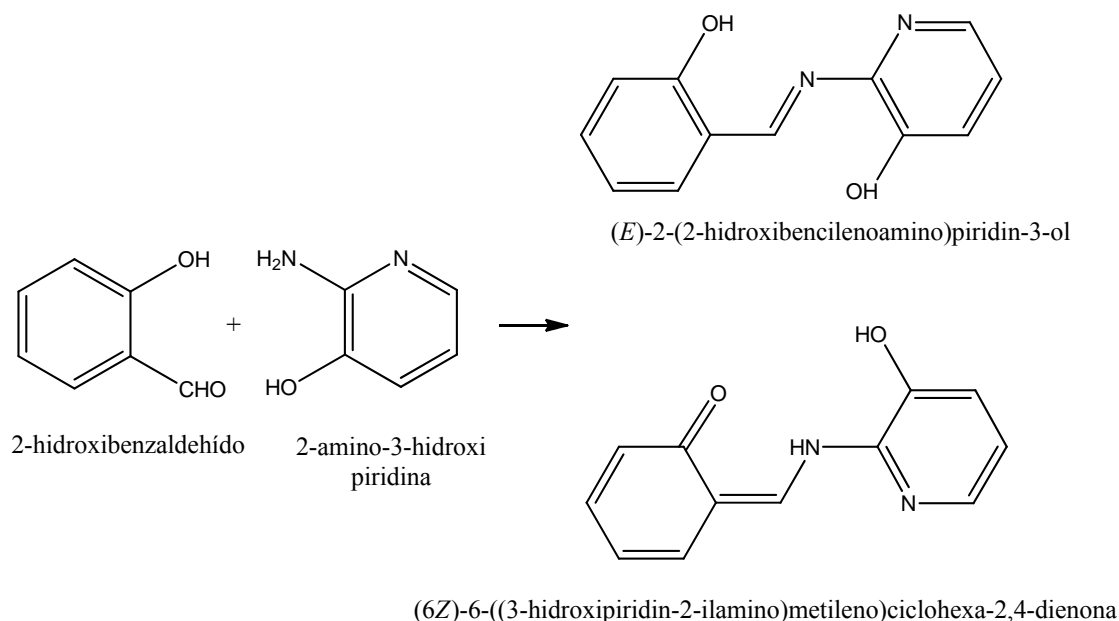


Figura 10. Bases de Schiff a partir de salicilaldehído con aminohidroxipiridinas.

Con el objetivo de estudiar el enlace de hidrógeno intramolecular, en 2013, Schilf *et al.* [15] reportaron distintas bases de Schiff a partir de diferentes aldehídos, tanto derivados del salicilaldehído sustituido con grupos  $\text{-NO}_2$ ,  $\text{-Cl}$ , como del isoftalaldehído o uno con mayor aromaticidad derivado del naftaleno, Figura 11. Como base usaron la 4-aminoantipiridina para obtener compuestos que contienen más de un átomo de nitrógeno. Los compuestos fueron caracterizados con RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  además de  $^{15}\text{N}$ , tanto en solución como en estado sólido.

Del análisis de los resultados concluyeron que todas las estructuras existen con el grupo –OH con un fuerte enlace de hidrógeno con el átomo de nitrógeno del grupo imino.

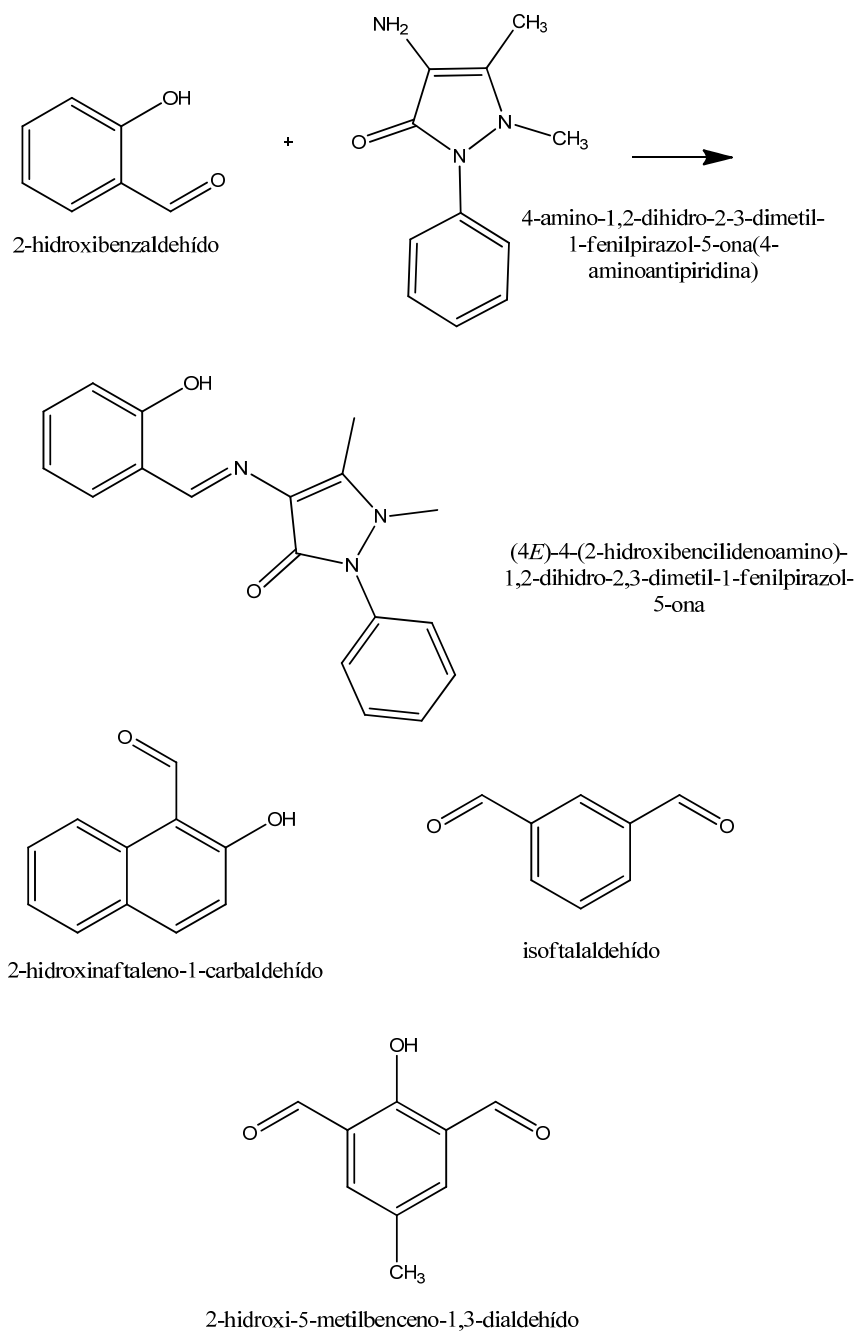
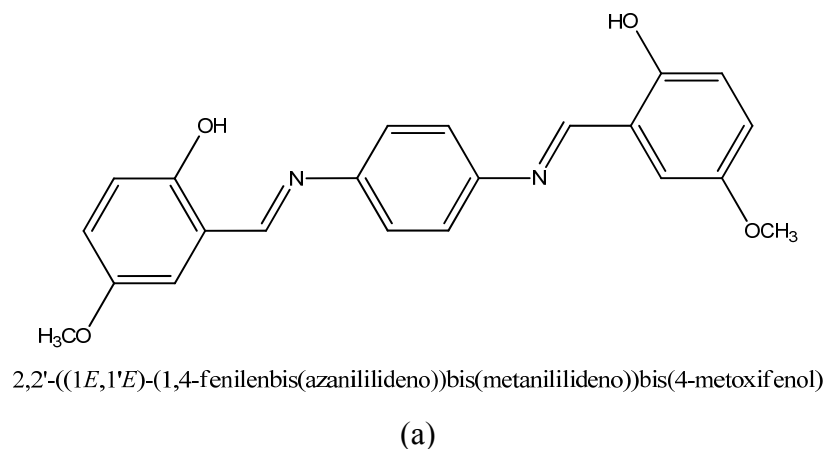
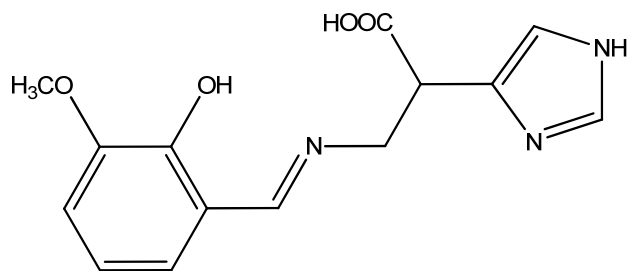


Figura 11. Bases de Schiff a partir derivados del salicilaldehído y de naftaleno.

Además de las bases de Schiff que se han visto hasta ahora, que presentan propiedades tautoméricas interesantes, varios autores han reportado otras para evaluar otras propiedades como la inhibición de la oxidación de metales, para aplicarse como inhibidores de corrosión de superficies metálicas, tales como cobre, aluminio y hierro. En general, se sabe que para que un compuesto presente capacidad de inhibición debe contener grupos con átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre capaces de ceder electrones. También que su estructura esté constituida de anillos aromáticos, los cuales son buenos electroattractores. Los compuestos pueden interaccionar físicamente o químicamente con la superficie del metal formando películas y así impedir la corrosión del metal. La capacidad de inhibición de la corrosión por medio de compuestos orgánicos, entre ellos las bases de Schiff, se ha estudiado mediante métodos experimentales como teóricos [16-26]. Los métodos teóricos cuánticos más utilizados son los métodos semi-empíricos, *ab initio* y métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT), entre otros [18,19, 21, 23-26]. Muchos compuestos orgánicos se han estudiado para investigar su capacidad inhibidora de corrosión. De estos estudios se ha observado que las bases de Schiff son buenos candidatos, debido a que pueden contener átomos como nitrógeno, oxígeno y azufre y muestran una acción rápida en la corrosión de aluminio, cobre y hierro en medio ácido.

Por ejemplo en 1999, Li *et al.* [16] sintetizaron bases de Schiff para determinar el efecto de los anillos aromáticos sobre la eficiencia de corrosión de cobre en HCl. Las bases de Schiff estudiadas fueron isómeros en posición *orto* y *para* de *N,N'*-(*p*-fenilen)-bis(3-metoxisalicilideanimina) (a) y del ácido (*E*)-3-(2-hidroxi-3-metoxibencilidenoamino)-2-(1H-imidazol-4-yl)propanoico (b), Figura 12.





ácido (*E*)-3-(2-hidroxi-3-metoxibencilidenoamino)-2-(1*H*-imidazol-4-il)propanoico

(b)

Figura 12. Bases de Schiff que han sido estudiadas para aplicarse en la inhibición de corrosión de cobre en medio ácido.

La eficiencia en la inhibición de la corrosión de los tres derivados se encontró en el orden de los isómeros *orto* (a) > *para* (a) > (b). Tal comportamiento lo explicaron sobre el hecho que el compuesto (b) tiene electrones  $\pi$  del grupo  $-\text{HC}=\text{N}$ , mientras que en los derivados de (a) además existe una mayor conjugación de enlaces dobles, así como también lo atribuyen a efectos estéricos.

Otras estructuras de bases de Schiff que se han aplicado a inhibición fueron reportadas por Emregül *et al.* [17]. Los autores determinaron la eficiencia de corrosión de diferentes bases de Schiff sobre acero, las cuales obtuvieron a partir de 2-hidroxibenzaldehído con anilinas substituidas en posición *orto* con grupos electrodonadores y electroattractores como:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{Me}$ ,  $-\text{OMe}$ ,  $-\text{NO}_2$ , este último también en forma de clorhidrato, Figura 13.

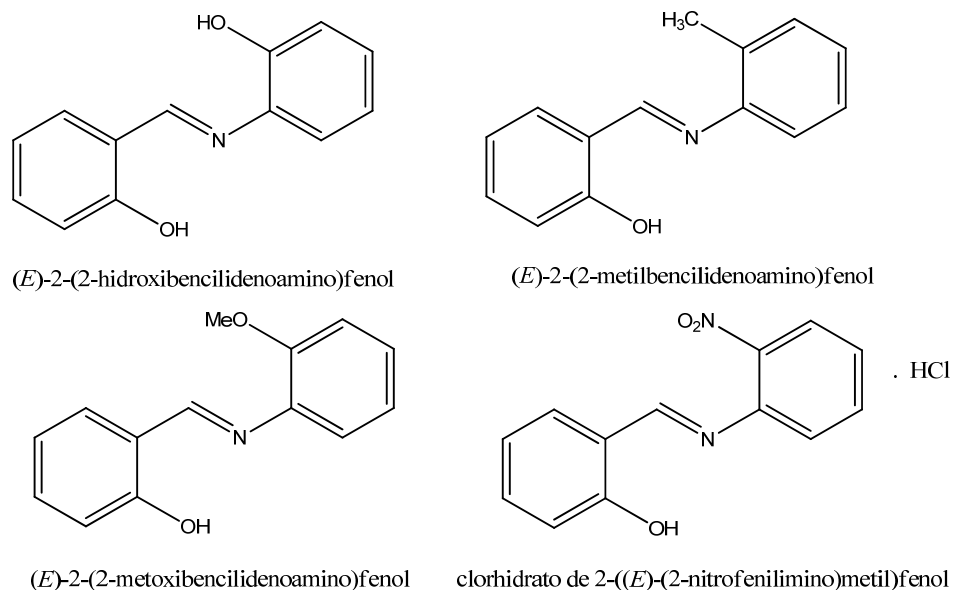


Figura 13. Estructuras de bases de Schiff estudiadas con sustituyentes donadores y electroattractores.

Las eficiencias calculadas decrecieron en el orden donde la base de Schiff contiene al sustituyente  $\text{Me} > \text{OH} > \text{OMe} > \text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ . Aparentemente, los sustituyentes donadores de electrones mejoran la eficiencia de las bases de Schiff estudiadas.

En cuanto a la inhibición de corrosión de aluminio en solución ácida, Yurt *et al.* [18] sintetizaron tres bases de Schiff con el grupo piridina, para lo cual partieron de salicilaldehído, 5-cloro o 5-bromo salicilaldehído, mientras que la amina utilizada fue la 2-amino-5-metilpiridina. Del estudio se observó que todas las bases funcionaron como inhibidores, sin embargo, la mayor eficiencia fue para el compuesto clorado comparado con el bromado. Lo cual fue una indicación que aunque son átomos electronegativos el efecto inductivo no es tan fuerte sobre el anillo aromático como el  $-\text{OH}$  que tuvo un efecto por resonancia, Figura 14.

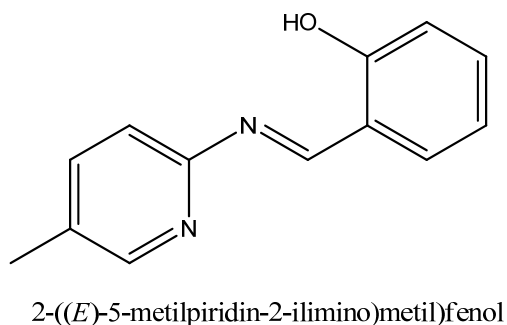


Figura 14. Estructura de la base de Schiff que ha sido estudiada para aplicarse en la inhibición de corrosión de aluminio en medio ácido.

Bases de Schiff interesantes fueron sintetizadas por Ahamad *et al.* [19] para su aplicación en la corrosión de acero al carbón. A diferencia de las anteriores, los autores partieron de isonicotinohidrazina para su síntesis, Figura 15, la cual condensaron con aldehídos como benzaldehído, salicilaldehído, furan-3-carbaldehído y cinnamalaldehído. Las bases obtenidas mostraron buena eficiencia de inhibición. Por lo que, los compuestos con un mayor contenido de nitrógeno y oxígeno ayudaron a mejorar las propiedades de las bases de Schiff.

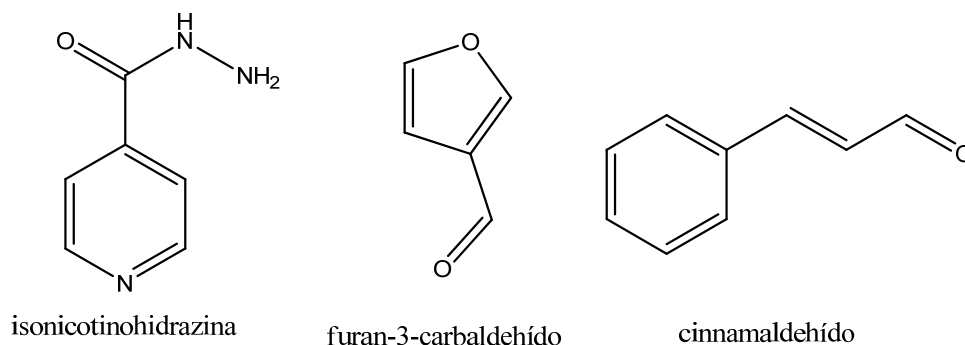


Figura 15. Compuestos para obtener bases de Schiff que pueden aplicarse en la inhibición de corrosión.

Una nueva clase de inhibidores de corrosión fueron obtenidas por Chitra *et al.* [20] a base de diaminas: 4-(4-aminofenil)anilina(1,1'-bifenil]-4,4'-diamina), 4,4'-metilenodianilina(4,4'-diaminodifenilmetano), 4,4'-oxydianilina(4,4'-diaminodifenileter), 4,4'-diaminodifenilsulfona, Figura 16, las cuales reaccionaron con benzaldehído. Estas bases de Schiff las aplicaron en la

corrosión de acero al carbón en medio ácido. En el estudio evaluaron la presencia de átomos como nitrógeno, oxígeno y azufre, los cuales son los característicos para estas aplicaciones.

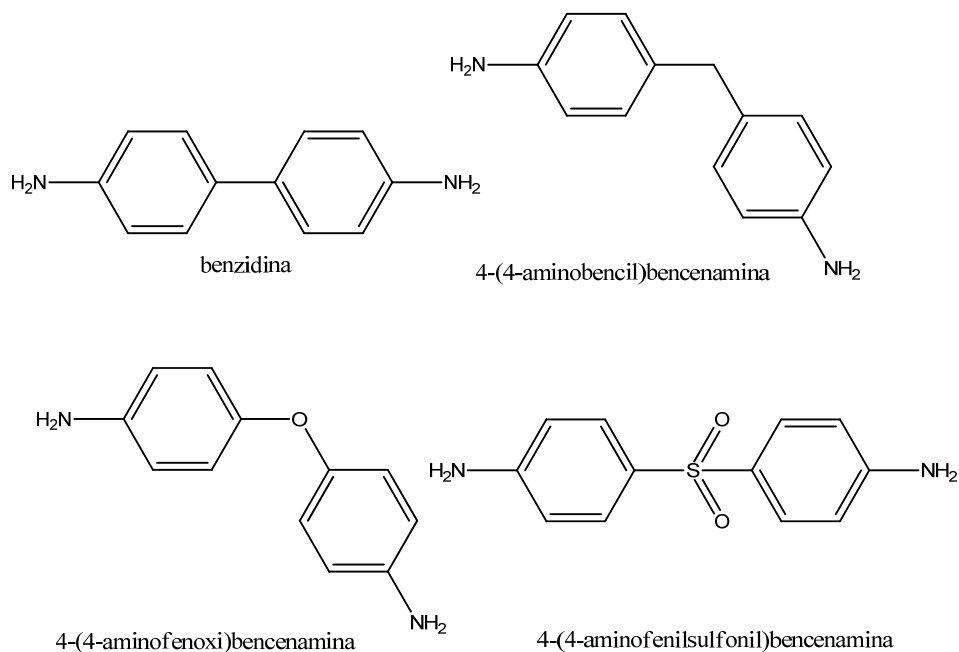
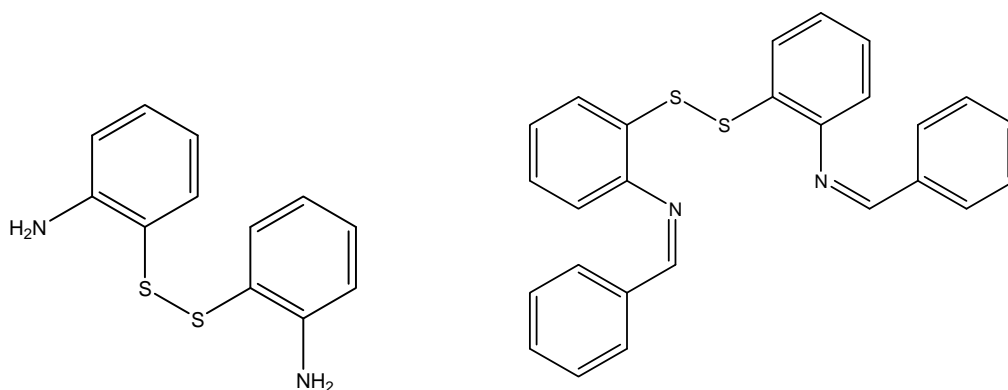


Figura 16. Diaminas utilizadas para la condensación con benzaldehído para evaluar el efecto de N, O y S en eficiencia de inhibición de corrosión.

Tomando en cuenta que el azufre puede jugar un papel importante para que las bases de Schiff funcionen en inhibición, M. Behpour *et al.* [21] reportó bases de Schiff con disulfuro para inhibición de corrosión de acero inoxidable en una solución de HCl. Una de ellas, se representa en la Figura 17, la cual se obtuvo a partir de la 2-(2-(2-aminofenil)disulfanil)bencenamina con salicilaldehído o con *p*-metilbenzalaldehído.

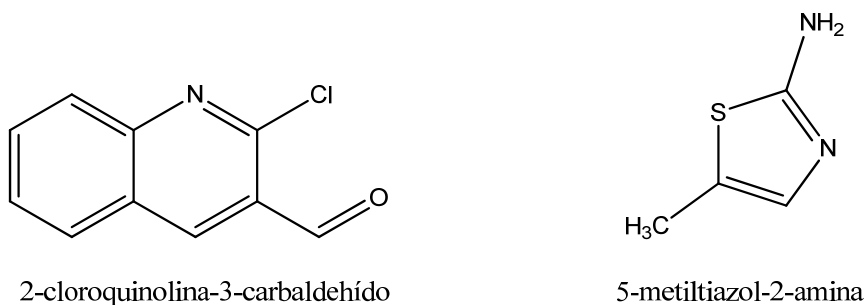


2-(2-(2-aminofenil)disulfanil)bencenammina

(14Z)-N-bencilideno-2-(2-((Z)-2-(bencilidenoamino)fenil)disulfanil)bencenammina

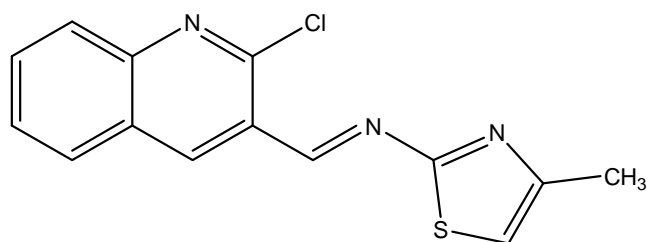
Figura 17. Base de Schiff con disulfuro a partir de la 2-(2-(2-aminofenil)disulfanil)bencenammina con benzaldehído.

Los autores reportaron buenas eficiencias de inhibición de 95.5, 95.3 y 94.4% para las tres bases de Schiff probadas. Considerando además que la presencia de átomos como N, O, S y los grupos aromáticos influyen en que las bases de Schiff presenten buenas propiedades de inhibición, recientemente, B. M. Mistry y S. Jaohari [22] obtuvieron compuestos a partir de 2-cloroquinoleína-3-carbaldehído con 5-metiltiazol-2-amina, así como con anilina en presencia de ácido sulfúrico. Los compuestos de la condensación los utilizaron en la inhibición de corrosión del acero al carbón en una solución de HCl, encontrando que de los tres compuestos probados el que mejor resultados da es el (*E*)-*N*-((2-cloroquinolin-3-il)metileno)-4-metiltiazol-2-amina, posiblemente debido a su mayor aromaticidad así como a la presencia de los átomos de N, O y S, Figura 18.



2-cloroquinolina-3-carbaldehído

5-metiltiazol-2-amina



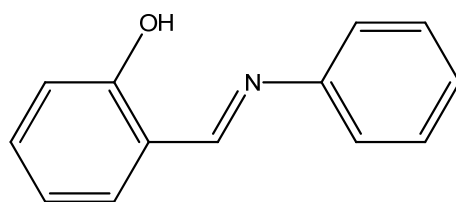
(*E*)-*N*-((2-cloroquinolin-3-il)metileno)-4-metiltiazol-2-amina

Figura 18. Reactivos y compuesto de la reacción de condensación reportadas [22].

### 1.3 Cálculos teóricos de las bases de Schiff

Propiedades de los compuestos como es el fotocromismo, tautomerismo, así como la inhibición de corrosión, en general pueden tratarse de entender con la ayuda de la química teórica. El estudio del termocromismo y fotocromismo puede realizarse determinando las formas tautoméricas energéticamente (termodinámicamente) más estables, así el cálculo de las propiedades electrónicas es importante para valorar la eficiencia inhibidora en la corrosión de los materiales. A través de programas de cálculo, basados en la química cuántica, es posible cuantificar las energías involucradas en la interconversión entre isómeros en el tautomerismo, conocer los parámetros estructurales entre la forma *enol* y la forma *ceto*, las energías de los modos normales de vibración de grupos funcionales característicos en el IR, el desplazamiento químico de protón en RMN, la energía del orbital molecular más alto ocupado ( $E_{\text{HOMO}}$ ), la energía del orbital molecular más bajo desocupado ( $E_{\text{LUMO}}$ ), la distribución electrónica en la estructura, los valores de electronegatividad absoluta ( $\chi$ ), afinidad electrónica ( $A$ ), potencial de ionización ( $I$ ), la fracción de electrones transferidos ( $\Delta N$ ), etc.

Como ya se mencionó, las bases de Schiff a partir de salicilaldehído pueden presentar el fenómeno de tautomerismo *enol-ceto*, como el estudio realizado por Otsubo *et al.* [9]. Los autores llevaron a cabo la optimización de la estructura de 2-((*E*)-(fenilimino)metil)fenol, Figura 19, usando los niveles de cálculo B3LYP/6-31G(d,p) y HF/6-31G(d,p) con el programa Gaussian 98. Calcularon las energías relativas de los compuestos *enol*, *cis-ceto* y *trans-ceto* del 2-((*E*)-(fenilimino)metil)fenol, así como sus parámetros estructurales.



2-((*E*)-fenilimino)metilfenol

Figura 19. Estructura de la base de Schiff 2-((*E*)-(fenilimino)metil)fenol [9].

El cálculo muestra una estructura con la forma *enol* y cuatro estructuras en la forma *ceto*. Las cinco estructuras fueron *enol*, *cis-ceto* I, *cis-ceto* II, *cis-ceto* III y *trans-ceto*, Figura 20. Con el nivel de cálculo B3LYP/6-31G(d,p) las energías relativas obtenidas fueron 0, 1598, 1596, 8466 y 5520  $\text{cm}^{-1}$  mientras que con el nivel HF/6-31G(d,p) las energías fueron 0, 3063, 3063, 9265 y 5522  $\text{cm}^{-1}$ . En cuanto a la estructura optimizada *cis-ceto* I, se obtuvo una estructura plana, mientras que las formas *enol*, *cis-ceto* II, *cis-ceto* III y *trans-ceto* presentaron una torsión a través del enlace de la imina CH=N.

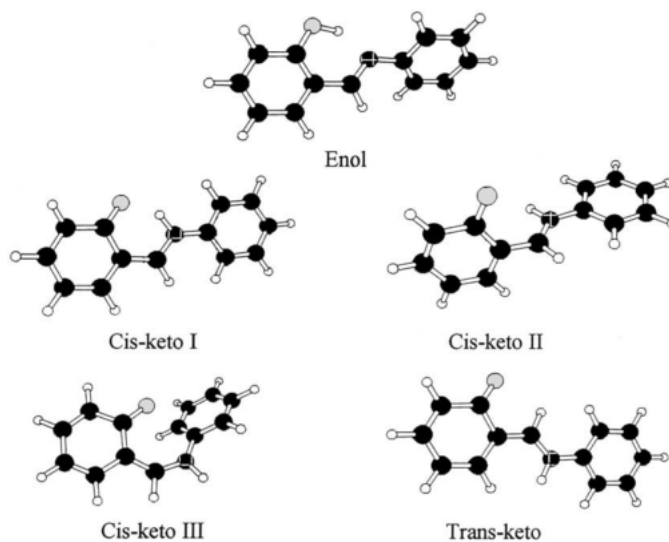


Figura 20. Estructuras optimizadas para 2-((*E*)-(fenilimino)metil)fenol calculadas con el nivel B3LYP/6-31G(d,p).

Para los compuestos sintetizados por Chatziefthimiou *et al.* [10], llevaron a cabo cálculos teóricos DFT de bases de Schiff sustituidas con el grupo metoxi con los niveles de teoría B3P86/cc-pVDZ y B3LYP/cc-pVDZ, para calcular las formas tautoméricas, los parámetros estructurales y las diferencias de energía entre los isómeros. La forma *enol* fue el tautómero energéticamente más estable de los compuestos 5-metoxi-2-((*E*)-(metilimino)metil)fenol y 2-metoxi-6-((*E*)-(metilimino)metil)fenol mientras que la forma *ceto* resultó más estable para el compuesto 3,5-dimetoxi-2-((*E*)-(metilimino)metil)fenol. Se obtuvieron las diferencias de energía incluyendo la corrección de punto cero entre las formas *enol* y *ceto* teniendo resultados de -8.9 y -13.2 kJ/mol para 3,5-dimetoxi-2-((*E*)-(metilimino)metil)fenol, -13.2 y -14.6 kJ/mol para 5-metoxi-2-((*E*)-(metilimino)metil)fenol y -15.9 y -17.5 kJ/mol para 2-metoxi-6-((*E*)-(metilimino)metil)fenol. Estos datos muestran una disminución de la energía entre las formas *enol* y *ceto*, lo que sugiere que el grupo metoxi en las posiciones *orto* y *para* juega un papel importante para la estabilización de la forma *ceto*.

En 2012, Rubčić *et al.* [6] analizaron la conformación espacial molecular de los tautómeros de la base de Schiff 2-[(2-hidroxibencilideno)amino]piridin-3-ol, utilizando el nivel de teoría  $\omega$ B97X-D/6-311+G(2d,p) en fase gas y disolución usando el método PCM en el programa Gaussian09. Se calcularon las barreras de conversión de la forma tautomérica *enol-imino* a la forma *ceto-amino* y las estructuras del estado de transición entre ellas. Los autores concluyeron que la forma *enol* de los compuestos es la estructura más probable cuando el sistema está en el estado vibracional más bajo.

También de las bases de Schiff descritas por A. Yurt *et al.* [18], se llevaron a cabo cálculos teóricos de las bases de Schiff 2-((*E*)-(5-metilpiridin-2-ilimino)metil)fenolhidroxi, 2-((*E*)-(5-metilpiridin-2-ilimino)metil)-4-bromofenol y 2-((*E*)-(5-metilpiridin-2-ilimino)metil)-4-clorofenol. Se obtuvieron parámetros tales como el orbital molecular más alto en energía ocupado,  $E_{\text{HOMO}}$ , el orbital molecular más bajo en energía desocupado,  $E_{\text{LUMO}}$ , ángulos diedros, momento dipolar y los cambios de densidad electrónica en las moléculas sobre los átomos de Cl, Br, O y N, como centros activos de adsorción en las bases de Schiff con el método semi-empírico MNDO. De estos resultados establecieron que la eficiencia de inhibición de las bases de Schiff se incrementa cuando la energía  $E_{\text{HOMO}}$  decrece y cuando el momento dipolar y las cargas en los átomos de N, Cl o Br aumentan, los cuales actúan como centros activos para el proceso de

adsorción. Concluyeron que la variación en la inhibición depende de la presencia electronegativa de Br y Cl como sustituyentes en las diferentes estructuras moleculares.

Ahamad *et al.* [19] usando la teoría DFT de la aproximación de Kohn-Sham calcularon las energías de las configuraciones geométricas con el funcional híbrido PBE1 y la base 6-31(d,p) calcularon los parámetros  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ , potencial de ionización (PI), afinidad electrónica (AE) y el número de electrones transferidos ( $\Delta N$ ) para cuatro bases de Schiff que contienen isonicotinohidrazina con el programa Gaussian03. El cálculo dio valores de afinidad electrónica (EA) de -0.326, -0.260, -0.405 y -0.683 eV, respectivamente. Concluyeron que entre más baja sea la afinidad electrónica (AE) y la energía gap molecular ( $\Delta E_{\text{MBG}}$ ) se incrementa la eficiencia inhibidora de las bases de Schiff.

En 2008, Ju *et al.* [23] utilizaron la teoría DFT para el cálculo de tres bases de Schiff, Figura 21, obtenidas de 2-(2-aminoetilamino)etanol con 1-(2-hidroxifenil)etanol para formar (*E*)-2-(1-(2-hidroxiethylamino)ethylimino)ethylphenol (a), o con *N'*-(2-aminoethyl)ethano-1,2-diamina para obtener (b) o con *N'*-(2-(2-aminoethylamino)ethyl)ethano-1,2-diamina para obtener (c), con el funcional B3LYP y la base 6-31G(d) en el programa Gaussian03W. Obtuvieron parámetros estructurales tales como el orbital molecular más alto en energía ocupado ( $E_{\text{HOMO}}$ ), el orbital molecular más bajo en energía desocupado ( $E_{\text{LUMO}}$ ), cargas de distribución, electronegatividad absoluta y la fracción de electrones del inhibidor transferidos al hierro. De los valores que obtuvieron concluyeron que la eficiencia de corrosión aumenta cuando incrementa la  $E_{\text{HOMO}}$  y que la base de Schiff (c), que contiene mayor cantidad de grupos amino en su estructura, es la que tiene mayor eficiencia debido a que tiene valores mayores de  $\Delta N$  porque posiblemente puede ceder más electrones a la superficie del metal.

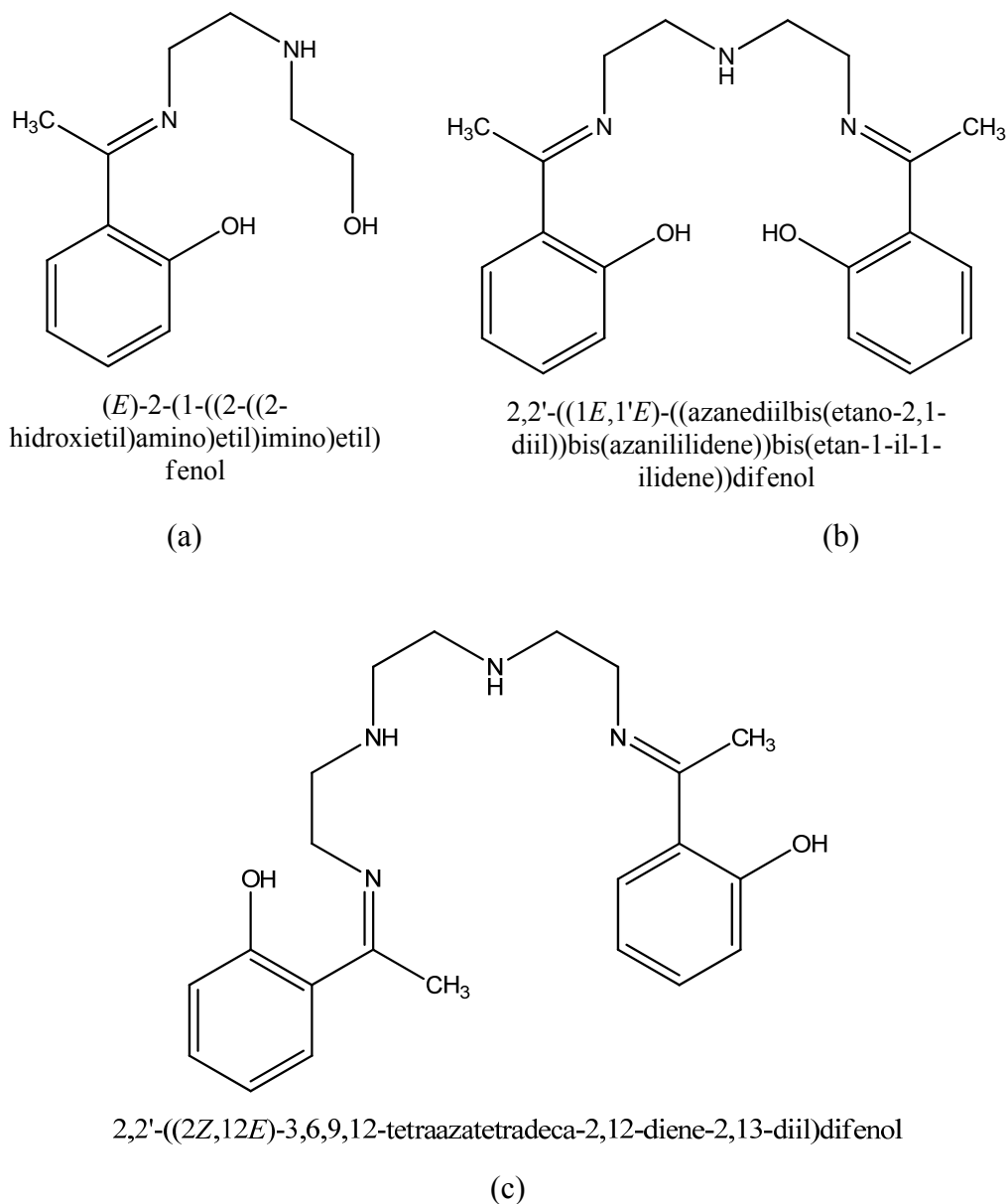
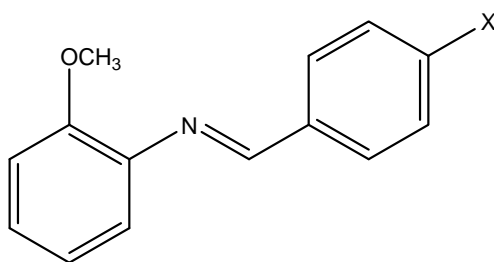


Figura 21. Estructuras de las bases de Schiff (a), (b) y (c) para el cálculo utilizando el funcional B3LYP y la base 6-31G(d) con el programa Gaussian03W [23].

Otro estudio teórico interesante fue el realizado por Behpour *et al.* [21], sobre las bases de Schiff  $(7E)$ -*N*-bencilideno-2-(2-(( $E$ )-2-(bencilidenoamino)fenil)disulfanil)bencenammina, con el grupo hidroxilo en posición *orto* y el compuesto con el grupo metilo en posición *para*. Llevaron a cabo cálculos de optimización de las geometrías de cada compuesto. Los parámetros químico-cuánticos como las energías  $E_{HOMO}$  y  $E_{LUMO}$ , la energía gap ( $\Delta E$ ) y el momento dipolar ( $\mu$ ) de las

moléculas se calcularon en los niveles de teoría AM1, PM3, RHF/6-31G(d,p) y B3LYP/6-31G(d,p) en el programa Gaussian98. Los cálculos de optimización mostraron que son estructuras aproximadamente planas. La moléculas contienen dos grupos  $\text{-HC=N-}$  y un grupo  $\text{-S-S-}$ . Además los autores concluyeron que las bases de Schiff al interactuar con el Fe, por contener un enlace de disulfuro hacen que se formen enlaces  $d\pi-d\pi$ , resultado del traslape de los orbitales 3d del Fe con los orbitales 3d vacíos del átomo de S, haciendo posible la adsorción de la base de Schiff sobre la superficie del metal.

En 2012, Chen y Kar [24] calcularon el desempeño de inhibición de corrosión y propiedades electrónicas moleculares de cuatro bases de Schiff con el objetivo de evaluar diferentes sustituyentes y el metóxido en posición *orto*. El compuesto (*E*)-*N*-bencilideno-2-metoxibencenammina se obtuvo de la amina (2-metoxibencenammina) y se condensó con los aldehídos sustituidos en posición *para* con  $\text{-CH}_3$ ,  $\text{-Cl}$  y  $\text{-N(CH}_3)_2$ , Figura 22. Los autores usaron el nivel de teoría DFT/B3LYP y la base 6-31+G (d,p) en una superficie de Al (100), usando un pseudo potencial con la base LANL2DZ en el programa Gaussian09. Obtuvieron la energía del orbital HOMO, LUMO, la energía gap, los electrones transferidos a la superficie de aluminio ( $\Delta N$ ), y las cargas del N, C, y H, así como las de los anillos aromáticos y sustituyentes. Encontraron que cuando la  $E_{\text{HOMO}}$  es más negativa, los valores tienen mayor correlación con los experimentales, por lo tanto la eficiencia de inhibición es mejor.

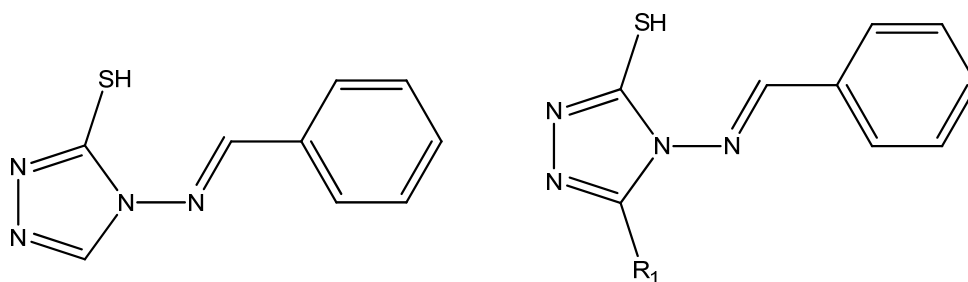


(*E*)-*N*-bencilideno-2-metoxibencenammina

Figura 22. Bases de Schiff estudiadas, donde X puede ser H,  $\text{-CH}_3$ ,  $\text{-Cl}$ ,  $\text{-N(CH}_3)_2$ .

Como se ha mencionado los compuestos que contienen en su estructura átomos como N o S pueden mejorar sus propiedades de inhibición. Recientemente, Chen *et. al* [25, 26] publicaron

la relación entre eficiencia de inhibición de corrosión y las propiedades electrónicas moleculares calculadas usando el nivel DFT/B3LYP con la base 6-31+G(d,p) en el programa Gaussian09. Los resultados de los cálculos fueron discutidos usando un análisis de regresión lineal para determinar los parámetros que presentan un mayor efecto en la eficiencia de inhibición, para predecir una mayor eficiencia de un compuesto. De los parámetros de sus ecuaciones de regresión lineal encontraron que hay una relación lineal con  $E_{\text{HOMO}}$  y  $\Delta E$ . Lo cual abre una oportunidad de hacer estudios teóricos para hacer correlaciones tomando en cuenta diferentes factores que afecten a la propiedad electrónica en estudio, Figura 23.



4-(bencilidenoamino)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol

Figura 23. Compuestos estudiados, donde R1 puede ser CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Ph.

También se reportó el estudio [26] con otras bases de Schiff bis-sustituidas con estructura  $-R_2-CHN-CH_2-CH_2-N=CH-R'_2-$ , que contiene grupos hidroxilo, hidroxilo y  $-OCH_3$ , hidroxilo y  $NO_2$ , y cadenas de  $-CH_2-CH_2-$  usando el nivel de cálculo DFT/B3LYP y la base 6-31+G(d,p) en el programa Gaussian03W. También se midieron parámetros tales como las energías los orbitales moleculares  $E_{\text{HOMO}}$  y  $E_{\text{LUMO}}$ , distribución electrónica, los valores de electronegatividad absoluta ( $\chi$ ), afinidad electrónica ( $A$ ), dureza global ( $\eta$ ), blandura ( $\sigma$ ), potencial de ionización ( $I$ ) y la fracción de electrones transferidos como inhibidor al acero ( $\Delta N$ ), las cuales relacionaron con la eficiencia del inhibidor ( $IE$ ) mediante un análisis de regresión lineal para determinar el parámetro más efectivo sobre la eficiencia de inhibición.

## 1.4 Importancia del grupo $\text{AsO}(\text{OH})_2$

En el Laboratorio de Polímeros donde se desarrolló la presente tesis se han hecho diferentes estudios de los compuestos con el grupo ácido arsónico [ $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ ], el cual le confiere a los materiales propiedades muy interesantes con aplicaciones en diferentes áreas. Históricamente ha sido difícil el uso de compuestos que contienen el átomo de arsénico por la creencia de alta toxicidad, sin embargo, poco se sabe realmente sobre el tema.

El primer ejemplo sobre un compuesto con arsénico que se utilizó para fines terapéuticos es el propuesto por P. Ehrlich [27, 28] en 1910, el compuesto 3-amino-4-hidroxifenilarsénico, cuyo nombre común es Salvarsán, arsfenammina o Erhlich 606, que proporcionó el remedio para la sífilis, una enfermedad causada por la bacteria *Treponema pallidum*.

Entre muchos compuestos que existen y que se utilizan para gravimetría son reportados por Hirsch *et al.* [29] o en el handbook del CRC [30] reportaron el intercambio iónico de resinas altamente selectivas basadas en poliestireno-divinilbenceno, químicamente modificadas para contener el grupo  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  como el sitio de intercambio iónico y las cuales se encuentran en uso en diversos procedimientos analíticos. Las resinas con ácido arsónico mostraron selectividad por los cationes metálicos en el orden  $\text{Mg}^{+2} < \text{Ca}^{+2} < \text{Mn}^{+2} < \text{Co}^{+2} < \text{Ni}^{+2} < \text{Zn}^{+2} < \text{Cu}^{+2}$ .

Por otro lado, Fritz *et al.* [31] reportaron que las resinas con  $\text{AsO}(\text{OH})_2$  se puede utilizar en la separación de iones metálicos del agua dura y agua de mar. Se estudiaron los efectos de pH y sitios de coordinación para la recuperación de los iones metálicos.

En 2001, Percino *et al.* [32-37] reportaron los monómeros *o*- y *p*-MAFA (ácido *o*- y *p*-metacrililaminofenilarsónico) que por contener el grupo  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  (grupo quelatante), puede coordinarse con algunos iones metálicos, por lo que una de sus aplicaciones es en el intercambio de iones metálicos por su capacidad de formar enlaces de hidrógeno que ha hecho que presente propiedades en óptica no lineal (NLO, por sus siglas en inglés). Los compuestos que contienen el grupo arsónico forman complejos con varios iones metálicos, así como, al ser polimerizados para formar homopolímeros y copolímeros con ácidos acrílicos, acrilamida y vinilpiridina, pueden tener aplicaciones como floculantes. El hecho de contener el grupo  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ , las estructuras cristalinas del *p*-MAFA, *o*-MAFA. Se encontraron tres moléculas con diferentes estructuras y dos sistemas cristalinos diferentes (triclónicos y ortorrómbicos) durante el proceso de recristalización.

Los cristales triclinicos incluyeron una molécula por unidad asimétrica (dos por celda unitaria) y los cristales ortorrómbicos con dos moléculas de *p*-MAFA por unidad asimétrica (ocho por celda unitaria). También se reportaron los ángulos y las distancias de enlace.

En el año 2000, Zayas *et al.* [32] sintetizaron nuevos polielectrolitos, *o*- y *p*-metacriloilaminofenilarsónico (*o*-MAFA y *p*-MAFA) a partir de la reacción de condensación de *o*- y *p*-aminofenilarsónico y cloruro de metacrililo. Obtuvieron su forma ácida y de sal formando monómeros aromáticos con el grupo funcional  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ . Estos compuestos se caracterizaron por IR, RMN- $^1\text{H}$ , medidas de floculación y viscosidad.

En 2002, Percino *et al.* [36] reportaron la estructura molecular y cristalina del *o*-MAFA y el ácido *o*-arsanílico (*o*-ARSA), Figura 24. Los datos cristalográficos de *o*-MAFA indicaron que tiene un sistema triclinico y un grupo espacial P1, también se observó que una de sus principales características es que es una molécula planar.

El *o*-ARSA es un derivado del ácido fenilarsónico, que es un reactivo analítico orgánico comercialmente disponible. La estructura de ácido *o*-arsanílico fue previamente caracterizada en por Chatterjee y Percino [36, 37]. El espectro de IR mostró que el *o*-MAFA y *p*-MAFA tenían una absorción similar y los valores de las bandas características son el enlace O-H a 2295 y 2928  $\text{cm}^{-1}$ , As=O a 1062 y 1094  $\text{cm}^{-1}$ , C=O en 1681 y 1661  $\text{cm}^{-1}$  y las bandas 1163 y 1123  $\text{cm}^{-1}$  de *o*-MAFA y 1245, 1183 y 1154  $\text{cm}^{-1}$  de *p*-MAFA asignadas al grupo  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$ . El espectro de RMN- $^1\text{H}$  mostró evidencias de  $\text{CH}_2$  en señales múltiples en 2.61-2.65 ppm,  $\text{CH}_3$  en 1.8 ppm y los protones del anillo aromático entre 7.54 y 8.08 ppm. En las medidas de floculación se observó la más alta eficiencia de remoción de *p*-MAFA con 60 % y *o*-MAFA con 80 % a un pH de 2. Para medir la viscosidad se usaron los valores de pH de 2, 4, 6, 8 y 10 en agua desionizada y se reportaron los valores máximos a pH= 2 y 10 y el mínimo a 4. Los valores confirmaron los cambios conformacionales relacionados con su eficiencia de remoción.

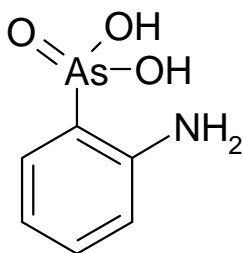


Figura 24. Ácido *o*-aminofenilarsónico o ácido *o*-arsanílico (*o*-ARSA).

Un estudio realizado por Lloyd *et al.* [38] en 2008 sobre la composición y actividad biológica del Salvarsán, hizo posible el análisis de varios compuestos a base de ácidos fenilarsónicos, Figura 25, caracterizados por técnicas como RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción rayos X.

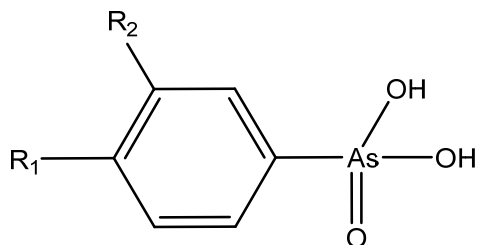


Figura 25. Compuestos derivados de ácido fenilarsónico, con R<sub>1</sub>= H, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, MeO, Me, EtO, F y R<sub>2</sub>= H, NO<sub>2</sub> y NH<sub>2</sub>.

De estos compuestos (ácido fenilarsónico C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>AsO<sub>3</sub>, ácido 4-fluorofenilarsónico C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>AsFO<sub>3</sub>, ácido 4-fluoro-3-nitrofenilarsónico C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>AsFNO<sub>5</sub>, ácido 3-amino-4-metoxifenilarsónico C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>AsNO<sub>4</sub> y ácido 3-amino-4-hidroxifenilarsónico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>AsNO<sub>4</sub>) se determinó que los ácidos fenilarsónico, 4-fluorofenilarsónico y 4-fluoro-3-nitrofenilarsónico tenían sistemas cristalinos ortorrómbicos mientras que los ácidos 3-amino-4-metoxifenilarsónico y 3-amino-4-hidroxifenilarsónico son monoclinicos, identificando sus ángulos y longitudes de enlace en sus estructuras moleculares. Todos los compuestos se caracterizaron por RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C. Los desplazamientos químicos de H se encontraron entre 6.9 y 8.5 ppm para los protones del anillo aromático y de 3.93 a 5.45 ppm del grupo OH, mientras que los de C se encontraron en un intervalo de 113-170 ppm para los carbonos del anillo aromático, de acuerdo a la estructura de cada molécula. Los puntos de fusión variaron de 145 a 200 °C.

Con base en la experiencia y líneas de investigación y de generación del conocimiento que se cultivan en el Laboratorio de Polímeros del Centro de Química del Instituto de Ciencias (ICUAP) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, además de los avances con materiales con el grupo arsónico –AsO(OH)<sub>2</sub> desde monómeros, polímeros y copolímeros encaminados a desarrollar nuevos materiales con potenciales aplicaciones, así como, aportar al

desarrollo de la meta del proyecto de grupo CA Polímeros, se plantean como objetivos de la presente tesis:

## Objetivos

- Determinar las condiciones de reacción para obtener bases de Schiff a partir del ácido *o*-arsanílico con salicilaldehído (2-hidroxibenzaldehído) y sus isómeros y caracterizar los productos de cada reacción para determinar qué forma tautomérica adopta el compuesto. Así analizar las propiedades de las estructuras debidas a los grupos que contienen como  $\text{-HC=N-}$ ,  $\text{-OH}$ , anillos aromáticos y  $\text{-AsO(OH)}_2$ .
- Utilizar la herramienta de cálculos teóricos para determinar qué forma tautomérica es la más estable, así como dar una predicción si serían compuestos con aplicación como inhibidores de corrosión, dada la importancia del grupo  $\text{-AsO(OH)}_2$  que juega un papel importante como agente quelatante.

## CAPÍTULO II

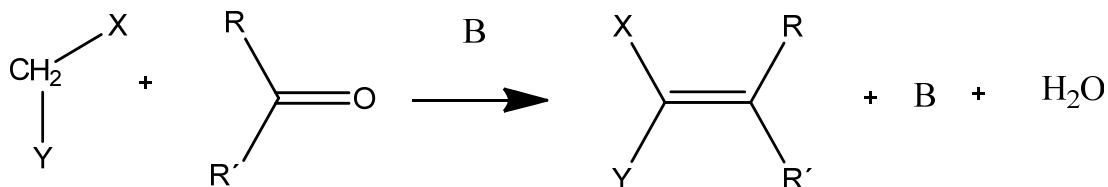
### 2. FUNDAMENTOS

A continuación se presentan los fundamentos experimentales y teóricos en los que se basa el presente proyecto de tesis. Desde el punto de vista experimental es importante conocer la metodología de síntesis para poder llevar a cabo las reacciones de forma adecuada, así como conocer las técnicas de caracterización de los compuestos mediante los diferentes métodos espectroscópicos. Con lo que respecta a la parte teórica es importante conocer los fundamentos en los cuales se basan las metodologías utilizadas en los cálculos.

#### 2.1. Reacciones de condensación

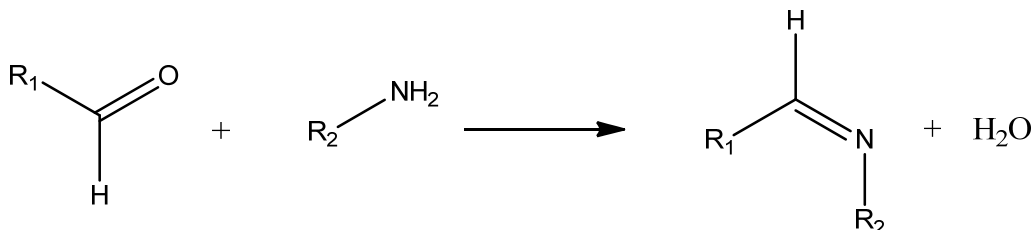
Una reacción de condensación es en la que dos moléculas con dos grupos funcionales se combinan para formar una molécula más grande, eliminándose una molécula pequeña, normalmente agua. Algunos ejemplos de reacciones de condensación son: la condensación aldólica, condensación de Claisen-Schmidt, condensación de Claisen, condensación de Knoevenagel y condensación para obtener las bases de Schiff [39].

En el Laboratorio de Polímeros, Centro de Química-ICUAP, se han llevado a cabo una serie de estudios basados en la reacción de condensación de Knoevenagel [40-42], la cual se muestra en el Esquema 3 [15].



Esquema 3. Reacción de condensación de Knoevenagel.

Por otro lado, de la reacción de condensación entre un aldehído con una amina primaria aromática se obtienen bases de Schiff llamadas anilos, Esquema 4 [39].



Esquema 4. Reacción de condensación formación de una base de Schiff.

## 2.2. Caracterización

El producto sintetizado fue caracterizado mediante la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia de masas por impacto electrónico (IE), absorción UV-Vis, resonancia magnética nuclear de protón (RMN-<sup>1</sup>H) y por difracción de rayos X de monocristal.

El espectro IR del producto fue obtenido con un espectrofotómetro Bruker 750 FT-IR modelo 70 Vertex con reflexión total atenuada (ATR). Los espectros IR del ácido *o*-arsanílico y la base de Schiff sintetizada ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilideneamino)fenilarsónico, (*E*)-AHBAFA, se llevaron a cabo para caracterizar los grupos funcionales representativos del compuesto [43]. Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H se obtuvieron con un espectrómetro Varian de 300-MHz. Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H del salicilaldehído en CDCl<sub>3</sub>, ácido *o*-arsanílico en metanol-d<sub>4</sub> y la base de Schiff sintetizada en DMF-d<sub>7</sub> se llevaron a cabo para identificar el protón del grupo –OH en la formación del *enol* [44, 45]. El espectro de IE-MS se adquirió con un espectrómetro de masas Jeol MStation 700-D, con una velocidad de aceleración de 10 kV, corriente de emisión de 450 μA, corriente de ionización de 70 eV y voltaje de 0.7 kV a T≈260°C. Los espectros de absorción y fluorescencia se adquirieron con un espectrómetro SD2000 de Ocean Optics, Dunedin, FL, equipado con una fuente de luz de Xenon P-2 de Ocean Optics para la región UV (220-270 nm). Para las medidas de fluorescencia la fuente de excitación fue un diodo láser a 405 nm de longitud de onda. Para las medidas de UV-Vis en solución, se usó el disolvente DMF en grado espectroscópico y se analizó la ausencia de impurezas dentro de los intervalos espectrales

escaneados [43]. Dentro del análisis de difracción de rayos-X de monocristal, todas las intensidades de reflexión se midieron a 110(2) K usando un detector KM4/Xcalibur Sapphire3 con grafito monocromado y radiación de Mo  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å) bajo el programa CrysAlisPro (Versión 1.171.36.20 de Agilent Technologies, 2012). Este programa se usó para refinar las dimensiones de la celda y para la reducción de datos, así como para las correcciones de absorción numéricas analíticas basadas en el modelo de cristal multifacético. La estructura se resolvió con el programa SHELXS-97 y se refinó en  $F^2$  con SHELXL-97 [46]. Durante la colección de datos, la temperatura se controló usando un Cryojet manufacturado por Oxford Instruments. Los átomos de H fueron colocados en las posiciones calculadas usando la instrucción AFIX 43 con parámetros de desplazamiento isotrópico con valores de 1.2 veces  $U_{eq}$  de los átomos de C unidos. Los átomos de H unidos a O1, O3, O4 se calcularon a partir de mapas de Fourier y sus factores de coordenadas/temperatura isotrópica se refinaron usando las restricciones and DFIX para que las distancias de enlace O–H se encontraran en intervalos razonables, *ca.* 0.84(3) Å [47].

### 2.3. Ecuación de Schrödinger y Hamiltoniano molecular

El estado de una partícula microscópica se describe mediante una función denominada función de onda, la cual se obtiene a partir de la ecuación de Schrödinger. Para un sistema molecular la ecuación de Schrödinger tiene la forma:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

donde  $\psi$  (función de onda) es una función que depende de la posición de los electrones ( $\vec{r}$ ) y núcleos ( $\vec{R}$ ) en la molécula. Los símbolos  $\vec{r}$  y  $\vec{R}$  representan el conjunto de las componentes de los vectores que describen la posición de cada una de las partículas, electrones y núcleos respectivamente.  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano y E es la energía del sistema [48].

El Hamiltoniano del sistema, omitiendo las interacciones *spin*-órbita y todas las interacciones magnéticas y relativistas, se escribe de la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{elec} \left( \frac{\partial^2}{\partial^2 x_i} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y_i} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z_i} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^{nucl} \left( \frac{\partial^2}{\partial^2 x_\mu} + \frac{\partial^2}{\partial^2 y_\mu} + \frac{\partial^2}{\partial^2 z_\mu} \right) \quad (2.2)$$

$$+ \sum_{\mu=1}^{nucleos} \sum_{\nu>1} \frac{Z_\mu Z_\nu}{|\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu|} - \sum_{\mu=1}^{nucl} \sum_{i=1}^{elec} \frac{Z_\mu}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\mu|} + \sum_{i=1}^{elec} \sum_{j>i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

donde  $\mu$  y  $\nu$  se refieren a los núcleos, mientras  $i$  y  $j$  se refieren a los electrones.

En esta ecuación, las coordenadas de los núcleos y electrones están referidas a un origen de coordenadas fijo en el espacio. El primer término de esta ecuación es el operador correspondiente a la energía cinética de los electrones; el segundo término del operador para la energía cinética de los núcleos, el tercero representa las repulsiones entre los núcleos, siendo  $R_\mu$  y  $R_\nu$  los vectores de posición de los núcleos  $\mu$  y  $\nu$  de número atómico  $Z_\mu$  y  $Z_\nu$ ; el cuarto representa la energía potencial de las atracciones entre los electrones y el núcleo, siendo  $r_i$  y  $R_\mu$  los vectores de posición del electrón  $i$  y del núcleo  $\mu$ ; el último término es el operador de energía potencial de repulsión entre pares de electrones,  $i$  y  $j$ .

De acuerdo con la mecánica cuántica, la energía y muchas propiedades del estado estacionario de una molécula se obtienen al resolver la ecuación de Schrödinger para lo cual se usan diferentes métodos que incluyen ciertas aproximaciones.

## 2.4. Métodos de estructura electrónica

Las energías y propiedades de un átomo o molécula en diferentes estados se pueden obtener al resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente. La función de onda electrónica de una molécula poliatómica depende de varios parámetros (distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros), la presencia de varios núcleos hace los cálculos mecanocuánticos más costosos computacionalmente que en el caso de sistemas atómicos y diatómicos.

El tratamiento teórico de una molécula poliatómica incluye el cálculo de la función de onda electrónica para un intervalo de cada uno de los parámetros. Las distancias, ángulos de enlace y ángulos diedros de equilibrio se obtienen como aquellos valores que minimizan la energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear. Los métodos de estructura electrónica se caracterizan por llevar a cabo ciertas aproximaciones matemáticas durante el proceso de

minimización. Los tres métodos mecano-cuánticos más importantes para calcular las propiedades moleculares son: los métodos semiempíricos, los métodos *ab initio* y los métodos DFT [48].

Los métodos semiempíricos usan un Hamiltoniano más simple que el Hamiltoniano molecular correcto. Estos métodos son versiones simplificadas de la teoría de Hartree-Fock usando correcciones empíricas, derivadas de datos experimentales, para su ejecución. Se hacen un número adicional de aproximaciones y correcciones parametrizadas para disminuir el tiempo de cálculo y corregir el modelo aproximado mecano-cuántico. Un método semiempírico particular se caracteriza por cómo está realizada esta parametrización.

En contraste un cálculo *ab initio*, también llamado de primeros principios, usa el Hamiltoniano correcto y no emplea otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales (velocidad de la luz, masas y cargas del electrón y del núcleo, constante de Planck). A pesar de ser un cálculo basado en los principios fundamentales (leyes de la mecánica cuántica) emplea ciertas aproximaciones que hacen que no se pueda interpretar como un cálculo cien por ciento exacto.

Finalmente, los métodos basados en la DFT (por sus siglas en inglés) no calculan la función de onda molecular, sino la densidad de probabilidad electrónica molecular,  $\rho$ , calculando la energía electrónica molecular a partir de  $\rho$ , conteniendo la misma información que la función de onda.

La ventaja de los métodos DFT es que la densidad es una función de 3 variables, independientemente del número de partículas, a diferencia de la función de onda que depende de  $3N$  variables para  $N$  partículas. La desventaja es que no se conoce la forma funcional para las energías de intercambio y correlación electrónica.

## 2.5. Teoría de funcionales de la densidad

La DFT considera que la energía molecular, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, en el caso de moléculas con un estado fundamental no degenerado, se determinan unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental,  $\rho_0(x,y,z)$ , una función de solamente tres variables. Por ello DFT calcula  $E_0$  y otras propiedades moleculares a partir de la densidad electrónica del estado fundamental,  $\rho_0$ . El punto de partida para su aplicación química son los teoremas de Hohenberg y Kohn [49, 50].

El primer teorema de Hohenberg y Kohn postula que la energía electrónica del estado fundamental  $E_0$  queda totalmente determinada por la densidad electrónica,  $\rho_0$ , es decir:

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (2.3)$$

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que la verdadera densidad electrónica del estado fundamental  $\rho_0$  minimiza el funcional de energía  $E_0[\rho']$  igual que la verdadera función de onda normalizada del estado fundamental minimiza la integral variacional:

$$E_0[\rho'] \geq E_0[\rho_0] \quad \text{si} \quad \rho' \neq \rho_0 \quad (2.4)$$

Los métodos DFT se clasifican según el método utilizado para calcular el término de intercambio-correlación:

- Métodos de densidad local (LSDA)
- Métodos corregidos por gradiente (GGA)
- Métodos híbridos

En la actualidad los métodos DFT híbridos son extensivamente utilizados, ya que han probado dar resultados exactos por una amplia variedad de sistemas moleculares orgánicos y son computacionalmente asequibles.

Los métodos híbridos incluyen una mezcla de intercambio de Hartree-Fock con intercambio-correlación DFT. Se considera que se obtiene un valor exacto del término de intercambio mediante el método HF, con un determinante de Slater si no hay interacción interelectrónica y se aproxima el valor de la correlación con una expresión adecuada de los funcionales, obteniendo una expresión para la parte de intercambio y otra para la correlación. Las dos expresiones se combinan como una suma de parámetros que se eligen al ajustarse adecuadamente a datos experimentales. Uno de los funcionales híbridos más utilizados es el B3LYP, que contiene tres parámetros funcionales de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr (LYP) [51, 52]. Los resultados que se obtienen para valores en equilibrio usando el funcional B3LYP son muy precisos.

## 2.6. Funciones de base

Un conjunto de base es un grupo de funciones utilizadas para describir la forma de los orbitales en el átomo. Los orbitales moleculares y la función de onda son creadas tomando una combinación lineal de funciones base y funciones angulares. La combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) utilizada como función de base para átomos en moléculas tiene como principio construir un conjunto de base útil para la solución de la ecuación de Schrödinger. Fundamentalmente se utilizan dos tipos de funciones de base atómicas:

Las funciones de tipo Slater (STO) (Slater-Type Orbitals) tienen la forma:

$$\chi^{STO} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\Theta, \Phi) \quad (2.5)$$

donde  $N$  es la constante de normalización,  $\zeta$  es la constante denominada exponente del orbital y determina el tamaño del mismo,  $r$  es la distancia electrón-núcleo,  $n$  es el número cuántico principal e  $Y_{lm}$  es un armónico esférico. Estas funciones proporcionan una descripción razonable de los orbitales atómicos, aunque el cálculo de las integrales bielectrónicas es muy lento [53].

Las funciones de tipo Gaussianas (GTO) (Gaussian-Type Orbitals) introducidas por Boys, exhiben un conjunto de propiedades que las hacen muy adecuadas para la realización de cálculos moleculares, tienen la forma:

$$\chi^{GTO} = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (2.6)$$

donde  $\alpha$  es el exponente de la gaussiana.  $L=l+m+n$ , a través de los distintos valores que puede tomar, da nombre a las distintas funciones: con  $L=0$  se tiene una función s, con  $L=1$  una función p, con  $L=2$  una función tipo d, etc. [54].

Las funciones gaussianas son una representación menos precisa de los orbitales atómicos pero se reduce el cálculo de integrales moleculares, lo cual es menos costoso computacionalmente de evaluar.

Algunos tipos de funciones de bases más utilizadas son:

### **Base mínima**

Un conjunto de base mínima contiene el número mínimo de funciones de base requeridas por cada átomo para describir sus orbitales de valencia. Es decir, la dimensión del conjunto es igual al número de orbitales atómicos de todas las capas de los átomos individuales aislados. Esta base usa orbitales atómicos de tamaño fijo y se denota como STO-NG. Aquí N indica la contracción de N gaussianas primitivas para cada función de base un orbital de Slater. Los coeficientes y exponentes de la contracción se eligen para que la contracción se aproxime al orbital de Slater. Como ejemplo, se tiene el conjunto de base STO-3G, que es la más común de las bases mínimas. Ésta usa tres gaussianas primitivas por función de base (3G) por cada función STO. En general este tipo de bases requieren poco tiempo de cálculo y se pueden utilizar para moléculas grandes, pero los resultados obtenidos no son precisos [55].

### **Base extendidas o *split-valence***

Las bases extendidas o *split-valence* usan más de una función para representar un orbital atómico. El uso de dos funciones de base para cada orbital se denomina conjunto de base *doble Z*. Si se usan tres, *triple Z* y así sucesivamente. Si el desdoblamiento de la base se restringe solo a la capa de valencia, el conjunto de funciones de base se denomina de capa de valencia desdoblada (*split-valence*).

La denominación de una base *split-valence doble Z* según nomenclatura de Pople [56] es L-MNG, que consiste en utilizar una contracción de L gaussianas primitivas para los orbitales internos o de *core* y dos gaussianas contraídas para los orbitales de valencia, siendo la primera de M gaussianas primitivas y la segunda de N gaussianas primitivas. Algunas de las bases existentes son: 3-21G [56, 57], 4-31G [58], 5-31G [59] o 6-31G [60].

Una mejora de las bases *split valence* es añadir a la base funciones de polarización. Las funciones de polarización permiten cambiar la forma de los orbitales aumentando la flexibilidad y permitiendo una mayor deformación de la nube electrónica de los átomos en el campo de la molécula. Se utilizan funciones de base tipo-*p* para los átomos de hidrógeno y orbitales tipo-*d* para los átomos pesados [61]. Cuando se añaden funciones de tipo *d* a la base, en la nomenclatura se indica como L-MNG(d) o bien L-MNG\*. Si además, se añaden orbitales tipo *p*, se denota como L-MNG (d,p) o L-MNG\*\*.

Las bases con funciones difusas incluyen funciones de tipo  $p$  y  $s$  en las bases extendidas. Las funciones difusas se utilizan para que los orbitales ocupen una región del espacio más grande y son útiles en sistemas donde los enlaces son débiles, como es el caso de enlaces por puente de hidrógeno y donde los electrones están lejos de los núcleos, como los aniones. Las funciones difusas se representan por un signo + en la función [62].

Los átomos metálicos y metaloides se tratan de manera diferente, ya que el número de electrones se incrementa. La función de base que se usó para el cálculo del átomo de As es el potencial de *core* efectivo propuesto por Hay y Wadt [63] llamado LANL2DZ. Los pseudo potenciales son un modelo para sustituir un potencial por los electrones de *core* del elemento y obtener una mejor aproximación.

## 2.7. Hipersuperficie de energía potencial

En el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer el potencial  $V$  para el movimiento de los núcleos queda definido por la energía total de la molécula. Como este potencial  $V$  depende de las posiciones de los núcleos, se tiene una función de varias variables. La geometría de una molécula con  $N$  núcleos se define mediante  $3N-6$  coordenadas nucleares independientes y el potencial  $V$  es una función de esas coordenadas. La función de potencial  $V$  define lo que se llama superficie, o hipersuperficie, de energía potencial (PES, Potential Energy Surface) de la molécula.

Existen muchos algoritmos para encontrar un mínimo local de una función de varias variables. Aplicadas a la función  $V$  estos procedimientos encuentran el mínimo local más próximo a la geometría inicial. El proceso de obtención de tal mínimo se denomina optimización de la geometría o minimización de la energía. Una optimización de geometría comienza en estructura molecular especificada que se mueve a lo largo de la superficie de energía potencial.

Dada una función de varias variables  $f(q_1, q_2, \dots, q_n)$ , las primeras derivadas con respecto a cada una de las variables forman un vector que se denomina gradiente:

$$\nabla f(q_\alpha) = \frac{\partial f(q_\alpha)}{\partial q_\alpha} \quad \forall \alpha \rightarrow \vec{\nabla} = (\nabla_1 + \nabla_2, \dots, \nabla_n) \quad (2.7)$$

Matemáticamente, si las primeras derivadas con respecto a todas las variables son cero aparece un punto crítico o punto estacionario:

$$\frac{f(q_\alpha)}{\partial q_\alpha} = 0 \quad \forall \alpha \quad (2.8)$$

Por otro lado, las segundas derivadas de la función con respecto a todas las coordenadas forman una matriz denominada Hessiano:

$$h_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 f(q_\alpha)}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} = 0 \quad \forall \alpha, \beta \rightarrow \mathbf{H} = \begin{bmatrix} h_{11} & h_{12} & \cdots & h_{1n} \\ \vdots & \vdots & 0 & \vdots \\ h_{n1} & h_{n2} & 0 & h_{nn} \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

Los puntos críticos sobre la superficie pueden ser mínimos, máximos o puntos de silla y se caracterizan por los valores propios del Hessiano. Los mínimos son puntos críticos donde el Hessiano es positivo, es decir, con todos sus valores propios mayores que cero. En una PES pueden aparecer varios mínimos que corresponden a estructuras de equilibrio. Un mínimo puede ser un mínimo local lo que significa que este es el punto más bajo en alguna región limitada de la PES, o puede ser el mínimo global lo que implica que es el punto de energía más bajo en toda la superficie. Los máximos son puntos críticos donde el Hessiano es negativo, es decir, con todos sus valores propios menores que cero. Al igual que en el caso de los mínimos, se pueden tener varios máximos sobre la PES, de los cuales uno de ellos es el máximo absoluto y los demás son máximos locales. Los puntos de silla son puntos en la superficie que son máximos en algunas direcciones y mínimos en las demás. En particular, un punto de silla de primer orden, donde el orden indica el número de dimensiones en los cuales el punto de silla es un máximo, puede corresponder con un estado de transición en un sistema molecular. En tal caso aparece un único valor propio negativo en el Hessiano. La Figura 26 ilustra los puntos críticos sobre una superficie multidimensional.

La determinación de los puntos mínimos sobre la hipersuperficie de energía potencial es de interés especial para un estudio conformacional. Existen muchos algoritmos para encontrar mínimos de una función de varias variables. Si se aplica uno de ellos sobre la función potencial se dice que se realiza una optimización de la geometría o minimización de la energía [64].

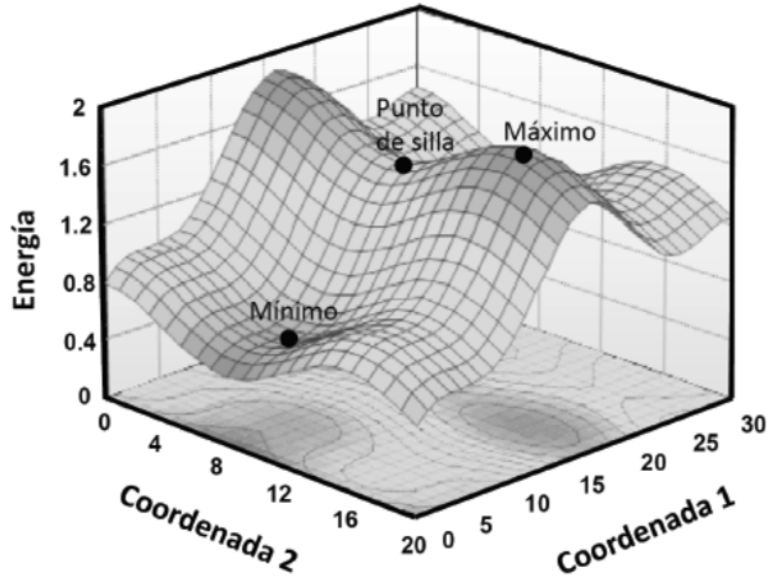


Figura 26. Superficie de energía potencial multidimensional.

## CAPÍTULO III

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Metodología experimental

##### Reactivos y disolventes

A continuación se presentan las propiedades de los reactivos y disolventes utilizados para la síntesis de los diferentes compuestos.

Tabla 1. Reactivos.

Reactivo/ (Aldrich)	Fórmula	Pureza %	Peso molecular (g/mol)	Estado
Ácido <i>o</i> -arsanílico	H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> AsO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	98	217.05	Sólido cristalino
2-Hidroxibenzaldehído	HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	99	122.12	Líquido amarillo
3-Hidroxibenzaldehído	√	97	122.12	Sólido cristalino
4-Hidroxibenzaldehído	√	98	122.12	Sólido blanco

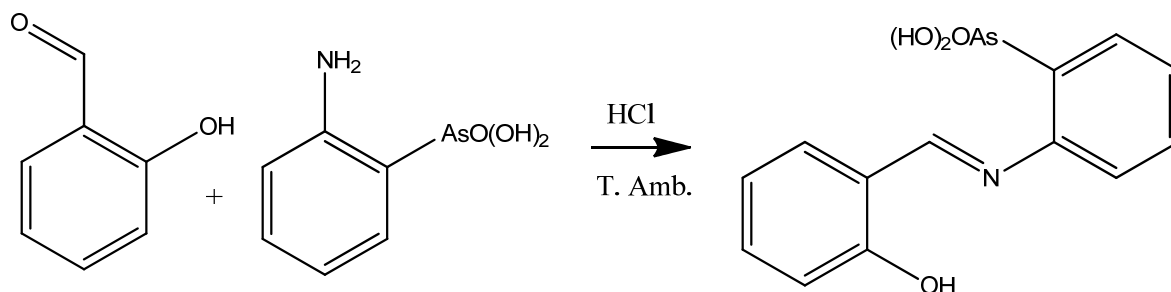
Tabla 2. Disolventes.

Disolvente	Fórmula	Pureza %	Peso molecular (g/mol)	P.eb. (°C)
Ácido clorhídrico <sup>a</sup>	HCl	37.2	36.46	48
Etanol <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	99.9	46.07	78
Metanol <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> OH	99.9	32.04	65
Cloroformo <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	99.9	119.38	61
Ciclohexano <sup>a</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	99	84.16	81
Acetona <sup>a</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	99.8	58.08	56
Hexano <sup>a</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	98.5	86.18	61
Dimetil sulfóxido <sup>a</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	99.93	78.13	189
<i>N, N</i> -Dimetilformamida <sup>a</sup>	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99.8	73.10	155-156
Acetato de etilo <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> (CO)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	99.5	88.11	77
Tetrahidrofurano <sup>b</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	99	72.11	66
Tetracloruro de carbono <sup>c</sup>	CCl <sub>4</sub>	99	153.8	78.85

Fermont<sup>a</sup>, Meyer<sup>b</sup>, Spectrum Quality Products Inc.<sup>c</sup>

## Síntesis y cristalización del compuesto ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilideneamino)fenilarsónico

El ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilideneamino)fenilarsónico, (*E*)-AHBAFA, fue sintetizado de la mezcla equimolar de salicilaldehído (0.19 mL: 1.8 mmol) en etanol (30 mL) con ácido *o*-aminofenilarsónico (0.3906 g: 1.8 mmol) en presencia de 0.5 mL de HCl (0.1 N) como catalizador, Esquema 5. La reacción fue llevada a cabo a temperatura ambiente por 7 h. El producto fue obtenido como un precipitado amarillo. El compuesto fue purificado por recristalización por etanol y caracterizado por IR, RMN-<sup>1</sup>H, espectroscopia de masas de IE y UV/Vis. El rendimiento fue del 34% y el punto de fusión de 218-219 °C. El compuesto (*E*)-AHBAFA se obtuvo como un monocristal directamente de la recristalización, cuando 0.1041 g de (*E*)-AHBAFA fueron disueltos en 10 mL de etanol caliente.



Esquema 5. Preparación del ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilideneamino)fenilarsónico, (*E*)-AHBAFA.

### 3.2. Metodología teórica

#### Definición de la matriz Z

Una matriz Z representa el conjunto de coordenadas internas que definen la posición de la molécula y especifica la localización de los átomos y los enlaces entre ellos, usando parámetros como longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros (torsión), los cuales se conocen

como coordenadas internas. Cada átomo en la molécula se describe en una línea dentro de la matriz  $Z$  [65].

Definir la estructura molecular como matriz  $Z$  en función de coordenadas internas es muy útil para el seguimiento de parámetros específicos, como una distancia de enlace o un ángulo diedro particular que es de interés en un estudio.

La estructura molecular y convención numérica del ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidene amino)fenilarsónico, (*E*)-AHBAFA, forma *enol* del compuesto, utilizada para los cálculos se muestra en la Figura 27. La estructura molecular tiene en su estructura dos anillos aromáticos, el primero que proviene del 2-hidroxibenzaldehído y el otro proveniente del ácido *o*-arsanílico, ambos unidos mediante un doble enlace C=N de la imina central en la reacción de condensación.

La matriz  $Z$  de la molécula (*E*)-AHBAFA (forma *enol*) se muestra en la Tabla 3, donde las letras B, A y D son la convención utilizada para las distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros, respectivamente, y la numeración de los átomos es la utilizada en la Figura 27.

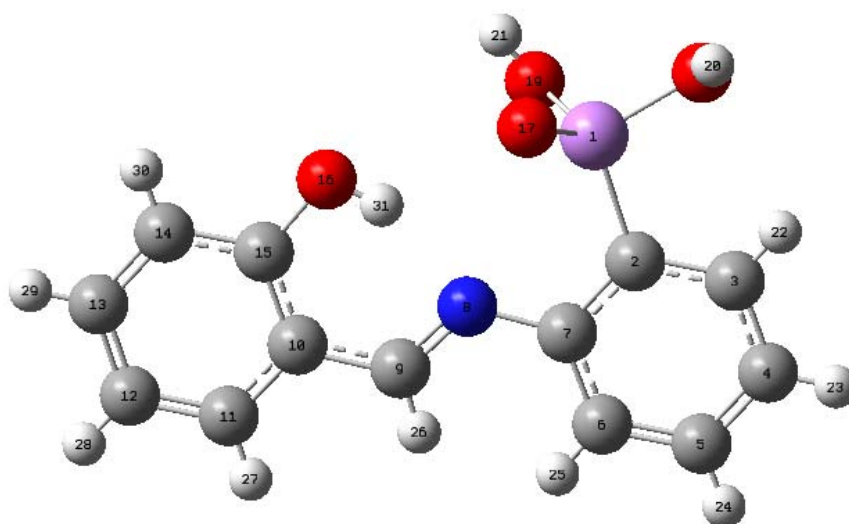


Figura 27. Estructura molecular y convención numérica del ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico (forma *enol*) utilizadas para el cálculo.

Tabla 3. Definición de la matriz Z del ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico (forma *enol*) utilizada para el cálculo.

As <sub>1</sub>						
C <sub>2</sub>	As <sub>1</sub>	B1				
C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	B2	As <sub>1</sub>	A1		
C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	B3	C <sub>2</sub>	A2	As <sub>1</sub>	D1
C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	B4	C <sub>3</sub>	A3	C <sub>2</sub>	D2
C <sub>6</sub>	C <sub>5</sub>	B5	C <sub>4</sub>	A4	C <sub>3</sub>	D3
C <sub>7</sub>	C <sub>6</sub>	B6	C <sub>5</sub>	A5	C <sub>4</sub>	D4
N <sub>8</sub>	C <sub>7</sub>	B7	C <sub>6</sub>	A6	C <sub>5</sub>	D5
C <sub>9</sub>	N <sub>8</sub>	B8	C <sub>7</sub>	A7	C <sub>6</sub>	D6
C <sub>10</sub>	C <sub>9</sub>	B9	N <sub>8</sub>	A8	C <sub>7</sub>	D7
C <sub>11</sub>	C <sub>10</sub>	B10	C <sub>9</sub>	A9	N <sub>8</sub>	D8
C <sub>12</sub>	C <sub>11</sub>	B11	C <sub>10</sub>	A10	C <sub>9</sub>	D9
C <sub>13</sub>	C <sub>12</sub>	B12	C <sub>11</sub>	A11	C <sub>10</sub>	D10
C <sub>14</sub>	C <sub>13</sub>	B13	C <sub>12</sub>	A12	C <sub>11</sub>	D11
C <sub>15</sub>	C <sub>14</sub>	B14	C <sub>13</sub>	A13	C <sub>12</sub>	D12
O <sub>16</sub>	C <sub>15</sub>	B15	C <sub>14</sub>	A14	C <sub>13</sub>	D13
O <sub>17</sub>	As <sub>1</sub>	B16	C <sub>2</sub>	A15	C <sub>3</sub>	D14
O <sub>18</sub>	As <sub>1</sub>	B17	C <sub>2</sub>	A16	O <sub>17</sub>	D15
O <sub>19</sub>	As <sub>1</sub>	B18	C <sub>2</sub>	A17	O <sub>17</sub>	D16
H <sub>20</sub>	O <sub>18</sub>	B19	As <sub>1</sub>	A18	O <sub>17</sub>	D17
H <sub>21</sub>	O <sub>19</sub>	B20	As <sub>1</sub>	A19	O <sub>17</sub>	D18
H <sub>22</sub>	C <sub>3</sub>	B21	C <sub>4</sub>	A20	C <sub>5</sub>	D19
H <sub>23</sub>	C <sub>4</sub>	B22	C <sub>5</sub>	A21	C <sub>6</sub>	D20
H <sub>24</sub>	C <sub>5</sub>	B23	C <sub>6</sub>	A22	C <sub>7</sub>	D21
H <sub>25</sub>	C <sub>6</sub>	B24	C <sub>5</sub>	A23	C <sub>4</sub>	D22
H <sub>26</sub>	C <sub>9</sub>	B25	N <sub>8</sub>	A24	C <sub>7</sub>	D23
H <sub>27</sub>	C <sub>11</sub>	B26	C <sub>12</sub>	A25	C <sub>13</sub>	D24
H <sub>28</sub>	C <sub>12</sub>	B27	C <sub>13</sub>	A26	C <sub>14</sub>	D25
H <sub>29</sub>	C <sub>13</sub>	B28	C <sub>14</sub>	A27	C <sub>15</sub>	D26
H <sub>30</sub>	C <sub>14</sub>	B29	C <sub>13</sub>	A28	C <sub>12</sub>	D27
H <sub>31</sub>	O <sub>16</sub>	B30	C <sub>15</sub>	A29	C <sub>14</sub>	D28

La estructura molecular y la convención numérica del ácido (*Z*)-2-(6-oxociclohexa-2,4-dien-1-ilidenemetilamino)fenilarsónico, (*Z*)-AOMFA, (forma *ceto*), utilizada para los cálculos se muestra en la Figura 28. La estructura molecular muestra la formación del grupo *ceto* el cual se formó por la transferencia del protón del grupo imina en el proceso de tautomerismo a partir de

la forma *enol*. Los anillos aromáticos de esta estructura están unidos mediante un enlace sencillo C-N de la amina central. La matriz *Z* de la molécula (*Z*)-AOMAFa (forma *ceto*) se muestra en la Tabla 4.

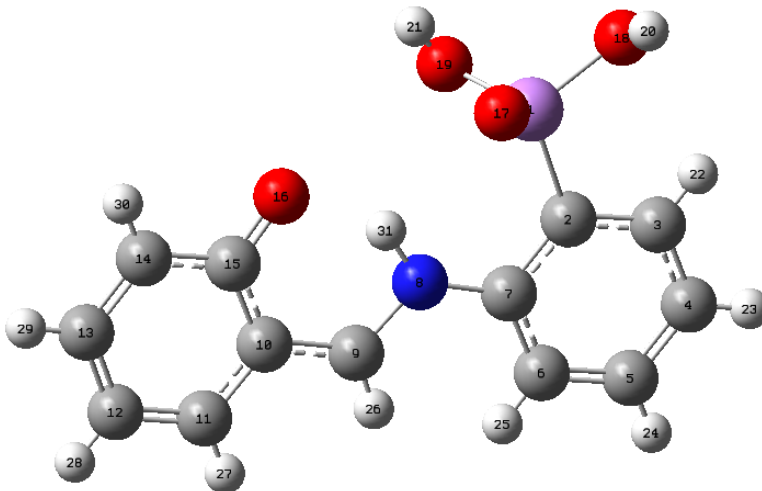


Figura 28. Estructura molecular y convención numérica del ácido (*Z*)-2-(6-oxociclohexa-2,4-dien-1-ilidenemetilamino)fenilarsónico (forma *ceto*) utilizadas para el cálculo.

Tabla 4. Definición de la matriz *Z* del ácido (*Z*)-2-(6-oxociclohexa-2,4-dien-1-ilidenemetilamino)fenilarsónico (forma *ceto*) utilizada para el cálculo.

As <sub>1</sub>						
C <sub>2</sub>	As <sub>1</sub>	B1				
C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	B2	As <sub>1</sub>	A1		
C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	B3	C <sub>2</sub>	A2	As <sub>1</sub>	D1
C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	B4	C <sub>3</sub>	A3	C <sub>2</sub>	D2
C <sub>6</sub>	C <sub>5</sub>	B5	C <sub>4</sub>	A4	C <sub>3</sub>	D3
C <sub>7</sub>	C <sub>6</sub>	B6	C <sub>5</sub>	A5	C <sub>4</sub>	D4
N <sub>8</sub>	C <sub>7</sub>	B7	C <sub>6</sub>	A6	C <sub>5</sub>	D5
C <sub>9</sub>	N <sub>8</sub>	B8	C <sub>7</sub>	A7	C <sub>6</sub>	D6
C <sub>10</sub>	C <sub>9</sub>	B9	N <sub>8</sub>	A8	C <sub>7</sub>	D7
C <sub>11</sub>	C <sub>10</sub>	B10	C <sub>9</sub>	A9	N <sub>8</sub>	D8
C <sub>12</sub>	C <sub>11</sub>	B11	C <sub>10</sub>	A10	C <sub>9</sub>	D9
C <sub>13</sub>	C <sub>12</sub>	B12	C <sub>11</sub>	A11	C <sub>10</sub>	D10
C <sub>14</sub>	C <sub>13</sub>	B13	C <sub>12</sub>	A12	C <sub>11</sub>	D11
C <sub>15</sub>	C <sub>14</sub>	B14	C <sub>13</sub>	A13	C <sub>12</sub>	D12
O <sub>16</sub>	C <sub>15</sub>	B15	C <sub>14</sub>	A14	C <sub>13</sub>	D13

O <sub>17</sub>	As <sub>1</sub>	B16	C <sub>2</sub>	A15	C <sub>3</sub>	D14
O <sub>18</sub>	As <sub>1</sub>	B17	C <sub>2</sub>	A16	O <sub>17</sub>	D15
O <sub>19</sub>	As <sub>1</sub>	B18	C <sub>2</sub>	A17	O <sub>17</sub>	D16
H <sub>20</sub>	O <sub>18</sub>	B19	As <sub>1</sub>	A18	O <sub>17</sub>	D17
H <sub>21</sub>	O <sub>19</sub>	B20	As <sub>1</sub>	A19	O <sub>17</sub>	D18
H <sub>22</sub>	C <sub>3</sub>	B21	C <sub>4</sub>	A20	C <sub>5</sub>	D19
H <sub>23</sub>	C <sub>4</sub>	B22	C <sub>5</sub>	A21	C <sub>6</sub>	D20
H <sub>24</sub>	C <sub>5</sub>	B23	C <sub>6</sub>	A22	C <sub>7</sub>	D21
H <sub>25</sub>	C <sub>6</sub>	B24	C <sub>5</sub>	A23	C <sub>4</sub>	D22
H <sub>26</sub>	C <sub>9</sub>	B25	N <sub>8</sub>	A24	C <sub>7</sub>	D23
H <sub>27</sub>	C <sub>11</sub>	B26	C <sub>12</sub>	A25	C <sub>13</sub>	D24
H <sub>28</sub>	C <sub>12</sub>	B27	C <sub>13</sub>	A26	C <sub>14</sub>	D25
H <sub>29</sub>	C <sub>13</sub>	B28	C <sub>14</sub>	A27	C <sub>15</sub>	D26
H <sub>30</sub>	C <sub>14</sub>	B29	C <sub>13</sub>	A28	C <sub>12</sub>	D27
H <sub>31</sub>	N <sub>8</sub>	B30	C <sub>9</sub>	A29	H <sub>26</sub>	D28

Además se definieron las matrices  $Z$  del ácido *o*-arsánico, 2-hidroxibenzaldehído, ácido (*E*)-2-(3-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico y ácido (*E*)-2-(4-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico para realizar los cálculos teóricos. Las estructuras y definiciones de sus matrices  $Z$  usadas para los cálculos teóricos se presentan en el anexo 1.

## Estructura molecular y propiedades electrónicas

Usando las matrices  $Z$  definidas en las Tablas 3, 4, A3 y A4, se realizaron cálculos de optimización de las estructuras del ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilideneamino)fenilarsónico (forma *enol*), de sus isómeros ácido (*E*)-2-(3-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico y del ácido (*E*)-2-(4-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, así como, del ácido (*Z*)-2-(6-oxociclohexa-2,4-dien-1-ilidenetilamino)fenilarsónico (forma *ceto*). Los cálculos se llevaron a cabo usando el funcional híbrido B3LYP [51, 52] con la base 6-31+G (d) [62] para los átomos de C, H, O y N, que incluye funciones polarizadas y difusas. En estos cálculos se incluyó el pseudo potencial de Hay and Wadt, LANL2DZ [63] para el átomo As.

De los cálculos de estructura electrónica se obtuvieron las estructuras moleculares optimizadas de las bases de Schiff, sus energías electrónicas absolutas y relativas, la energía del orbital molecular

más alto ocupado ( $E_{\text{HOMO}}$ ), la energía del orbital molecular más bajo desocupado ( $E_{\text{LUMO}}$ ), las cargas de Mulliken y los momentos dipolares. El análisis de las propiedades de estructura molecular como de las propiedades electrónicas juega un papel importante para caracterizar procesos importantes de las bases de Schiff, como son el mecanismo de tautomerismo entre sus formas *enol-ceto* y las propiedades relevantes para un sistema que puede actuar como inhibidor de la corrosión.

Inicialmente, se realizaron cálculos puntuales y de optimización para el ácido *o*-arsanílico (*o*-ARSA) y el 2-hidroxibenzaldehído, usando los métodos de aproximación de Hartree-Fock (HF) [66], Moller Plesset (MP2) [67] y usando el funcional híbrido B3LYP [51, 52] usando la base STO-3G [55]. También se llevaron a cabo cálculos de optimización del ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico usando el funcional B3LYP y diferentes funciones de base como 6-31G [60], 6-31G incluyendo el pseudo potencial LANL2DZ y usando la base 6-31+G (d) [62] con el pseudo potencial LANL2DZ [63]. Los resultados de estos cálculos se reportan en el anexo 2. Todos los cálculos se realizaron en fase gas usando el programa de cálculo Gaussian09 [68].

## CAPÍTULO IV

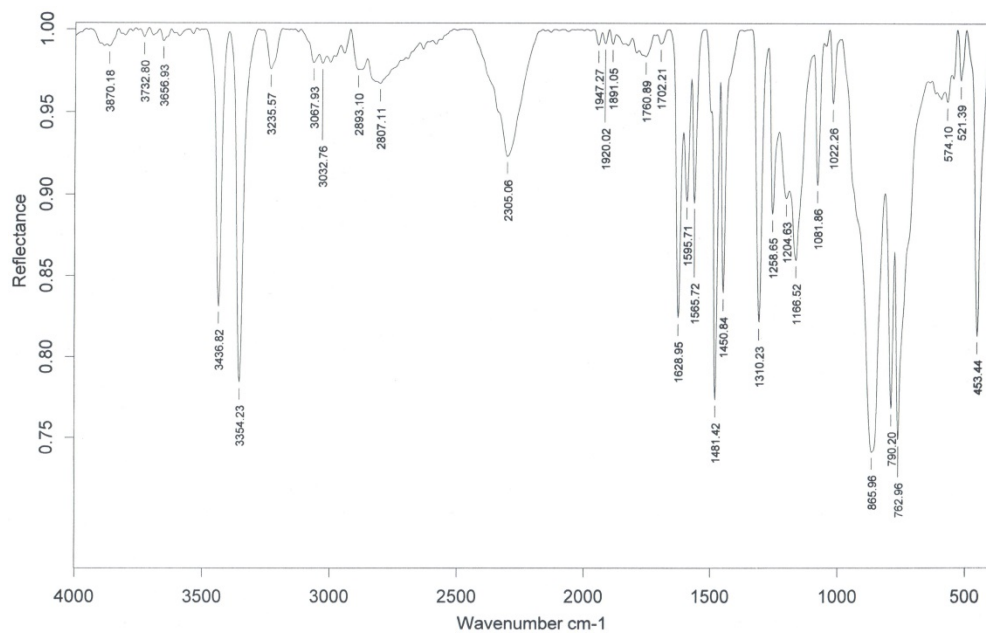
### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. Resultados experimentales

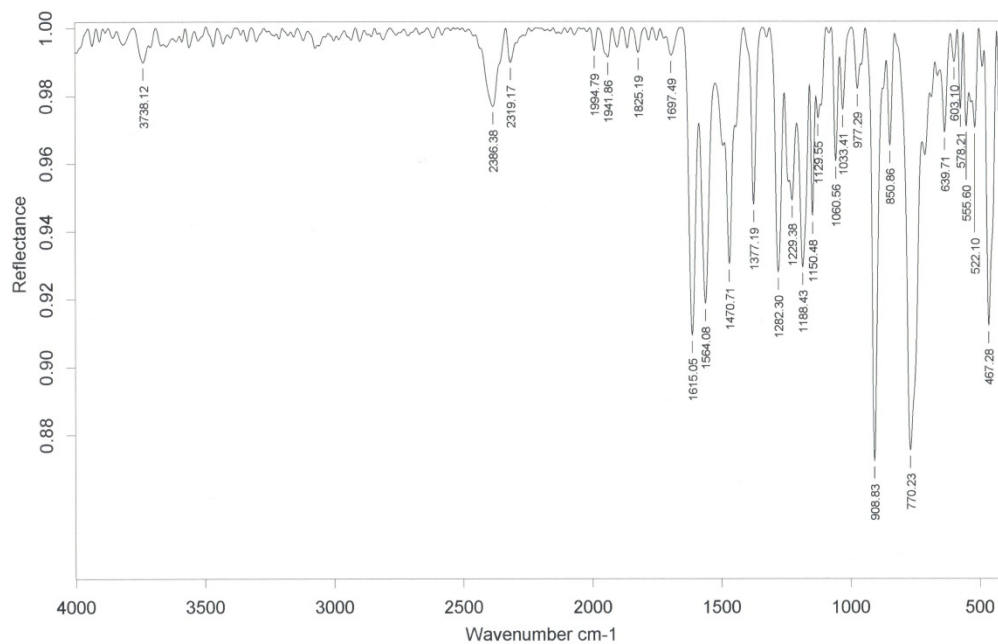
##### Caracterización espectroscópica

El ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico fue obtenido bajo condiciones suaves de reacción a temperatura ambiente y tiempos cortos de reacción. Se realizó el análisis de los espectros FT-IR del ácido *o*-arsanílico y la base de Schiff, (*E*)-AHBAFA, Figura 29 (a). El espectro del ácido *o*-arsanílico mostró dos bandas en 3436 y 3354  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a la vibración  $\nu(\text{N-H})$  del grupo amino, otra en 1628  $\text{cm}^{-1}$  para  $\delta(\text{N-H})$  y en 1310  $\text{cm}^{-1}$  para  $\nu(\text{C-N})$ . La forma del espectro es una indicación de que podría estar presente un enlace de hidrógeno intramolecular. Para el 2-hidroxibenzaldehído (salicilaldehído) el enlace de hidrógeno intramolecular presente en el fenol *orto*-carbonil-sustituido, usualmente desplaza la banda ancha de O-H a frecuencias menores [69]. También, la frecuencia de la vibración  $\nu(\text{C=O})$  se desplaza a valores menores de frecuencia en 1659  $\text{cm}^{-1}$  como se espera para grupos de hidroxibenzenatos [69].

El espectro del (*E*)-AHBAFA mostró las bandas características en 1564, 1188, 1150, 909 y 769  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales fueron asignadas a la vibración  $\nu(\text{C=C})$  del anillo aromático,  $\nu(\text{C-O})$  y  $\nu(\text{As=O})$ , respectivamente, Figura 29 (b). La banda principal en 1614  $\text{cm}^{-1}$  se asignó al alargamiento del doble enlace del grupo azometino  $-\text{C=N}-$  conjugado con un anillo aromático [70]. Además, el espectro IR no exhibió una banda ancha de mediana intensidad alrededor de 1659  $\text{cm}^{-1}$ , la cual correspondería a la vibración  $\nu(\text{C=O})$  para el salicilaldehído, así como, la vibración  $\nu(\text{N-H})$  para los dos N-H del grupo  $-\text{NH}_2$  dando evidencia de la formación del compuesto (*E*)-AHBAFA.



(a)

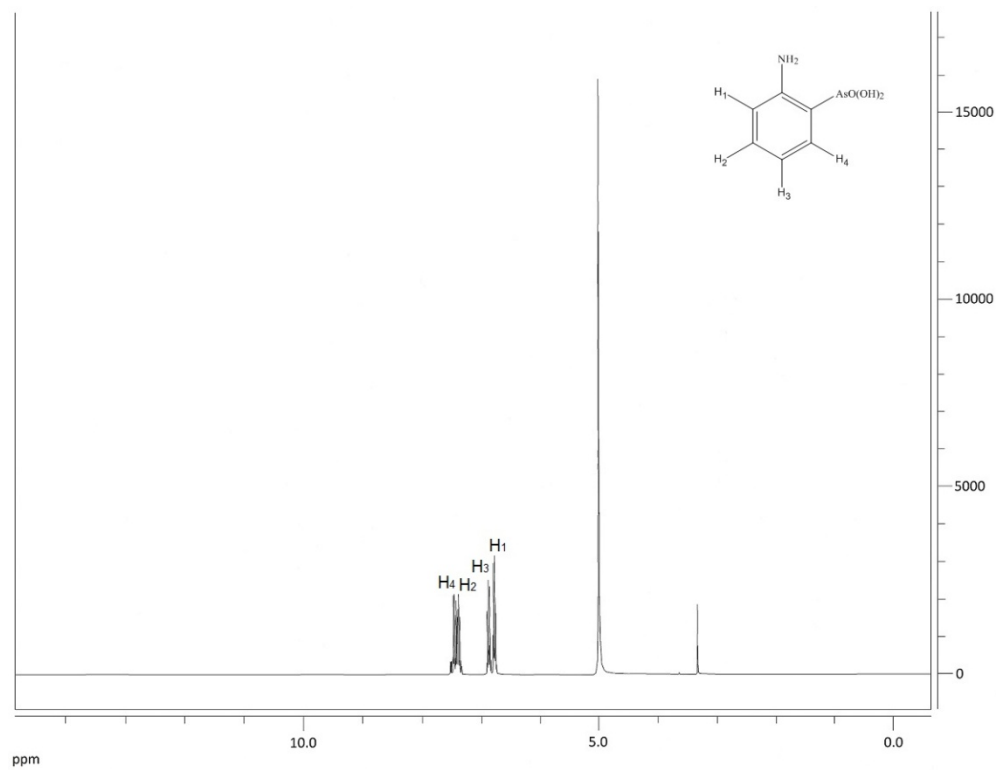


(b)

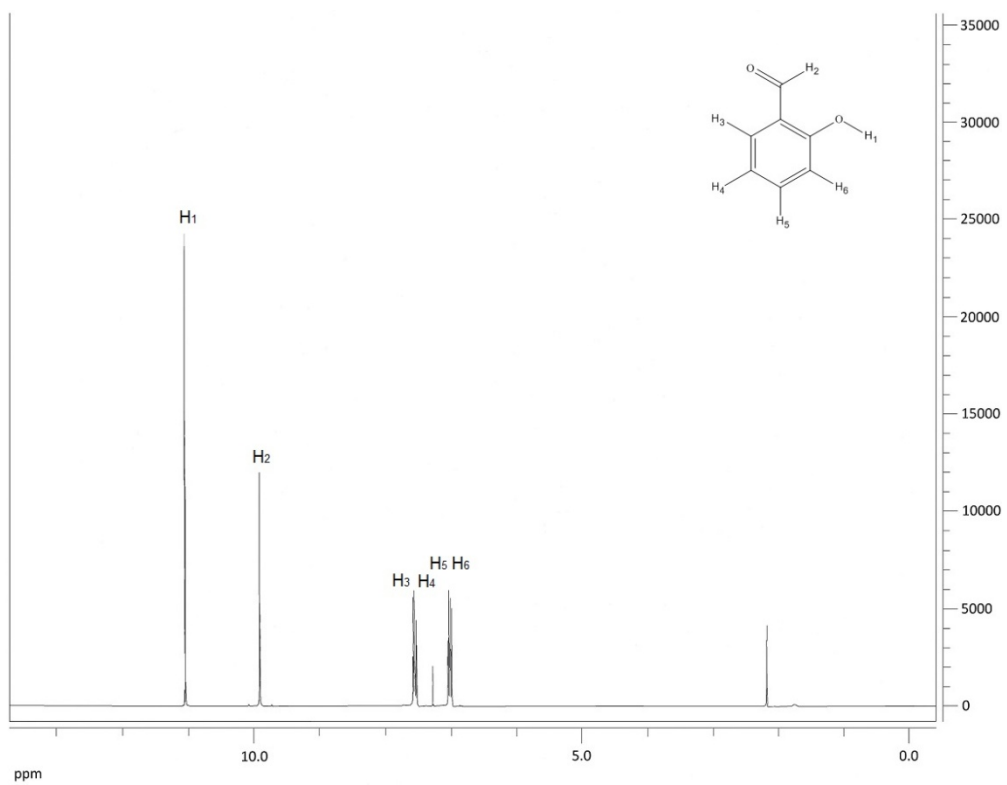
Figura 29. Espectros IR de (a) ácido *o*-arsanílico y (b) ácido *(E)*-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, *(E)*-AHBAFA.

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H del ácido *o*-arsanílico, 2-hidroxibenzaldehído (salicilaldehído) y la base de Schiff (*E*)-AHBAFA se muestran en la Figura 30. Del espectro RMN-<sup>1</sup>H del ácido *o*-arsanílico, Figura 30 (a), se observa el multiplete entre 7.47-7.359 ppm para el protón H4 y H2 con  $J_{H-H}$  de 1.0, 7.5, 8.0 y 1.5 Hz, también aparece el multiplete entre 6.894-6.752 ppm, para los protones H3 y H1, con  $J_{H-H}$  de 8.0, 12.5, 1.0, 7.5 y 8.0 Hz. El espectro RMN-<sup>1</sup>H del salicilaldehído, Figura 30 (b), corresponde completamente al reportado en [69], este espectro muestra que el protón H1 unido al átomo de oxígeno del grupo –OH es un protón muy ácido debido a que aparece en 11.042 ppm, posiblemente se debe a la formación del enlace de hidrógeno intramolecular, mientras que el protón H2 del grupo –COH apareció en 9.9 ppm, ambas señales se integran para un protón. El multiplete entre 7.583-7.521 ppm con  $J_{H-H}$  de 8.0, 7.5, 7.0, 2.0 y 1.0 Hz fueron asignados a los protones H3 y H4. El multiplete en 7.049-6.993 ppm para H5 y H6 tuvo  $J_{H-H}$  de 8.5, 7.5, 4.5 y 0.5 Hz.

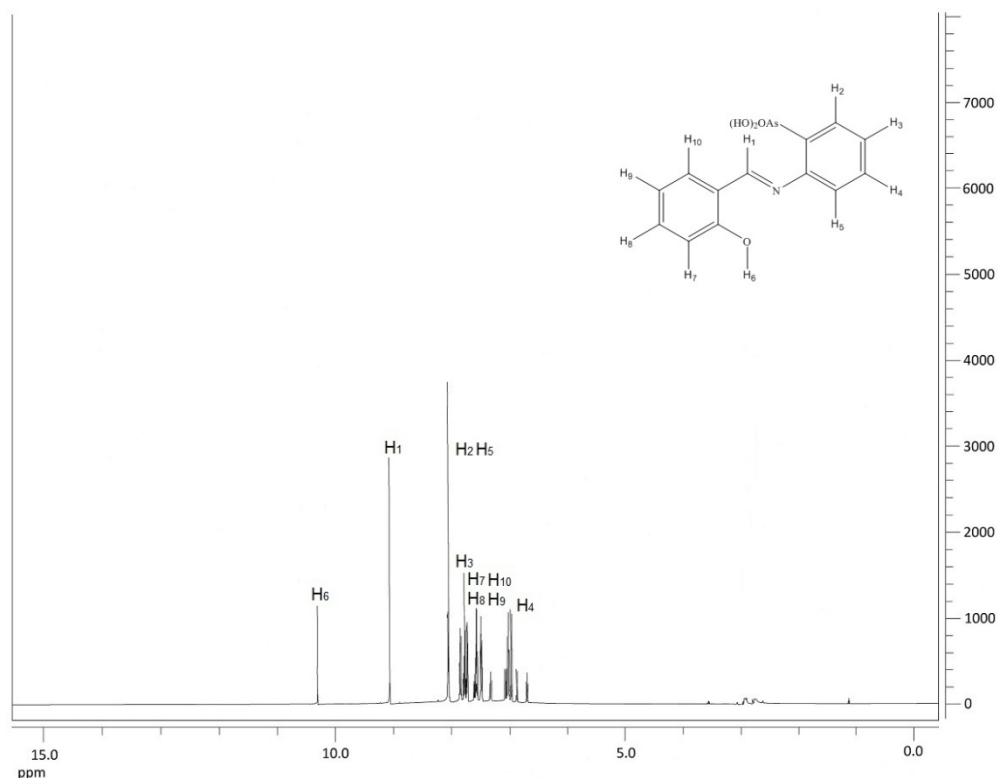
Del espectro RMN-<sup>1</sup>H del compuesto (*E*)-AHBAFA, Figura 30 (c), se puede observar que la principal evidencia de la estructura del compuesto aislado es que la señal para el protón del grupo aldehído desapareció completamente. La señal observada en 10.299 ppm fue asignada al protón H7 unido al átomo de oxígeno del grupo –OH, la cual se desplazó a campo alto comparada con el reactivo químico correspondiente, así como para las otras bases de Schiff con salicilaldehído reportadas [10]. La señal del singulete en 8.919 ppm fue asignada a un único protón H1 unido al doble enlace del grupo –CH=N–. La señal entre 8.060-8.045 ppm, con una integración para dos protones H3 y H6, fue asignada a dichos protones aromáticos del grupo fenilarsónico con  $J_{H-H}$ = 7.5 Hz. El multiplete entre 7.860-7.474 ppm, fue asignado con una integración para cinco protones aromáticos H4, H8, H11, H9 y H10 con  $J_{H-H}$ = 9.5, 8.0, 7.5, 6.5, 7.0, 1.5 y 1.0 Hz. La señal del doblete en 7.347-7.330 se encontró para el protón H5 debida al ácido fenilarsónico con  $J_{H-H}$ =8.5 y 7.0 Hz.



(a)



(b)



(c)

Figura 30. Espectros RMN- $^1\text{H}$  del (a) ácido *o*-arsanílico, (b) 2-hidroxibenzaldehído (salicilaldehído) y (c) ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, (*E*)-AHBAFA.

En la espectroscopia de masas del compuesto, el pico del ion molecular  $[\text{M}^+]$  no se observó en el valor esperado de 321  $m/z$ . Sin embargo, el espectro de la estructura molecular mostró las siguientes fragmentaciones ( $m/z$ ) que corroboraron la estructura del compuesto (*E*)-AHBAFA, Figura 31. Se identificó la especie  $[\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{AsNO}_2]^+$  de 287 $m/z$  debida a la fragmentación del grupo  $\text{R}-\text{AsO}(\text{OH})_2$  por la pérdida de dos  $[\text{OH}]^\cdot$ . También se identificaron en el espectro IE especies tales como  $[\text{C}_{10}\text{HAsNO}_2]^+$  de  $m/z=243$ ,  $[\text{C}_7\text{H}_2\text{AsNO}_2]^+$  de  $m/z=207$ ,  $[\text{C}_6\text{HAsNO}]^+$  de  $m/z=177$ ,  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}]^+$  de  $m/z=133$ ,  $[\text{C}_3\text{H}_2\text{AsO}]^+$  de  $m/z=129$ ,  $[\text{C}_7\text{H}_5]^+$  de  $m/z=89$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$  de  $m/z=45$  y  $[\text{H}_2\text{O}]^+$   $m/z=18$ .

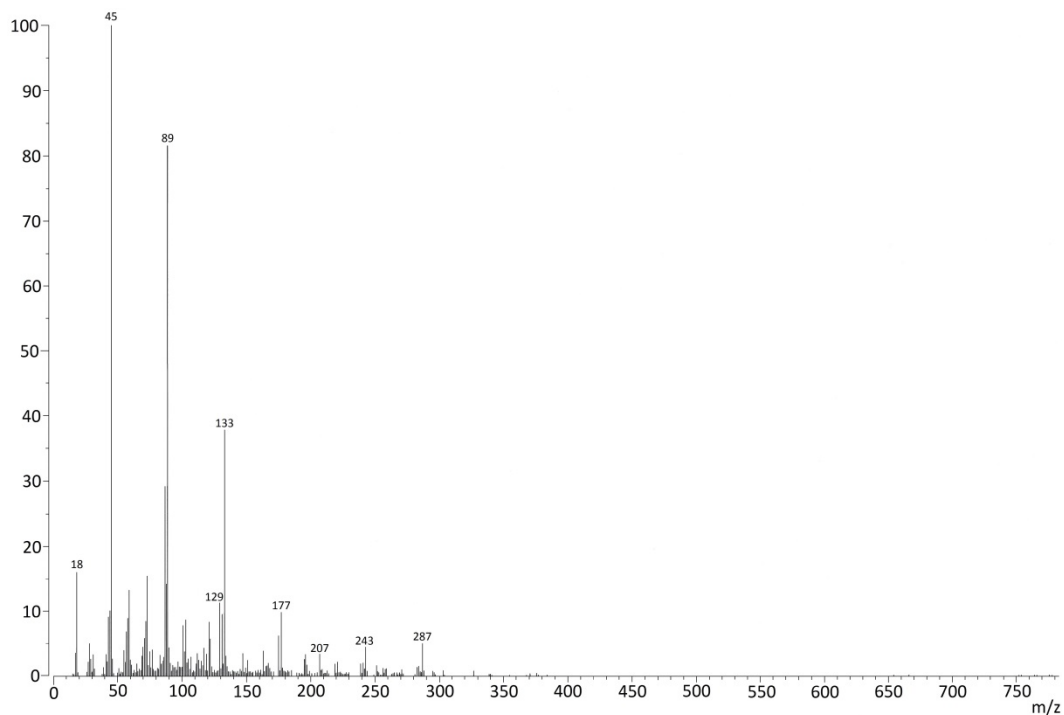


Figura 31. Espectro IE-MS del ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, (*E*)-AHBAFA.

En el espectro de absorción UV/Vis se observaron dos máximos en 278 y 339 nm en DMF, Figura 32, los cuales se asignan a las transiciones electrónicas del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ , respectivamente.

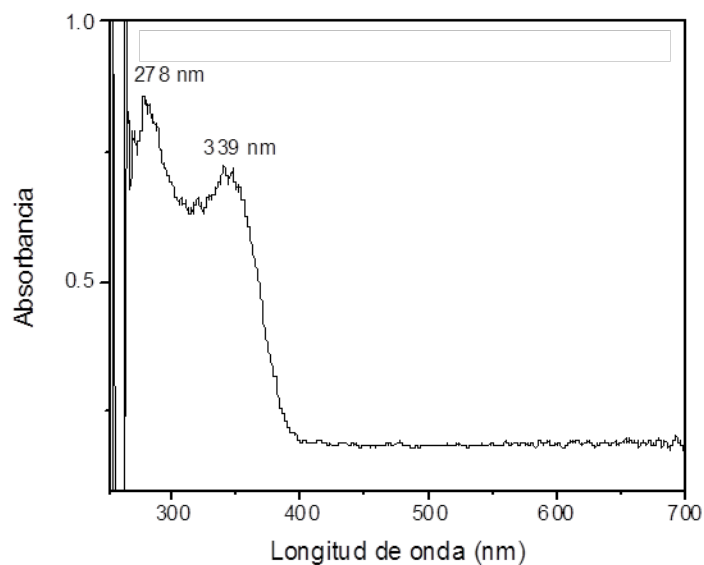
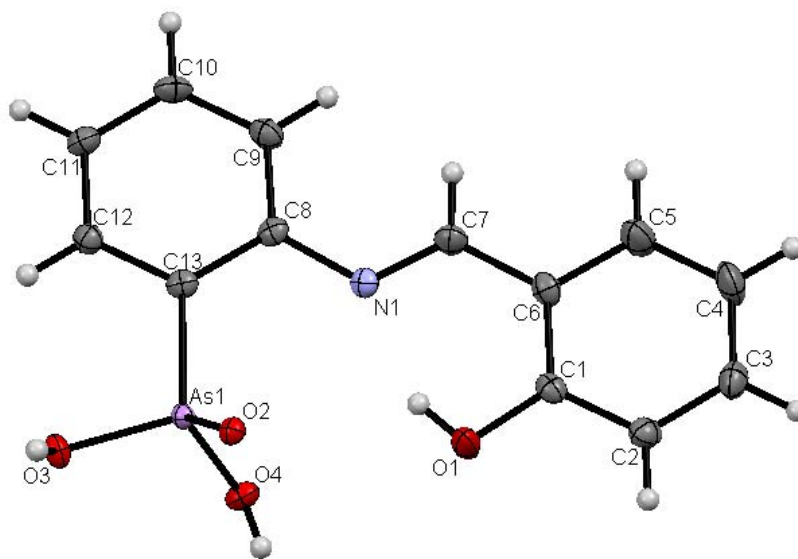


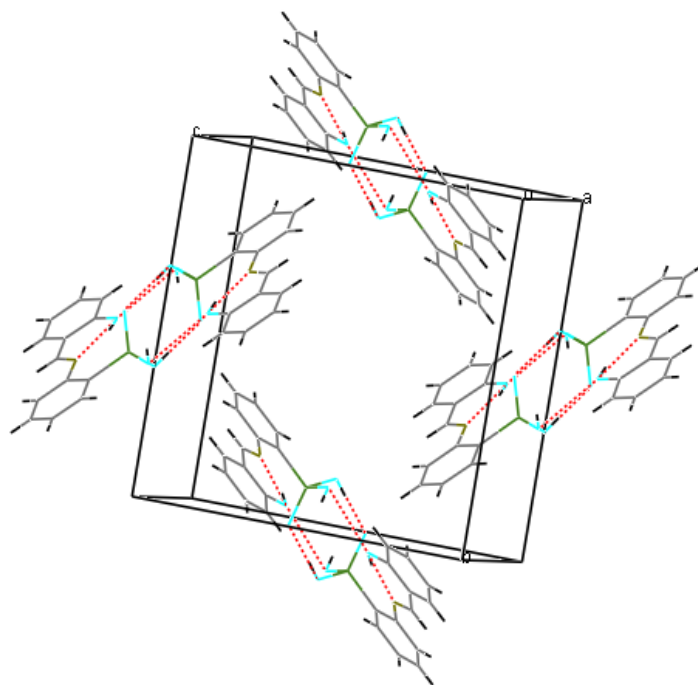
Figura 32. Espectro UV-Vis del ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, (*E*)-AHBAFA.

## Estructura cristalina

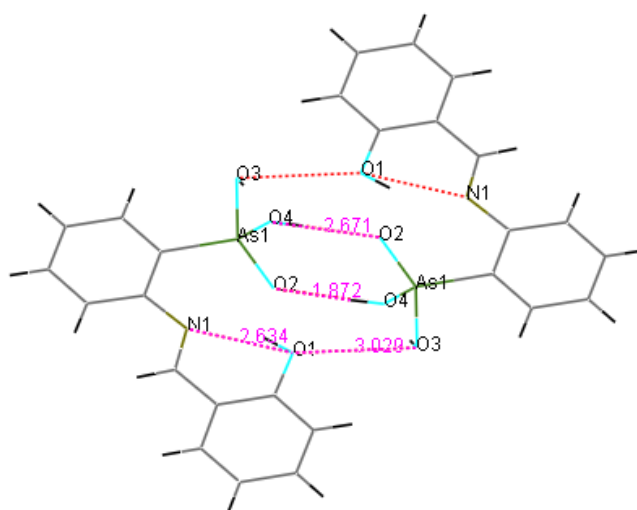
El cristal pertenece al grupo espacial monoclinico  $P2_1/c$ , con dimensiones de  $a = 5.98003(9)$  Å,  $b = 14.3947(2)$  Å,  $c = 14.2148(2)$  Å,  $\beta = 91.1856(14)^\circ$  y  $Z=4$ . En la estructura dos moléculas formaron un dímero vía interacciones intermoleculares debidas a la unión de los átomos de H a los átomos de O1, O3 y O4 con distancias de enlace O–H con intervalos razonables, *ca.* 0.84(3) Å. La estructura tiene dos interacciones intramoleculares de 2.634(2) y 3.053(2) Å para los enlaces de hidrógeno N–H $\cdots$ O los cuales ocasionan que las estructuras sean casi planares. La Figura 33 muestra la estructura ORTEP y el empaquetamiento cristalino del compuesto (*E*)-AHBAFA. Los parámetros estructurales obtenidos del análisis de difracción de rayos-X del compuesto se muestran en la Tabla 7. Los parámetros en el formato CIF están disponibles en la base de datos Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC# 1000247). Los datos cristalográficos junto con los detalles de colección de los datos y refinamiento de estructura se muestran en la Tabla 5 [46, 47].



(a)



(b)



(c)

Figura 33. (a) Estructura molecular del ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, (*E*)-AHBAFA. Los elipsoides se dibujaron al nivel de probabilidad del 50%. (b) Vista del empaquetamiento cristalino a través del eje b. (c) Dos moléculas de (*E*)-AHBAFA enlazadas por puente de hidrógeno en un dímero.

Tabla 5. Datos cristalográficos del ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, (*E*)-AHBAFA.

Fórmula empírica	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> AsNO <sub>4</sub>
Sistema Cristalino	monoclínico
Color, Hábito	Amarillo pálido, bloque pequeño
Tamaño del cristal (mm <sup>3</sup> )	0.13 × 0.10 × 0.06
Peso molecular	321.16
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /c
T(K)	110(2)
a(Å)	5.98003(9)
b(Å)	14.3947(2)
c(Å)	14.2148(2)
α(°); γ(°)	90.00
β(°);	91.1856(14)
V(Å <sup>3</sup> )	1223.36(3)
Z	4
Dc(g cm <sup>-3</sup> )	1.744
F(000)	648
μ(mm <sup>-1</sup> )	2.788
λ(Å)	0.71073
2θmax(°)	26.31
N	10206
N° (I>2.0 σ(I))	2145
R <sub>1</sub>	2.56
wR <sub>2</sub>	6.33
Ajuste	1.052
Diferencia de pico y hueco (e Å <sup>-3</sup> )	-0.36 y 0.44

El refinamiento de los datos cristalográficos fue realizado por el Dr. Maxime A. Sieglér del Departamento de Química de la Universidad Johns Hopkins, New Chemistry Building, 3400 N. Charles St. Baltimore, MD, 21218, USA.

## 4.2. Resultados teóricos

A continuación se muestran los resultados de los cálculos teóricos de las bases de Schiff estudiadas en este trabajo de tesis. La base de Schiff ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, (*E*)-AHBAFA, es el producto de la reacción de condensación del ácido *o*-arsanílico con 2-hidroxibenzaldehído, sintetizada de acuerdo a la metodología experimental descrita en el capítulo 3. Los cálculos de los isómeros de esta base de Schiff: el ácido (*E*)-2-(3-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, (*E*)-*m*-AHBAFA y el ácido (*E*)-2-(4-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, (*E*)-*p*-AHBAFA,

los cuales tienen el grupo hidroxilo en posición *meta* y *para*, respectivamente, se realizaron para estudiar el efecto del cambio del sustituyente en sus propiedades estructurales y electrónicas. Además, también se llevó a cabo el cálculo del compuesto (Z)-2-(6-oxociclohexa-2,4-dien-1-ilidenemetilamino)fenilarsónico, (Z)-AOMAFA, (forma *ceto*), para estudiar el proceso de tautomerización el cual se puede presentar en el proceso de síntesis. Los cálculos se llevaron a cabo utilizando el funcional híbrido B3LYP [51, 52], con la base 6-31+G(d) [62], que incluye funciones polarizadas *d* para los átomos de carbono y una función difusa tipo *p*(+). Para el átomo de As se utilizó el pseudo potencial LANL2DZ [63]. La discusión de estos resultados se muestra a continuación:

### Estructuras moleculares de las bases de Schiff

Se calcularon las geometrías optimizadas de los tres isómeros de la base de Schiff : (*E*)-AHBAFA, (*E*)-*m*-AHBAFA y (*E*)-*p*-AHBAFA, así como la forma *ceto* (Z)-AOMAFA. En la Tabla 6 se reportan las energías absolutas en u.a. y relativas en kcal mol<sup>-1</sup> de las cuatro bases de Schiff. Las energías relativas se calculan respecto al valor de energía más baja (más negativa) en u.a., la cual corresponde a la estructura más estable, que en este caso es la molécula de (*E*)-AHBAFA.

Tabla 6. Energías absolutas (u.a.) y relativas (kcal mol<sup>-1</sup>) de las bases de Schiff calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As.

Molécula	Energía absoluta (u.a.)	Energía relativa (kcal mol <sup>-1</sup> )
( <i>E</i> )-AHBAFA ( <i>enol</i> )	-864.376077	0.00
( <i>E</i> )- <i>m</i> -AHBAFA	-864.366448	6.00
( <i>E</i> )- <i>p</i> -AHBAFA	-864.365915	6.34
(Z)-AOMAFA ( <i>ceto</i> )	-864.369542	4.06

Los resultados de la Tabla 6 indican que la base de Schiff (*E*)-AHBAFA en su forma *enol*, con el grupo hidroxilo –OH en posición *orto*, es más estable que sus respectivos isómeros en posición *meta* y *para*, por 6.00 y 6.34 kcal mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Por otro lado, el (*Z*)-AOMAFA en su forma *ceto* es 4.06 kcal mol<sup>-1</sup> menos estable que su correspondiente forma *enol*. Las estructuras optimizadas de las cuatro bases de Schiff se muestran en la Figura 34.

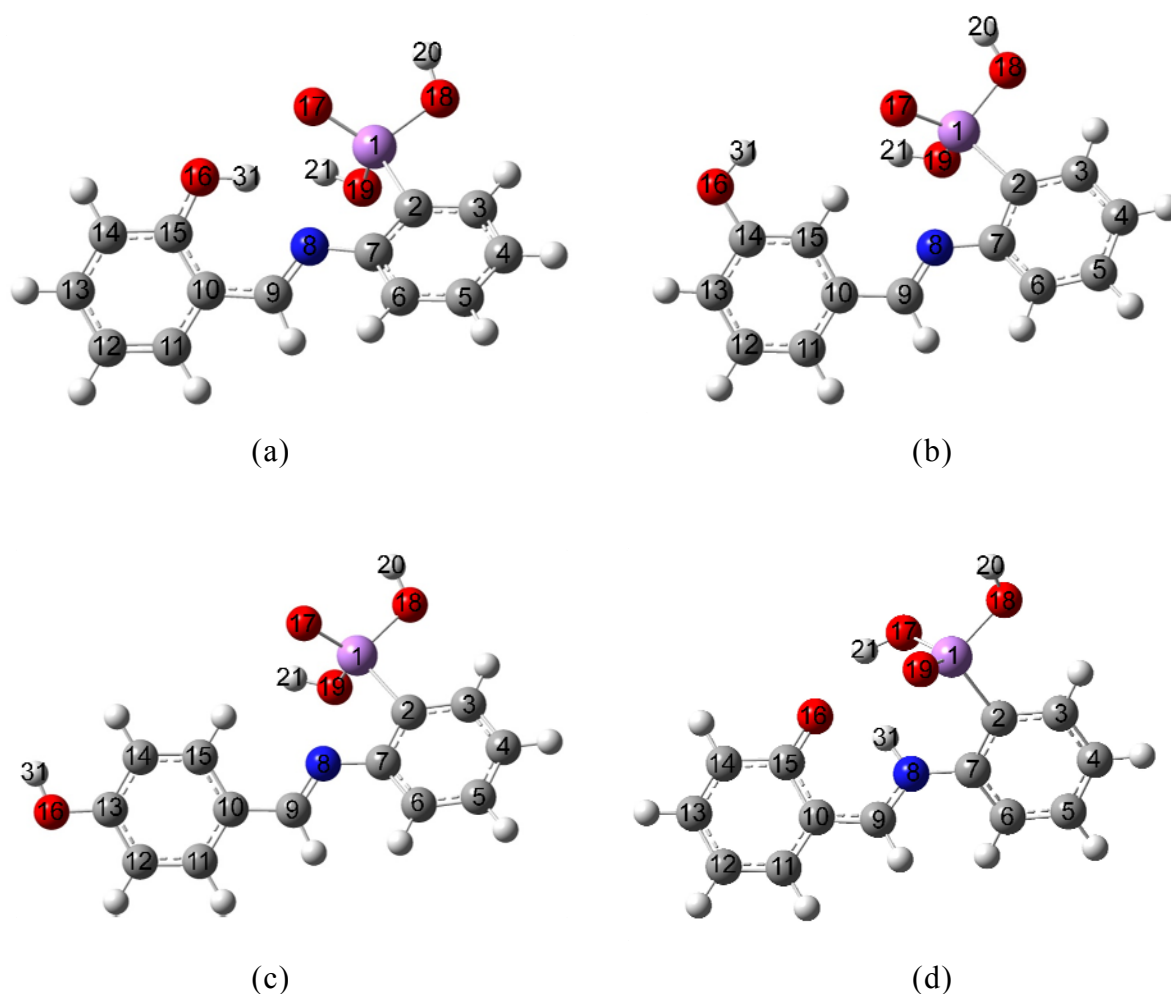


Figura 34. Estructuras moleculares optimizadas de las bases de Schiff: (a) (*E*)-AHBAFA (forma *enol*), (b) (*E*)-*m*-AHBAFA, (c) (*E*)-*p*-AHBAFA y (d) (*Z*)-AOMAFA (forma *ceto*), calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As.

En la Tabla 7 se muestran parámetros optimizados seleccionados de las bases de Schiff. La convención numérica utilizada corresponde a la de la Figura 34.

En la Tabla 7 se observa que la mayoría de los parámetros concuerdan con los obtenidos del análisis de difracción de rayos-X. Una forma de analizar si los datos calculados se ajustan a los obtenidos por difracción de rayos X es calcular la raíz del error cuadrático medio  $\sigma$ , la cual es  $(\sum \Delta(\text{valor}_{\text{teo}} - \text{valor}_{\text{X ray}})^2/n)^{1/2}$ , donde  $\text{valor}_{\text{teo}}$  y  $\text{valor}_{\text{X ray}}$  son los valores teórico y experimental, respectivamente, y  $n$  indica el número de datos considerados, los cuales se muestran en la Tabla 7. En la mayoría de los casos, las distancias de enlace son ligeramente diferentes de los parámetros de rayos-X por centésimas de Å con  $\sigma=0.09$ . Los ángulos de enlace tienen una diferencia promedio de  $\sigma=4^\circ$  mientras los ángulos diedros de  $\sigma=17^\circ$ , siendo estos últimos los que determinan la estabilidad geométrica y energética de los isómeros de las bases de Schiff. Los ángulos diedros que mostraron la planaridad de las estructuras son C10–C9–N8–C7 (el cual indica la torsión entre ambos anillos fenil-sustituídos a través del grupo imina), C9–N8–C7–C2 (el cual indica la coplanaridad del anillo fenil sustituido con el grupo –AsO(OH)<sub>2</sub> con el grupo imina), C15-C10-C9-N8 (el cual indica la coplanaridad del anillo fenil sustituido con el grupo –OH con el grupo imina), Figura 34. El valor del ángulo C10–C9–N8–C7 indicó un arreglo de los anillos aromáticos cercano a 180° a través del grupo imina central (–CH=N–) en los 3 isómeros (*E*)-AHBAFA, (*E*)-*m*-AHBAFA y (*E*)-*p*-AHBAFA. Sin embargo, las estructuras muestran una gran flexibilidad conformacional dependiendo de las torsiones de los anillos sustituidos a través de los enlaces sencillos C10-C9 y N8-C7. Por otro lado, asumiendo que es posible la formación del tautómero *ceto* en el proceso de síntesis, también se calculó la estructura molecular de la base de Schiff (*Z*)-AOMAFA. De los parámetros optimizados se puede observar que la distancia C9=N8 es mayor respecto a los isómeros de la forma *enol*, lo cual concuerda con la ruptura del enlace doble para formar el enlace sencillo C9-N8 de 1.332 Å en la forma *ceto*. Al igual que el enlace O16-C15 es de 1.276 Å, siendo un parámetro adecuado de la distancia C=O de un grupo cetona. La planaridad y coplanaridad entre los anillos aromáticos sustituidos conserva la misma tendencia que en los isómeros de la forma *enol*.

Tabla 7. Parámetros optimizados seleccionados y parámetros de rayos X de las bases de Schiff calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As.

Parámetros	( <i>E</i> )-AHBAFA (rayos X)	( <i>E</i> )-AHBAFA ( <i>enol</i> )	( <i>E</i> )- <i>m</i> -AHBAFA	( <i>E</i> )- <i>p</i> -AHBAFA	( <i>Z</i> )-AOMAFA ( <i>ceto</i> )
Distancias de enlace (Å)					
C9=N8	1.2862	1.2864	1.2780	1.2803	1.332
C10-C9	1.4449	1.4328	1.4505	1.4428	1.400
N8-C7	1.4142	1.3929	1.3888	1.3913	1.411
C2-As1	1.9052	1.9022	1.9170	1.9147	1.946
O16-C15	1.3534	1.3321	1.3537 <sup>a</sup>	1.3519 <sup>b</sup>	1.276
O17-As1	1.6524	1.6178	1.6206	1.6176	1.766
O18-As1	1.7163	1.7621	1.7623	1.7643	1.772
O19-As1	1.7144	1.7712	1.7690	1.7691	1.630
O16-H31	0.8338	0.9785	0.9631	0.9614	1.043 <sup>c</sup>
O18-H20	0.7776	0.9606	0.9606	0.9607	0.973
O19-H21	0.8027	0.9631	0.9631	0.9640	0.985
Ángulos de enlace (°)					
C9-N8-C7	120.75	121.40	126.10	124.36	127.65
C10-C9-N8	122.60	123.68	119.85	121.26	122.27
C15-C10-C9	122.10	123.20	119.07	120.82	120.25
O16-C15-C10	121.47	124.29	122.18 <sup>a</sup>	122.35 <sup>b</sup>	121.65
C15-O16-H31	104.39	112.17	108.56 <sup>a</sup>	109.06 <sup>b</sup>	110.97 <sup>c</sup>
O17-As1-C2	118.91	120.76	123.51	122.32	118.00
O18-As1-C2	103.03	98.98	98.87	99.71	98.36
O19-As1-C2	107.02	105.83	105.12	104.70	106.50
H20-O18-As1	107.52	109.96	109.17	108.65	110.99
H21-O19-As1	111.01	107.50	107.66	106.80	112.80

Ángulos diedros (°)					
C4-C3-C2-As1	177.91	177.57	178.61	178.96	173.65
C9-N8-C7-C2	-179.69	-155.84	-173.10	-166.62	-141.10
C10-C9-N8-C7	-179.99	-178.92	-174.63	-175.74	178.06
C15-C10-C9-N8	1.09	0.41	13.53	12.61	-2.01
O16-C15-C10-C11	-177.87	-179.68	-178.80 <sup>a</sup>	-179.82 <sup>b</sup>	-179.95
H31-O16-C15-C10	-2.15	-5.48	-1.28 <sup>a</sup>	-0.24 <sup>b</sup>	-1.98 <sup>c</sup>
O17-As1-C2-C3	-115.61	-120.91	-114.70	-112.85	-106.25
O18-As1-C2-C3	8.76	6.42	10.65	12.57	18.94
O19-As1-C2-C3	119.02	110.62	111.67	113.69	122.45
H20-O18-As1-C2	-108.68	-164.48	-155.55	-150.00	-167.65
H21-O19-As1-C2	161.74	118.32	76.13	68.63	97.12

<sup>a</sup> Con C14, C15 y C10   <sup>b</sup> Con C13, C14 y C15   <sup>c</sup> Con N8, C9 y C10

La barrera de energía de tautomerización fue de  $6.20 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Las estructuras optimizadas de la Figura 35 muestran los puentes de hidrógeno intramoleculares, la distancia  $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$  calculada para la forma *enol* fue de  $2.030 \text{ \AA}$  mientras que la distancia calculada  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$  en la forma *ceto* fue de  $1.685 \text{ \AA}$ .

Se han reportado distancias intramoleculares de hidrógeno  $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$  en la forma *enol* con valores similares en otras bases de Schiff *o*-hidroxi-sustituidas, los valores reportados están en el intervalo de  $1.72\text{--}1.89 \text{ \AA}$  con sustituyente *p*-fenilenediamina [11],  $1.71\text{--}1.82 \text{ \AA}$  con hidroxibencilidene [6] y  $1.73\text{--}1.81 \text{ \AA}$  con aminometilpiridina [14]. Por otro lado, se han reportado valores de  $1.68\text{--}1.84 \text{ \AA}$  con sustituyente *p*-fenilenediamina [11] y de  $1.69 \text{ \AA}$  con hidroxibencilidene [6] para la distancia  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}$  en la forma *ceto* de bases de Schiff, los cuales concuerdan con el valor calculado en este trabajo.

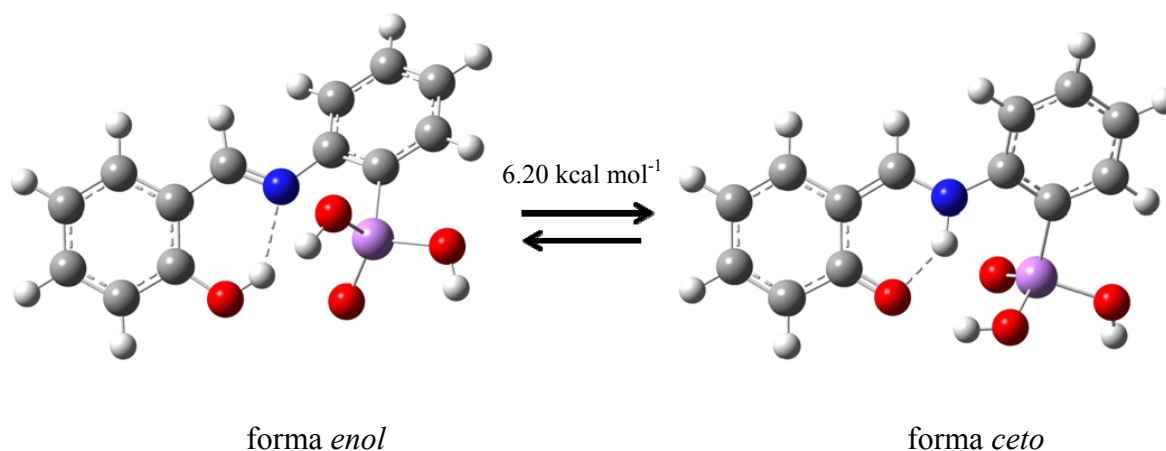


Figura 35. Estructuras moleculares optimizadas de las bases de Schiff en el proceso de tautomerización: (*E*)-AHBAFA (forma *enol*) y (*Z*)-AOMAFA (forma *ceto*) mostrando los puentes de hidrógeno intramoleculares, calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As.

## Propiedades electrónicas de las bases de Schiff

La mayoría de los fenómenos fisicoquímicos que tienen lugar durante las reacciones químicas están acompañados por interacciones entre los electrones localizados en los orbitales moleculares frontera, así como de cambios en la densidad electrónica dispersa en la molécula, cambios en parámetros como el momento dipolar, cargas electrónicas netas, polarizabilidad, etc. Por esta razón es importante correlacionar las propiedades electrónicas de las bases de Schiff con propiedades de interés como el fotocromismo que generalmente se produce durante el proceso de tautomerización *enol-ceto* o la propiedad de inhibir la corrosión en superficies metálicas. Las propiedades electrónicas que se evaluaron en el trabajo de tesis mediante cálculos teóricos son las siguientes:

### Orbitales moleculares frontera

Las energías del orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO) y el orbital molecular de más baja energía desocupado (LUMO) están relacionados con las medidas de la habilidad electro donadora y de afinidad electrónica, respectivamente. Una energía HOMO mayor indica un comportamiento electro donador mayor. Por otro lado, un valor de energía LUMO pequeño indica una gran afinidad electrónica. Así mientras algunos sistemas moleculares son susceptibles de donar electrones, otros los pueden aceptar fácilmente. Por lo que un indicador importante para el comportamiento de las moléculas en diferentes procesos fisicoquímicos es la energía gap, la cual se define como  $E_{GAP} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ . Por ejemplo, un valor de energía gap pequeño favorece las transiciones electrónicas de menor energía en el proceso de absorción-emisión en compuestos con alta delocalización electrónica, mientras que en el proceso de corrosión, una energía gap mayor, indica mejores condiciones para la interacción entre el inhibidor que actúa como electrodonador y la superficie del metal [24-26].

En la Tabla 8 se muestran los valores de las energías de los orbitales moleculares frontera y las energías gap de las bases de Schiff.

Tabla 8. Energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO y las energías gap de las bases de Schiff calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As.

Molécula	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_{\text{GAP}}$ (eV)
( <i>E</i> )-AHBAFA ( <i>enol</i> )	-5.685	-2.797	2.89
( <i>E</i> )- <i>m</i> -AHBAFA	-5.794	-2.961	2.83
( <i>E</i> )- <i>p</i> -AHBAFA	-5.690	-2.735	2.96
( <i>Z</i> )-AOMAFA ( <i>ceto</i> )	-6.071	-2.705	3.37

Los resultados de la Tabla 8 muestran que el isómero con un valor de  $E_{\text{HOMO}}$  mayor es (*E*)-AHBAFA (forma *enol*), mientras el isómero con un valor de  $E_{\text{LUMO}}$  menor es el isómero con el grupo hidroxilo en posición meta (*E*)-*m*-AHBAFA. Por lo que los resultados indican que mientras el isómero (*E*)-AHBAFA (*enol*) es más susceptible para donar electrones, el isómero (*E*)-*m*-AHBAFA aceptaría electrones más fácilmente. Sin embargo, en términos generales un mayor valor de energía gap indica una mejor condición como inhibidor, las energías gap para los tres isómeros que contienen al grupo –OH están dentro del intervalo de 2.83 a 2.96 eV, siendo ligeramente mayor el valor para el isómero con el grupo en posición *para*. Se han reportado valores similares de energía gap [24-26] para bases de Schiff que contienen grupos metoxifenil, mercaptotriazol y salicilidene, las cuales son bases de Schiff que se han predicho como buenos inhibidores de corrosión.

La Figura 36 muestra la distribución de los orbitales frontera para las cuatro bases de Schiff. En esta figura se puede observar que los isómeros con el grupo –OH unido a las posiciones *orto*, *meta* y *para* del anillo fenil tienen los mismos centros activos. El orbital HOMO está principalmente localizado sobre los enlaces del anillo fenil OH-sustituido, el enlace N=C del grupo imina y el anillo fenil AsO(OH)<sub>2</sub>-sustituido. Mientras que el orbital LUMO está principalmente localizado sobre los átomos del anillo fenil OH-sustituido, los enlaces sencillos centrales C-C y N-C y sobre los enlaces del anillo AsO(OH)<sub>2</sub>-sustituido. Por otro lado, en el compuesto (*Z*)-AOMAFA (forma *ceto*) el orbital HOMO está localizado principalmente sobre los enlaces del anillo fenil OH-sustituido, el átomo de O del C=O y el enlace N-H de la amina,

mientras que el orbital LUMO se localiza sobre los enlaces de ambos anillos aromáticos sustituidos.

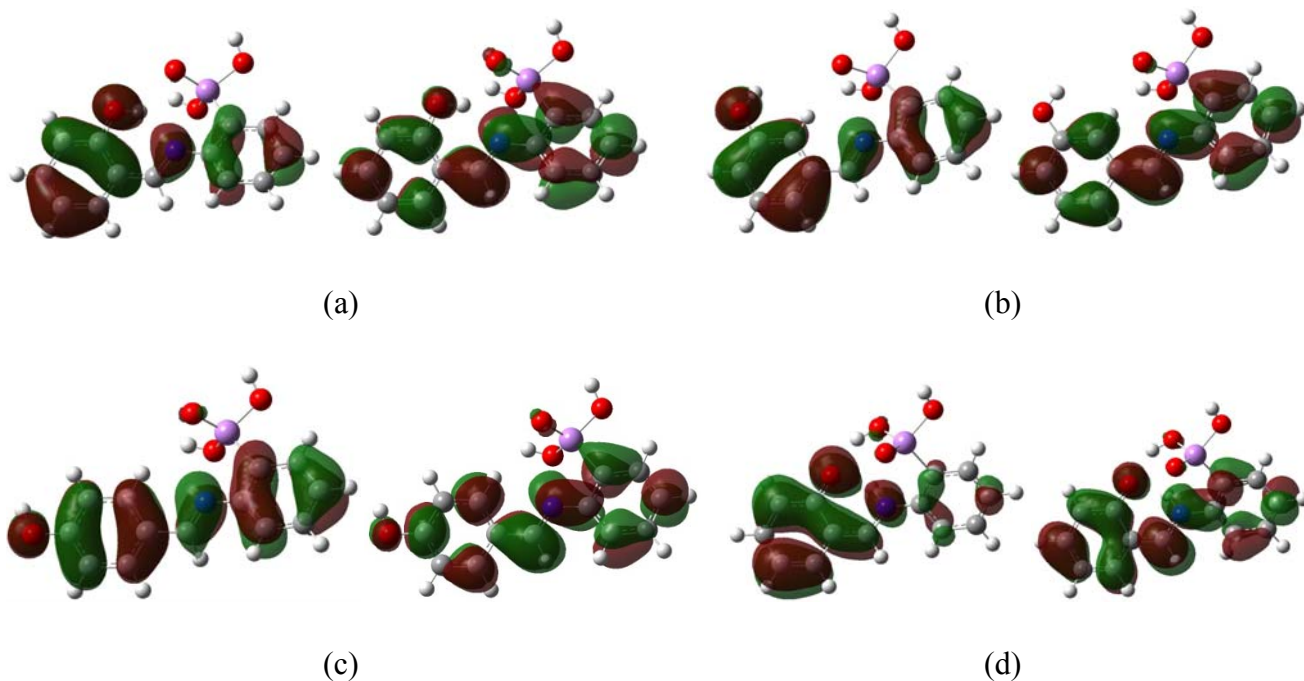


Figura 36. Orbitales frontera HOMO (izquierda) y LUMO (derecha) de las bases de Schiff: (a) (*E*)-AHBAFA (forma *enol*), (b) (*E*)-*m*-AHBAFA, (c) (*E*)-*p*-AHBAFA y (d) (*Z*)-AOMAFA (forma *ceto*), calculados en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As.

### Momentos dipolares y cargas atómicas

Los valores de momento dipolar para las bases de Schiff se muestran en la Tabla 8. El valor de  $\mu$  del isómero (*E*)-AHBAFA (forma *enol*) es ligeramente mayor que el isómero con el grupo  $\text{-OH}$  en posición *meta*, sin embargo, si hay una diferencia más grande respecto al isómero con el grupo  $\text{-OH}$  en posición *para*. Lo cual indica que el enlace intramolecular  $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$  formado por el átomo de H del grupo  $\text{-OH}$  y el N del grupo imina central ( $\text{-CH=N-}$ ) en el isómero es determinante en la distribución electrónica a través de la estructura de la base de Schiff. Mientras que para el (*Z*)-AOMAFA (forma *ceto*) el valor de  $\mu$  es mayor que cualquiera de los isómeros, esto se atribuye a la alta densidad electrónica que se concentra alrededor del grupo  $\text{C=O}$  en esta estructura.

Las diferencias en el comportamiento de los diferentes isómeros se atribuyen a las interacciones dipolo-dipolo y a las interacciones intramoleculares del tipo  $N\cdots H-O$ , las cuales están presentes en el isómero (*E*)-AHBAFA (forma *enol*) y se hacen más débiles en los isómeros (*E*)-*m*-AHBAFA y (*E*)-*p*-AHBAFA. Por otro lado el compuesto (*Z*)-AOMAFA (forma *ceto*) presenta interacciones intramoleculares fuertes del tipo  $C=O\cdots H$ .

Tabla 9. Momentos dipolares de las bases de Schiff calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As.

Molécula	$\mu_x$ (Debye)	$\mu_y$ (Debye)	$\mu_z$ (Debye)	$\mu_{Total}$ (Debye)
( <i>E</i> )-AHBAFA ( <i>enol</i> )	-0.534	-1.667	3.438	3.858
( <i>E</i> )- <i>m</i> -AHBAFA	-0.561	-0.890	3.453	3.609
( <i>E</i> )- <i>p</i> -AHBAFA	-1.950	-0.599	1.678	2.641
( <i>Z</i> )-AOMAFA ( <i>ceto</i> )	-0.643	0.989	5.478	5.604

Por otro lado, las cargas netas de los átomos más negativos y más positivos son indicadores de la distribución de los electrones en la molécula. El análisis de población de cargas de Mulliken es ampliamente usado para el cálculo de la distribución de carga en un sistema molecular [24]. En estudios de inhibición de corrosión, es importante analizar las cargas netas de los grupos para evaluar la distribución de carga de un grupo funcional dado. La Figura 37 muestra la convención que se usó para el cálculo de carga de los diferentes grupos en la molécula de inhibidor. En la Tabla 10 se muestran las cargas atómicas netas de los átomos y grupos en las moléculas que pueden contribuir mayoritariamente a la transferencia de electrones hacia la superficie metálica.

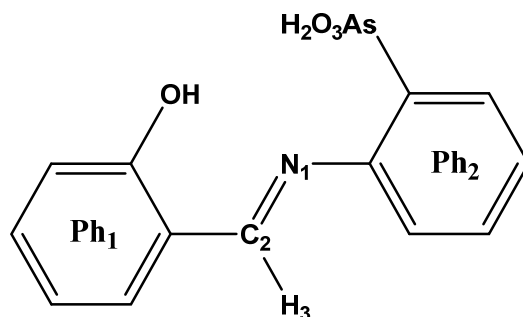


Figura 37. Esquema de las bases de Schiff con propiedades de inhibición para el cálculo de cargas de Mulliken.

Tabla 10. Cargas de Mulliken de los átomos y grupos de las bases de Schiff calculadas en el nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) y LANL2DZ para el átomo As.

Parámetro	( <i>E</i> )-AHBAFA ( <i>enol</i> )	( <i>E</i> )- <i>m</i> -AHBAFA	( <i>E</i> )- <i>p</i> -AHBAFA	( <i>Z</i> )-AOMAFA ( <i>ceto</i> )
Q <sub>N1</sub>	-0.383	-0.370	-0.384	-0.341
Q <sub>C2</sub>	-0.110	-0.098	-0.092	-0.356
Q <sub>H3</sub>	0.188	0.191	0.187	0.203
Q <sub>N1C2H3</sub>	-0.305	-0.277	-0.289	-0.495
Q <sub>OH</sub>	-0.042	-0.110	-0.105	-0.667 <sup>a</sup>
Q <sub>Ph1</sub>	-0.535	-0.605	-0.574	-0.400
Q <sub>Ph2</sub>	-0.673	-0.655	-0.681	-0.936
Q <sub>AsO3H2</sub>	-0.060	-0.043	-0.040	-0.469

<sup>a</sup> Carga del átomo O16 de la Figura 33.

De los valores de las cargas de Mulliken de la Tabla 10, se observa que el átomo de N y el grupo imina ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ) en general, tendrán una aportación relevante en el proceso de transferencia de electrones del inhibidor al metal. Los anillos fenilo OH- y AsO(OH)<sub>2</sub>-sustituidos

también presentan una alta concentración de carga al contener grupos con átomos que donan electrones, como en este caso los pares electrónicos de los átomos de O de los grupos –OH y –AsO(OH)<sub>2</sub>, los cuales entran a los anillos aromáticos contribuyendo a la delocalización electrónica del inhibidor, lo cual es primordial para que se lleve a cabo la transferencia de electrones entre el inhibidor y la superficie metálica [16-26].

Para predecir la eficiencia inhibidora del compuesto (*E*)-AHBAFA (forma *enol*) sintetizado y caracterizado en esta tesis, así como de los compuestos estudiados teóricamente (*E*)-*m*-AHBAFA, (*E*)-*p*-AHBAFA y (*Z*)-AOMAFA (forma *ceto*), se puede calcular una correlación lineal entre las propiedades electrónicas calculadas de los inhibidores, como son las energías de los orbitales HOMO y LUMO, las energías gap, las cargas de Mulliken y los momentos dipolares y las eficiencias de inhibición experimentales obtenidas de medidas electroquímicas [24-26]. Estos análisis nos indicarán que parámetros óptimos influirán en un mejor desempeño como inhibidor de corrosión. Lo cual es una perspectiva a llevar a cabo en el Laboratorio de Polímeros en la línea del diseño experimental-teórico de nuevos materiales.

## CONCLUSIONES

Del trabajo realizado, se concluye que la base de Schiff ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, (*E*)-AHBAFA, fue sintetizada y caracterizada completamente, encontrando las condiciones idóneas para la obtención de nuevos compuestos modificados con los grupos hidroxilo –OH y arsónico –AsO(OH)<sub>2</sub>.

El rendimiento obtenido fue del 34% y el punto de fusión de 218-219 °C, además se obtuvieron cristales de color amarillo de la recristalización en etanol.

La caracterización espectroscópica del (*E*)-AHBAFA por IR mostró la banda característica del doble enlace del grupo azometino –C=N– conjugado con un anillo aromático, el espectro de RMN-<sup>1</sup>H mostró la señal del protón del grupo –OH y el protón unido al doble enlace del grupo –CH=N–, confirmando la formación del compuesto. El espectro UV/Vis mostró dos máximos, los cuales se asignaron a las transiciones electrónicas del tipo  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ , característicos de compuestos conjugados con heteroátomos. Así como, en el espectro de masas de IE se identificaron los principales fragmentos que corroboraron la estructura del compuesto.

El análisis de la estructura cristalina indicó que la moléculas en la celda unitaria toman la conformación (*E*) presentando interacciones intramoleculares de hidrógeno del tipo N–H $\cdots$ O, las cuales estabilizan la conformación (*E*) del compuesto.

Desde el punto de vista teórico usando cálculos de estructura electrónica basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) se encontró que la forma *enol* de la base de Schiff (*E*)-AHBAFA es más estable que su correspondiente forma *ceto* (*Z*)-AOMAFA por 4.06 kcal mol<sup>-1</sup>. La barrera de energía en el proceso de tautomerización *enol-ceto* entre ambas estructuras fue calculado teóricamente en 6.20 kcal·mol<sup>-1</sup>. Se determinaron las interacciones de tipo N $\cdots$ H–O y C=O $\cdots$ H en el equilibrio tautomérico típicas de las bases de Schiff *o*-hidroxi-sustituidas. También se realizaron cálculos teóricos de las estructuras moleculares y propiedades electrónicas de los compuestos (*E*)-AHBAFA y (*Z*)-AOMAFA, así como, de sus isómeros con el grupo hidroxilo en posiciones *meta* y *para* con el fin de evaluar el efecto del cambio de posición del grupo –OH sobre las propiedades electrónicas de los compuestos. De este análisis teórico se

confirma que los electrones provenientes de los átomos de O de los grupos  $-OH$  y  $-AsO(OH)_2$  unidos a los anillos aromáticos aportan una carga atómica negativa favorable para su efecto como inhibidor de corrosión. Las energías de los orbitales frontera HOMO, LUMO y las energías gap de los compuestos estudiados también son parámetros que favorecen su efecto inhibidor de acuerdo a valores previamente reportados para bases de Schiff con estructuras similares.

## Bibliografía

1. T. A. Geissman. *Principios de química orgánica*. Segunda edición. Editorial Reverté S.A., Barcelona, España, 1973, Cap. 12 El grupo carbonilo. Aldehídos cetonas y reacciones de adición a los compuestos carbonílicos, pp. 347-349.
2. J. McMurry, *Química Orgánica*, Octava edición, Editorial Cengage Learning Massachusetts, Estados Unidos, 2008, Cap. 22 Reacciones de sustitución alfa en el grupo carbonilo, pp. 842-844.
3. B. L. Feringa, W.F. Jager, B. de Lange, Organic Materials for Reversible Optical Data Storage, *Tetrahedron*, 1993, 49: 37, 8267-8310.
4. H. Dürr, A new photochromic system-potential limitations and perspectives, *Pure & Appl. Chem.*, 1990, 62: 8, 1477-1482.
5. H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, From anthracene photodimerization to jaw photochromic materials and photocrowns, *Pure & Appl. Chem.*, 1980, 52, 2633-2648.
6. M. Rubcic, K. Uzarevic, I. Halasz, N. Bregovic, M. Malis, I. Dilovic, Z. Kokan, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, V. Tomisic, Desmotropy, Polymorphism, and Solid-State Proton Transfer: Four Solid Forms of an Aromatic *o*-Hydroxy Schiff Base, *Chem Eur. J.*, 2012, 18, 5620-5631.
7. H. Bouas-Laurent, H. Dürr, Organic Photochromism, *Pure Appl. Chem.*, 2001, 73: 4, 639-665.
8. J. Harada, H. Uekusa, Y. Ohashi, X-ray Analysis of Structural Changes in Photochromic Salicylideneaniline Crystals. Solid-State Reaction Induced by Two-Photon Excitation, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 5809-5810.
9. N. Otsubo, C. Okabe, H. Mori, K. Sakota, K. Amimoto, T. Kawato, H. Sekiya, Excited-state intramolecular proton transfer in photochromic jet-cooled, *J. Photochem. Photobiol A: Chem.*, 2002, 154, 33-39.

10. S. D. Chatziefthimiou, Y. G. Lazarou, E. Hadjoudis, T. Dziembowska, I. Mavridis, Keto Forms of Salicylaldehyde Schiff Bases: Structural and Theoretical Aspects, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, 110, 23701-23709.
11. K. Uzarevic, M. Rubcic, V. Stilnovic, B. Kaitner, M. Cindric, *Keto-enol* tautomerism in asymmetric Schiff bases derived from *p*-phenylenediamine, *J. Mol. Struct.*, 2010, 984, 232-239.
12. W. Schilf, B. Kamienski, K. Uzarevik, Nitrogen and carbon CPMAS NMR investigations of the keto-enol tautomerism in asymmetric *o*-hydroxy Schiff bases, *J. Mol. Struct.*, 2013, 1031, 211-215.
13. O. Domínguez, B. Rodríguez-Molina, M. Rodríguez, A. Ariza, N. Farfán, R. Santillán, X-Ray crystallographic and spectroscopic properties of eight Schiff bases as evidence of the proton transfer reaction. Role of the intermolecular hydrogen bond, *New J. Chem.*, 2011, 35, 156-164.
14. F. Robert, P. L. Jacquemin, B. Tinant, Y. Garcia, *Trans-keto\** form detection in non photochromic *N*-salicylidene aminomethylpyridines, *CrystEngComm*, 2012, 14, 4396-4406.
15. W. Schilf, B. Kamienski, A. Szady-Chelmieniecka, B. Kolodziej, E. Grech, D. Zarzeczanska, A. Wcislo, T. Ossowski, Structure investigation of intramolecular hydrogen bond in some substituted salicylaldehydes and 4-aminoantipyrine derivatives in solution and in the solid state, *Spectrochim Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2013, 109, 47-54.
16. S. Li, S. Chen, S. Lei, H. Ma, R. Yu, D. Liu, Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for copper, *Corros. Sci.*, 1999, 41, 1273-1287
17. K. C. Emregül, O. Atakol, Corrosion inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1 M HCl, *Mater. Chem. Phys.* 2003, 82, 188-193.
18. A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 253, 919-925.
19. I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions, *Corros. Sci.*, 2010, 52, 933-942.

20. S. Chitra, K. Parameswari, A. Selvaraj, Dianiline Schiff Bases as Inhibitors of Steel Corrosion in Acid Media, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2010, 5, 1675-1697.
21. M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Mohammadi, M. Salavati-Niasari, Investigation of the inhibiting effect of *N*-[(*Z*)-1-phenylemethyleidene]-*N*{2-[(2-[(*Z*)-1-phenylmethyldiene] amino}phenyl)disulfanyl]phenyl} amine and its derivatives on the corrosion of stainless steel 304 in acid media, *Corros. Sci.*, 2011, 53, 3380-3387.
22. B. M. Mistry, S. Jauhari, Synthesis and evaluation of some quinoline Schiff bases as a corrosion inhibitor for mild steel in 1N HCl, *Res. Chem. Intermed.*, 2013, 39, 1049-1068.
23. H. Ju, Z. -P. Kai, Y. Li, Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation, *Corros. Sci.*, 2008, 50, 865-871.
24. S. Chen, T. Kar, Theoretical Investigation of Inhibition Efficiencies of Some Schiff Bases as Corrosion Inhibitors of Aluminum, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, 7, 6265–6275.
25. S. Chen, S. Scheiner, T. Kar, U. Adhikari, Theoretical Study on Relationship Between Structure of Mercapto-Triazole Derivatives and Inhibition Performance, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, 7, 7128-7139.
26. J. Zhu, S. Chen, A Theoretical Investigation on the Inhibition Efficiencies of Some Schiff bases as Corrosion Inhibitors of Steel in Hydrochloric Acid, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, 7, 11884–11894.
27. N.C. Lloyd, H.W. Morgan, B.K. Nicholson, R.S. Ronimus, S. Riethmiller. Salvarsan –the first chemotherapeutic compound, *Chemistry in New Zealand*, 2005, 69, 24-31.
28. N. C. Lloyd, H. W. Morgan, B. K. Nicholson, R. S. Ronimus, The Composition of Ehrlich’s Salvarsan: Resolution of a Century-old Debate, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2005, 44: 941-944.
29. R. F. Hirsch, R. E. Gancher, F. R. Russo, Macroreticular chelating ion-exchangers, *Talanta*, 1970, 17, 483-489.
30. K. L. Cheng, U. Keihei, I. Toshiaki, *Handbook of organic analytical reagents*, CRC Press, Inc Boca Raton Florida, 1982.

31. J. S. Fritz, E.M. Moyers, Concentration and separation of trace metal with an arsonic acid resin, *Talanta*, 1976, 23: 590-593.
32. T. Zayas, M.J. Percino, J. Cardoso, V.M. Chapela, Novel water-soluble polyelectrolytes with arsenic acid group for flocculation application, *Polym.* 2000, 41, 5505-5512.
33. M. J. Percino, V.M. Chapela, R. Gutiérrez-Pérez, A. M. Herrera, New *o*-and *p*-methacryloyaminophenylarsonic monomers. Useful building units for water-soluble polymeric and nonlinear optical materials, *Des. Monomers Polym.*, 2000, 3, 155-160.
34. J. Percino, V.M. Chapela, R. Ortega-Martínez, A.A. Rodríguez, Second Harmonic Generation Studied of Some  $-AsO(OH)_2$  Metal-organic Group Derivatives, *Nonlinear Optics*, 2001, 28, 77-84.
35. M. J. Percino, V.M. Chapela, C. Rodríguez-Barbarín, S. Bernés, X-ray crystal structure of two different phases (triclinic and orthorhombic) of *p*-methacryloylaminophenylarsonic acid monomer, *J. Mol. Struct.*, 2001, 562, 45-53.
36. M. J. Percino, V.M. Chapela, T. Zayas, C. Rodríguez de Barbarín, Crystal and molecular structure of *o*-methacryloyaminophenylarsonic acid, *J. Chem. Crystallograph*, 2002, 32, 307-314.
37. A. Chatterjee, S. P. Sen Gupta, 3-Nitro-4-hydroxyphenylarsonic Acid, *Acta Cryst. Sect. B.*, 1977, 33, 3593-3595.
38. N. C. Lloyd, H. W. Morgan, B. K. Nicholson, R. S. Ronimus, Substituted phenylarsonic acids; structures and spectroscopy, *J. Organomet. Chem.*, 2008, 693, 2443-2450.
39. W. A. Bonner, A.J. Castro, *Química Orgánica Básica*, 4ta edición, Editorial Alhambra, New York, USA, 1989, Cap. 12 Aldehídos y cetonas, Cap. 4 Determinación de estructuras moleculares, pp 306-309.
40. M. J. Percino, V. M. Chapela, L. Montiel, E. Pérez-Gutiérrez, J. L. Maldonado, Spectroscopic characterization of halogen- and cyano-substituted pyridinevinylenes synthesized without catalyst or solvent, *Chem. Papers*, 2010, 64, 360-367.
41. E. Pérez-Gutiérrez, M. J. Percino, V. M. Chapela, M. Cerón, J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortiz, Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Pyridine-Carbazole Acrylonitrile Derivatives, *Materials*, 2011, 4, 562-574.

42. M. J. Percino, V. M. Chapela, E. Pérez-Gutiérrez, M. Cerón, G. Soriano, Synthesis, optical, and spectroscopic characterisation of substituted 3-phenyl-2-arylacrylonitriles, *Chem. Papers*, 2011, 65, 42-51.
43. E. D. Olsen, *Métodos ópticos de análisis*, Editorial Reverté, New York, USA, 1990, Cap. 3. Espectrofotometría de infrarrojo, pp 163-167. Cap. 2 Espectrofotometría ultravioleta visible, pp. 87-92.
44. L. G. Wade Jr, *Química Orgánica*, Quinta edición, Editorial Pearson, Madrid, España, 2004, Cap. 13 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear, pp. 539-545. Cap. 12 Espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia de masas, pp. 519-521.
45. P. Atkins, L. Jones, *Principios de Química*, Tercera edición, Editorial Medica Panamericana, New York, USA, 2005 Cap. 5. Líquidos y sólidos, pp. 196.
46. G. M. Sheldrick. SHELX97 and SHELXL 97, University of Göttingen, Alemania, 1998.
47. D. A. Skoog, J. J. Leary, *Análisis Instrumental*, Cuarta edición, Editorial McGrawHill, Madrid, España, 1994, Cap. 15 Espectroscopia de rayos X. pp 443-444.
48. I. N. Levine, *Quantum chemistry*, 4ta edición, Editorial Prentice Hall, New Jersey, USA, 1991.
49. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 1964, 136: B864-B871.
50. W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 1965, 140: 1133-1138.
51. A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exchange, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98: 5648-5652.
52. T. G. Lee, S.C. Park, M.S. Kim, Reaction dynamics of the four-centered elimination  $\text{CH}_2\text{OH}^+ \rightarrow \text{CHO}^+ + \text{H}_2$ : Measurement of kinetic energy release distribution and classical trajectory calculation, *J. Chem. Phys.*, 1996, 104: 4517-4529.
53. J. C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecular and Solids, Quantum Theory of Molecular and Solids*, Editorial McGraw-Hill Vol. 4, New York, USA, 1974.
54. S. F. Boys, Construction of Molecular Orbitals to be Approximately Invariant for Changes from One Molecule to Another, *Rev. Mod. Phys.*, 1960, 32: 296-299.
55. R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions, *J. Chem. Phys.*, 1992, 96: 6796-6806.

56. J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis Sets for First-Row Elements, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102: 939-947.
57. M. S. Gordon, The isomers of silacyclopropane, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 76: 163-68.
58. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 9. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules, *J. Chem. Phys.*, 1971, 54: 724.
59. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 12. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic-molecules, *J. Chem. Phys.*, 1972, 56: 2257-2261.
60. J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, Theoretical Models Incorporating Electron Correlation, *Int. J. Quantum Chem., Suppl.*, 1976, 10: 1-19.
61. P. C. Hariharan, J. A. Pople, Influence of polarization functions on molecular-orbital hydrogenation energies, *Theor. Chem. Acc.*, 1973, 28: 213-222.
62. T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, Efficient diffuse function-augmented basis-sets for anion calculations. 3. The 3-21+G basis set for 1st-row elements, Li-F, *J. Comp. Chem.*, 1983, 4: 294-301.
63. P. J. Hay, W.R. Wadt, *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi., *J. Chem. Phys.*, 1985, 82: 270-283.
64. F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, *John Wiley & Sons Ltd*, England, 2007.
65. J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, Estados Unidos, 1996.
66. R. D. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods. II. Some results and discussion. III. Term values and intensities in optical spectra, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1928, 24, 89, 111, 426.
67. C. Møller, M. S. Plesset, Note on an approximation treatment for many-electron systems, *Phys. Rev.*, 1934, 46: 618-622.
68. Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L.

- Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara,; K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
69. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, 2001, 3rd ed. Brooks/Cole Thomson Learning, USA.
70. D. H. Williams, I. Fleming, *Spectroscopic methods in organic chemistry*, 1980, 3rd ed. McGraw–Hill, Maidenhead, UK.

## Anexos.

### Anexo 1.

#### Estructuras moleculares y definición de la matriz $Z$ del ácido *o*-arsanílico, 2-hidroxibenzaldehído y los isómeros (*E*)-*m*-AHBAFA y (*E*)-*p*-AHBAFA

La estructura molecular y convención numérica del ácido *o*-arsanílico utilizada para los cálculos se muestra en la Figura A1. La estructura molecular del ácido *o*-arsanílico tiene un anillo aromático sustituido por el grupo arsónico  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  en posición *orto* respecto al sustituyente  $-\text{NH}_2$ . La matriz  $Z$  del ácido *o*-arsanílico utilizada para los cálculos se muestra en la Tabla A1.

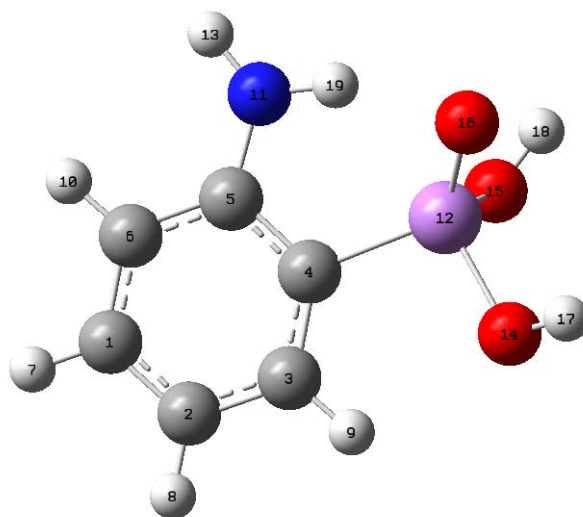


Figura A1. Estructura molecular y convención numérica del ácido *o*-arsanílico utilizadas para el cálculo.

Tabla A1. Definición de la matriz Z del ácido *o*-arsanílico utilizada para el cálculo.

C <sub>1</sub>						
C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	R2				
C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	R3	C <sub>1</sub>	A3		
C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	R4	C <sub>2</sub>	A4	C <sub>1</sub>	D4
C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	R5	C <sub>3</sub>	A5	C <sub>2</sub>	D5
C <sub>6</sub>	C <sub>5</sub>	R6	C <sub>4</sub>	A6	C <sub>3</sub>	D6
H <sub>7</sub>	C <sub>1</sub>	R7	C <sub>2</sub>	A7	C <sub>6</sub>	D7
H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub>	R8	C <sub>1</sub>	A8	H <sub>7</sub>	D8
H <sub>9</sub>	C <sub>3</sub>	R9	C <sub>2</sub>	A9	H <sub>8</sub>	D9
H <sub>10</sub>	C <sub>6</sub>	R10	C <sub>1</sub>	A10	H <sub>7</sub>	D10
N <sub>11</sub>	C <sub>5</sub>	R11	C <sub>6</sub>	A11	C <sub>1</sub>	D11
As <sub>12</sub>	C <sub>4</sub>	R12	C <sub>3</sub>	A12	H <sub>9</sub>	D12
H <sub>13</sub>	N <sub>11</sub>	R13	C <sub>5</sub>	A13	C <sub>4</sub>	D13
O <sub>14</sub>	As <sub>12</sub>	R14	C <sub>4</sub>	A14	C <sub>5</sub>	D14
O <sub>15</sub>	As <sub>12</sub>	R15	C <sub>4</sub>	A15	C <sub>5</sub>	D15
O <sub>16</sub>	As <sub>12</sub>	R16	C <sub>4</sub>	A16	C <sub>5</sub>	D16
H <sub>17</sub>	O <sub>14</sub>	R17	As <sub>12</sub>	A17	C <sub>4</sub>	D17
H <sub>18</sub>	O <sub>15</sub>	R18	As <sub>12</sub>	A18	C <sub>4</sub>	D18
H <sub>19</sub>	N <sub>11</sub>	R19	H <sub>13</sub>	A19	C <sub>5</sub>	D19

La estructura molecular y convención numérica del 2-hidroxibenzaldehído utilizada para los cálculos se muestra en la Figura A2. La estructura molecular del 2-hidroxibenzaldehído tiene un anillo aromático sustituido por el grupo hidroxilo –OH en posición *orto* respecto al sustituyente aldehído –COH. La matriz Z del 2-hidroxibenzaldehído se muestra en la Tabla A2.

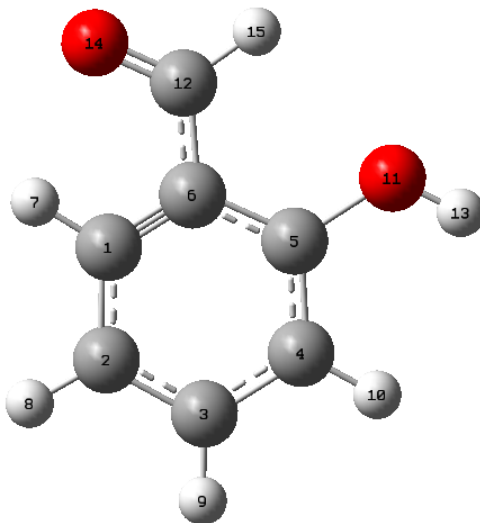


Figura A2. Estructura molecular y convención numérica del 2-hidroxibenzaldehído utilizadas para el cálculo.

Tabla A2. Definición de la matriz Z del 2-hidroxibenzaldehído utilizada para el cálculo.

C <sub>1</sub>						
C <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	R2				
C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	R3	C <sub>1</sub>	A3		
C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	R4	C <sub>2</sub>	A4	C <sub>1</sub>	D4
C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	R5	C <sub>3</sub>	A5	C <sub>2</sub>	D5
C <sub>6</sub>	C <sub>5</sub>	R6	C <sub>4</sub>	A6	C <sub>3</sub>	D6
H <sub>7</sub>	C <sub>1</sub>	R7	C <sub>2</sub>	A7	C <sub>6</sub>	D7
H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub>	R8	C <sub>1</sub>	A8	H <sub>7</sub>	D8
H <sub>9</sub>	C <sub>3</sub>	R9	C <sub>2</sub>	A9	H <sub>8</sub>	D9
H <sub>10</sub>	C <sub>4</sub>	R10	C <sub>3</sub>	A10	H <sub>9</sub>	D10
O <sub>11</sub>	C <sub>5</sub>	R11	C <sub>4</sub>	A11	H <sub>10</sub>	D11
C <sub>12</sub>	C <sub>6</sub>	R12	C <sub>5</sub>	A12	O <sub>11</sub>	D12
H <sub>13</sub>	O <sub>11</sub>	R13	C <sub>5</sub>	A13	C <sub>6</sub>	D13
O <sub>14</sub>	C <sub>12</sub>	R14	C <sub>6</sub>	A14	C <sub>1</sub>	D14
H <sub>15</sub>	C <sub>12</sub>	R15	C <sub>6</sub>	A15	O <sub>14</sub>	D15

La estructura molecular y convención numérica del ácido (*E*)-2-(3-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, (*E*)-*m*-AHBAFA, utilizada para los cálculos se muestra en la Figura A3. El (*E*)-*m*-AHBAFA es isómero del compuesto (*E*)-AHBAFA (forma *enol*) de la Figura 27, con el grupo –OH en posición *meta*. La matriz *Z* del (*E*)-*m*-AHBAFA se muestra en la Tabla A3.

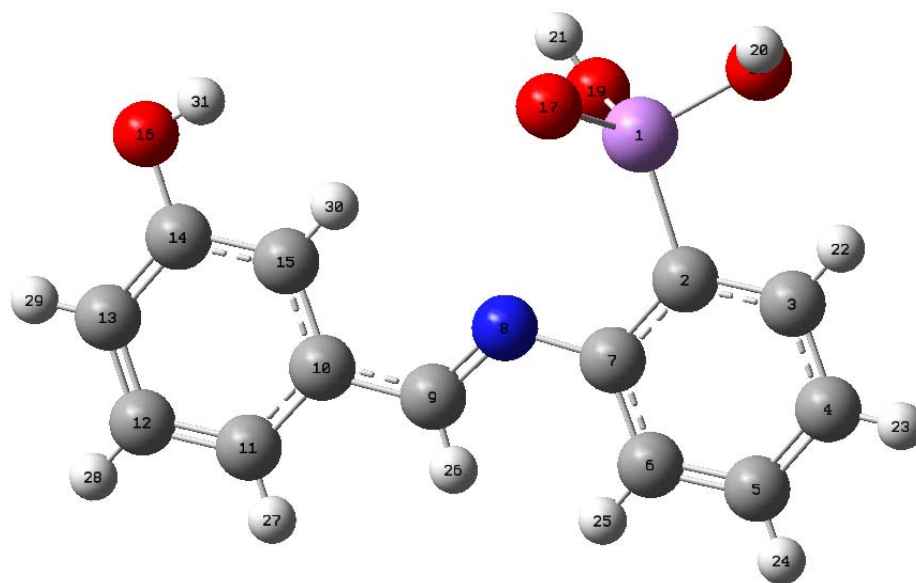


Figura A3. Estructura molecular y convención numérica del (*E*)-*m*-AHBAFA utilizadas para el cálculo.

Tabla A3. Definición de la matriz *Z* del (*E*)-*m*-AHBAFA utilizada para el cálculo.

As <sub>1</sub>						
C <sub>2</sub>	As <sub>1</sub>	B1				
C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	B2	As <sub>1</sub>	A1		
C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	B3	C <sub>2</sub>	A2	As <sub>1</sub>	D1
C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	B4	C <sub>3</sub>	A3	C <sub>2</sub>	D2
C <sub>6</sub>	C <sub>5</sub>	B5	C <sub>4</sub>	A4	C <sub>3</sub>	D3
C <sub>7</sub>	C <sub>6</sub>	B6	C <sub>5</sub>	A5	C <sub>4</sub>	D4
N <sub>8</sub>	C <sub>7</sub>	B7	C <sub>6</sub>	A6	C <sub>5</sub>	D5
C <sub>9</sub>	N <sub>8</sub>	B8	C <sub>7</sub>	A7	C <sub>6</sub>	D6
C <sub>10</sub>	C <sub>9</sub>	B9	N <sub>8</sub>	A8	C <sub>7</sub>	D7
C <sub>11</sub>	C <sub>10</sub>	B10	C <sub>9</sub>	A9	N <sub>8</sub>	D8
C <sub>12</sub>	C <sub>11</sub>	B11	C <sub>10</sub>	A10	C <sub>9</sub>	D9

C <sub>13</sub>	C <sub>12</sub>	B12	C <sub>11</sub>	A11	C <sub>10</sub>	D10
C <sub>14</sub>	C <sub>13</sub>	B13	C <sub>12</sub>	A12	C <sub>11</sub>	D11
C <sub>15</sub>	C <sub>14</sub>	B14	C <sub>13</sub>	A13	C <sub>12</sub>	D12
O <sub>16</sub>	C <sub>15</sub>	B15	C <sub>14</sub>	A14	C <sub>10</sub>	D13
O <sub>17</sub>	As <sub>1</sub>	B16	C <sub>2</sub>	A15	C <sub>3</sub>	D14
O <sub>18</sub>	As <sub>1</sub>	B17	C <sub>2</sub>	A16	O <sub>17</sub>	D15
O <sub>19</sub>	As <sub>1</sub>	B18	C <sub>2</sub>	A17	O <sub>17</sub>	D16
H <sub>20</sub>	O <sub>18</sub>	B19	As <sub>1</sub>	A18	O <sub>17</sub>	D17
H <sub>21</sub>	O <sub>19</sub>	B20	As <sub>1</sub>	A19	O <sub>17</sub>	D18
H <sub>22</sub>	C <sub>3</sub>	B21	C <sub>4</sub>	A20	C <sub>5</sub>	D19
H <sub>23</sub>	C <sub>4</sub>	B22	C <sub>5</sub>	A21	C <sub>6</sub>	D20
H <sub>24</sub>	C <sub>5</sub>	B23	C <sub>6</sub>	A22	C <sub>7</sub>	D21
H <sub>25</sub>	C <sub>6</sub>	B24	C <sub>5</sub>	A23	C <sub>4</sub>	D22
H <sub>26</sub>	C <sub>9</sub>	B25	N <sub>8</sub>	A24	C <sub>7</sub>	D23
H <sub>27</sub>	C <sub>11</sub>	B26	C <sub>12</sub>	A25	C <sub>13</sub>	D24
H <sub>28</sub>	C <sub>12</sub>	B27	C <sub>13</sub>	A26	C <sub>14</sub>	D25
H <sub>29</sub>	C <sub>13</sub>	B28	C <sub>14</sub>	A27	C <sub>15</sub>	D26
H <sub>30</sub>	C <sub>15</sub>	B29	C <sub>14</sub>	A28	C <sub>12</sub>	D27
H <sub>31</sub>	O <sub>16</sub>	B30	C <sub>14</sub>	A29	C <sub>13</sub>	D28

La estructura molecular y convención numérica del ácido (*E*)-2-(4-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, (*E*)-*p*-AHBAFA, utilizada para los cálculos se muestra en la Figura A4. El (*E*)-*p*-AHBAFA es isómero de los compuestos (*E*)-AHBAFA (forma *enol*) y (*E*)-*m*-AHBAFA de las Figuras 27 y A3, con el grupo –OH en posición *para*. La matriz Z del (*E*)-*p*-AHBAFA se muestra en la Tabla A4.

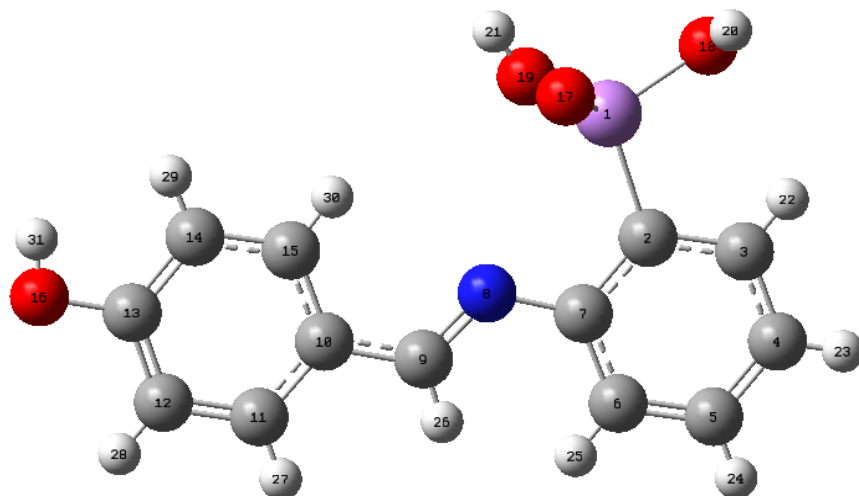


Figura A4. Estructura molecular y convención numérica del (*E*)-*p*-AHBFA utilizadas para el cálculo.

Tabla A4. Definición de la matriz *Z* del (*E*)-*p*-AHBFA utilizada para el cálculo.

As <sub>1</sub>						
C <sub>2</sub>	As <sub>1</sub>	B1				
C <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	B2	As <sub>1</sub>	A1		
C <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	B3	C <sub>2</sub>	A2	As <sub>1</sub>	D1
C <sub>5</sub>	C <sub>4</sub>	B4	C <sub>3</sub>	A3	C <sub>2</sub>	D2
C <sub>6</sub>	C <sub>5</sub>	B5	C <sub>4</sub>	A4	C <sub>3</sub>	D3
C <sub>7</sub>	C <sub>6</sub>	B6	C <sub>5</sub>	A5	C <sub>4</sub>	D4
N <sub>8</sub>	C <sub>7</sub>	B7	C <sub>6</sub>	A6	C <sub>5</sub>	D5
C <sub>9</sub>	N <sub>8</sub>	B8	C <sub>7</sub>	A7	C <sub>6</sub>	D6
C <sub>10</sub>	C <sub>9</sub>	B9	N <sub>8</sub>	A8	C <sub>7</sub>	D7
C <sub>11</sub>	C <sub>10</sub>	B10	C <sub>9</sub>	A9	N <sub>8</sub>	D8
C <sub>12</sub>	C <sub>11</sub>	B11	C <sub>10</sub>	A10	C <sub>9</sub>	D9
C <sub>13</sub>	C <sub>12</sub>	B12	C <sub>11</sub>	A11	C <sub>10</sub>	D10
C <sub>14</sub>	C <sub>13</sub>	B13	C <sub>12</sub>	A12	C <sub>11</sub>	D11
C <sub>15</sub>	C <sub>14</sub>	B14	C <sub>13</sub>	A13	C <sub>12</sub>	D12
O <sub>16</sub>	C <sub>13</sub>	B15	C <sub>14</sub>	A14	C <sub>15</sub>	D13
O <sub>17</sub>	As <sub>1</sub>	B16	C <sub>2</sub>	A15	C <sub>3</sub>	D14
O <sub>18</sub>	As <sub>1</sub>	B17	C <sub>2</sub>	A16	O <sub>17</sub>	D15
O <sub>19</sub>	As <sub>1</sub>	B18	C <sub>2</sub>	A17	O <sub>17</sub>	D16
H <sub>20</sub>	O <sub>18</sub>	B19	As <sub>1</sub>	A18	O <sub>17</sub>	D17
H <sub>21</sub>	O <sub>19</sub>	B20	As <sub>1</sub>	A19	O <sub>17</sub>	D18

H <sub>22</sub>	C <sub>3</sub>	B21	C <sub>4</sub>	A20	C <sub>5</sub>	D19
H <sub>23</sub>	C <sub>4</sub>	B22	C <sub>5</sub>	A21	C <sub>6</sub>	D20
H <sub>24</sub>	C <sub>5</sub>	B23	C <sub>6</sub>	A22	C <sub>7</sub>	D21
H <sub>25</sub>	C <sub>6</sub>	B24	C <sub>5</sub>	A23	C <sub>4</sub>	D22
H <sub>26</sub>	C <sub>9</sub>	B25	N <sub>8</sub>	A24	C <sub>7</sub>	D23
H <sub>27</sub>	C <sub>11</sub>	B26	C <sub>12</sub>	A25	C <sub>13</sub>	D24
H <sub>28</sub>	C <sub>12</sub>	B27	C <sub>13</sub>	A26	C <sub>14</sub>	D25
H <sub>29</sub>	C <sub>14</sub>	B28	C <sub>15</sub>	A27	C <sub>10</sub>	D26
H <sub>30</sub>	C <sub>15</sub>	B29	C <sub>14</sub>	A28	C <sub>12</sub>	D27
H <sub>31</sub>	O <sub>16</sub>	B30	C <sub>14</sub>	A29	C <sub>12</sub>	D28

## Anexo 2.

### Cálculos teóricos del ácido *o*-arsanílico, 2-hidroxibenzaldehído y (*E*)-AHBAFA (forma *enol*) con diferentes niveles de teoría

Se realizaron cálculos de optimización del ácido *o*-arsanílico y del 2-hidroxibenzaldehído, los cuales son sistemas pequeños de 20 y 15 átomos respectivamente, para evaluar el método de cálculo adecuado. Para el ácido *o*-arsanílico y 2-hidroxibenzaldehído se realizaron cálculos de optimización total usando los métodos HF, B3LYP y MP2 usando la base STO-3G. Los resultados de estos cálculos se muestran a continuación:

#### Ácido *o*-arsanílico

Los cálculos teóricos de optimización del ácido *o*-arsanílico se realizaron usando la convención numérica de la Figura A1 y la definición de la matriz Z de la Tabla A1. Las energías absolutas en u.a. y relativas en kcal mol<sup>-1</sup> del ácido *o*-arsanílico usando los métodos HF, MP2 y B3LYP con el conjunto de base STO-3G se muestran en la Tabla A5.

Tabla A5. Energías absolutas (u.a.) y relativas (kcal mol<sup>-1</sup>) del ácido *o*-arsanílico calculadas en los niveles de teoría HF, MP2 y B3LYP con la base STO-3G.

Nivel de teoría	Energía absoluta (u.a.)	Energía relativa (kcal mol <sup>-1</sup> )
HF/STO-3G	-2713.514408	2604.5
MP2/STO-3G	-2714.078846	2250.3
B3LYP/STO-3G	-2717.664944	0.00

En estos cálculos usando cada método con la base mínima STO-3G se puede mostrar que el cálculo con el funcional híbrido B3LYP da la energía más baja por más de 2000 kcal mol<sup>-1</sup>, por lo que el método más adecuado para obtener la estructura más estable para el ácido *o*-arsanílico es el funcional B3LYP. La estructura optimizada del ácido *o*-arsanílico obtenida en el nivel B3LYP/STO-3G se muestra en la Figura A1. En la Tabla A6 se muestran los parámetros optimizados del ácido *o*-arsanílico.

Tabla A6. Parámetros optimizados del ácido *o*-arsanílico calculadas en los niveles de teoría HF, MP2 y B3LYP con la base STO-3G.

Parámetros	HF	MP2	B3LYP
Distancias de enlace (Å)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.396	1.422	1.421
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.378	1.411	1.401
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.393	1.420	1.412
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.406	1.437	1.451
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.408	1.436	1.444
C <sub>5</sub> -N <sub>11</sub>	1.413	1.444	1.381
C <sub>4</sub> -As <sub>12</sub>	1.885	1.922	1.884
As <sub>12</sub> -O <sub>14</sub>	1.760	1.810	1.819
As <sub>12</sub> -O <sub>15</sub>	1.762	1.817	1.831
As <sub>12</sub> -O <sub>16</sub>	1.715	1.652	1.699
Ángulos de enlace (°)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	119.11	119.60	119.11
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	118.30	118.16	116.96
C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -N <sub>11</sub>	121.63	121.68	124.07
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -As <sub>12</sub>	123.54	123.64	123.96
O <sub>14</sub> -As <sub>12</sub> -O <sub>15</sub>	99.43	96.28	94.58
O <sub>15</sub> -As <sub>12</sub> -O <sub>16</sub>	114.96	115.42	110.40

Ángulos diedros (°)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	-0.54	-0.99	-0.19
As <sub>12</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -N <sub>11</sub>	7.64	11.85	1.83
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -N <sub>1</sub>	175.94	174.02	179.19
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -As <sub>12</sub> -O <sub>16</sub>	-166.54	-165.43	-177.67
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -As <sub>12</sub> -O <sub>14</sub>	-39.20	-36.45	-47.32

## 2-Hidroxibenzaldehído

Los cálculos teóricos de optimización del 2-hidrobenzaldehído se realizaron usando la convención numérica de la Figura A2 y la definición de la matriz Z de la Tabla A2. Las energías absolutas en u.a. y relativas en kcal mol<sup>-1</sup> del 2-hidroxibenzaldehído se muestran en la Tabla A7.

Tabla A7. Energías absolutas (u.a.) y relativas (kcal mol<sup>-1</sup>) del 2-hidroxibenzaldehído calculadas en los niveles de teoría HF, MP2 y B3LYP con la base STO-3G.

Nivel de teoría	Energía absoluta (u.a.)	Energía relativa (kcal mol <sup>-1</sup> )
HF/STO-3G	-412.962637	1508.93
MP2/STO-3G	-413.471081	1189.88
B3LYP/STO-3G	-415.367275	0.00

Los resultados mostraron nuevamente que usando el funcional B3LYP se obtiene una energía más baja del 2-hidroxibenzaldehído por más de 1100 kcal mol<sup>-1</sup> respecto a los métodos HF y MP2. La estructura optimizada obtenida con el nivel de cálculo B3LYP/STO-3G se muestra en la Figura A2. En la Tabla A8 se muestran parámetros optimizados del 2-hidroxibenzaldehído.

Tabla A8. Parámetros optimizados del 2-hidroxibenzaldehído calculados en los niveles de teoría HF, MP2 y B3LYP con la base STO-3G.

Parámetros	HF	MP2	B3LYP
Distancias de enlace (Å)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.385	1.415	1.405
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.388	1.417	1.413
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.385	1.413	1.405
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.394	1.425	1.422
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.402	1.434	1.433
C <sub>5</sub> -O <sub>11</sub>	1.393	1.416	1.411
C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>	1.510	1.535	1.521
O <sub>12</sub> -O <sub>14</sub>	1.222	1.267	1.258
Ángulos de enlace (°)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	119.41	119.59	119.46
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	119.85	119.69	119.78
C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub> -O <sub>11</sub>	117.70	117.45	117.34
C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> -O <sub>14</sub>	123.58	123.77	124.12
Ángulos diedros (°)			
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	0.00	0.00	0.00
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	0.00	0.00	0.00
O <sub>11</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>	0.00	0.00	0.00
C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> -O <sub>14</sub>	0.00	0.00	0.00

De acuerdo a los resultados obtenidos de los cálculos del ácido *o*-arsanílico y el 2-hidroxibenzaldehído se eligió el funcional híbrido B3LYP para realizar los cálculos de las bases de Schiff.

### Ácido (*E*)-2-(2-hidroxibencilidenamino)fenilarsónico, (*E*)-AHBAFA (forma *enol*)

Una vez elegido el funcional B3LYP como el método de cálculo adecuado para este tipo de sistemas, se llevaron a cabo los cálculos de optimización para el (*E*)-AHBAFA, utilizando diferentes funciones base.

El primer cálculo se realizó usando una base de Pople split valence 6-31G, con el nivel de teoría B3LYP/6-31G, el segundo cálculo se realizó utilizando la misma función de base 6-31G para los átomos de C, H, O y N pero incorporando el pseudo potencial LANL2DZ para el átomo de As, y finalmente se añadieron funciones polarizadas y difusas a la base split valence, usando 6-31+G(d) y conservando el pseudo potencial

LANL2DZ para el átomo de As. Las energías absolutas en u.a. y relativas en kcal mol<sup>-1</sup> del (*E*)-AHBAFA de estos cálculos se muestran en la Tabla A9.

Tabla A9. Energías absolutas (u.a.) y relativas (kcal mol<sup>-1</sup>) del (*E*)-AHBAFA calculadas con el método B3LYP y las bases 6-31G, 6-31+G(d) y con el pseudo potencial LANL2DZ para el átomo de As.

Nivel de teoría	Energía absoluta (u.a.)	Energía relativa (kcal mol <sup>-1</sup> )
B3LYP/6-31G	-3091.585205	---
B3LYP/6-31G con LANL2DZ	-864.121207	159.93
B3LYP/6-31+G(d) con LANL2DZ	-864.376077	0.00

De estos resultados se observa que usando el nivel de teoría B3LYP/6-31G, sin incluir el pseudo potencial LANL2DZ para el átomo de As del grupo  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  se obtiene una energía demasiado alta, la cual no es un resultado coherente para este tipo de sistemas. Incluyendo el pseudo potencial LANL2DZ para el átomo de As la energía electrónica total baja considerablemente, lo cual indica que para un sistema molecular que contiene metales o metaloides es necesario incluir un pseudo potencial adecuado para que el cálculo sea confiable. Finalmente, el resultado mejora significativamente al utilizar un conjunto de base que incluye una función polarizada y una función difusa como la base 6-31+G(d) para los átomos de C, H, O y N, y conservando el pseudo potencial LANL2DZ para el átomo de As. Este resultado estabilizó la energía en 159.93 kcal mol<sup>-1</sup>. El nivel de teoría B3LYP/6-31+G(d) con el pseudo potencial LANL2DZ se eligió para realizar los cálculos de las cuatro bases de Schiff del estudio teórico del trabajo de tesis.

