

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO TEORICO DEL ESTADO FUNDAMENTAL
Y ESTADOS EXCITADOS DE LAS PORFIRINAS DE
COBALTO Y ZINC.

JUAN PABLO SANCHEZ GUERRERO

Q U I M I C O

1 9 7 7



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS: Tesis
AÑO: 1977 361
FECHA:
PROC. M7 362



QUIMICA

Jurado asignado según el tema:

Presidente: Dra. Rocío Pozas O.
Vocal: Dra. Sara Meza - Höjer
Secretario: M. en C. Andoni Garritz
1er. suplente: Dr. Gelmund Höjer
2o. suplente: Dr. José L. Gazquez

Sitio donde se desarrolló el tema:

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TEORICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.

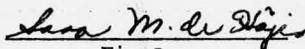
Sustentante.

Juan Pablo Sánchez Guerrero.


Firma

Asesor del tema.

Dra. Sara Meza - Höjer


Firma

INDICE

| | |
|---|----|
| INTRODUCCION | 1 |
| METODO DE CALCULO | 5 |
| Espectros de Porfirinas | 16 |
| Estudios Comparativos de Metaloporfirinas | 22 |
| DETALLES DEL CALCULO | 28 |
| RESULTADOS Y DISCUSION | 35 |
| Estado fundamental | 35 |
| Estados excitados | 37 |
| CONCLUSIONES | 47 |
| BIBLIOGRAFIA | 49 |

INTRODUCCION.

Las porfirinas (1,2) son compuestos macromoleculares cuyo esqueleto fundamental es la porfina, mostrado en la figura 1.A. Se define como "Base Libre" a la molécula que en cada posición de carbono, del 1 al 8 y del α al δ presenta un átomo de hidrógeno, y otros dos en el centro. Los átomos de hidrógeno exteriores pueden ser substituidos como en el benceno, las moléculas formadas de esta manera reciben el nombre de "Porfirinas". Otro tipo de substitución es el intercambio de los dos átomos de hidrógeno centrales por un metal y formar las sales llamadas "Metaloporfirinas". Si se reducen las ligaduras exteriores 1-2,3-4, etc., se obtiene una segunda serie de compuestos llamados "Porfirinas Reducidas". Finalmente se presenta una tercera serie, fusionando anillos de benceno en las posiciones 1-2,3-4, etc., llamados "Benzoporfirinas". Estas últimas dos series pueden presentarse como base libre o metaloporfirinas.

En su forma natural se presentan acomplejadas con metales, generalmente a manera del grupo prostético en las proteínas. El anillo de la base libre es la parte fundamental de las clorofilas, y la tetrahidroporfirina de las bacterioclorofilas. Existen compuestos que no se encuentran básicamente en forma natural, como la tetrazoporfirina, ftalociamina y la tetrazobenzoporfirina. Fig. 1.C. que guardan interés en la investigación. Por ejemplo, el último de ellos se utiliza para los estudios de la estruc-

tura de este tipo de compuestos en general.

Desde el punto de vista bioquímico existen dos compuestos de suma importancia. La Clorofila y la Hemina. Fig. 1.D. Ambos poseen un conjunto similar de substituyentes extremos; sin embargo, una diferencia notoria es la presencia del magnesio en el primero y del fierro en el segundo.

La molécula de Hemina es la base del proceso de transporte de oxígeno y forma parte del proceso de óxido-reducción en las enzimas biológicas. La clorofila es la molécula que absorbe la luz en la fotosíntesis, a un grado primario. Ya sea la clorofila o la bacterioclorofila, deben estar presentes para que la fotosíntesis se lleve a cabo.

Por otra parte las porfirinas se encuentran entre las sustancias más fluorescentes de la naturaleza; de tal manera, que se hacen necesarios estudios espectrales para tratar de explicar fenómenos típicos como la no-fluorescencia de las metaloporfirinas de fierro y cobre.

No solo por su interés biológico las porfirinas han adquirido importancia; sino que, también por sus propiedades químicas en las investigaciones orgánicas. Se examinó extensamente la substitución electrofílica en porfirinas y metaloporfirinas. Uno de los resultados más significativos al respecto, es el hecho de que la velocidad del ataque electrofílico sobre el complejo metálico está en función de los ligandos axiales

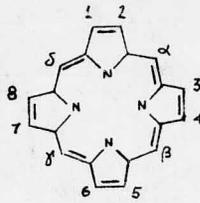
del anillo, así como del metal y su estado de oxidación.

Se ha reportado que las metaloporfirinas son más susceptibles al ataque electrofílico que los compuestos libres del metal. Esto se ha explicado por la hipótesis de la superposición entre los orbitales d del metal y los orbitales p de los nitrógenos del anillo.

De esta manera se hace necesario el desarrollo de métodos teóricos, para tratar de comprender el comportamiento de este tipo de compuestos. La predicción de la estructura electrónica, en base a los espectros electrónicos, proporciona un valioso medio para lograrlo.

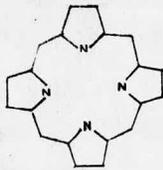
En el presente trabajo se exponen en forma breve, los resultados a que han llegado diferentes autores, con diferentes métodos teóricos, para resolver el problema concerniente al estado fundamental y transiciones electrónicas de las metaloporfirinas. Más adelante se dan los detalles del cálculo, específicamente sobre las porfirinas de Cobalto y Zinc, que constituyen dos problemas de diferente naturaleza a causa del tipo de capa, abierta o cerrada, que forman. Los resultados obtenidos son discutidos con respecto a trabajos de metaloporfirinas precedentes al que se presenta. Finalmente se concluye globalmente sobre los cálculos efectuados.

El trabajo realizado es de tipo preliminar, esperando mejorar el método y los resultados en cálculos posteriores. El método de cálculo utilizado fué el llamado "Peel" (23,24) de orbitales moleculares.

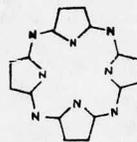


BASE LIBRE

(A)

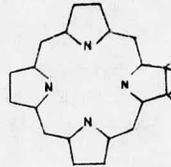


PORFINA

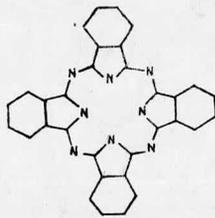


TETRAZOPORF.

(B)

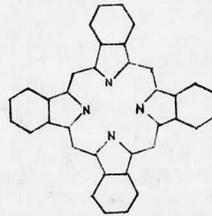


T.H. PORFIRINA

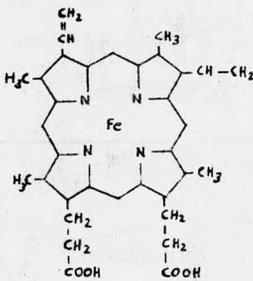


FTALOCIANINA

(C)

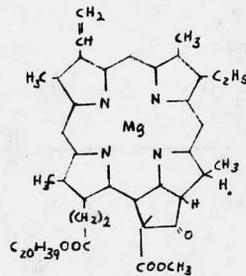


TETRABENZOPORF.



HEMINA

(D)



CLOROFILA

FIG. 1. Compuestos cuyo núcleo fundamental es la porfina, las dobles ligaduras del anillo se ilustran en la base libre.

METODO DE CALCULO.

Dado que las porfirinas son compuestos fuertemente coloreados, la mayor parte de los cálculos teóricos (3) se han inclinado a la interpretación del espectro de absorción óptica. Mientras que las metaloporfirinas muestran generalmente dos bandas en el espectro, la base libre muestra cuatro bandas, Fig. 2A. La naturaleza de los diferentes metales centrales afecta principalmente la intensidad y la frecuencia de dichas bandas, Fig. 2 B.

Las porfirinas pueden caracterizarse por un aspecto en común, todas poseen un anillo periférico de 16 miembros con 18 electrones. Con algunas excepciones las moléculas de simetría cuadrada, muestran un sistema de bandas en el ultravioleta cercano, alrededor de los cuatrocientos nanómetros, que es muy intenso, llamado banda B o de Soret. Cuando la simetría D_{4h} se rompe, entonces el sistema de bandas se desdobra. De esta manera el espectro característico de las bandas visible y de Soret puede ser atribuido a la naturaleza del metal central y el anillo de 18 electrones.

Las porfirinas son compuestos muy grandes, en cuanto al número de átomos que poseen, y por ello se han estudiado principalmente con métodos empíricos y semiempíricos. Estos se pueden catalogar en métodos de electrones π , convenientes en la explicación de efectos de conjugación en la porfirina, dada su coplanaridad supuesta; y los métodos de electro

nes σ utilizados preferiblemente para metaloporfirinas.

I. Métodos de electrones π .

En estos métodos, los electrones π se mueven bajo un potencial generado por los núcleos y electrones de las uniones σ de la molécula. Los orbitales resultantes pueden ser clasificados de acuerdo a sus propiedades de transformación, ante la simetría asociada.

I a. En el método FEMO (Free electron molecular orbital), los electrones son asignados a orbitales moleculares de energías $E_q = q^2 h^2 / 2mc^2$ en donde q es el número cuántico principal y c es la longitud del anillo. Este método fué el primero que se aplicó en las porfirinas. En un principio se despreció la diferencia entre carbono y nitrógeno. Considerando el anillo de 18 miembros, incluyendo dos de los nitrógenos, se llegó a resultados que estaban inesperadamente de acuerdo a la posición aproximada de las bandas en el espectro, atendiendo la simplicidad teórica. Como una variación, se trataron a los electrones dentro de pozos de potencial, arriba y abajo del plano de la molécula. Nakajima y Kon (4) más adelante utilizaron un método refinado, tomando en cuenta los heteroátomos y algunas ramificaciones. La molécula se divide en partes convenientes y se asocia una función de onda a cada una de ellas, finalmente se establece una combinación lineal (CLOA) para obtener orbitales moleculares. Los resultados de este método se acercan

más a los experimentales, dentro de los métodos FEMO (5,6,7) para porfirinas.

- 1b. Con el método Hückel de orbitales moleculares (HMO), además de las transiciones se pueden obtener el orden de unión interatómico y densidades de carga. La variación del modelo depende del tratamiento de los valores asignados a las integrales de superposición, S , y a los valores empíricos de las integrales coulombicas, α , y de resonancia, β . Platt (8) estudió a las porfirinas haciendo a todas las α iguales y todas las β iguales, despreciando el efecto de los heteroátomos.

Los métodos Hückel dan energías cercanas al experimento, pero ninguno de ellos explica porqué la banda de Soret, es en dos órdenes de magnitud más intensa que la banda Q, Fig. 2 A. Gouterman (9) trató de explicar la razón de intensidades de las dos bandas con el modelo de los cuatro orbitales. Desgraciadamente su parametrización produjo un orden de unión entre el carbono y nitrógeno adyacentes de 0.218, correspondiente a una distancia interatómica demasiado grande. Aún así, sus resultados se acercan en gran medida a los experimentales, considerando la simplicidad del modelo.

El tratamiento empírico de las porfirinas alcanza su máximo nivel con el modelo de Gouterman, dentro de los métodos Hückel (10, 11, 12) aplicados a estos compuestos.

ic. Pariser, Parr (13) y Pople (14) desarrollaron un método semiempírico, PPP, en donde se aplica la aproximación ZDO (zero-differential - overlap), en el cual las integrales que involucran el producto de orbitales sobre los diferentes átomos son tomadas como cero. Quedan por calcular las integrales del tipo - -

$\delta_{\mu\nu}^1 = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$ de intercambio, en donde μ y ν son orbitales atómicos, para el electrón 1 y 2 respectivamente.

También se calculan las integrales en donde interviene el Hamiltoniano $U_{\mu\mu} = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_M | \phi_\mu \rangle$ y $\beta_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_M + V_N | \phi_\nu \rangle$. Los orbitales μ y ν están centrados sobre los átomos M y N afectados por un potencial V nuclear. Las integrales $\delta_{\mu\mu}^1$ se evalúan a partir de los valores de potenciales de ionización y afinidades electrónicas. Las integrales $\delta_{\mu\nu}^1$ se evalúan por métodos electrostáticos y las integrales $\alpha_{\mu\nu}$ y $\beta_{\mu\nu}$ por métodos semiempíricos.

Weiss y Co. (15) estudiaron el compuesto de la base libre, de simetría D₂H (v. Kobayashi (16)) con diferentes parámetros, para los diferentes tipos de nitrógenos, pirrólicos y piridínicos. Dada la simetría D₄h de las metaloporfirinas, utilizaron en este caso nitrógenos equivalentes. Fueron calculadas las energías de transición, primero sin interacción de configuraciones (IC), - luego incluyendo el cálculo de la IC, sobre la base del modelo

de los cuatro orbitales, y finalmente con 52 configuraciones provenientes de excitaciones simples. Se encontró que para cualquier conjunto de parámetros escogidos, las configuraciones $a_{1u} e_g$ y $a_{2u} e_g$ eran degeneradas antes del IC, reafirmando el modelo de Gouterman. Además estas configuraciones daban lugar a cerca del 97% de los estados que propiciaban la banda Q. Sin embargo nuevamente no se pudo explicar la razón de intensidades entre las bandas Q y B.

Con el desarrollo de nuevas variaciones, los métodos PPP confirmaron finalmente que las bandas Q y B provienen de transiciones a estados que son esencialmente la suma y la diferencia de las configuraciones más bajas en energía.

II. Métodos de electrones σ .

En principio, se incluyen además de los electrones π , los que se encuentran en las uniones σ entre los nitrógenos y el metal central, para las metaloporfirinas. Las integrales de superposición, $S_{\mu\nu}$, se calculan utilizando orbitales base tipo Slater (STO) y las integrales de resonancia $\beta_{\mu\nu}$ se calculan a partir de la fórmula $\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} K S_{\mu\nu} (\delta_{\mu\mu} + \delta_{\nu\nu})$ en donde K es una constante y $\delta_{\mu\nu}$ las integrales coulombicas obtenidas de potenciales de ionización del estado de valencia.

Spanjard y Co. (17) estudiaron moléculas de complejos introdu -

ciendo orbitales $3d$, $4s$ y $4p$ para el metal, orbitales $2p\sigma$ y $2p\pi$ para los nitrógenos, y $2p\pi$ para los carbonos. Se obtuvieron resultados más satisfactorios como era de esperarse, por la presencia de los ligandos, confirmando su similitud con el espectro de la base libre.

IIa. Hoffman desarrolló un método (18) que es una extensión del Hückel (EH). Se incluyen todos los electrones de valencia de la molécula y no se desprecian las integrales de superposición entre los átomos al igual que las de resonancia, entre vecinos y no-vecinos. El método permitió hacer cálculos sobre la porfirina no coplanar, tal y como se ha observado en las experiencias con rayos X. Se mostró que el efecto de la no coplanaridad era despreciable.

El primer conjunto de cálculos para metaloporfirinas (19) se efectuó con metales de la primera serie de transición, del magnesio al zinc. se demostró que era posible relacionar el comportamiento magnético de los complejos en términos de la asignación electrónica sobre los orbitales d resultantes del cálculo. Los metales se consideraron contenidos en el plano de la molécula. Con los métodos EH se interpretaron también efectos de luminiscencia.

IIb. Un grupo de investigadores suecos, crearon modificaciones (20) al método PPP, ampliando la naturaleza de los electrones involu-

crados.

Roos y Sundbom (23, 24) , en base a los estudios de Wolfsberg - Helmoltz (25), ampliaron el modelo con la introducción del metal. Se incluyen un conjunto de electrones llamado peel, constituido por los electrones de valencia del metal, los pares libres del nitrógeno y electrones π de éstos mismos. Los orbitales moleculares se expresaron en función de orbitales atómicos (CLOA) tomando en consideración los orbitales 3d, 4s y 4p metálicos, los orbitales σ de los pares libres sobre los nitrógenos y un orbital π para cada uno de los átomos que contribuyen con electrones π al sistema.

Con este método, llamado " PEEL " , se estudiaron moléculas tipo; como las porfirinas y el ferroceno (35) que contienen nitrógenos como ligandos. Se explicó por medio de estos trabajos la diferencia en intensidades entre las bandas Qx y Qy.

Globalmente el valor de este tipo de teoría radica en el énfasis de la necesidad del cálculo del IC, para reproducir el carácter de mezcla, de estados excitados de interés, y en la asignación de un orden de energía preciso para los orbitales.

IIc. El método CNDO (complete- neglect of differential overlap) hace intervenir a todos los electrones de valencia de la molécula (22). Consiste en aplicar la aproximación ZDO a las ecuaciones de -

Hartree - Fock, con ciertas restricciones, para asegurar que los resultados sean independientes de los ejes coordenados escogidos.

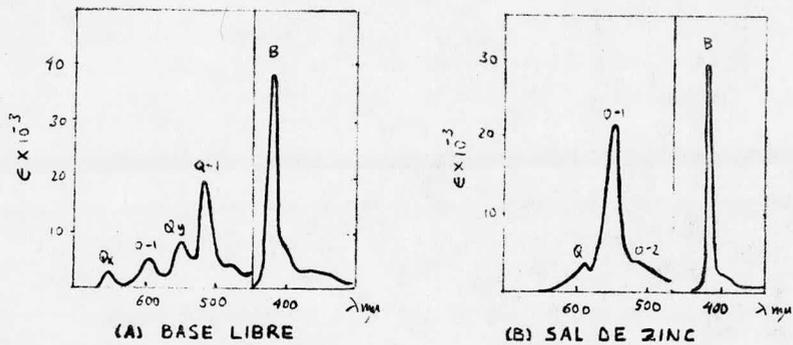


Fig. 2. Espectros de absorción de tetrafenilporfirinas (28)

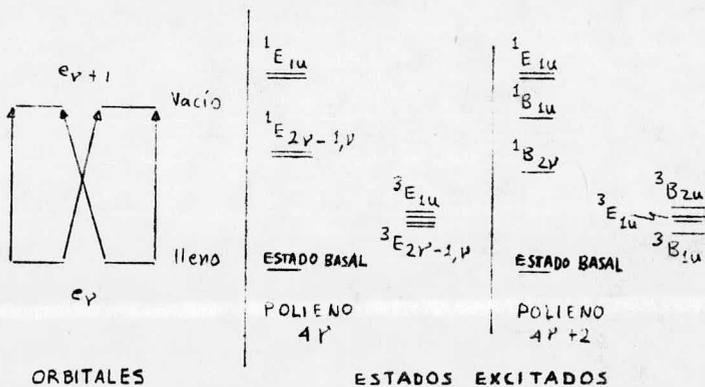


Fig. 3. Modelo de los polienos cíclicos.

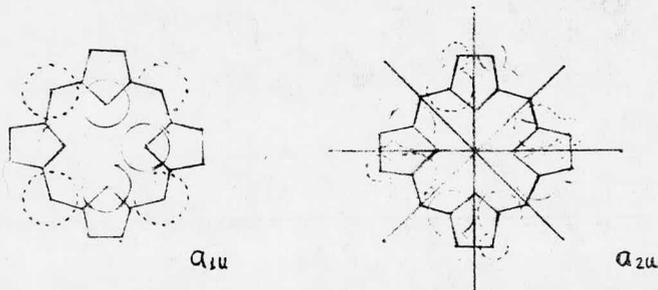
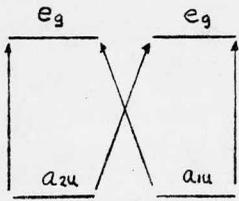
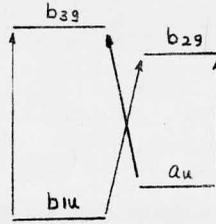


Fig. 4. Propiedades nodales de los orbitales a_{1u} y a_{2u} de la porfirina.



Simetría D_{4h} : x, y trans
forman como E_u



Simetría D_{2h} : x trans
forma como B_{2u} , y, g
mo B_{2u}

Fig. 5. Orbitales de la porfirina.

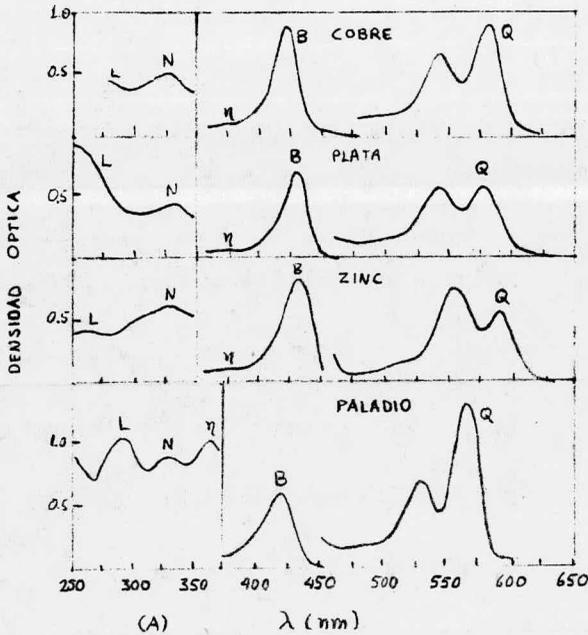


Fig. 6A. Espectros de porfirinas sustituidas (28). Se puede observar la banda η .

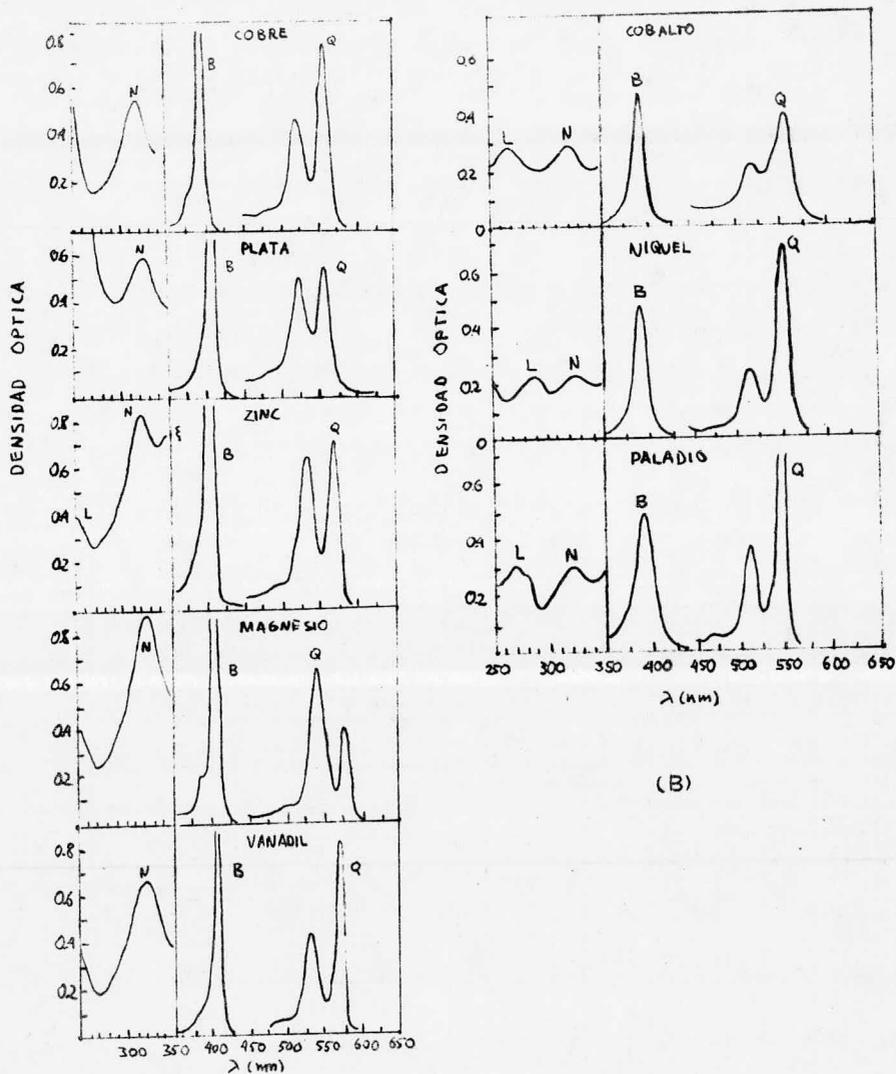


Fig. 6B. Variación de las bandas Q, B, N y L en porfirinas sustituidas (28). Se nota la aparición de la banda ξ en el espectro del Zn.

Espectros de Porfirinas.

La primera interpretación adecuada de los espectros de porfirinas fué expuesta por Gouterman (26) con el modelo de los cuatro orbitales. Se estudiaron en principio las tetrafenilporfirinas, que son compuestos artificiales. Naturalmente se presentan con substituciones alquil, vinil o carbonílicas en las posiciones 1-8, y eventualmente un puente C-C de la posición 6 a la posición 8, Fig. 1. Se dá a continuación una explicación breve de esta teoría para mostrar con un modelo simple la separación de las bandas Q y B, a partir de conjeturas del mismo; así como, por la cercanía relativamente alta de sus resultados con los experimentales, considerando la simplicidad del modelo.

Las bandas en el visible son asignadas a transiciones tipo $\pi - \pi^*$ en las porfirinas y metaloporfirinas. Tales estados son de simetría Eu. Se descomponen, por la presencia de un dipolo, en las direcciones X y Y, de esta manera aparecen las bandas Qx y Qy. Ciertas bandas del espectro se han clasificado como picos vibratoriales con base a la observación de la constancia en la energía de separación y la constancia relativa de las intensidades entre ellas. Fig. 2A.

Teóricamente se considera un polieno cíclico de 4ν o $4\nu + 2$ grupos C H, de simetría $D_{4\nu, h}$ y $D_{4\nu+2, h}$ respectivamente. Los orbitales que dan lugar a las transiciones electrónicas son e_{ν} y

$e_{\nu+1}$, estos son ambos degenerados. En los polienos $4\nu+2$ los orbitales e_{ν} están llenos. Las transiciones $e_{\nu} - e_{\nu+1}$ dan lugares a estados excitados E_{1u} , B_{1u} y B_{2u} . Fig. 3, estas dos últimas prohibidas. El polieno 4ν tiene el orbital e_{ν} lleno a la mitad. En este caso, las transiciones obtenidas son E_{1u} y $E_{2\nu-1,u}$, siendo esta última prohibida.

Las principales transiciones de la porfirina ocurrirán preferiblemente entre los orbitales más altos llenos, de simetría a_{2u} y a_{1u} , y los más bajos vacíos de simetría e_g . Los orbitales $a_{1,2;u}$ tienen cuatro nodos y los e_g cinco nodos. Simbolizando orbitales e_4 y e_5 de un polieno cíclico de 16 y 18 miembros, Fig. 4.

El tratamiento de orbitales moleculares específico de porfirinas, identificó las bandas visibles Q con las transiciones $a_{1u} - e_{g_1}$, e_{g_2} y la banda B o de Soret con las transiciones $a_{2u} - e_{g_1}, e_{g_2}$. La interpretación requiere que las dos bandas sean iguales en intensidad; sin embargo, se sabe experimentalmente de la diferencia de alturas de las bandas mencionadas. Para explicar este hecho Gouterman asumió que los orbitales a_{1u} , a_{2u} se encontraban accidentalmente degenerados, lo que hizo al modelo de los polienos directamente aplicable. Fig. 3.

Para el espectro de las metalo-tetrafenilporfirinas, y observando que las transiciones ocurren entre pares degenerados, se aplica

el modelo del anillo de 16 miembros. Considerando que el principal efecto del metal sobre las transiciones $a_{1u} - e_{g_1}$, e_{g_2} y $a_{2u} - e_{g_1}$, e_{g_2} es el de la conjugación de los orbitales $p\pi$ del metal con los orbitales π del anillo, los resultados experimentales reafirman la explicación. Se ha demostrado que a medida que el metal es más electropositivo, el orbital a_{2u} aumenta en su energía, y en el caso de una degeneración las consecuencias son el corrimiento del espectro hacia el rojo y la intensificación de las bandas. La interacción entre el orbital $2p\pi$ metálico y el a_{2u} puede ser visualizada a partir de las propiedades nodales de este último orbital, Fig. 4.

El espectro de la base libre puede interpretarse, observando que los dos últimos átomos de hidrógeno centrales estabilizan un anillo de 18 miembros. Entonces los estados pueden explicarse convenientemente con el anillo de 18 miembros mejor que el de 16 miembros, debido a la existencia de las configuraciones B_1 y B_2 Fig. 3,5. De esta manera las bandas Q_x y Q_y se desdoblan, si consideramos la transformación del espectro de las metaloporfirinas a la base libre.

La teoría de los cuatro orbitales explica a buen grado las transiciones de baja energía en el espectro; sin embargo, es insuficiente para poder explicar las bandas que están arriba de las transiciones B y Q.

Con los métodos SCMO-PPP (27) (self - consistent -molecular-orbital PPP) fué posible dar en principio una explicación conveniente para dichas bandas, de acuerdo al estudio de Gouterman y Weiss (28) efectuado con deuteroporfirinas substituidas. Las teorías de PPP y Hückel concuerdan en la existencia de configuraciones próximas a la banda de Soret. Se trataba de generaciones muy ensanchadas que interactuaban una con otra y con la banda B para formar los estados N y L, las cuales para cálculos cuantitativos, resultaban costosas en base a la IC, dado que su intensidad se vé opacada por la intensidad tan alta de la banda de Soret.

Debido a la complejidad de configuraciones, se esperaba entonces una mezcla de transiciones electrónicas débiles, y transiciones electrónicas prohibidas, pero vibracionalmente permitidas.

Se clasificaron los estados que aparecen arriba del B empezando por la banda llamada η , que se revela en el espectro de las porfirinas substituidas de carbonilos, cerca de los 370 nm., Fig. 6A.

Una banda, ξ , aparece como un hombro bien resuelto en algunas porfirinas de Zn, Fig. 6B.

Un primer sistema fuerte aparece de 350 a 320 nm, llamado N, presentándose en tres formas diferentes dentro del conjunto de porfirinas estudiado:

- a) En metalo-alkilporfirinas. Banda ancha con el máximo entre 330 y 320 nm, usualmente con un leve hombro resuelto a 310 nm.

- b) En las porfirinas de base libre. La banda se vé reducida a un hombro o inflexión, efecto probablemente debido a la amplitud de la banda de Soret. La simetría es en este caso D 4h.
- c) En porfirinas vinil o carbonil-substituidas. Banda muchas veces intensificada, susceptible de corrimiento hasta los 345 nm.

El segundo sistema de bandas principal que aparece adelante de los anteriores, es el llamado L encontrándose entre los 310 a 225 nm, con desdoblamientos en algunas ocasiones, o bien mostrando un hombro. Las formas en que se dán son:

- a) Un pico amplio, simple o doble en las porfirinas de Co , Ni y alquilicas .
- b) Un pico usualmente doble, en metalo y bases libres de diacetyl-deuteroporfirinas, Fig. 6 A.
- c) Un hombro amplio en metalo y bases libres de porfirinas, o bien un pico bien resuelto de 280 a 265 nm en otras bases libres de porfirinas.

Se identificaron las bandas N y L como transiciones $\pi - \pi^*$ débilmente permitidas. La banda L se predice como un estado con menor intensidad intrínseca que la banda N. Esta afirmación se basa en la existencia de las bandas L en los espectros de muchas porfirinas

simetricamente substituidas, o algunas veces sólo presentes como una leve curvatura. Las múltiples formas de las bandas L se atribuyen a posibles transiciones $\pi - \pi^*$ de alta energía. También se creyó que en un principio no eran permitidas, y que se hacían permitidas a causa de perturbaciones por substitución o posiblemente por transiciones de transferencia de carga, no explicables con el modelo utilizado.

Dado que el modelo SCMO-PPP no permite obtener las posibles transiciones de tipo $n - \pi^*$, los resultados son susceptibles de modificación. Por otra parte las transiciones $\pi - \pi^*$ son demasiado intensas como para provenir de transiciones $n - \pi^*$, o bien d - d metálicas, lo cual fortalece el valor de este tipo de trabajos.

Como el estudio experimental se efectúa a temperatura ambiente, existe un número de posibles transiciones, que a temperatura baja pudieran resolverse claramente. Factor que debe de ser considerado en la asignación de las bandas.

Los cálculos de Weiss y Gouterman se incluyeron 29 configuraciones. Para las metaloporfirinas, no se escogió ninguna electronegatividad en especial, para el metal central. Igualmente la naturaleza de los nitrógenos se consideró semejante. Las limitaciones de sus cálculos fueron debidas a que (a) no se toman en cuenta las

substituciones sobre el anillo (b) se comparan datos con porfirinas de diferente simetría (c) los cálculos dan solamente transiciones $\pi - \pi^*$; aunque , se pueden inducir los efectos del metal o de los pares libres del nitrógeno, como perturbaciones.

Con los modelos EH o PPP modificados, se han logrado calcular transiciones diferentes a las π , π^* . Sundbom (21), que incluyó el metal central y los nitrógenos (pares libres), efectuó un cálculo extenso introduciendo todas las configuraciones de excitaciones simples. Calculó una transición $n - \pi^*$ a una frecuencia de 31600 cm., con una fuerza, f, del oscilador de 0.0001, polarizada en z. Sin embargo, debido a la escasez de datos experimentales, no pudo comprobarse sus resultados. La banda Qy la obtuvo como la más intensa con respecto a la banda Qx.

Estudios comparativos de metaloporfirinas.

Zemer y Gouterman (19) estudiaron en forma comparativa el efecto del metal central de la porfirina, con los elementos de transición del magnesio al zinc, atendiendo sus propiedades magnéticas al estado fundamental. Utilizaron el método Extended Hückel (EH) que incluye además de los electrones π del sistema, todos los electrones de valencia sobre los átomos H, C y N. Incluyeron también los electrones de valencia en el metal para los orbitales 3d, 4s y 4p. La geometría que utilizaron para la porfirina fue una proyección de la tetrafenilporfirina, D 4h. Las distancias del metal a

los nitrógenos las tomaron del trabajo de rayos X realizado por Fleischer, Miller y Webb (29). Aproximaron las integrales H_{pq} = $\langle \chi_p | H_{eff} | \chi_q \rangle$, introduciendo un parámetro específico a partir del cual pudieron ajustar su modelo, para considerar únicamente transiciones $\pi - \pi^*$.

Utilizaron para su cálculo orbitales simples de Slater, dependientes de un solo parámetro, ξ . Calcularon las integrales S_{pq} entre el metal y los nitrógenos con los mejores orbitales 3d y 4s disponibles, debido precisamente al interés de estudiar el efecto del metal sobre los ligandos. Introduciendo sus cálculos para este fin los orbitales de Watson (30). Al respecto, Slater (31), quien originalmente dió valores de ξ , y Clementi (32), obtienen valores de dicho parámetro respectivamente extremos a los de Watson.

En el caso de los orbitales 4p del metal, el problema es diferente, los orbitales están virtualmente vacíos en el estado fundamental de la molécula. Zerner y Gouterman (Z. y G.) asignaron los exponentes de las funciones 4s a las funciones 4p, debido a la analogía existente entre moléculas como Be_2 , Li_2 , LiH , etc. En estos casos los orbitales 2p no están ocupados en el átomo, como similarmente sucede en los orbitales 4p del metal en las porfirinas. Al respecto, el mejor cálculo CLOA para estas moléculas muestra que los exponentes optimizados para el 2s y 2p son muy cercanos

e igualmente cercanos, para el caso del orbital 2s del átomo aislado.

En los cálculos, el término H_{pp} , que puede entenderse como el representante de la energía de un electrón en un orbital atómico específico moviéndose en el campo del núcleo atómico, se aproximó en forma diferente, a trabajos antes realizados. Se consideró el proceso de ionización a partir del átomo aislado ligeramente perturbado; esto último, debido a su estancia en la molécula. Se observó que principalmente en los elementos de transición algunas veces se presentan configuraciones de iones altamente excitados; y que por lo tanto, el ión o el átomo podrían estar en forma excitada. Se propuso una intervención promedio de los dos tipos de procesos, análogo al promedio del potencial de ionización del átomo y la afinidad electrónica del ión. De esta manera obtuvieron globalmente potenciales de ionización de orbitales atómicos desde la aproximación común a partir de los potenciales del estado de valencia. A este respecto, se consideró la carga sobre los átomos.

De acuerdo a las energías calculadas, Fig. 7A. para los orbitales más bajos vacíos y los más altos llenos, y de acuerdo a la ocupación electrónica el Zn y el Ni aparecen como diamagnéticos, Cu y Co como paramagnéticos. La dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética para el complejo de cobalto se atribuyó a un probable movimiento del hueco electrónico entre los cuatro or

bitales d, metálicos, muy cercanos en su energía.

Se predijo al hierro en estado de triplete. En cuanto al compuesto de Ni, se observa que con la adición de piridina éste aparece como paramagnético. Asimismo, con la adición de ligandos al complejo de hierro, éste se transforma en diamagnético. El Mn (II) se predijo en estado de cuarteto. Atribuyeron el comportamiento de las porfirinas de Mn (II) y Fe (II) a la superposición de los orbitales d, metálicos, con el orbital de la piridina $a_{2u}(\pi)$. Se estudió el comportamiento del complejo de Ni en piridina, formando un nuevo complejo con una piridina 2Å arriba del metal. Se observó el efecto de elevar la energía del orbital $3dz^2$, el más alto ocupado, y el de bajar la energía del orbital $3dx^2-y^2$ por debajo del $e_g(\pi)$, ambos los más bajos vacíos, Fig. 7A.

Para el Mn (II) y Fe (II), el orbital $3dx^2-y^2$ cae arriba del orbital $e_g(\pi)$, los otros orbitales d están más cercanos al orbital $a_{2u}(\pi)$, que en el caso del Co y Ni. Se puede relacionar la fuerte atracción de estos metales por los ligandos, con este hecho; los ligandos adicionales elevan la energía del orbital dz^2 por encima del $a_{2u}(\pi)$, eliminando así la degeneración accidental de los orbitales.

En cuanto a las diferencias de energía electrónicas tipo π , haciendo un promedio de las transiciones $\Delta E (a_{2u} - e_g)$ y un promedio para las transiciones $\Delta E (a_{1u} - e_g)$, resultan ser configuraciones altamente mezcladas, produciendo estados excitados, E_u ,

próximamente degenerados.

Los metales no existen con una carga +2 , de acuerdo a los resultados de población electrónica. En orden decreciente a su carga se encontraron como $Zn > Co > Ni > Cu$. Lo que recuerda el orden de los potenciales de media celda , $M \rightarrow M^{z+} + 2e$, indicadores relativos de la electronegatividad. El Mn y el Fe no entran en dicho orden; sin embargo, añadiendo moléculas de agua al complejo, se resuelve dicho problema. En general la población electrónica sobre los metales se infiere como $d^{n-1} s^{0.5} p^{0.5}$ (casi neutral), mejor que la clásica d^{n-2} (carga +2). El orden de carga obtenido para los metales es exactamente el contrario al orden de estabilidad de las porfirinas obtenido por algunos autores, en base a trabajos experimentales.

Finalmente, los espectros de los complejos en general, son muy semejantes, lo que conduce suponer un efecto débil del metal sobre el sistema de electrones π del anillo.

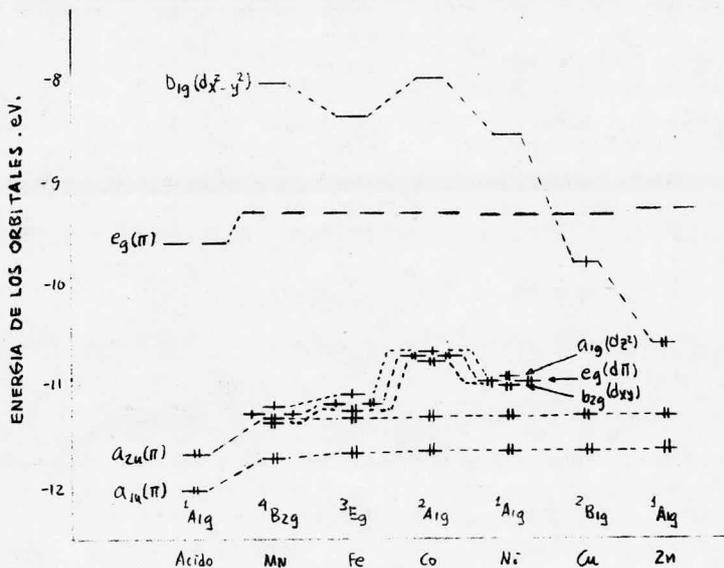


Fig. 7A. Energía de los orbitales en metaloporfirinas según Zerner y Gouterman (19)

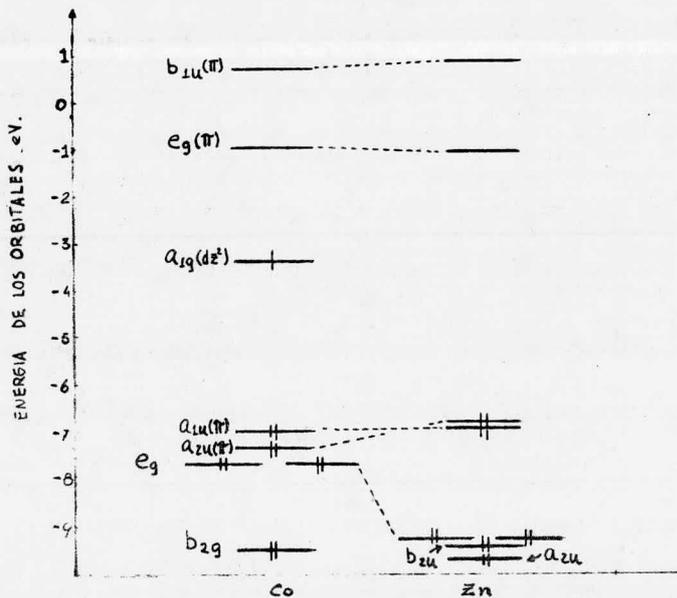


Fig. 7B. Energía de los orbitales obtenida en este trabajo

DETALLES DEL CALCULO.

Se utilizó fundamentalmente el método "PEEL" para efectuar los cálculos de este trabajo. Una visión más general de esta teoría se puede encontrar en la tesis de licenciatura de Martínez, J. R. (33). Se utilizó el programa escrito por M. Sundbom, OPS ZDO, modificado por G. Höjer.

La geometría de las porfirinas y la numeración de los orbitales en el cálculo efectuado se muestran en la figura 8. Las distancias interatómicas fueron las utilizadas por Roos y Sundbom (24). Las distancias entre el metal y nitrógenos de 2.042 y 1.96 Å para el Zinc y Cobalto respectivamente (25). La distancia del centro del par libre al nitrógeno fué de 0.3670 Å.

Siguiendo la aproximación de las esferas uniformemente cargadas, para el cálculo de las integrales $\chi_{\mu\nu}$, la distancia del carbono al centro de la esfera fué de ± 0.736700 Å arriba por debajo del plano de la molécula respectivamente. De igual manera para el nitrógeno fué de ± 0.586350 Å.

Se cuenta en total con 37 orbitales atómicos en cada porfirina. De ellos, 24 de tipo π corresponden a los carbonos y nitrógenos del sistema, con un total de 24 electrones de ocupación. Se tienen cuatro orbitales para los pares libres sobre los nitrógenos, escogi

dos como híbridos sp^2 de azina, con una ocupación total de 8 electrones. Finalmente se asignaron 9 orbitales para el metal, con 12 electrones para el Zn, los cuales llenan completamente los orbitales 4s y 3d, constituyendo así una capa cerrada. Para el cobalto se tienen 9 electrones del mismo tipo, constituyendo la capa abierta. Los orbitales 4p permanecen virtualmente vacíos. Tabla 1.

Se asignó una carga inicial para los metales de + 2. La simetría de las porfirinas fué de naturaleza D_{4h} .

Las integrales de resonancia $\beta_{\mu\nu}$ entre el metal y pares libres del nitrógeno, fueron calculadas a partir de la fórmula propuesta por Wolfsberg-Helmholtz (25) :

$$\beta_{\mu\nu} = -\frac{K_{\mu}}{2} (I_{\mu} + I_{\nu}) S_{\mu\nu}$$

En donde I_{μ} e I_{ν} son potenciales de ionización del estado de valencia para los orbitales del metal y nitrógenos, respectivamente. K_{μ} es una constante específica (36) para el metal, con valores característicos para los orbitales 4s, 4p y 3d, Tabla 1.

Las integrales de superposición, $S_{\mu\nu}$, fueron obtenidas de un programa llamado "Overlap" elaborado por G. Höjer. Se utilizaron para este fin 10 funciones base tipo Slater (STO) para los orbitales s del metal, las mismas que se utilizaron para los orbitales p . Se asignaron para los orbitales 3d, cuatro funciones base, Tabla 2.

Se asignó una función base para el orbital 2s y una para el orbital 2p, del nitrógeno. Los valores de los coeficiente y exponentes utilizados, Tabla 2, se tomaron de los cálculos realizados por Watson (30) en el caso del metal, y de los realizados por Clementi y Raimondi (32), para los nitrógenos.

Las integrales de tipo $S_{\mu, N(n)}$, en donde μ corresponde a los orbitales del metal y $N(n)$ a los orbitales n de los nitrógenos, se obtienen directamente del programa. Las integrales $S_{\mu, N(n)}$, para las cuales $N(n)$ corresponde a los pares libres sobre los nitrógenos, se obtuvieron considerando a éstos como híbridos sp^2 de acuerdo a la fórmula :

$$S_{\mu, N(n)} = \frac{1}{\sqrt{3}} \langle 2s | \mu \rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \langle 2p | \mu \rangle$$

Los valores de los parámetros de Slater y Condon (34), para evaluar las integrales de repulsión de un centro, se tomaron de los cálculos de Hanazaki y Nagakura (37). ϵ , que representa la interacción de los orbitales del metal con los del "core", junto con los valores de las integrales de repulsión J y K se dan en la Tabla 3. La penetración, $\Delta\alpha_{\mu}$, entre los orbitales del metal y los átomos neutrales de la molécula, se estimó de acuerdo a la fórmula siguiente:

$$\Delta\alpha_{\mu} = \frac{4(\bar{\mu} \cdot \bar{r})}{r^3}$$

Donde $\bar{\mu}$ es el momento dipolar, centrado en el átomo de nitrógeno,

con un valor de 2.25 D, correspondiente al que presenta el nitrógeno en la piridina. La fórmula se reduce a $\Delta\alpha_{\mu} = 4\mu / r^2$ debido a la simetría de la molécula. Se obtuvieron valores de la penetración para el Zn y Co de 0.237799 y 0.257587 a.u., respectivamente. Los valores de r, la distancia entre el metal y los nitrógenos fué la mencionada anteriormente.

Se introdujo en el cálculo un número límite de 80 configuraciones, provenientes de excitaciones simples, para cada simetría; debido a las restricciones de tiempo en la computadora utilizada, por lo que hubo desgraciadamente que eliminar las transiciones provenientes de los niveles más bajos ocupados a los más altos vacíos.

| Numeración asignada a los orbitales del metal. | | Constantes K_{μ} y Potenciales de ionización de los nitrógenos. en a.u. | |
|--|----|---|------------------------|
| 4s | 29 | K_{4s} | 1.05 |
| 4p | 30 | K_{4p} | 1.05 |
| 4p | 31 | K_{3d} | 2.88 |
| 4p | 32 | $I_{N(n)}$ | 0.4508 |
| 3d | 33 | $I_{N(n)}$ | 0.4006 |
| 3d | 34 | Potenciales de ionización del metal. a.u. | |
| 3d | 35 | I | 0.345217 0.285880 |
| 3d | 36 | I | 0.144052 0.233533 |
| 3d | 37 | I | 0.391250 0.434178 |

Tabla.1. Valores de los parámetros K_{μ} y potenciales de ionización I_{μ} , I_N , en a.u. (35)

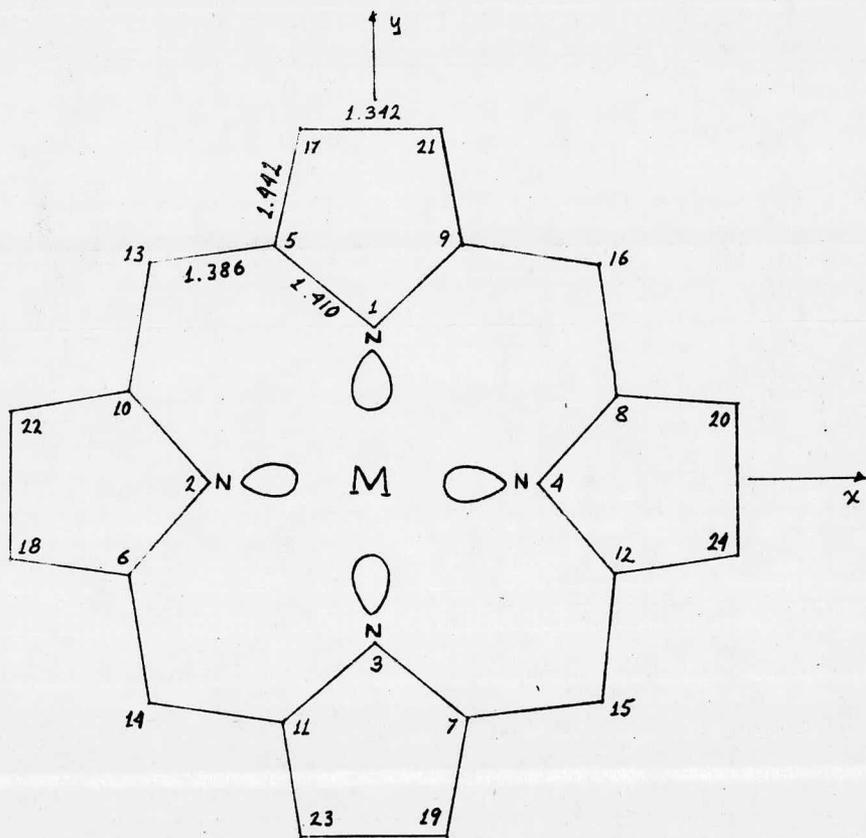


Fig.8. Geometría y numeración de los orbitales. "M" es el metal central.

| METAL Nº CUÁNTICO | | Z_n | | Co | |
|-------------------------|---|-------------|-----------|-------------|-----------|
| | | COEFICIENTE | EXPONENTE | COEFICIENTE | EXPONENTE |
| # | n | | | | |
| 0,1 | 1 | -0.020849 | 31.4551 | -0.021637 | 28.2211 |
| | 2 | -0.011302 | 28.0269 | -0.012492 | 24.8418 |
| | 2 | 0.046149 | 14.6725 | 0.054845 | 12.7414 |
| | 3 | 0.074683 | 13.6516 | 0.073306 | 11.8003 |
| | 3 | -0.028469 | 8.3237 | -0.039029 | 6.9662 |
| | 3 | -0.371800 | 4.7860 | -0.371031 | 4.2382 |
| | 4 | 0.164872 | 5.1559 | 0.152387 | 4.6066 |
| | 4 | 0.365276 | 2.3916 | 0.371645 | 2.1708 |
| | 4 | 0.589286 | 1.4066 | 0.593970 | 1.2950 |
| | 4 | 0.167754 | 0.9130 | 0.154221 | 0.8560 |
| 2 | 3 | 0.426354 | 2.5100 | 0.450905 | 2.2181 |
| | 3 | 0.532543 | 4.8884 | 0.531608 | 4.3406 |
| | 3 | 0.191487 | 9.1827 | 0.163007 | 8.1624 |
| | 3 | 0.002918 | 16.0379 | 0.003933 | 14.4926 |
| NITRÓGENOS | | | | | |
| | | COEFICIENTE | EXPONENTE | | |
| 0 | 2 | 1.0000 | 1.9237 | | |
| 1 | 2 | 1.0000 | 1.9170 | | |

Tabla.2. Valores de los coeficientes y exponentes utilizados en las funciones base para el cálculo de las integrales β_{np} . Se aproxima $4s = 4p$ (30,32).

| PARAMETROS | Z_n | C_0 | PARAMETROS | Z_n | C_0 |
|---------------------|---------|---------|---------------------|-------|-------|
| $\epsilon(s)$ | -123.77 | -80.75 | $J(sp)$ | 7.61 | 6.81 |
| $\epsilon(p)$ | -101.18 | -63.21 | $J(p_x, y)$ | 6.51 | 6.37 |
| $\epsilon(d)$ | -221.12 | -110.18 | $K(d_{xy}, yz)$ | 1.18 | 0.86 |
| $J(dd)$ | 22.71 | 14.86 | $K(d_{xz}, z^2)$ | 0.85 | 0.63 |
| $J(ss)$ | 8.61 | 7.77 | $K(d_{xy}, z^2)$ | 1.34 | 0.96 |
| $J(pp)$ | 6.79 | 6.61 | $K(d_{xy}, x^2y^2)$ | 0.68 | 0.52 |
| $J(d_{xz}, yz)$ | 20.36 | 13.16 | $K(sd)$ | 0.26 | 0.11 |
| $J(d_{xz}, z^2)$ | 21.02 | 13.59 | $K(d_{xy}, p_x)$ | 0.34 | 0.10 |
| $J(d_{xy}, z^2)$ | 20.02 | 12.93 | $K(d_{xy}, p_z)$ | 0.10 | 0.01 |
| $J(d_{xy}, x^2y^2)$ | 21.35 | 13.81 | $K(d_{z^2}, p_x)$ | 0.18 | 0.05 |
| $J(sd)$ | 10.71 | 9.24 | $K(d_{z^2}, p_z)$ | 0.42 | 0.13 |
| $J(d_{xy}, p_x)$ | 9.22 | 7.53 | $K(sp)$ | 1.13 | 0.82 |
| $J(d_{xy}, p_y)$ | 8.73 | 7.33 | $K(p_x, y)$ | 0.14 | 0.12 |
| $J(d_{z^2}, p_x)$ | 8.92 | 7.42 | | | |
| $J(d_{z^2}, z)$ | 9.41 | 7.60 | | | |

Tabla 3. Parámetros de Slater y Condon, semiempíricos, calculados por Hanažáki y Nagakura, en eV. (35)

RESULTADOS Y DISCUSION.

Estado fundamental.

En la Tabla 4A se muestra la población electrónica obtenida sobre los metales Zn y Co y sobre los átomos de la porfirina. Se mencionan únicamente los carbonos representativos de tres sistemas hipotéticos de anillos que forman el esqueleto fundamental de complejo.

Los resultados son discutidos en base a comparaciones con el trabajo realizado por Zemer y Gouterman (19) sobre metaloporfirinas.

En la Tabla 4B se dan las configuraciones del estado fundamental para los metales. Zemer y Gouterman (Z. y G.) obtienen para los orbitales 3d, 4s y 4p metálicos, una población electrónica más alta, que la obtenida en este trabajo. Para el caso del Zn, este hecho se refleja en la carga obtenida sobre el metal de + 0.4009 en su cálculo, y de + 0.918 en este trabajo.

Para el Co, los resultados muestran una población más baja únicamente para los orbitales 3d y 4s; sin embargo, la carga sobre el metal fué de + 0.427 nuevamente más alto, contra + 0.3415 obtenida por ellos.

En los cálculos tipo EH, el orden de la población n sobre los carbonos es $C(16) < C(21) < C(9)$. En el caso del modelo SCMO-PPP el orden varía a $C(9) < C(16) < C(21)$; resultados que concuerdan con los obtenidos.

De la Tabla 4A se puede notar que existe una transferencia de 0.14 el de los orbitales $a_{2u}(\pi)$, de la porfirina de Co, hacia el orbital $4p_z$ del metal. Para el Zn, es apenas de 0.0827 el; resultado que se esperaba debido a la población electrónica sobre los orbitales d, aproximadamente de 2 el. Se puede observar también para el cobalto, una transferencia de 0.24 el de los orbitales $3dxz$, yz hacia los orbitales de la porfirina con simetría e_g .

En cuanto a la configuración del estado basal la asignación del número de electrones sobre cada orbital, los resultados son expuestos en la Tabla 4 C. Concordamos con Z. y G. en el orbital de capa abierta, a_{1g} , para el Co. En el caso del Zn, no se obtiene el orbital b_{1g} como el más alto ocupado, sino el orbital a_{2u} . Se espera que en próximos trabajos, los resultados sean más satisfactorios. El orden de los orbitales de acuerdo a su energía, se muestra esquemáticamente en la Fig. 7 B. Los valores específicos de las energías se dan en la Tabla 5.

Los orbitales de antiunión metal ligando tienen la simetría $b_{2g}(xy)$, $a_{1g}(z^2)$, $e_g(xz, yz)$ y $b_{1g}(x^2-y^2)$. El orbital b_{2g} es puramente metálico, dado que no se incluyen en el método utilizado ligaduras contenidas en el plano.

Para el Zn, los orbitales a_{1g} son de carácter metálico, z^2 principalmente, como en el Co, el orbital $1e_g$ es metálico, mientras que los orbitales $2e_g$ y $3e_g$ son decididamente π , resultado que concuerda

con observaciones efectuadas anteriormente, acerca de la fuerte mezcla existente entre los orbitales d y los del anillo de la porfirina. El orbital $1b_{1g}$, es de carácter metálico, mientras que el $2b_{1g}$, se mezcla con el anillo. Los orbitales a_{1g} y $3a_{1g}$ son en este caso prácticamente degenerados.

Estados excitados.

De acuerdo a un modelo simple, las transiciones que presenta un compuesto metálico de transición, pueden ser de tipo d-d, de transferencia de carga y $\pi - \pi^*$. Sin embargo, en un modelo más completo se presentan transiciones más específicas como las del tipo $\pi - \pi^*$ entre los ligandos únicamente, y transiciones resultantes de mezclas complejas de configuraciones.

Para el compuesto de Co, capa abierta, se pueden dar tres tipos de excitaciones :

- a) de un orbital doblemente ocupado al a_{1g} , del orbital capa abierta.
- b) Del orbital a_{1g} a uno vacío.
- c) De un orbital doblemente ocupado a uno vacío.

Las primeras dos formas de excitaciones dan lugar a dobletes, mientras que la última dá lugar a un cuarteto y dos tipos de dobletes.

Los de este último tipo se observan como transiciones del anillo π , y pueden ser descritos como estados excitados que resultan de la interacción entre electrón desapareado del metal y el estado de triplete o singulete que presente el anillo de la porfirina.

En este trabajo no se discutirán dichas transiciones.

Para el caso del Zn, capa cerrada, se presenta únicamente un tipo de excitación de naturaleza $\pi - \pi^*$, el cual dá lugar a estados de singulete y triplete.

En las Tablas 6A,B se dan las frecuencias ν y fuerza del oscilador f asignadas a las transiciones obtenidas del trabajo experimental efectuado por Caughey y Co (28) sobre ésteres de metalo-deuteroporfirinas IX substituidas. Se escogieron únicamente las transiciones por debajo de los 45 000 cm^{-1} . Se incluyen para el Co las transiciones de tipo d-d metálicas, las de transferencia de carga (TC), del orbital a_{1g} a los orbitales del anillo. Las transiciones de tipo π dentro del anillo son nombradas P, siguiendo la nomenclatura de Roos y Sundbom (36) .

Las transiciones calculadas son asignadas, efectuando un estudio comparativo con las obtenidas experimentalmente. Para ello se consideran fundamentalmente las frecuencias, y en menor grado las intensidades de las bandas .

En la mayoría de los casos se nota que las frecuencias obtenidas

son mayores a las observadas, tanto para el compuesto de cobalto, como para el del Zn.

La mayor parte de los estados surge de excitaciones de los orbitales más altos llenos $3a_{1u}$ y $1a_{1u}$ hacia los más bajos vacíos, $5e_g$. Lo cual era un resultado esperado, de acuerdo a lo antes discutido.

La porfirina del Zn, presenta, Tabla 6A una frecuencia calculada para la banda Qx de 16.9 kK (1 kK = 1000 cm^{-1} .) menor a la experimental de 17.57 kK. Al respecto, Roos y Sundbom, quienes efectuaron un cálculo de transiciones para la porfirina de Cu, con el mismo método utilizado aquí, encuentra una frecuencia mayor para dicho estado. No se asignó ningún valor a la banda Qy, debido a las restricciones sobre el número de configuraciones incluidas en el trabajo.

Para la banda B o de Soret, se obtuvo una frecuencia mayor, de 32.7 kK frente a 24.880 kK del experimento. Las bandas N y L del ultravioleta, también se obtuvieron arriba de las observadas. La banda N se obtiene en los 37.0 kK, frente a 31.25 kK y la banda L en los 41.4 kK frente a 39.530 kK, del experimento.

Todas las transiciones asignadas son de tipo π , de simetría E_u , lo cual se esperaba, debido a los resultados de trabajos ya mencionados.

Roos y S. (36) suponen que el efecto del corrimiento es debido a la estabilización de los orbitales $2a_{2u}$ y $3a_{2u}$ de la porfirina, por el orbital $4p_z$ metálico, de simetría semejante.

Para el compuesto de Co , Tabla 6 B, la banda Qx se obtiene experimentalmente a una frecuencia de 18.210 kK. Al respecto, dos de las transiciones obtenidas son asignables a dicha banda por lo que sus frecuencias, de 16.85 y 20.05 kK ; sin embargo, atendiendo sus intensidades la mayor de ellas, muestra una fuerza del oscilador de 0.03194, contra 0.00002 de la menor. Se optó a rechazar esta última, demasiado pequeña, como la representativa de la banda, en base a las intensidades observadas en los espectros de porfirinas.

La banda B se obtiene a los 33.0 kK frente a 25.510 kK experimentales. La banda N se calculó a los 37.21 kK frente a 28.02 Kk y la L a los 37.03 kK contra 31.35 kK.

Se obtuvieron cinco transiciones tipo π , de simetría E_u , todas ellas con una fuerza del oscilador pequeño. Se atribuyen estados de doblete, que como se dijo anteriormente no se discutirán aquí.

Además de las transiciones π , se obtuvieron tres del tipo d-d, dos de ellas a bajas frecuencias, de 4.9 kK (E_g) y de 13.2 kK (B_{2g}), ambas prohibidas. La tercera se obtuvo a una frecuencia de 44.0kK (E_u) también prohibido. Finalmente se calculó una

transición T C a los 35.2 kK (B_{1g}) prohibida.

En ambas porfirinas, las intensidades de las bandas no corresponden a las observadas. Para los dos compuestos, se obtiene la banda N como la más intensa, y no la de Soret; no obstante, la banda Q se calcula menos intensa que la B. Las bandas N y L tampoco se obtienen con intensidades similares. Roos y S (36) obtienen resultados semejantes, en su cálculo para el Cu, lo que evidencia un error en el método, generalizado a todas las porfirinas de este tipo.

Se comparan los resultados obtenidos para las dos metaloporfirinas estudiadas, con los cálculos realizados por M. Sundbom (21) sobre la base libre, empleando el mismo método utilizado en este trabajo. Sus cálculos dan también un corrimiento hacia frecuencias más elevadas, de las bandas B, N y L, para la banda Q es a la inversa.

Se puede comparar, en base a dichos cálculos, el corrimiento extra atribuido a la presencia del metal central que presenta el espectro de las metaloporfirinas con respecto al de la base libre, considerando la diferencia $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$ entre las frecuencias ν_2 obtenidas aquí, y las frecuencias ν_1 de la base libre. Para estas últimas se hace un promedio individual de cada banda debido al desdoblamiento que se presenta. Para las dos porfirinas estudiadas, las bandas Qx y B muestran un $\Delta\nu$ muy grande, ~ 1.5 , las bandas N y L no se alejan mucho, presentan un $\Delta\nu$ de ~ 1.5

| | Zn | | Co | |
|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|
| | Zerner v Gout. | Este Trabajo | Zerner v Gout. | Este Trabajo |
| C (21) | 1.0099 | 1.0238 | 1.0084 | 1.0328 |
| C (9) | 1.0568 | 0.9771 | 1.0629 | 0.9943 |
| C (16) | 0.9614 | 1.0210 | 0.9613 | 1.0244 |
| N (π) | 1.3360 | 1.4583 | 1.3882 | 1.4472 |
| N (π) | | 1.7481 | | 1.5808 |
| 4p z | 0.2782 | 0.0827 | 0.1954 | 0.1384 |
| 3d z^2 | | 1.9815 | | 1.0136 |
| 3d xz, yz | 1.9991 | 1.9959 | 1.9182 | 1.8790 |
| 3d x^2-y^2 | | 2.0000 | | 0.6042 |
| 3d xy | | 2.0000 | | 2.0000 |

Tabla.4A. Población electrónica para las porfirinas de Zn y Co.

| | Zerner v Gouterman (19) | | | Este Trabajo | | |
|----------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | (3d) ^{9.988} | (4s) ^{0.664} | (4p) ^{0.947} | (3d) ^{9.973} | (4s) ^{0.572} | (4p) ^{0.517} |
| Zn | | | | | | |
| Tot. el: | 11.599 | | | 11.082 | | |
| | carga +0.401 | | | carga +0.918 | | |
| Co | (3d) ^{7.637} | (4s) ^{0.422} | (4p) ^{0.579} | (3d) ^{7.376} | (4s) ^{0.513} | (4p) ^{0.684} |
| Tot. el: | 8.659 | | | 8.573 | | |

Tabla.4B. Población electrónica sobre los metales

| | Zerner v Gout. (19) | | | Este Trabajo | | |
|----|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | (a_{1u}) ² | (a_{2u}) ² | (b_{1g}) ² | (e_g) ⁴ | (a_{1u}) ² | (a_{2u}) ² |
| Zn | | | | | | |
| Co | (b_{2g}) ² | (e_g) ⁴ | a_{1g} | (a_{2u}) ² | (a_{1u}) ² | a_{1g} |

Tabla.4C. Ocupación electrónica del estado fundamental. orbitales mas altos llenos.

| ZINC | | | | | |
|------------------|----------------|---------------|---------------------------------|----------------|---------------|
| SIMETRIA | ENERGIA (a.u.) | CARACTER | SIMETRIA | ENERGIA (a.u.) | CARACTER |
| 1b _{1g} | -0.7154 | d | 4e _g | -0.3431 | 1, N(π) |
| 1a _{1g} | -0.6930 | d | 1a _{1u} | -0.2535 | 1 |
| 1e _g | -0.6449 | d | 3a _{2u} | -0.2531 | 1, N(π) |
| 1b _{2g} | -0.6363 | d | ^{o.v.} 5e _g | 0.0376 | 1, N(π) |
| 2a _{1g} | -0.5514 | d | 2b _{1u} | 0.0328 | 1 |
| 1a _{2u} | -0.5175 | N(π), 1 | 3b _{2u} | 0.1090 | N, 1 |
| 1e _u | -0.5094 | N(n) | 6e _g | 0.1311 | 1, N(π) |
| 2e _g | -0.4951 | N(π), 1 | 2a _{1u} | 0.1405 | 1 |
| 1b _{2u} | -0.4748 | N(π), 1 | 4a _{2u} | 0.1653 | 1, N(π) |
| 1b _{1u} | -0.4153 | 1 | 3b _{1u} | 0.1752 | 1 |
| 2b _{1g} | -0.3706 | d, N(n) | 3a _{1g} | 0.1762 | d |
| 3e _g | -0.3604 | 1, N(n) | 7e _g | 0.1789 | 1, N(π) |
| 2a _{2u} | -0.3532 | 1, N(π) | 5a _{2u} | 0.2546 | d |
| 2b _{2u} | -0.3453 | 1, N(π) | 2e _u | 0.2850 | d |

Tabla.5.A. Características de los orbitales calculados.
Porfirina de Zinc.

o.v. orbital mas bajo vacío

| COBALTO | | | | | |
|------------------|----------------|------------|-----------------------|----------------|------------|
| SIMETRIA | ENERGIA (a.u.) | CARACTER | SIMETRIA | ENERGIA (a.u.) | CARACTER |
| 1b _{1g} | -0.6399 | d, N (n) | 1a _{1u} | -0.2563 | 1 |
| 1a _{1g} | -0.6277 | d, N (n) | c.a. 2a _{1g} | -0.1228 | d |
| 1e _{1u} | -0.5382 | N (n) | 5e _g | -0.0347 | 1, N(π), d |
| 1a _{2u} | -0.5173 | N(π), 1 | 2b _{1u} | 0.0288 | 1 |
| 1e _g | -0.5106 | N(π), d | 3b _{2u} | 0.0945 | 1, N(π) |
| 1b _{2u} | -0.4710 | N(π), 1 | 6e _g | 0.1279 | 1, N(π) |
| 1b _{1u} | -0.4171 | 1 | 2a _{1u} | 0.1389 | 1 |
| 2e _g | -0.3958 | d, N(π) | 4a _{2u} | 0.1529 | d, 1 |
| 2a _{2u} | -0.3611 | N(π), d | 2b _{1g} | 0.1689 | d |
| 3e _g | -0.3606 | 1 | 3b _{1u} | 0.1749 | 1 |
| 3b _{2u} | -0.3473 | 1, N(π) | 7e _g | 0.1763 | 1, N(π) |
| 1b _{2g} | -0.3466 | d | 3a _{1g} | 0.2103 | d |
| 4e _g | -0.2813 | d | 5a _{2u} | 0.2631 | d |
| 3a _{2u} | -0.2657 | 1, N(π), d | 2e _u | 0.3021 | d |

Tabla 5.B. Características de los orbitales calculados.
Porfirina de Cobalto.

c.a. orbital de capa abierta.

| ESPECTRO | SIMETRIA | CALCULO Zn. | | EXPERIMENTO Zn. | | CALCULO BASE LIBRE | | | EXP. BASE LIBRE |
|----------|----------------|-------------|---------|-----------------|---|--------------------|-------|------|-----------------|
| | | V (KK) | f | | | V (KK) | f | POL. | |
| P: QX | E _u | 16.9 | 0.00387 | 17.570 | Q | 13.6 | 0.002 | x | 16.6 |
| | | | | | | 16.3 | 0.012 | y | 18.87 |
| | Qy | | | 18.830 | | | | | |
| P: B | E _u | 32.7 | 1.12125 | 24.880 | B | 26.4 | 0.53 | x | 25.06 |
| | | | | | | 30.9 | 1.8 | y | |
| P: N | E _u | 37.0 | 2.46271 | 31.250 | N | 35.2 | 2.5 | x | 31.55 |
| | | | | | | 35.7 | 0.6 | y | |
| P: L | E _u | 41.4 | 0.26301 | 39.530 | L | 40.2 | 1.0 | x | 37.59 |
| | | | | | | 42.4 | 0.5 | y | |

Tabla. 6A. Transiciones electrónicas para la porfirina de Zn. Estudios comparativo con la base libre, según M. SUNDMOM (21). Los datos experimentales corresponden al trabajo realizado por Coughley y Co (20) sobre Esteres de metalo-deuteroporfirinas IX substituidas.

| ESPECTRO | SIMETRIA | CALCULO Zn. | | EXPERIMENTO ν_{max} | CALCULO BASE LIBRE | | | EXP. BASE LIBRE. ν_{max} | |
|----------|-----------------|-------------|----------|----------------------------|--------------------|------|-------|---------------------------------|-------|
| | | ν | f | | ν | f | pol. | | |
| d — d | E _g | 4.9 | Pb. | | | | | | |
| d — d | B _{2g} | 13.2 | Pb. | | | | | | |
| P | | 15.88 | 0.00009 | | | | | | |
| P: Qx | E _u | | 0.00002 | | | | | | |
| P: Qx | E _u | | 0.03194 | 18.210 | Q | 13.6 | 0.002 | x | 16.16 |
| | | | | | | 16.3 | 0.012 | y | 18.87 |
| P: Qy | | | | 19.490 | | | | | |
| P | E _u | 29.11 | 0.00000 | | | 26.4 | 0.53 | x | 25.06 |
| P: B | E _u | 33.00 | 0.786385 | 25.510 | B | 30.9 | 1.8 | y | |
| TC | B _{1g} | 35.2 | Pb | | | | | | |
| P: N | E _u | 37.21 | 1.64550 | 28.020 | N | 35.2 | 2.5 | x | 31.55 |
| | | | | | | 35.7 | 0.6 | y | |
| P: L | E _u | 42.81 | 0.16515 | 31.35 | L | 40.2 | 1.0 | x | 37.59 |
| | | | | | | 42.4 | 0.5 | y | |
| P | E _u | 37.03 | 0.40502 | | | | | | |
| d — d | A _{2u} | 44.00 | Pb | | | | | | |
| P | E _u | 44.08 | 0.05454 | | | | | | |

Tabla 6.B. Transiciones electrónicas para la porfirina de Co. v. leyenda, tabla 6.A.

CONCLUSIONES.

Observando los resultados obtenidos en este trabajo, se manifiesta la homogeneidad del método utilizado, "PEEL", aplicado en las porfirinas de capa cerrada y capa abierta simple.

Las densidades electrónicas sobre los átomos son congruentes con cálculos efectuados anteriormente, sobre moléculas con el mismo tipo de capas. En las dos porfirinas estudiadas se obtienen cargas relativamente más altas que en otros trabajos del género; sin embargo, se debe tener en cuenta la no dependencia de los parámetros utilizados aquí, con la carga atómica, lo cual la hubiera homogeneizado.

Las frecuencias de las transiciones no son muy cercanas en las observadas en el experimento, algunas de ellas se alejan bastante; no obstante, se espera que con nuevas bases de orbitales, que representa mejor el estado de la molécula se obtengan resultados más satisfactorios. Por otra parte las intensidades de las bandas aún no han llegado a ser representativas, como para realizar estudios comparativos. Se espera que con nuevos operadores del momento, las diferencias disminuyen.

Dado que el método es semiempírico, se hace patente la ventaja de poder efectuar cálculos para moléculas muy grandes, agotando un tiempo relativamente corto de computadora; de esta manera, la

necesidad de estudiar moléculas aún más grandes que la porfirina hace de estos métodos herramientas valiosas de la investigación.

Con la refinación de esta teoría, se podrán obtener nuevos parámetros para nuevas mediciones, por lo que la investigación a este respecto, queda abierta.

Bibliografía.

- (1) Chem.Soc.Rev. 4 [1] (1975)
- (2) International Review of Science.MTP.Heterocyclic Componds.Vol .4.
Butterworths. University Park Press.
- (3) Chantrel, S.L. y Co., Coordination Chemistry Reviews. 16 , 259-284
(1975)
- (4) Nakajima , T. y Kon, H., J.Chem.Phys. 20 , 750 (1952)
- (5) Simpson, W. T., J. Chem. Phys. 17, 1218 (1949)
- (6) Oki, K. y Takeda, H., Kagaku. 20, 186 (1950)
- (7) Platt, J. R., J. Chem. Phys. 22 , 1448 (1954)
v. también Edwards, L. y Co., J. Mol. Spectrosc. 35, 90 (1970)
- (8) Platt, J. R., J. Chem. Phys. 18, 1168 (1950)
- (9) Gouterman, M., J. Chem. Phys. 30, 1139 (1950)
- (10) Longuet- Higgins, H. C. y Co. J. Chem. Phys. 18, 1174 (1950)
- (11) Gouterman, M. y Co., J. Mol. Spectrosc. 11, 108 (1963)
- (12) Chen, I., J. Mol. Spectrosc. 23, 144 (1967)
- (13) Pariser, R. y Parr, R.G., J. Chem. Phys. 21, 466, 767 (1953)
- (14) Pople, J.A. Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953)
- (15) Gouterman, M. Kobayashi y Co., J. Mol Spectrosc., 16, 415 (1965)
- (16) Kobayashi, H., Chem. Phys. 30, 1373 (1959)
- (17) Berthier, G. y Spanjaard, C., J. Chem. Phys. Physicochim. Biol.
58, 169 (1961)

- (18) Hoffmann, R. J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)
- (19) Gouterman, M. y Zerner, M. Theor. Chim. Acta. 4, 44 (1966)
- (20) Fisher-Hjalmar, I. y Co. Inst. J. Quantum Chem. Symp., 1, 233 (1967)
- (21) Sundbom, M., Acta Chem. Scand 22, [4] 1317 (1968)
- (22) Maggiora, G. M., J. Amer. Chem. Soc. 95, 6555 (1973)
- (23) Ross, B. Acta Chem. Scand. 20, 1673 (1966)
- (24) Ross, B. y Sundbom, M., J. Mol. Spectrosc. 36, 8-25 (1970)
- (25) Helmholtz, L. y Wolfsberg, M., J. Chem. Phys. 20, 837 (1952)
- (26) Gouterman, M. J. Mol. Spectrosc 6, 138-163 (1961)
- (27) Roos B. y Sckancke, P. N., Acta Chem. Scand. 21, 233 (1967)
- (28) Caughey, W.S. Deal , R. M. Gouterman, M. y Weiss, C., J. Mol. Spectrosc. 16, 451-463 (1965)
- (29) Fleischer, E.B. y Co., J. Amer. Chem. Soc. 86, 2342 (1964)
- (30) Watson, R. E., Physics. Rev. 119, (1960)
- (31) Slater, J. C. Physics. Rev. 36, 57 (1930)
- (32) Clementi, E. y Raimondi, D.L., J. Chem. Physics. 38, 2686 (1963)
- (33) Martínez, J. R. Estudio teórico del espectro del ferroceno. Tesis de Licenciatura. UNAM. México (1975)
- (34) Slater, J. C. Quantum Theory of Atomic Structure. Vol. 1 Cap. 13. Mc. Graw Hill Book Co. New York (1960)
- Condon, E.U. Shorthley, G.H. The Theory of Atomic Structure. Pags. 174-183. Cambridge University Press. New York (1935)
- (35) Hojer, G. Meza-Hojer, S. Costas, M. y Martínez, J. Chem. Phys.

por publicarse.

(36) Roos, B. y Sundbom, M. J. Mol. Spectrosc. 36, 8-25 (1970)

(37) Nagakura, S. y Hanazaki, I., Inst. Phys. Chem. Research, Sci.

Papers I P C R (jap). 67, [3] 135 (1973)

ESTA TESIS SE IMPRIMIO POR COMPUTADORA EN LOS
TALLERES DE TESIS DE GUADALAJARA, S. A.
FRENTE A LA FACULTAD DE MEDICINA
MEDICINA # 25. CIUDAD UNIVERSITARIA.

TELEFONOS: 550-72-57

548-62-15

550-87-43

548-62-29

548-33-44

548-87-46