



**“PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE PORFIRINAS
N-CONFUNDIDAS EN INTERACCIÓN CON ÁTOMOS
DE ORO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIA
E INGENIERÍA EN MATERIALES

P R E S E N T A

I.Q.M. BÁRBARA MARLENE BETANCOURT
ACOSTA



Tutor: Dr. Luis Enrique Sansores
Cuevas.

MÉXICO, D.F. , Agosto 2012.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Jurado Asignado :

PRESIDENTE : Dr. Jaques Soullard Saintrais

PRIMER VOCAL : Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas

SEGUNDO VOCAL : Dr. Ignacio Garzón Sosa

TERCER VOCAL : Dr. Vladimir Basiuk

SECRETARIO : Dra. Ana María Martínez Vázquez

Lugar donde se desarrollo la tesis :

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Director de tesis : Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas

Alumna : I.Q.M. Bárbara Marlene Betancourt Acosta

MÉXICO D.F. 2012.

Contenido

Agradecimientos	3
	5
Resumen	6
Objetivos	8
1 Antecedentes	9
1.1 Las Porfirinas	9
1.1.1 Porfirinas invertidas ó N-confundidas	16
1.2 El Oro	23
1.2.1 Efectos Relativistas en el átomo de Oro	26
2 Fundamentos Teóricos y Métodos Computacionales	28
2.1 Fundamentos Teóricos	28
2.1.1 Teoría de Funcionales de la densidad	28
2.1.2 Funcional Híbrido B3LYP	33
2.1.3 Pseudo-potenciales	36
2.1.4 Análisis NBO “Natural Bond Orbitals”	41
2.1.5 Código G03	43
3 Resultados	45
3.1 Estructuras Optimizadas	45
3.2 Isómeros de Porfirinas de Capa Cerrada	47
3.2.1 Estructura $[P_0Au(c)]^+$	47
3.2.2 Estructura $P_1Au(c)$	50

3.2.3	Estructura <i>cis</i> – $P_2Au(c)$	52
3.2.4	Estructura <i>trans</i> – $P_2Au(c)$	55
3.2.5	Estructura $P_3Au(c)$	58
3.3	Isómeros de Porfirinas de Capa Abierta	61
3.3.1	Estructura $P_0Au(a)$	61
3.3.2	Estructura $P_1Au(a)$	64
3.3.3	Estructura <i>cis</i> – $P_2Au(a)$	66
3.3.4	Estructura <i>trans</i> – $P_2Au(a)$	70
3.3.5	Estructura $P_3Au(a)$	73
3.4	Valores de Energía de los compuestos.	76
4	Conclusiones	78
	Bibliografía	80

Agradecimientos

Agradezco a mis padres Hilda Acosta Sánchez y Gustavo Betancourt Flores por todo el apoyo y la paciencia que me tuvieron durante el desarrollo de este trabajo.

A mis hermanos Isaac, Sofía y Jazmín por ser mis compañeros incondicionales de vida.

Agradezco al Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas por la paciente dirección de este trabajo de tesis, por el conocimiento científico aportado, por el apoyo moral brindado en su momento y todas las enseñanzas paralelas que surgieron durante la realización de este proyecto.

Agradezco a la UNAM y al IIM por las facilidades brindadas durante mi estancia como alumna de maestría.

A Diego Sámano por su amor y su apoyo incondicional.

A mis amigos Rodrigo Velez, Carolina Caicedo, Vanessa Martínez, Vicky Jauregui quienes con su compañía, apoyo y consejos contribuyeron positivamente durante mi experiencia en la maestría.

A mis compañeros y amigos también, Dr. Luis Enrique Sansores, Dr. Roberto Zenit, Dr. Ernesto Rivera, Dr. Roberto Salcedo, Dr. Abel Camacho, Dr. Fermín Viniegra, Dr. Roberto Escudero, Dra. Elizabeth Chavira, Dr. Tatsuo Akachi, Dra. Ana Martínez, Gris, Isa, Magda, Doña Reyna, Doña Rosita, Don Esteban, Don Sigi, Don Polo, Doña Lupita, Toñita, Ivonne, Cain, Victor, Joaquín, Blanquita, Alexito, Karliux, Yess, Laurita, Cesar, Tere y Rafa, Yenny, Martiniano, Cistina, Zahel, Ismael, Artur, Dani, Mar-

tinsote, Pao, Adri Gelover, Juanito, Pau, a todo el grupo de estudiantes del Dr. Roberto Zenit, al grupo de estudiantes del Dr. Ernesto Rivera, al grupo de la Dra. Larissa Alexandrova. Porque en el día a día con sus sonrisas y platicas enriquecieron mucho e hicieron amenos y alegres muchos días en el Instituto.

Dedicado con cariño a mi familia y amigos.

“No os conforméis a este mundo, sino transformaos por medio de la renovación de nuestro entendimiento...” Romanos 12:2.

Resumen

Hoy en día el estudio de nuevos materiales y su estructura se ha convertido en un tema de vital importancia. La convivencia cotidiana del ser humano con su entorno demanda respeto y equilibrio, por lo que la búsqueda de fuentes alternativas de energía se vuelve un tema que no debe ser ajeno ni a la sociedad ni las personas que nos dedicamos a la investigación científica.

En la búsqueda de fuentes alternativas de energía participa la investigación sobre el desarrollo de nuevos materiales. En este contexto, la principal motivación para llevar a cabo este proyecto radica en el hecho de conocer qué posibilidades pueden ofrecer las porfirinas N-confundidas interaccionando con oro en el desarrollo de nuevos materiales que se puedan aplicar en áreas como la medicina y las celdas solares.

Se ha reportado previamente que los isómeros de las porfirinas N-confundidas tienen propiedades únicas y diferentes a las de los complejos comunes de porfirinas, como se explicara en el capítulo de antecedentes. Sin embargo, no se sabe la influencia de los átomos de oro y de ahí la importancia de este trabajo.

El objetivo principal es conocer teóricamente las propiedades electrónicas de diversos isómeros de porfirinas N-confundidas que contienen un átomo de oro en el centro de la molécula. Para ello se llevaran a cabo cálculos de estructura electrónica que incluyen la geometría optimizada de los complejos, los orbitales moleculares y el cálculo de cargas NBO.

Los cálculos se realizaron con el método de teoría de funcionales de la densidad (TFD) con el funcional B3LYP, método que considera como principal variable la densidad electrónica ρ definida como el número de electrones en un volumen dado. Dada la presencia de átomos de diferente naturaleza

fue necesario considerar dos conjuntos base 6-31*G para carbono, hidrógeno, nitrógeno y las bases Stuttgart para el átomo de oro únicamente. Todos los cálculos se llevaron a cabo con Gaussian 03 [45].

Lo que se observa es que las porfirinas pierden estabilidad conforme el número de átomos de nitrógeno en el centro decrece.

Objetivos

Este proyecto se estableció con base en los siguientes objetivos:

- Determinar las características estructurales y electrónicas de isómeros de porfirinas N-confundidas interaccionando con un átomo de oro en el centro, en configuraciones de capa cerrada y de capa abierta.
- Determinar las representaciones espaciales de las estructuras optimizadas, de los orbitales moleculares HOMO-LUMO, el valor de las energías de formación y la distribución de cargas NBO.
- Hacer una comparación de las características estructurales y electrónicas de cada isómero, comparando las características de los isómeros de cada grupo por separado para posteriormente hacer una comparación entre las características de ambos grupos.
- Determinar cómo cambian las propiedades electrónicas de estos compuestos en presencia o ausencia de átomos de hidrógeno en las estructuras.
- Relacionar los cambios en la estructura electrónica de los compuestos con oro con la posible reactividad de los mismos.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Las Porphirinas

La palabra porfirina proviene del griego antiguo ($\piορφυρα$) porphura o porphyra que significa púrpura. A su vez este término fue utilizado por los fenicios para describir a un tipo de molusco del cual extraían un raro pigmento púrpura con el que daban color a las vestimentas de las familias reales de aquella época. Posteriormente pasa al castellano para denominar al color púrpura o morado.

En su libro “The Colours of Life” el autor Lionel R. Milgram [1] define a las porfirinas como una clase de pigmentos cristalinos fluorescentes de intenso color rojo o púrpura, cuyo origen puede ser natural o sintético, teniendo en común un anillo aromático sustituido (con grupos funcionales en los vértices), consistente de cuatro residuos de pirrol ligados entre sí por cuatro puentes del grupo metino.

Las porfirinas son arreglos moleculares ampliamente estudiados particularmente como pigmentos funcionales debido a que se pueden coordinar con metales de transición mediante los cuatro átomos de nitrógeno que poseen en el núcleo, formando estructuras planas cuya fórmula general es $C_{20}H_{14}N_4$. Químicamente se les clasifica como macro ciclo (molécula que forma un ciclo que puede tener nueve o más átomos que la conforman y además cuenta con átomos en su estructura que se pueden comportar como donantes electrónicos), en el caso de las porfirinas se tiene a los átomos de nitrógeno como donantes. Este tipo de macro ciclos pertenecen al grupo de anulenos tetra-pirrólicos, de geometría plana. Por la presencia de los cuatro átomos

de nitrógeno se les conoce también como heterociclos aromáticos. La aromaticidad en estos anillos es un fenómeno consecuente a la geometría y a la conjugación de los enlaces π , dicho de otra forma la hibridación sp_2 permite construir moléculas planas que dan lugar a la aromaticidad.

Características de las Porfirinas

Las propiedades de las porfirinas difieren de las propiedades individuales del pirrol figura 1.1, que son sólidos blancos o líquidos claros cuyas tonalidades son muy lejanas al purpura intenso de las porfirinas. Sin embargo es la unidad de la que se parte para la formación de la porfirina.

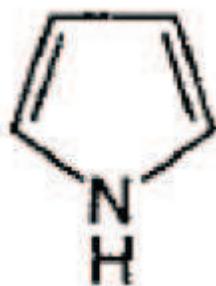


Figura 1.1: Anillo de Pirrol

Una vez que hemos observado esquemáticamente como es el pirrol en la figura 1.1, podemos empezar a construir mentalmente una estructura conformada por cuatro anillos de pirrol situando cada uno en un punto definido del espacio. En este caso si tomamos un cuadrado y hacemos que cada átomo de nitrógeno en el pirrol coincida en un vértice entonces tendremos la primera aproximación hacia la estructura que estamos buscando. Luego se deben unir estos cuatro anillos con puentes metino que se unan a los carbonos α y finalmente desaparecer el cuadro imaginario en el que se colocaron los átomos de nitrógeno.

La figura 1.2 muestra la estructura básica de la porfirina sin sustituyentes. Vale aclarar que dependiendo del tipo de átomo central e incluso del tipo de grupos funcionales sustituyentes, ésta se puede distorsionar moviendo a los



Figura 1.2: Anillo básico de porfirina.

átomos fuera del plano en el que originalmente coinciden unos con otros.

El sistema de dobles enlaces conjugados del pirrol genera que las porfirinas muestren una intensa banda de absorción cercana a los 400 nm (con un coeficiente de extinción mayor a 200), conocida como la banda de Soret. De tal manera que cuando las porfirinas se irradian con luz de esta longitud de onda las estructuras de porfirina presentan una intensa fluorescencia de color rojo. Esta propiedad permite su detección y cuantificación en los laboratorios. El espectro va seguido por otras bandas de absorción más débiles (bandas Q) con longitudes de onda mayores que van de 450 a 700 nm.

Las variaciones de los sustituyentes periféricos en el anillo de la porfirina causan a menudo cambios de menor importancia en la intensidad y la longitud de onda de las bandas de absorción. Por ejemplo la protonación de dos de los átomos internos de nitrógeno o la inserción de un metal en la cavidad de la porfirina también modifican el espectro de absorción visible. Estas absorciones pueden ser provechosas en la determinación de ciertas características de la porfirina. El anillo de porfirina es muy estable frente a H_2SO_4 y por si misma puede participar en reacciones ácido-base. Las bases fuertes tales como los alcóxidos pueden quitar los dos protones (pKa 16) a los átomos internos del nitrógeno en una porfirina para formar un di-anión. Por otra parte los átomos libres del nitrógeno en la porfirina (pKb 9) pueden ser protonados fácilmente con ácidos tales como el ácido trifluoroacético.

En cristalografía de rayos X se puede apreciar que esos anillos son completamente planos y estables, contrariamente a lo que se pensó cuando se publicaron los primeros trabajos sobre porfirinas en el año 1912 por Köster

[2].

Los carbonos *meso* que son los que unen a los cuatro anillos de pirrol enlazándose a los carbonos alfa (que son los átomos que están enlazados al heteroátomo en este caso nitrógeno) en la porfirina y los carbonos beta pirrólicos que se localizan en el anillo sin estar enlazados ni al puente metino ni al heteroátomo. Estos son los responsables de que la porfirina experimente reacciones químicas típicas de los compuestos aromáticos, esto conduce a la disponibilidad de diversos tipos de porfirinas. Como se vera en la sección de porfirinas N-confundidas. La transformación química de los macro-ciclos naturales y sintéticos de la porfirina así como de sus sustitutos periféricos ha sido una importante área de investigación; a través de los años se han desarrollado nuevas y se han modificado viejas metodologías para el estudio de la funcionalización de las porfirinas y sus derivados. Mediante estas tecnologías se han producido muchos compuestos sintéticos además de que se ha ampliado el conocimiento en el campo de estas moléculas, al punto en el que hoy en día existe un Handbook of Porphyrin Science [3] que reúne la información más destacada de todo lo relacionado con las porfirinas.

En el volumen 4 “Phototherapy, Radioimmunotherapy and Imaging” de la serie “Handbook of Porphyrin Science” [3] las porfirinas son definidas como compuestos de coloración intensa que existen de manera natural y que cumplen con un significativo número de funciones biológicas, ejemplos destacados son el transporte de oxígeno y su importante papel en el proceso de fotosíntesis. Sabemos que el esqueleto tetrapirrólico básico de la porfirina se encuentra en varios pigmentos naturales.

Porfirinas en la naturaleza

A continuación se presentan los ejemplos más destacados de la interacción de porfirinas con metales de transición que se pueden encontrar como sistemas únicos en cuanto a su función dentro de los procesos naturales en la vida. “En palabras francas la vida como la conocemos no sería posible de no ser por estos anillos”. Cita textual tomada del libro “The colours of Life” [1].

Las porfirinas existen en la naturaleza como parte de tres grupos de compuestos: clorina presente en la clorofila, corrina como parte medular de la cobalamida en el complejo B12 y dentro del grupo hemo en la hemoglobina. Cada una está conformada por un anillo tetrapirrólico, siendo estructural-

mente similares exceptuando al átomo metálico al que cada una esta coordinada, la clorina contiene magnesio, la cobalamina, que es una forma ligeramente modificada de la porfirina llamada corrol contiene cobalto y el hemo que contiene hierro.

La clorofila se forma con la reducción de una de las unidades de pirrol en el anillo de porfirina, este derivado se encuentra abundantemente en las plantas verdes y es esencial para la vida desempeñando un papel fundamental en el proceso de fotosíntesis de las plantas.

En la clorofila el metal coordinado en el centro es un átomo de magnesio. Aquí la función del macrociclo es capturar los fotones de la luz solar en las regiones cercanas al ultravioleta (400 nm) y al rojo (650-700 nm) del espectro visible. En el macrociclo reducido de la clorofila, el sistema conjugado de dobles enlaces es idealmente adecuado para dicha tarea, mientras que los sustituyentes al rededor del macrociclo sirven para ajustar sus características de absorción de luz. El metal también funciona como modulador de las características de la clorofila de absorción de energía y de transferencia de energía. Esto ocurre mientras que el metal actúa como centro de enlace de agua (el agua es necesaria como fuente de electrones en el proceso de fotosíntesis). A grandes rasgos el autor Milgrom L. R., [1] explica de este modo el proceso de fotosíntesis.

Por otra parte el hemo es utilizado por los precursores de los eritrocitos como un grupo prostético de la hemoglobina y de los hepatocitos. El hemo es un transportador eficiente de oxígeno a través de la hemoglobina y de enzimas hepáticas. Un ejemplo del papel importante del hemo en el metabolismo hepático es la función del citocromo P450 que es una oxidasa localizada en el retículo endoplásmico del hepatocito y participa en el metabolismo de una gran variedad de medicamentos, hormonas y sustancias químicas exógenas. El citocromo P450 es esencial en la biotransformación de sustratos químicos a biológicos inactivos que se excretan más fácilmente, dada su funcionalidad como limpiadores dentro de los procesos del hígado. Es por esto que las porfirinas son importantes en numerosas actividades metabólicas fundamentales. Los tipos uroporfirigeno y coproporfirigeno son intermediarios normales en la biosíntesis del hemo, así como sus productos oxidados, uroporfirina y coproporfirina que por sí solos no son tóxicos, pero cuando están presentes en exceso pueden asociarse a una enfermedad y acumularse en el ser humano en concentraciones muy altas causando alteraciones en el grupo hemo que pueden afectar a la médula ósea y/o al hígado.

Con la modificación del grupo “hemo” y de sus compuestos biosintéticos, la naturaleza produce una amplia variedad de moléculas con mucha importancia biológica. Es así como la mayoría de los sistemas naturales de porfirina se han utilizado como modelos de compuestos sintéticos de la misma.

El grupo “hemo” es un relevante ejemplo de que las porfirinas también pueden coordinarse con átomos metálicos generando complejos estables en donde, dependiendo del tipo y de la cantidad de sustituyentes la geometría original puede ser distorsionada.

Visualmente las porfirinas le dan propiedades de color a la hemoglobina y a la clorofila. En la figura 1.3 se ilustran los ejemplos de la hemoglobina y la clorofila.

También se ha observado que de acuerdo con algunos cálculos teóricos con TDF, las reacciones nucleofílicas y electrofílicas de sustitución que ocurren en las porfirinas se experimentan preferentemente en las posiciones meso, mientras que en el grupo de la clorofila las posiciones favorecidas son las adyacentes al anillo reducido de pirrol.

Para las transformaciones químicas se requiere el uso de reactivos ácidos ya que es necesario proteger a los átomos de nitrógeno contra la protonación, evitando la formación de un complejo de metal. Esto es debido a que la porfirina tiene una importante capacidad de ser metalizada o desmetalizada por elementos tales como Fe, Zn, Cu, Ni, Mg, produciendo sales del metal.

El zinc II, cadmio II y el magnesio II tienden a ceder un electrón a los compuestos macro cíclicos de la porfirina, como estos últimos no son los mejores elementos para la metalización, el níquel II, cobre II y hierro II son los que se utilizan comúnmente [7].

Obtención de porfirinas en el laboratorio

La síntesis por tetramerización del monopirrol es el procedimiento comúnmente utilizado, este consiste en sintetizar las porfirinas que contienen solamente un sustituto. Esto puede implicar la reacción de un pirrol 2-5 diinsustituido y un aldehído que proporcionan los carbonos meso (metino). Otra forma de la tetramerización del monopirrol implica la doble condensación de un 2-acetoximetilpirrol o de 2-N-N-dimetilaminometilpirrol. Recientemente a partir de la condensación similar con 2-hidroximetilpirrol se ha llevado a cabo la síntesis de varias porfirinas, incluyendo las porfirinas con centro simétrico

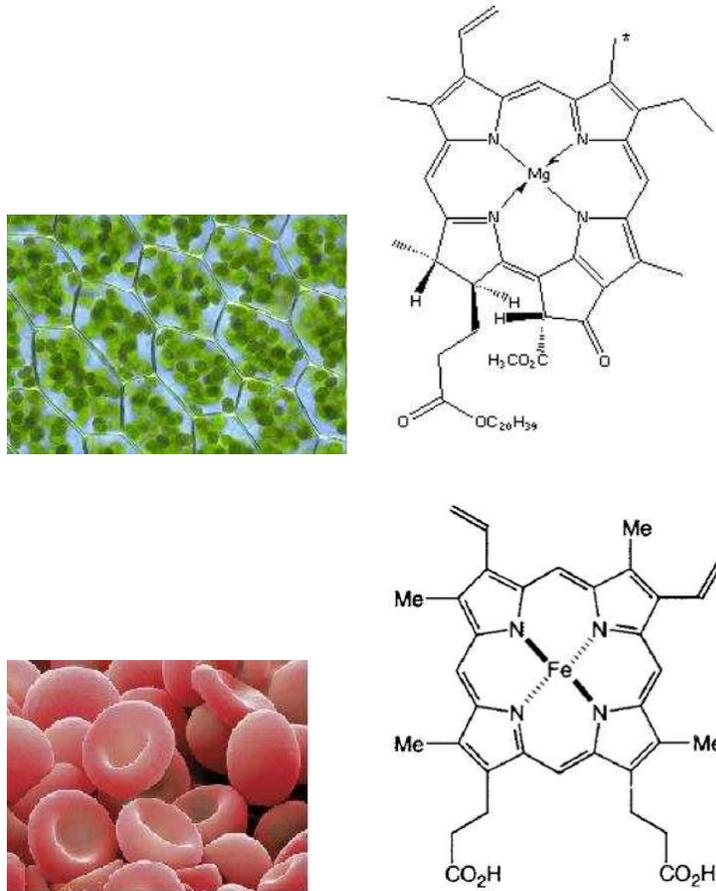


Figura 1.3: Clorofila y Hemoglobina

(con dos tipos de sustituyentes en posiciones alternas). La condensación de los intermedios de pirrol es útil para la formación de porfirinas con centro simétrico, es decir, los elementos deben tener simetría en una o ambas mitades de la molécula. Para ello existen tres tipos de intermedios que pueden ser empleados, tales como dipirrometinos, dipirrometanos y dipirrocetonas, siendo esta última la menos conveniente [4].

El descubrimiento de las porfirinas N-confundidas o porfirinas N-invertidas se dio de forma fortuita, al encontrar que en un proceso de síntesis de las porfirinas se genera un pequeño porcentaje de este tipo de isómeros, esquemáticamente ese proceso se representa en la figura 1.4.

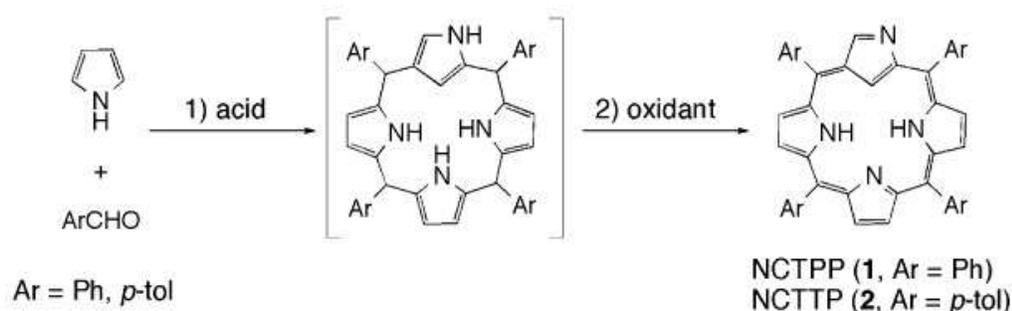


Figura 1.4: Esquema que representa la síntesis de las porfirinas N-confundidas, imagen tomada del artículo “A dozen of years of N-confusion: From synthesis to supramolecular chemistry” [6]

En donde $Ar=Ph$, *p-tol* se refiere a las dos posibilidades de grupos funcionales que se pueden coordinar en las posiciones meso en estas porfirinas, Ar se refiere a que son aromáticos estos dos grupos funcionales. La primera posibilidad es un Ph es un grupo funcional “fenil” y la otra posibilidad es el grupo funcional *p-tol* “toluilo”.

1.1.1 Porfirinas invertidas ó N-confundidas

Antes de establecer las características del estudio realizado en esta tesis, es fundamental definir que son y que comportamiento han presentado las porfirinas invertidas o N-confundidas, basados en las publicaciones relacionadas con este tema y en los resultados que sus autores han encontrado.

Sabemos que las porfirinas invertidas o N-confundidas son isómeros de porfirina en los cuales uno de los átomos de nitrógeno se orienta hacia afuera del núcleo tomando la posición de un carbono β mientras que este grupo C-H se orienta hacia dentro del núcleo porfirínico, dando lugar a sorprendentes diferencias en sus propiedades. La reducción de simetría y aromaticidad en comparación con las porfirinas las hacen similares a las clorinas en la clorofila. La banda de Soret y las bandas Q de las porfirinas invertidas ó NCP (por sus siglas en inglés N-confused Porphyrin) están ampliadas y corridas hacia longitudes de onda mayores en un rango de $\lambda_{max} = 438$ y 725 nm respectivamente, comparada con las tetrafenilporfirinas TTPs cuyo valor está dentro del rango $\lambda_{max} = 419$ y 647 nm [3].

Las primeras porfirinas invertidas o N-confundidas meso sustituidas, fueron sintetizadas por Rothemund en el año de 1939 [8], en décadas posteriores y mediante información teórica se desarrollaron más técnicas de síntesis de porfirinas, esto ha motivado a partir de 1994 un gran desarrollo en la investigación en la química de las porfirinas N-confundidas.

Con el conocimiento de estos isómeros de porfirina se volvió imperativo encontrar una forma para denominar a estas moléculas de tal modo que fuera posible distinguirlas de las porfirinas originales ya conocidas. Fueron varias las propuestas de los científicos para nombrarlas; sin embargo, no fue si no hasta el año 1979 cuando la IUPAC introdujo una nomenclatura sistemática, en la cual numera todos los átomos (incluyendo los de nitrógeno) en el macro ciclo e incorpora información estructural dentro del nombre. Siendo estas moléculas un caso particular utilizaremos la nomenclatura empleada por Furuta H. en el artículo [10], con el fin de simplificar la mención de cada arreglo. Partimos del formato " N_xCP'' ", en donde " x " es el número de átomos de nitrógeno fuera del núcleo del anillo.

Las porfirinas invertidas o N-confundidas poseen el mismo esqueleto que las normales fenilporfirinas. Estas poseen un pirrol confundido, es decir, una sección pirrónica conectada a los átomos de carbono en posición *meso* que son los puentes de unión de los cuatro anillos de pirrol que conforman la porfirina, esta unión se presenta en las posiciones α y β del anillo de pirrol que corresponden originalmente con un NH y un βCH que se invierten. Como resultado los núcleos de la porfirina pasan de estar conformados por cuatro átomos de nitrógeno NNNN a centros con la forma NNNC, NNCC, NCCC y posiblemente CCCC, esto es con uno, dos, tres y hasta cuatro átomos de nitrógeno fuera del núcleo [14]. En la figura 1.5 se puede ver cuales son las posiciones que se invierten en la porfirina normal, para dar

lugar a la porfirina N-confundida.

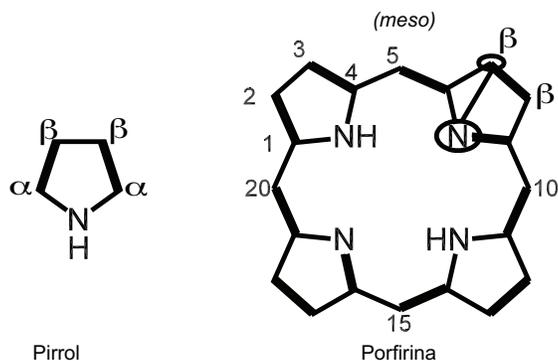


Figura 1.5: Inversión de un átomo de nitrógeno en un anillo de pirrol.

Por las interesantes propiedades que los núcleos porfirínicos presentan, el científico japonés Furuta y su grupo de trabajo [10], tomó un total de 95 isómeros de porfirinas invertidas o N-confundidas, para hacer un estudio teórico sobre la energía electrónica total y el índice de aromaticidad (NICS), resumiendo en cinco casos generales, se tienen a la familia de isómeros del tipo N_0CP , N_1CP , N_2CP , N_3CP y N_4CP , en el artículo publicado sobre esta investigación [10], se hace mención de dos isómeros únicos, el primero la porfirina con un átomo de nitrógeno invertido o confundido N_1CP y el segundo la porfirina doblemente confundida N_2CP , que son las variedades hasta ahora sintetizadas.

En la figura 1.6 se presentan las estructuras genéricas tomadas del artículo de Furuta [15] que fueron consideradas para el desarrollo de este trabajo de tesis. Los 95 isómeros que podemos ver en el estudio, parten de 5 estructuras generadoras apreciables en la figura 1.6. Para el caso del cálculo de las energías relativas y de los NICS, estas se agruparon en cinco niveles N_0CP , N_1CP , N_2CP , N_3CP y N_4CP , en el artículo encontramos que las porfirinas a partir de los arreglos N_2CP o múltiplemente confundidas, contienen a su vez varios regio-isómeros y tautómeros que difieren en la posición de los átomos de nitrógeno y de NH respectivamente, resultando en los 95 isómeros ya mencionados, que se distribuyen en este artículo de Furuta de la siguiente manera 2 – N_0CP , 6 – N_1CP , 17 – N_2CP , 24 – N_3CP , 46 – N_4CP , finalmente en la tabla de resultados se muestran dependiendo de la cantidad de átomos de hidrógeno internos, desde 2H hasta 6H.

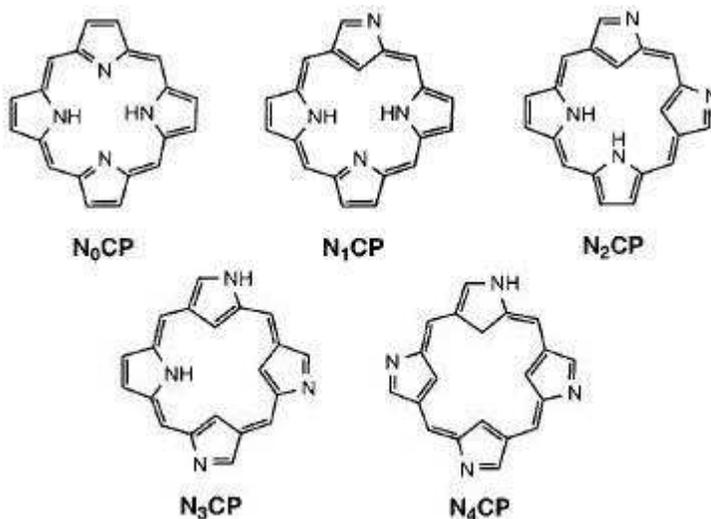


Figura 1.6: Familia de isómeros de porfirinas N-confundidas presentadas por Furuta H. et al [15]

Según el artículo las estructuras más estables corresponden por cada nivel de confusión a los tautómeros N_0CP1 , N_1CP2 , N_2CPb3 , N_3CPd6 . en este trabajo de tesis los isómeros no conjugados de las isoporfirinas que implican átomos de carbono con hibridación sp^3 en posición meso, no fueron incluidos.

Primeramente se estimó la energía entre los dos tautómeros de la porfirina normal (N_0CP2), N_0CP1 manteniendo en posiciones opuestas los dos NH en el centro de la porfirina, resulta ser más estable que N_0CP2 (+8.185 kcal/mol), en donde existe repulsión entre los dos átomos de hidrógeno vecinos en el NH. Estructuralmente N_0CP1 es más plana que N_0CP2 , puesto que la desviación del plano principal y del ángulo diedral máximo son (0.000Å, 0.000°) para N_0CP1 y (0.000 Å, 0.048°) para N_0CP2 . Los valores de los NICS para estas estructuras son -15.128 y -14.894 ppm, respectivamente, lo cual sugiere que el tautómero N_0CP1 es estable y planar y por lo tanto más aromático que N_0CP2 . Es así como en una porfirina normal (N_0CP) la estabilidad y la aromaticidad están relacionadas positivamente.

Las porfirinas con un solo átomo de de nitrógeno invertido (N_1CP) de

a cuerdo con el autor fueron clasificadas en dos tipos de tautómeros NH, los de tipo *inner* – $3HN_1CP1 - 3$, y los de tipo *inner* – $2HN_1CP4 - 6$. Las estructuras optimizadas del inner-2H N1CP4-6 mostraron mayor planaridad que en el caso *inner* – $3HN_1CP1 - 3$. Las desviaciones del plano principal en el caso $N_1CP4 - 6$ son 0.046, 0.054 y 0.053 Å, mientras que las desviaciones para $N_1CP - 3$ son 0.125, 0.123 y 0.129 Å respectivamente. Los ángulos del anillo invertido o confundido de pirrol del tautómero $N_1CP1 - 3$ son +14.589, +16.152 y +14.448. Para el caso $N_1CP4 - 6$ son +6.102°, +5.184° y +6.971°, respectivamente. Como ya se esperaba de las estructuras de Kekulé [16], los de tipo 3H internos muestran valores de NICS más negativos del orden de -13 ppm más que los del tipo 2H internos (aprox. -7 ppm). El N_1CP2 es el isómero más estable (+17.147 kcal/mol) y aromático (-13.850 ppm) del grupo N_1CP , éste muestra el enlace efectivo del átomo de hidrógeno tanto en el NH como en el N del núcleo. Estos enlaces internos de hidrógeno en el núcleo juegan un papel importante en la disminución de energía y por otro lado la magnitud de la aromaticidad parece estar relacionada con la familia N1CP, porque mientras menos distorsionadas las estructuras N_1CP2 y N_1CP4 , son más aromáticas con 3H y 2H internos respectivamente.

En las porfirinas con dos anillos de pirrol confundidos “ N_2CP' ”, los cinco regioisómeros también denominados isómeros estructurales [16] de la familia N_2CP fueron agrupados en dos tipos, el arreglo “cis” y el arreglo “trans”, según la posición relativa de los anillos confundidos, esto es, los dos pirroles confundidos son vecinos en *cis* – ($N_2CPa - c$) y opuestos en *trans* – (N_2CPd, e). Cada isómero tiene tautómeros de tipo internos 3H y 4H, razón por la que esta familia da origen a 17 estructuras.

Los resultados de los cálculos con funcionales de la densidad (TDF) de la estabilidad relativa de las estructuras para las N_2CP indican que los tautómeros con 3H internos son más estables que los tautómeros con 4H internos en posición cis, sin embargo, algunos isómeros en posición trans con 4H internos son más estables. El isómero más estable N_2CPb3 tiene 37.461 kcal/mol más arriba que la energía de N_0CP1 . Los tautómeros (inner-4H) $N_2CPa1, b1, c1, d1, e1$; pueden formar sistemas conjugados completos de 18 electrones π , se infiere de los NICS que la aromaticidad es mayor que las de los tautómeros de tipo inner 3H. Entre las estructuras tipo inner-4H los isómeros trans $N_2CP d1, e1$ son más estables y más aromáticos (2.5 ppm)

que los isómeros de configuración *cis* $N_2CP_{a1,b1,c1}$.

Debido a la interacción repulsiva en el núcleo los isómeros aromáticos *cis* - N_2CP tienen estructuras más distorsionadas que el isómero *trans*- N_2CP . Por otro lado dentro de la familia de los tautómeros tipo 3H internos, hay isómeros *cis* que son menos aromáticos (aprox. +3ppm) y sus estructuras son menos distorsionadas, sin embargo, muestran más estabilidad que algunos isómeros *trans*. Además los enlaces de hidrógeno dentro del núcleo son cruciales para la estabilización de isómeros, como se observa en N_1CP .

Existen cuatro isómeros estructurales del tipo N_3CP_{a-d} que provienen de la familia N_3CP clasificados de acuerdo a la posición de los átomos de nitrógeno en la periferia. A su vez cada isómero tiene seis tautómeros NH, de este modo los 24 isómeros son agrupados en la categoría inner-4H e inner-5H. De estos el isómero más estable es N_3CP_{d6} con +54.031 kcal/mol arriba del valor N_0CP_1 , aunque la diferencia de energía entre N_3CP_{d6} y el más inestable N_3CP_{a1} es únicamente +5.326 kcal/mol, por lo que se concluye que la estabilidad no difiere tanto en el conjunto de isómeros de la familia N_3CP . También encontramos que las desviaciones de la planaridad son (0.157 - 0.252 Å) mayores que el caso N_2CP (0.123 - 0.175 Å), de hecho los ángulos diedrales en los anillos confundidos llegan a tener valores arriba de 29.078°.

Es interesante que los átomos de carbono con hibridación sp^3 dentro de los anillos de pirrol tienen una inclinación máxima de 9.686°. Los valores pequeños en los ángulos diedrales en los anillos sp^3 probablemente se deba a la interacción estérica de los CH_2 que apuntan hacia arriba y hacia abajo del núcleo. Por lo que en general, de esta familia se concluyó que la aromaticidad y la estabilidad no están relacionadas directamente.

Finalmente la familia de isómeros N_4CP fue clasificada en cuatro isómeros estructurales (N_4CP_{a-d}), y los 46 tautómeros de N_4CP también se agruparon en el tipo con 5H internos y el tipo 6H internos. Los resultados muestran que las estructuras de todos los tautómeros de la familia N_4CP están distorsionadas a pesar de que la desviación (0.156 - 0.264 Å) y los ángulos diedrales máximos (+26.8°) son casi los mismos para los rangos observados con las N_3CP . Mientras que los tautómeros inner-6H muestran menor es-

tabilidad (aprox. +10 kcal/mol) en comparación con los de tipo 5H internos, esto se debe a la repulsión interna que existe entre los átomos de hidrógeno.

Se puede decir de manera general que después de los cálculos basados en funcionales de la densidad (DFT), se observó que al aumentar el número de anillos confundidos, la energía total de los isómeros estables NCP se incrementa gradualmente al rededor de 18 kcal/mol. En el caso de N_0CP y N_1CP se encontró que los isómeros más estables son también los mas aromáticos y en el caso de las porfirinas multiplemente confundidas tales como *cis*- N_2CP , N_3CP y N_4CP la aromaticidad mejoro en tautómeros relativamente inestables.

La aromaticidad y la estabilidad no están relacionadas de manera simple, si no que existe un factor estérico que llega a ser más importante que la estabilización aromática de las NCP tratandose de niveles de confusión superiores. Debido al carbono con hibridación sp^3 contenido en los anillos de pirrol, las propiedades de las porfirinas multiplemente confundidas (N_3CP y N_4CP), deben de ser muy diferentes a las ya sintetizadas N_1CP ó N_2CP .

Porfirinas N-confundidas en interacción con átomos metálicos

En la sección anterior se presentó un resumen de los antecedentes en el desarrollo de la química de las porfirinas y sus variedades de isómeros estructurales partiendo de moléculas con anillos de pirrol confundidos como se explica en la referencia [10]. En tanto que en el artículo de Maeda en la referencia [9], se explica que las porfirinas y el corrol son ligantes macrocíclicos que tienen la capacidad de formar complejos planos con una gran variedad de metales divalente y trivalentes respectivamente. En este artículo se hace mención a las diferencias que existen en la valencia del metal, explicando que estas son el resultado del número de protones dentro de los núcleos macrocíclicos. También mencionan que cuando los estados de oxidación se incrementan de $2+$ a $3+$ en el complejo de porfirina, usualmente se lleva a cabo la coordinación del contra anión en la posición axial, en este mismo artículo se dice que para mantener la geometría plana de los complejos con diferentes estados de oxidación en el metal, es necesario que exista una transferencia del ion hacia el anillo porfirínico. Está característica hace que las porfirinas N-confundidas (NCP) sean un ligando prometedor, dado que las NCP son conocidas por formar complejos con metales tri y divalentes como lo refiere el autor Furuta [17], dando lugar a estructuras de geometría plana mediante dos formas

tautoméricas. Posteriormente en un artículo publicado en 2006 por los mismos autores Maeda y Furuta [18] presentan un compendio histórico sobre la evolución de la química de las porfirinas y sus análogos, en este artículo nos muestran entre otras cosas, que las porfirinas N-confundidas forman complejos de geometría plana con átomos metálicos de transición acoplados en el centro, favoreciendo la estabilidad del estado de oxidación 2^+ , como lo es en el caso del cobre, la plata y el rodio, al mismo tiempo muestra que los arreglos formados por isómeros N_1CP forman complejos de geometría plana con metales “d8” divalentes y trivalentes mientras que la porfirina con dos átomos de nitrógeno confundidos se puede coordinar con metales de estados de oxidación más altos como Cu II, CuIII ver la referencia [19], para cubrir el alto estado de oxidación del metal Cu III y completar el complejo organometálico.

La marcada coordinación de los átomos de nitrógeno periféricos del anillo confundido fue demostrada con complejos de Pd II, y Rh II. Se analizó la estabilidad y las estructuras de los isómeros N_2CP utilizando el método de teoría de funcionales de la densidad, que mostró que los tautómeros menos aromáticos no necesariamente fueron inestables y el balance de la repulsión electrónica en el núcleo y la aromaticidad fue el principal factor en determinar la estabilidad de cada isómero como se encuentra en las referencias [1], [3], [19].

Hasta el momento los intentos para aislar el complejo cuando se tienen diferentes estados de oxidación del metal no han sido exitosos debido a la presencia de un contra anión por un lado o a que alguno de los átomos de carbono en el interior del núcleo de la porfirina presente alta reactividad. [19].

1.2 El Oro

El oro se encuentra en la naturaleza en forma metálica. Es inerte y buen reflector de la radiación infraroja . El potencial electroquímico es más bajo que el de cualquier metal . Esto implica que el oro en cualquier forma catiónica aceptara electrones de cualquier agente reductor para formar oro metálico. Es el más electronegativo de todos los metales, lo cual confirma su carácter noble.

Es un elemento perteneciente al grupo de metales de transición de un característico color amarillo cuyo nombre proviene de la raíz latina “aurum”

que significa brillante amanecer. Su número atómico es 79 y su configuración electrónica es $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$. De acuerdo con el autor Antonio Laguna [21] la configuración electrónica del oro es para $Au^{[0]}$ $5d^{10}6s^1$ para $Au^{[+I]}$ es de $5d^{10}6s^0$ y para el anión $Au^{[-I]}$ es de $5d^{10}6s^2$, explicando que esta configuración satisface la estabilidad relativa de los compuestos con Au^I , con diez electrones en un conjunto cerrado de 5 orbitales “d” e incluso la formación del anión aurato, pero esto no nos permite comprender la predominancia de la forma metálica. El oro ocupa un lugar único en la tabla periódica. En la configuración $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$ los electrones 4f disminuyen el apantallamiento de la carga nuclear hacia los electrones 5d y 6s,p, resultando en un efecto análogo a la contracción lantánida. Los elementos post-lantanidos contienen un gran número de protones en su núcleo atómico; por eso los electrones se mueven en un campo de carga nuclear muy elevada, lo que conduce a que sus velocidades se aproximen a la velocidad de la luz y en consecuencia deben ser tratados de acuerdo a la teoría de la relatividad especial de Einstein. Esto es particularmente cierto para electrones que están en los orbitales “s”, los cuales tienen funciones de onda que corresponden a una densidad electrónica finita en el núcleo atómico, pero es menos importante para los electrones en los orbitales “d” ó “p”. Los electrones cuyas velocidades son cercanas a las de la luz no pueden ser tratados con física clásica, si no que se les debe asignar una masa relativista que es más grande que la del resto de los electrones. El efecto en los electrones 6s, en los elementos post-lantanidos es que el orbital se contrae y la distancia del electrón al núcleo disminuye.

Debido a esto existen muchas consecuencias en la química del oro:

El color del oro. El oro tiene una absorción de 2.4 eV, atribuida a la transición de la banda 5d al nivel de Fermi (esencialmente la banda 6s). Por eso el oro refleja luz roja y amarilla y absorbe fuertemente azul y violeta. En cambio la absorción análoga para la plata reside en el ultravioleta alrededor de 3.7 eV. Otra característica es que se puede encontrar una marcada reducción en las longitudes de los enlaces covalentes que involucran átomos de oro. Un estudio de Schmidbaur recientemente confirmó que el radio covalente del oro es 0.09 \AA más pequeño que el de la plata [21].

En el oro más que en la plata, ambos estados están disponibles para el enlace. La capa cerrada $5d^{10}$ ya no es considerada químicamente inerte con otros elementos, esto es con otros átomos de oro en moléculas o clus-

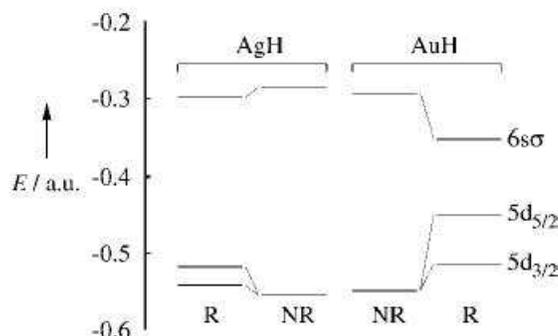


Figura 1.7: Energías de los orbitales relativista y no relativistas de los compuestos $[AgH]$ y $[AuH]$ en unidades atómicas a.u. . De estos datos se concluye que las diferencias químicas entre el oro y la plata son fundamentalmente consecuencia de os efectos relativistas.

ters. El enlace entre dos átomos de oro $Au^{[+I]}$ con cargas iguales y y una configuración de capa cerrada de $5d^{10}$ también puede ser racionalizado, sin embargo, es muy difícil de explicar en términos de un enlace clásico. Los átomos metálicos se aproximan a una distancia de equilibrio entre los 2.7 y los 3.3 Å . Este intervalo incluye la distancia entre los átomos de oro en el oro metálico y se aproxima o hasta se traslapa en el intervalo de distancias establecidas. Un auténtico enlace sencillo Au-Au fue llamado por Schmidbaur “atracción aureofílica” ó “aureofilicidad” [21] [23].

La desestabilización de los orbitales 5d da lugar al estado de oxidación III en el oro. esto no se presenta en la plata; mientras que la desestabilización de los orbitales 6s explica la formación del estado de oxidación $Au^{[-I]}$, el cual no se conoce en la plata.

Los cálculos teóricos han sido claves en el entendimiento del origen de estas diferencias y también en el desarrollo de la química del oro y de la plata. El enlace en átomos de capa cerrada fue exitosamente documentado en las primeras investigaciones teóricas mediante los cálculos de química cuántica del método extendido de Hückel. Basado en el concepto de hibridación la naturaleza de las interacciones en el enlace pueden ser racionalizadas de la misma forma en el lenguaje químico. La introducción de efectos relativistas en cálculos más avanzados ha mostrado que en el enlace entre los átomos de capa cerrada del metal o en los iones pudiera existir un fuerte aumento por estos efectos. Los efectos relativistas son muy significativos particular-

mente en el oro, se acepto a la aureoflicidad como consecuencia lógica de estas contribuciones. De hecho el enlace aureofílico es considerado un efecto ampliamente basado en la correlación electrónica de los componentes de capa cerrada, de algún modo similares a las interacciones de van der Waals pero inusualmente fuertes. Todos estos estudios han demostrado consistentemente que los cálculos teóricos reproducirán muy bien las fuerzas atractivas entre los átomos de oro, siempre que se incluyan los efectos relativistas [20] [21] [25].

1.2.1 Efectos Relativistas en el átomo de Oro

Retomando lo que se mencionó anteriormente sabemos que la física y la química del oro están dominadas por los efectos relativistas [26], es decir, los efectos de la velocidad de los electrones en este tipo de átomos se vuelven significativos. Estos efectos se enfocan en la capa de valencia del átomo dado que los operadores de perturbación actúan en la vecindad del núcleo, en donde los electrones de valencia tienen una importante contribución. mientras que los orbitales difusos son más sensibles a las perturbaciones a las perturbaciones relativistas que los electrones de capa interna. A causa de la contracción relativista de todas las capas, el efecto de apantallamiento en el núcleo es mayor, resultando en una menor carga nuclear efectiva y expandiendo los orbitales de más elevado momento angular. Para el caso del oro es evidente que la contracción o estabilización relativista, resulta en un incremento en el primer potencial de ionización (IP) y la afinidad electrónica (EA). De acuerdo con Mülliken la electronegatividad (EN) es $\lambda (IP + EA)$, en donde λ es un factor ajustable. Para el oro este valor incrementa entre 0.4 y 0.5 como consecuencia de los efectos relativistas, por lo que tenemos un valor de 2.4 para este átomo. A causa de la contracción relativista el orbital $6s$ en el oro se hace más compacto (de ahí la nobleza del oro), la polarizabilidad α_D disminuye sustancialmente de 9.5 u.a. (NR) a 5.2 u.a. (R). Por este motivo las distancias de enlace son más cortas de lo esperado [25].

Si se graficara la energía de enlace en los electrones “d” del oro como función del estado formal de oxidación del átomo de oro (0, +I, +II, +III) lo que se obtiene es una línea recta, la cual es una buena evidencia de la formación del ion aurida.

El oro exhibe interesantes anomalías, por ejemplo algunos compuestos de Au^I con número de oxidación esperado de Au^{II} y un núcleo de electrones

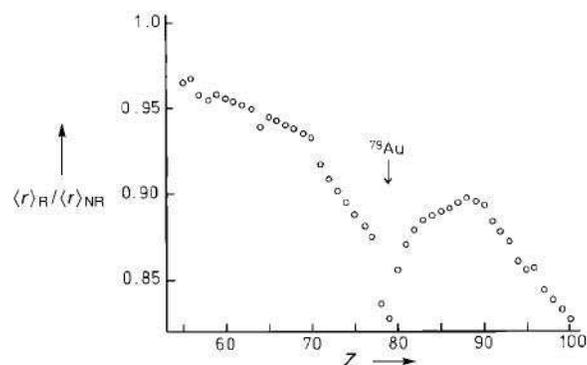


Figura 1.8: Gráfica que muestra los radios relativistas y no relativistas de la capa 6s en el estado atómico base de los elementos del 55 al 100.

$5d^{10}$ llega a mostrar interacciones Au - Au débiles. La tendencia de los átomos de mostrar valencias más grandes que las esperadas hacia los átomos de oro se denomina “aureofilicidad” [23]. Es un nombre para un comportamiento enlazante que aún no es completamente descriptivo. Parece ser resultado de los efectos relativistas y del hecho de que los electrones del oro $5d^{10}$ no actúen como buenos electrones de núcleo más que en combinación con supuestos bajos estados de excitados [22].

Estados de oxidación en el átomo de oro

Los estados de oxidación conocidos del átomo de oro son Au^0 , Au^I y Au^{III} , mientras que el estado de oxidación Au^V ha sido observado únicamente en compuestos de oro con flúor. La coordinación local en estos tres casos es en general lineal para el caso de Au^I , plana para Au^{III} y octaedral para Au^V .

Se esperaba que la enorme desestabilización relativista y la expansión de la capa 5d en el tercer bloque de transición favorecería altos estados de oxidación para ellos, comparados a los correspondientes de las capas 4d del segundo periodo de transición. El rol de la relatividad en el cambio de los estados de oxidación del oro Au^0 , Au^I , Au^{III} y Au^V , en complejos halógenos fue explícitamente demostrado por Schwerdtfeger [25].

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos y Métodos Computacionales

2.1 Fundamentos Teóricos

2.1.1 Teoría de Funcionales de la densidad

El método DFT (por sus siglas en inglés Density Functional Theory) ó teoría de funcionales de la densidad trabaja con la densidad del electrón $\rho(\mathbf{r})$, en lugar de utilizar la función de onda $\phi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_n, s_n)$. La densidad ρ es justamente la densidad de la partícula en tres dimensiones evidenciada en los experimentos de difracción. La teoría clásica para estados base puede ser puesta en términos de esta densidad. La simplificación es inmensa. La restricción a estado base es lo que hace posible que se pueda desarrollar la teoría de funcionales de la densidad. El principio de la energía mínima juega un rol fundamental. Se le puede considerar como un reminiscente de la termodinámica que es una extensa teoría de estados en equilibrio. DFT ofrece un esquema computacional muy práctico [29].

La teoría de funcionales de la densidad permite la explicación formal de un sistema multi-electrónico, aborda desde diversas aproximaciones partiendo de los principios de la mecánica cuántica al comportamiento electrónico global de un sistema. Gracias a los buenos resultados que se obtienen siguiendo esta metodología la química cuántica ha podido encontrar una vía directa y clara al interior de los arreglos multi-electrónicos.

La función de onda de una molécula n-electrónica depende de 3-n coordenadas espaciales y de las coordenadas n-espín. Partiendo de que el operador

hamiltoniano contiene solo términos espaciales para uno y dos electrones, la energía molecular puede ser descrita en términos de integrales involucrando solo 6 coordenadas espaciales. En un sentido la función de onda de una molécula de muchos electrones contiene más información de la necesaria y es carente de significado físico, esto ha provocado la búsqueda de funciones que involucran menos variables que la propia función de onda y que pueden ser utilizadas para calcular la energía y otras propiedades [31].

Cuando dos o más átomos forman enlaces químicos las simetrías que resultan son de gran importancia para determinar los tipos de interacciones que pueden o no ocurrir.

El estado enlazante se puede representar por la ecuación de Schrödinger de forma general:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Donde H es el operador hamiltoniano que describe la energía potencial y cinética del sistema como una función de las masas y las posiciones de todas las partículas Ψ es la función de onda que corresponde a la solución de la ecuación, E es la energía total del sistema asociado a Ψ . Entonces para un sistema que consiste de i partículas, con la masa sujeta a una energía potencial V la cual es una función de las posiciones de las partículas, tenemos el siguiente hamiltoniano:

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + V(x_i, y_i, z_i) \quad (2.2)$$

Este Hamiltoniano está conformado por la suma de dos términos, el primero $-\sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$ que corresponde a la energía cinética del sistema y el segundo $V(x_i, y_i, z_i)$, que representa a la energía potencial, ambos términos en coordenadas cartesianas.

Densidad Electrónica de Estados

Una de las cantidades primordiales para describir el estado electrónico de un material es la densidad electrónica de estados $\rho E dE$ es igual al número de estados electrónicos con energías en el intervalo (E, E + dE).

Para hacer una descripción más exacta sobre el método de funcionales de la densidad, consideraremos el teorema de Hohenberg - Kohn retomando la Ec. 1, donde E es la energía electrónica, $\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ en

esta función de onda se tiene un sistema eléctrico descrito por el siguiente hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(r_i) + \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

en donde

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$$

es el potencial externo que actúa sobre el electrón que es el potencial debido a los núcleos con cargas Z_{α} y N es el número de electrones del sistema. En estas ecuaciones se emplean unidades atómicas. En el sistema descrito por el hamiltoniano anterior tanto la energía como la función de onda del estado base son determinadas al minimizar el funcional de la energía $E[\Psi]$ y esta dado por la siguiente ecuación:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\Psi | \Psi} \quad (2.4)$$

Así como considerar la siguiente ecuación $E[\Psi] \geq E_0$

La cual indica que cualquier Ψ es una cota superior de la energía del estado base E_0 . La minimización completa del funcional $E[\Psi]$ con respecto a todas las funcionales de onda dará el estado base Ψ_0 y la energía $E[\Psi_0] = E_0$. Para un sistema de N -electrones el potencial externo $V(r)$, determina el hamiltoniano completamente. De esta forma N y $V(r)$ determinan todas las propiedades del estado base. Esto se debe a que $V(r)$ define toda la geometría nuclear de una molécula que junto con el número de electrones determina todas las propiedades electrónicas. La teoría de funcionales de la densidad se fundamenta en los teoremas de Hohenberg-Kohn que son enunciados a continuación.

Primer teorema de Hohenberg y Kohn

En este teorema Hohenberg-Kohn [29] garantiza el uso de la densidad electrónica $\rho(r)$. Ya que ρ determina el número de electrones, entonces también determina la función de onda del estado base Ψ y el resto de las propiedades

electrónicas del sistema. Se hace notar que $V(r)$ no está sujeto a potenciales coulombianos. Es así como ρ determina N y V y por lo tanto todas las propiedades del estado base. La energía cinética $T[\rho]$, la energía potencial $V[\rho]$ y la energía total $E[\rho]$ representada por E_v para hacer explícita la dependencia de v :

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (2.5)$$

Donde V_{ne} y V_{ee} son los potenciales de núcleo-electrón y electrón-electrón respectivamente. Además $F_{HK} = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$, es el funcional de Hohenberg-Kohn. Por otra parte podemos escribir:

$$V_{ee} = J[\rho] + \text{término no clásico}$$

Donde $J[\rho]$ es el término clásico de repulsión. El término no clásico es la mayor parte de la energía de correlación de intercambio.

Segundo teorema de Hohenberg y Kohn El segundo teorema plantea que para una función de prueba $\rho^*(r)$ tal que $\rho^* \geq 0$ y que $\int \rho^*(r)dr = N$, tendremos que: $E_0 < E_v[\rho^*]$ Donde $E_v[\rho^*]$ es el funcional de la energía de la ec. 2.5. F_{HK} se define independientemente del potencial externo $v(r)$ esto significa que $F_{HK}[\rho]$ es un funcional universal de $\rho(r)$. Una vez que tenemos la forma explícita (aproximada o exacta) para $F_{HK}[\rho]$ podemos aplicar este método a cualquier sistema.

Método de Kohn - Sham

La energía del estado base de un sistema de muchos electrones puede ser obtenida como el mínimo de energía funcional:

$$E[\rho] = \int (r)v(r)dr + F[\rho] \quad (2.6)$$

donde

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.7)$$

La energía de la densidad electrónica del estado base es la densidad que minimiza $E[\rho]$ y de ahí que la ecuación de Euler se satisfaga.

$$\mu = v(r) + \frac{\partial F[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.8)$$

Donde μ es el multiplicador de Lagrange asociado con la restricción

$$\int \rho(r)dr = N \quad (2.9)$$

Entre todas las posibles soluciones de la Ec. 2.8 se toma aquella que minimiza $E[\rho]$ (como opuesto asociado a aquellos asociados al otro extremo).

Kohn y Sham propusieron la introducción de orbitales dentro del problema de tal forma que la energía cinética puede ser calculada de forma simple con buena precisión dejando una pequeña corrección residual que se maneja de forma separada. Todo eso parte de la forma exacta de la energía cinética de estado base.

Debido a que los teoremas de Hohenberg y Kohn no especifican como calcular E_0 de ρ_0 ni como calcular ρ_0 sin tener función de onda, Kohn y Sham [29] encontraron un método para obtener $\rho_0 E_0$ de ρ . A causa de que el término F_{HK} de la ec. 2.5 no esta determinado el método K-S debe ser aproximado.

Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio (denotado por el subíndice “s”) de n electrones no interactuantes que experimentan el mismo potencial externo $v_s(r_i)$ donde $v_s(r_i)$ es tal que hace la densidad de probabilidad electrónica del estado base $\rho_s(r)$ del sistema de referencia igual a la densidad electrónica exacta del estado base $\rho_0(r)$, i.e. $P_s(r) = \rho_0(r)$

Para tal fin Kohn y Sham reescribieron la ecuación de la siguiente manera:

$$E_0 = E_v[\rho] = \rho(r) = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho]$$

E_{xc} es el funcional de energía de correlación intercambio dado por la siguiente expresión:

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta T[\Delta T] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

donde $\Delta T[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho]$, es la diferencia en la energía cinética electrónica promedio del estado base entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes. También definimos la función ΔV_{ee} como:

$$\Delta V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

donde r_{12} es la distancia entre dos puntos determinados. La integral es la expresión clásica para la energía de repulsión electrostática interelectrónica considerando que los electrones están inmersos en una distribución continua de carga de densidad ρ .

Los funcionales ΔT y ΔV_{ee} no están determinados. [29].

2.1.2 Funcional Híbrido B3LYP

Existen tres funcionales híbridos los cuales incluyen una mezcla del intercambio Hartree-Fock con la correlación de intercambio DFT. B3LYP por sus siglas en inglés Becke Three Parameter Hybrid Functionals creada por Becke en 1993 tiene la siguiente forma :

$$A * E_X^{Slater} + (1 - A) * E_X^{HF} + B * \Delta E_X^{Becke} + E^{(VWN)}(C) + C * \Delta E_C^{nonlocal} \quad (2.10)$$

Donde A, B y C son constantes determinadas por Becke adaptando el conjunto molecular G1. Hay muchas variaciones de los funcionales híbridos. B3LYP usa la correlación que sale de la expresión de LYP , y VWN funcional III para la correlación local. El “*” indica funciones de polarización “p” y “d”. Partiendo de que LYP incluye ambos términos local y no local.

Expresado de forma simplificada tenemos que:

$$A E_X^{Slater} + (1 - A) E_X^{HF} + B E_X^{Becke88} + C E_C^{LYP} + (1 - C) E_C^{VWN} \quad (2.11)$$

Los parámetros A, B, y C fueron obtenidos empíricamente de modo que los resultados se ajusten a 56 energías de atomización, 42 potenciales de ionización, 8 afinidades electrónicas y 10 energías atómicas correspondientes a elementos de la primera fila de la tabla periódica. Con los siguientes valores : A = 0.80, B=0.72 y C=0.81.

Bases

Para poder llevar a cabo estos cálculos fue necesario establecer parámetros de acuerdo a las características que estos isómeros en interacción con un átomo de oro presentan, principalmente la selección del método, las bases y el funcional que en este caso se trata de un funcional híbrido denominado B3LYP.

Todos los cálculos comienzan con la selección de un conjunto base, estos son empleados para expresar los orbitales moleculares como una combinación lineal de las funciones de onda. En química este es un conjunto de funciones utilizado para crear orbitales moleculares, los cuales son expandidos como combinaciones lineales de dichas funciones con los coeficientes a ser determinados. Pares o funciones centradas en dos lóbulos de un orbital “p” también han sido utilizados. Adicionalmente los conjuntos base están compuestos de conjuntos de ondas planas bajo un corte de longitud de onda, estos frecuentemente empleados en sistemas que involucran condiciones de frontera periódicas.

En química computacional los conjuntos base están definidos como funciones expandidas en combinaciones lineales de orbitales atómicos ya sea centrados en los átomos, en los enlaces ó en los pares solitarios. El conjunto base utilizado pertenece al grupo denominado en inglés “split-valence” 6-31G*, dado que en un enlace molecular los electrones de valencia son lo que principalmente interactúan. La notación que se emplea genéricamente es del tipo X- YZ, para el caso particular de valencia doble, X es el número de gaussianas primitivas mientras que Y y Z indican que los orbitales de valencia están compuestos de dos funciones base cada uno, la primera de una combinación lineal de gaussianas primitivas Y y la otra compuesta por gaussianas primitivas Z, finalmente el asterisco “*” implica el uso de funciones de polarización, pues los diferentes orbitales del “split” tienen diferentes extensiones espaciales, la combinación permite a la densidad del electrón ajustar su extensión espacial al ambiente molecular apropiado. En general el conjunto base permite generar los orbitales moleculares por ser un conjunto de combinaciones lineales de las funciones de los orbitales atómicos. Típicamente estos orbitales atómicos son orbitales de Slater [31].

En el caso del cálculo de los isómeros que se presentan en esta tesis la base empleada para los átomos de hidrógeno, nitrógeno y carbono fue 6-31G*, esta es una base definida para átomos que van desde hidrógeno hasta zinc, retomando la notación que se explico arriba, tenemos que corresponde a X-YZG*, en donde, para este caso X es el número de gaussianas primitivas mientras que Y y Z indican que los orbitales de valencia están compuestos de dos funciones base cada uno, el primero esta compuesto de una combinación lineal de “Y” funciones gaussianas primitivas y el otro conformado de una combinación lineal de gaussianas primitivas “Z”. La presencia de dos

números después del guión implica que este conjunto base es de tipo de valencia seccionada doble zeta (split-valence, double zeta basis set). El más comúnmente utilizado 6-31G*, es una base de valencia polarizada “doble zeta”, esto quiere decir que agrega al conjunto 6-31G* seis funciones de polarización cartesianas-gaussianas del tipo “d” para cada átomo desde Li hasta Ca y diez de tipo “f” para cada átomo desde Sc hasta Zn.

Los conjuntos base del tipo “split valence” se refieren a que durante la mayoría de enlaces moleculares son los electrones de valencia los que principalmente toman parte en el enlace. En reconocimiento de este hecho es común representar los orbitales de valencia con más de una función base (cada una de ellas puede estar compuesta de una combinación lineal ajustada de las funciones gaussianas primitivas). Los conjuntos base en los cuales hay múltiples funciones base correspondientes a cada orbital atómico de valencia se les denomina de valencia doble zeta, triple, cuádruple etc. Partiendo de que los diferentes orbitales o “split” tienen diferentes extensiones espaciales la combinación permite a la densidad del electrón ajustar su extensión espacial a la extensión apropiada a su ambiente molecular particular. Contrariamente los conjuntos base mínimos son ajustados y son incapaces de ajustarse a diferentes ambientes moleculares.

El átomo de oro como ya se explico es un particular caso que debió ser considerado con un conjunto base exclusivo para el tratamiento de este, basados en la experiencia previa en estudios teóricos relacionados con oro del grupo dirigido por el Dr. Luis Enrique Sansores tomamos el conjunto base conocido como los pseudopotenciales del grupo Stuttgart-Colonia (Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne group, revision July 09, 2009.). En la página del Instituto de Química Teórica de la Universidad de Stuttgart se encuentran seis pseudopotenciales disponibles para el átomo de oro, estos son: ECP60MDF, ECP60MHF, ECP60MWB, ECP60oldMDF, ECP78SHF, ECP78SDF, con la siguiente breve descripción “ECPnXY, donde, “n” es el número de electrones internos (core electrons) que son reemplazados por el pseudopotencial, “X” = S / M = single / multi electron fit, denota el sistema de referencia usado para generar el pseudopotencial (X=S: single-valence-electron ion) y “Y” = HF /WB /DF = non /quasi /fully relativistic, se refiere al nivel teórico de los datos de referencia (Y=HF : Hartree-Fock; Y=WB: quasi relativistic; Y=DF: relativistic). para átomos con uno o dos electrones de valencia SDF es una buena opción, mientras que de otro modo se recomienda MWB o MDF. Para átomos ligeros o para la discusión de efectos relativistas serían de utilidad

los pseudopotenciales SHF y MHF respectivamente. La misma clave aplica para el conjunto de parámetros del pseudopotencial y los correspondientes conjuntos base de valencia optimizados.

En la página del Instituto de Química Teórica de la Universidad de Stuttgart (Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart), se explica lo siguiente:

Los pseudopotenciales de energía consistente del grupo de Stuttgart / Colonia son pseudopotenciales semi-locales ajustados para reproducir el espectro de la energía de valencia. El ajuste de los parámetros del pseudopotencial se hizo por completo basado en cálculos numéricos, los conjuntos base de valencia fueron generados a-posteriori mediante la optimización de la energía. El conjunto completo de potenciales incluye un componente (no-relativista y escalar-relativista) de potenciales de núcleo efectivo (ECP-Effective Core Potentials), espín-orbital (SO- spin-orbital), y potenciales de polarización de núcleo (CPP-Core Polarization Potentials); Solo el componente único ECPs es enlistado en su totalidad, en el archivo presentado en la página. Los potenciales de consistencia de energía están bajo desarrollo continuo y extensión.

Esta información así como información adicional pueden ser encontradas en la página del Instituto de Química Teórica de la Universidad de Stuttgart en la siguiente dirección electrónica:

<http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials/clickpse.html>.

2.1.3 Pseudo-potenciales

Los pseudopotenciales solo consideran a los electrones de valencia moviéndose en el potencial generado por el núcleo y los electrones del core (core congelado). La aproximación del pseudopotencial se basa en que al resolver la ecuación de Schrödinger para agregados condensados de átomos, son considerados tres tipos de constituyentes con propiedades diferentes, por una parte se toman los núcleos iónicos, después los electrones internos y finalmente los electrones de valencia. Sabemos que los electrones de valencia son los principales responsables del enlace químico en el sólido y son los que están localizados en las capas más externas del átomo. De forma contraria los electrones internos se comportan como si fueran inertes, dicho de otro modo, el estado de estos electrones prácticamente no se ve alterado cuando el átomo aislado es introducido en un sólido. Estos electrones están localizados en las

capas más profundas del átomo [50].

Una base de ondas planas es muy poco adecuada para expandir los orbitales correspondientes a electrones internos (fuertemente ligados). Tampoco es adecuada para dar cuenta de las rápidas oscilaciones de las funciones de onda de valencia en la región de coraza. El gran número de vectores de la red recíproca necesarios en la expansión de tales orbitales harían que el cálculo fuese muy lento. La aproximación del pseudopotencial explota los hechos mencionados en el párrafo anterior y elimina los electrones internos representándolos por un pseudopotencial más suave que el potencial iónico original actuando sobre unas pseudo-funciones de onda suaves. Estas pseudo-funciones se pueden expandir con un número mucho más pequeño de ondas planas, lo que hace que el tiempo de cálculo quede reducido considerablemente.

La construcción de cualquier pseudopotencial busca que las propiedades de esparcimiento de éste sean idénticas a las propiedades de esparcimiento del potencial iónico original. También se necesita que el mismo pseudopotencial sea válido en los distintos sólidos en los que se encuentre este átomo. Se dice entonces que el pseudopotencial es transferible.

Como ya se menciona la aproximación del pseudopotencial esta basada en la observación de que los electrones del núcleo no son fuertemente influenciados por el ambiente químico del átomo. Por lo que se asume que la contribución total (grande) a la energía de enlace no cambia cuando los átomos aislados se juntan para formar una molécula o un cristal. Las diferencias reales de energía y que son de interés para este caso son los cambios en las energías de los electrones de valencia y así si la diferencia de la energía de enlace de los electrones del núcleo puede ser sustraída hacia afuera, el cambio de la energía de los electrones de valencia será una fracción mucho mayor al total de la energía de enlace y por lo tanto mucho más fácil de calcular con precisión.

También es de llamar la atención que el fuerte potencial Coulombiano en el núcleo y las funciones de onda de los electrones altamente localizados son difíciles de representar computacionalmente.

Dado que las funciones de onda atómicas son estados propios o “eigenstates” del Hamiltoniano atómico, deben ser mutuamente ortogonales. Como los estados del “core” están localizados en la vecindad del núcleo, los estado de valencia deben oscilar rápidamente en la región del “core”, en orden de mantener la ortogonalidad con los electrones internos. Esta rápida oscilación

resulta en una gran energía cinética par a los electrones de valencia en la región interna (core region), la cual cancela bruscamente la gran energía potencial debida al fuerte potencial Coulombico. Es así como los electrones de valencia están mucha más débilmente enlazados que los electrones internos (core electrons). Por esto es conveniente intentar reemplazar el fuerte potencial Coulombico y los electrones internos por un “pseudopotencial efectivo”, el cual es mucho más débil y reemplaza las funciones de onda de los electrones de valencia, la cual oscila rápidamente en la región interna mediante pseudo-funciones de onda, la cual es más suave en la región interna [51].

Formalmente la transformación pseudo-orbital conduce a orbitales con pseudo- valencia sin nodo, para los orbitales atómicos de valencia más bajos y para un número cuántico angular dado “ l ” (un componente) o “ lj ” (dos componentes).

Un pseudopotencial obtenido a partir de la ecuación dependiente de espín se puede representar como una expansión de l y j :

$$V^{pp} = \sum_{ij} U_{i,j}(r) \sum_{mj} |ljm_j\rangle \langle lj m_j| \quad (2.12)$$

Ahora considerando el potencial local $U(r)$. Los estados de espín angular pueden expandirse en parte orbital y parte espín.

$$|ljm_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} |lm_l\rangle |sm_s\rangle \langle lm_l sm_s | jm_j\rangle \quad (2.13)$$

Donde $\langle lm_l sm_s | jm_j\rangle$ es el coeficiente Clebsch-Gordan. Entonces la contribución al pseudopotencial para un valor de l dado es:

$$V_l^{pp} = \sum_{m_l, m'_l} |lm_l\rangle \langle m'_l| \sum_{m_s, m'_s} |sm_s\rangle \langle m'_s| \sum_{j, m_j} U_{l,j} \langle lm_l sm_s | jm_j\rangle \langle jm_j | m'_l m'_s\rangle \quad (2.14)$$

Podemos definir entonces potenciales de espín-libre y espín-orbital.

$$U_l^{sf} = \frac{lU_{l, l-\frac{1}{2}} + (l+1)U_{l, l+\frac{1}{2}}}{(2l+1)}$$

$$U_l^{so} = \frac{2U_{l, l+\frac{1}{2}} - (l+1)U_{l, l-\frac{1}{2}}}{(2l+1)}$$

Aquí U_l^{sf} aparece como un promedio pesado sobre lo que debe ser considerado como los potenciales para los dos niveles partidos espín-orbital y U_l^{so} esta relacionada a la diferencia entre estos dos potenciales. El factor 2 es el numerador de potencial espín-orbital, esta incluido en la representación final en el término del operador de espín.

Re-arreglando estas expresiones podemos escribir:

$$\begin{aligned} U_{l,l-\frac{1}{2}} &= U^{sf}l - \frac{1}{2}(l+1)U_l^{so} \\ U_{l,l+\frac{1}{2}} &= U^{sf}l + \frac{1}{2}lU_l^{so} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Sustituyendo en 2.13 y acoplado los términos de potencial de espín-libre y de espín-orbital para obtener

$$\begin{aligned} V_l^{pp} &= \\ &\sum_{m_l, m'_l} |lm_l\rangle\langle lm'_l| \sum_{m_s, m'_s} |m_s\rangle\langle m'_s| \left[\sum_{j, m_j} U_l^{sf} \langle lm_l m_s | jm_j\rangle \langle jm_j | lm'_l m'_s\rangle + \right. \\ &\quad \sum_{m_j} U_l^{so} \frac{1}{2} \langle lm_l m_s | (l + \frac{1}{2})m_j\rangle \langle (l + \frac{1}{2})m_j | lm'_l m'_s\rangle - \\ &\quad \left. \sum_{m_j} U_l^{so} \frac{l+1}{2} \langle lm_l m_s | (l - \frac{1}{2})m_j\rangle \langle (l - \frac{1}{2})m_j | lm'_l m'_s\rangle \right] \end{aligned}$$

Explotando el hecho de que $l + \frac{1}{2}$ y $l - \frac{1}{2}$ son los únicos valores posibles de j . Los coeficientes de Clebsch-Gordan para los términos de espín-libre se reducen al producto de las funciones delta, esto sigue las propiedades de ortogonalidad de los coeficientes de Clebsch-Gordan que puede ser demostrado por reversibilidad de la expresión arriba mencionada.

$$\sum_{j, m_j} \langle lm_l m_s | jm_j\rangle \langle jm_j | lm'_l m'_s\rangle =$$

$$\langle lm_l | \langle sm_s | [\sum_{j,m_j} | jm_j \rangle \langle jm_j |] | lm_l \rangle | sm_s \rangle = \delta_{m_l, m'_l} \delta_{m_s, m'_s}$$

La suma en brackets es únicamente un operador identidad. El operador de spin $\sum_{m_s} | sm_s \rangle \langle sm_s |$, también es un operador identidad por lo que puede ser omitido, entonces el potencial de spin libre es :

$$V^{PP,sf} = \sum_{lm_l} U^{sf} l | lm_l \rangle \langle lm_l | . \quad (2.16)$$

A esta expresión de potencial de espín-libre también se le llama potencial relativista efectivo promedio AREP.

Para obtener una simplificación similar para el potencial espín-orbital tenemos:

$$l \cdot s | (l + \frac{1}{2})m_j \rangle = \frac{l}{2} | (l + \frac{1}{2})m_j \rangle ; l \cdot s | (l - \frac{1}{2})m_j \rangle = -\frac{l+1}{2} | (l - \frac{1}{2})m_j \rangle . \quad (2.17)$$

Y se pueden escribir los términos que involucran el potencial espín - orbial como:

$$\begin{aligned} & \sum_{m_j} U_l^{SO} \langle lm_l sm_s | ls | (l + \frac{1}{2})m_j \rangle \langle (l + \frac{1}{2})m_j | lm'_l sm'_s \rangle \\ & + \sum_{m_j} U_l^{SO} \langle lm_l sm_s | ls | (l - \frac{1}{2})m_j \rangle \langle (l - \frac{1}{2})m_j | lm'_l sm'_s \rangle \\ & = \sum_l U_l^{SO} \langle sm_s sm_s | ls | jm_j \rangle \langle jm_j | lm'_l sm'_s \rangle = \end{aligned}$$

Usando esta expresión el potencial espín-orbital se puede escribir de la

siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 V^{PP,so} &= \sum_l U_l^{so} \sum_{m_l m'_l} \sum_{m_s m'_s} |lm_l m_s\rangle \langle lm_l m_s | l \cdot s | lm'_l m'_s\rangle \langle lm'_l m'_s | \\
 &= \sum_l U_l^{so} \sum_{m_l m'_l} \sum_{m_s m'_s} |lm_l m_s\rangle \langle lm_l m_s | l \cdot s | lm'_l m'_s\rangle \langle lm'_l m'_s | \\
 & \hspace{15em} (2.18)
 \end{aligned}$$

Omitiendo una vez más el operador identidad y extrayendo “s” para separar las partes de espín y orbital y expresar el potencial espín-orbital de la siguiente forma:

$$V^{PP,so} = s \cdot \sum_l U_l^{so} \sum_{m_l m'_l} |lm_l\rangle \langle lm_l | l \cdot s | lm'_l\rangle \langle lm'_l | \quad (2.19)$$

A este potencial también se le denomina potencial efectivo relativista espín-orbital SOREP, entonces se puede escribir completo el pseudopotencial espín-dependiente de la forma:

$$\begin{aligned}
 V^{PP} &= V^{PP,sf} + V^{PP,so} \\
 &= \\
 &U(r) + \sum_l U_l^{sf} \sum_{m_l} |lm_l\rangle \langle lm_l | + s \cdot \sum_l U_l^{so} \sum_{m_l m'_l} |lm_l\rangle \langle lm_l | l | lm'_l\rangle \langle lm'_l | \\
 &\cdot
 \end{aligned}$$

2.1.4 Análisis NBO “Natural Bond Orbitals”

Por sus siglas en inglés “Natural Bond Orbitals”. El concepto original de “orbitales naturales de enlace” fue introducido por Löwdin con el fin de describir el conjunto único de las funciones ortonormales de 1-electrón $\theta_i(r)$ que son intrínsecas a las funciones de onda N-electrónicas $\Psi(1, 2, \dots, N)$. Según Weinhold et. al matemáticamente las θ_i s, pueden ser considerados como orbitales propios de Ψ (o más precisamente, de Ψs de primer orden de operador de densidad reducido. Los orbitales naturales así como los orbitales moleculares canónicos de la teoría de Hartree-Fock son necesariamente adaptados

simétricamente [42]. En este método se plantea que los orbitales moleculares son los únicos que la función de onda considera como óptimos para su propia descripción. De esta forma los orbitales naturales $\{\Theta_i\}$ de una función de onda se definen como los “eigenorbitales” del operador de densidad reducido Γ , de la siguiente manera:

$$\Gamma\Theta_k = p_k\Theta_k \quad (2.20)$$

Donde p_k representa la población electrónica de la eigen-función y Γ es la proyección de un electrón de la distribución de probabilidad, de N electrones. De esta forma, los orbitales naturales $\{\Theta_i\}$ serán eigen-orbitales de la función de onda y serán intrínsecos (“naturales”) a la descripción de la densidad electrónica y otras propiedades de un electrón de la función de onda Ψ ; además los orbitales naturales forman un conjunto ortonormal completo.

La construcción de los orbitales naturales de enlace (NBO) se basa en los orbitales atómicos naturales (NAO) $\{\Theta(A)\}$, que se tratan de orbitales localizados en un centro que pueden ser descritos como los orbitales naturales de un átomo A efectivos en el ambiente molecular. Así, los orbitales naturales de enlace (NBO) se encuentran localizados en uno, dos o más centros y describen el patrón de enlace molecular del tipo de Lewis de los pares electrónicos (o de electrones individuales en el caso de capa abierta). Los NBO representan un conjunto ortonormal de orbitales localizados de “ocupación máxima” cuyos $N/2$ miembros (N miembros en el caso de capa abierta) dan la descripción más precisa posible, del tipo de Lewis, de la densidad total de N electrones. El programa NBO busca todas las formas posibles de dibujar los enlaces y los pares solitarios de tal forma que exista máxima ocupación (el porcentaje más alto de la densidad electrónica total) en los $N/2$ orbitales naturales de enlace del tipo Lewis. Los orbitales naturales de enlace determinan la representación natural de la estructura de Lewis localizada en la función de onda; mientras que los orbitales naturales de enlace que no son del tipo de Lewis completan la expansión de la base y describen los efectos de deslocalización residual; i.e., todo lo que sale de una estructura de Lewis localizada. De esta forma la relación que guardan los NBO’s y los conceptos de estructura de Lewis, consiste en que los primeros dan una descripción del tipo de enlace de valencia de la función de onda.

Los datos que el programa NBO necesita para comenzar el cálculo es únicamente la función de onda molecular Ψ , a través de su operador de densidad reducido de primer orden Γ . Por otra parte, los NBO’s están com-

puestos de orbitales híbridos naturales $\{h_A\}$, los cuales cumplen con la siguiente relación :

$$h_A = \sum_k a_k \Theta_k^A \quad (2.21)$$

La cual trata de una combinación lineal de orbitales naturales en un centro dado. Los orbitales híbridos naturales forman un conjunto completo ortonormal que se extiende en el espacio base completo. Los orbitales naturales de enlace se dividen en NBO's de núcleo, no enlazantes y enlazantes; los primeros tienen un carácter de orbital natural casi puro; los NBOs no-enlazantes son llamados de par solitario y se encuentran localizados en un centro. Estos orbitales se encuentran compuestos de orbitales naturales híbridos. Finalmente, los NBO's de enlace son combinaciones lineales normalizadas de dos orbitales híbridos de enlace (h_A , h_B), los cuales corresponden a la formulación clásica de enlace orbital de Mulliken y Lennard-Jones:

$$\Omega_{AB} = a_A h_A + a_B h_B \quad (2.22)$$

Donde a_A y a_B son coeficientes de polarización que cumplen con la ecuación :

$$a_A^2 + a_B^2 = 1 \quad (2.23)$$

La electronegatividad de Mulliken es uno de los parámetros para poder evaluar los diferentes comportamientos de cada una de estas características de simetría en las moléculas.

2.1.5 Código G03

La parte medular de este trabajo de investigación fue realizada con Gaussian03 (G03), un software diseñado para realizar cálculos en átomos y arreglos moleculares de naturaleza diversa [46].

Estos cálculos comprenden la optimización de geometrías, estas se obtuvieron mediante el funcional híbrido B3LYP, el cual como se menciono anteriormente combina el intercambio Hartree-Fock y la correlación de tres parámetros de Becke con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr que incluye los efectos de correlación electrónica más importantes. Para tener

2.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

un panorama completo fue considerado el efecto que surge del átomo de oro como átomo pesado, para ello se empleo el conjunto “base efectivo relativista - núcleo de Stuttgart, mientras que para el caso de los átomos más ligeros hidrógeno, nitrógeno y carbono se utilizó la base 6-31G*.

Así mismo se hicieron cálculos para determinar las cargas NBO con el mismo código G03.

Capítulo 3

Resultados

3.1 Estructuras Optimizadas

Procedimiento

Inicialmente se realizó una búsqueda en la literatura relacionada a las porfirinas, en particular a las porfirinas N-confundidas cuya principal característica es la confusión (inversión) de los átomos de nitrógeno que estas poseen en el núcleo, la principal referencia bibliográfica en la que se baso este trabajo de tesis fue el artículo publicado por Furuta [10].

De los 198 isómeros que originalmente fueron estudiados en dicha publicación nosotros consideramos 10 isómeros que a nuestro criterio son estructuras representativas de todo el conjunto. En el artículo de Furuta [10] se reportaron cálculos de aromaticidad y estabilidad que se hicieron con G03. A los 10 isómeros que se consideraron para está tesis, se les hizo previamente el mismo procedimiento de cálculo de aromaticidad (sin el átomo de oro) únicamente para acotar resultados con los del artículo de Furuta y familiarizar a la autora de este trabajo con el programa G03. Una vez hecho esto se ensambló la estructura de porfirinica con el átomo de oro en el centro con el fin de analizar los resultados que G03 arrojará, dicho análisis se enfocara a la optimización de la geometría, los orbitales moleculares y las cargas NBO.

Los diez isómeros quedaron divididos en cinco de capa cerrada y cinco de capa abierta bajo la siguiente nomenclatura $P_0Au(c)$, $P_1Au(c)$, *cis*- $P_2Au(c)$, *trans*- $P_2Au(c)$, $P_3Au(c)$ y $P_0Au(a)$, $P_1Au(a)$, *cis*- $P_2Au(a)$, *trans*- $P_2Au(a)$ y $P_3Au(a)$ respectivamente.

La nomenclatura con la que se presenta cada molécula es la siguiente:

3.1. ESTRUCTURAS OPTIMIZADAS

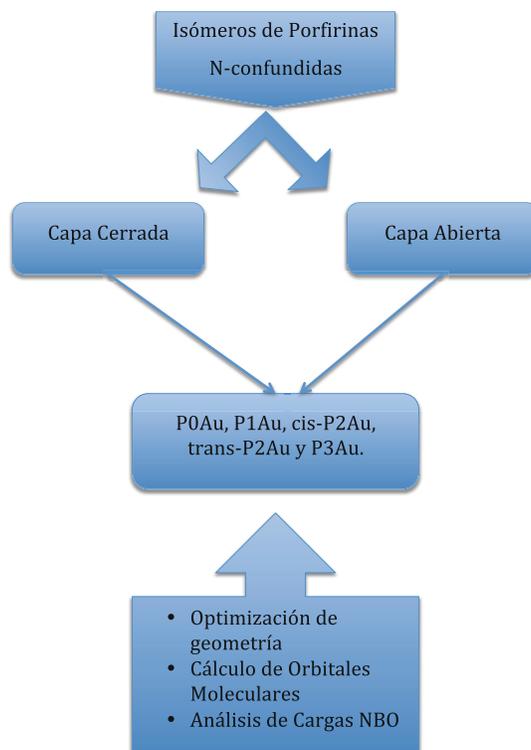


Figura 3.1: Esquema del procedimiento

PxAu(c) o PxAu(a), en donde P indica que se trata de una estructura de porfirina, “x” es el número de átomos de nitrógeno fuera del núcleo, “Au” hace referencia al único átomo de oro que se encuentra en el centro de la molécula, los prefijos “cis” y “trans” hacen referencia exclusivamente a la posición relativa de los átomos en el compuesto respecto al plano y finalmente las letras entre paréntesis (a) ó (c) se refieren a la configuración de capa abierta o de capa cerrada.

La forma en la que varía la energía con pequeños cambios en la estructura molecular esta dada por la superficie de la energía potencial como la relación matemática entre la estructura molecular y la energía resultante. Para una molécula diatómica, solo es posible variar la distancia intermolecular, por lo que la energía genera una curva; de tal modo que para sistemas grandes la superficie tiene tantas dimensiones como grados de libertad internos tenga la molécula.

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

La optimización de la geometría intenta localizar un mínimo de energía en la superficie de energía potencial para encontrar la estructura de equilibrio del sistema molecular. Entonces, lo que se busca es en donde el gradiente de energía es cero pero esto no solo ocurre para los mínimos pues también sucede para los puntos silla.

Es así como los algoritmos de optimización calculan el gradiente de energía (hacia donde decrece más rápido la energía), hasta conseguir un punto estable y luego se calcula la segunda derivada, para hallar la matriz de las constantes de fuerza o matriz hessiana. Estas constantes de fuerza especifican la curvatura de la superficie de un punto, con lo cual es posible distinguir entre un punto silla y un mínimo.

En esta tesis se llevaron a cabo estudios de la estructura electrónica a una serie de cinco isómeros de porfirinas N-confundidas tomados del artículo del estudio teórico de Furuta [10] sobre la aromaticidad de estos isómeros. Estos cinco sistemas fueron a nuestra consideración representativos y se estudiaron en conformación de capa cerrada y de capa abierta como se aprecia en el diagrama de flujo 3.1.

3.2 Isómeros de Porphirinas de Capa Cerrada

3.2.1 Estructura $[P_0Au(c)]^+$

Análisis del primer compuesto bajo estudio con cuatro átomos de nitrógeno y uno adicional de oro en el centro del esqueleto tetrapirrólico, esta es la molécula original de porfirina que para tener una configuración de capa cerrada esta cargada positivamente.

La estequiometría de la estructura es $C_{20}H_{12}AuN_4$, con un total de 37 átomos, tiene una estructura plana y simétrica, por esta razón se considera únicamente una sección que es equivalente a las tres restantes para hacer el análisis de los enlaces y las cargas.

La figura 3.2 corresponde a la gráfica de la geometría optimizada de la estructura del ion porfirina, este arreglo tiene la forma protoporfirinica conocida, es decir, todos los átomos de nitrógeno están en el núcleo, compartiendo carga con el átomo de oro que conforma al compuesto.

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

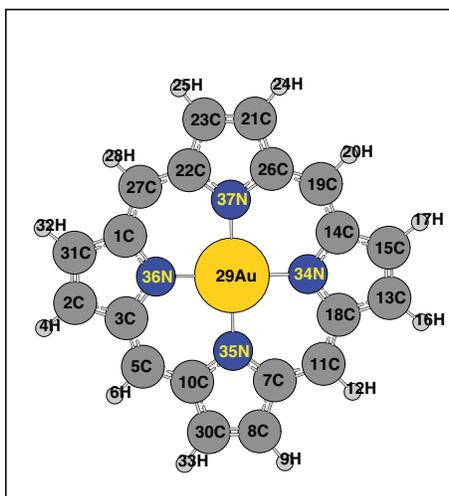


Figura 3.2: Primera estructura de porfirina N- confundida de capa cerrada, $[P_0Au(c)]^+$

Los valores correspondientes a las longitudes de enlace de estos arreglos se presentan a continuación en la tabla 3.1.

Tipo de átomo	Longitud de enlace (Å)
Au29 – N34	2.045
N34 – C14	1.379
C14 – C15	1.437
C14 – C19	1.387
C15 – C13	1.363
C15 – H17	1.081
C19 – H20	1.084

Tabla 3.1: Longitudes de enlace para el compuesto $[P_0Au(c)]^+$

En la tabla 3.1 se observa que los enlaces carbono- nitrógeno no sufren gran distorsión pues el valor es muy cercano al valor que se reporta en la literatura del enlace carbono-nitrógeno en un anillo de pirrol (1.372 Å). En los siguientes enlaces se puede identificar cuales corresponden a enlaces sencillos y a enlaces dobles carbono- carbono tal es el caso de C15-C13, C14-

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

C15 y C14-C19 cuya longitud de enlace se aproxima más a la reportada en la literatura (1.34 Å) para el eteno. Igualmente la longitud de los enlaces C-H son también similares a las que se presentan en el eteno.

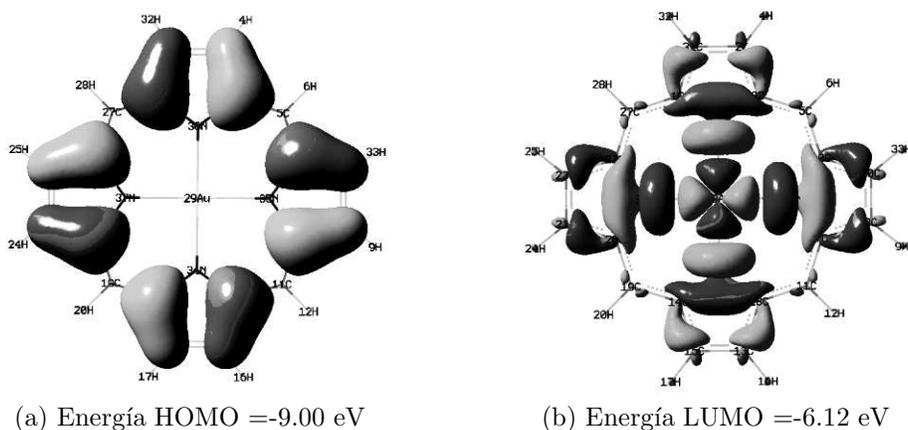


Figura 3.3: Orbitales de la porfirina $[P_0Au(c)]^+$

La figura 3.3 corresponde a la representación espacial de los orbitales moleculares, en donde el HOMO se encuentra localizado en la periferia de la estructura, con orbitales tipo “p”. En el caso del LUMO se pueden apreciar orbitales “p” y “s” de los anillos pirrolicos, así como los orbitales “d” del átomo de oro en el centro. Las energías del HOMO y LUMO son -9.03 eV y -6.14 eV con una brecha de 2.89 eV la cual es pequeña e indicativa de inestabilidad. La energía de formación del compuesto es de $-7.53 kcal/mol$.

La distribución de cargas en esta molécula se presenta en la tabla 3.4. El átomo de oro muestra una carga positiva ligeramente mayor a uno, esto indica que la carga positiva está principalmente localizada en el átomo central que es el átomo de oro, el cual además cede electrones a los átomos de nitrógeno vecinos que tienen una carga negativa grande. En términos generales la carga se distribuye por capas, alternándose entre negativa y positiva. El momento dipolar del ion es de 0.00 D lo que es prueba de su carácter simétrico. La carga de la molécula como tal es de 1 y el valor de su energía de formación es $-7.53 kcal/mol$.

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

Tipo de átomo	Carga NBO
Au29	1.13
N34	-0.53
C14	0.17
C15	-0.22
C19	-0.22
H17	0.27
H20	0.27

Tabla 3.2: Distribución de cargas NBO [$P_0Au(c)$]⁺

3.2.2 Estructura $P_1Au(c)$

La molécula de la figura 3.4, es un compuesto con un átomo de nitrógeno en la periferia, con el respectivo átomo de oro coordinado en el centro. La estequiometría de dicho compuesto es $C_{20}H_{11}AuN_4$ con un total de 36 átomos. Esta molécula conserva la planaridad, las desviaciones de los ángulos de enlace son mínimas, sin embargo el átomo de nitrógeno en la periferia da lugar a la pérdida de simetría en la estructura.

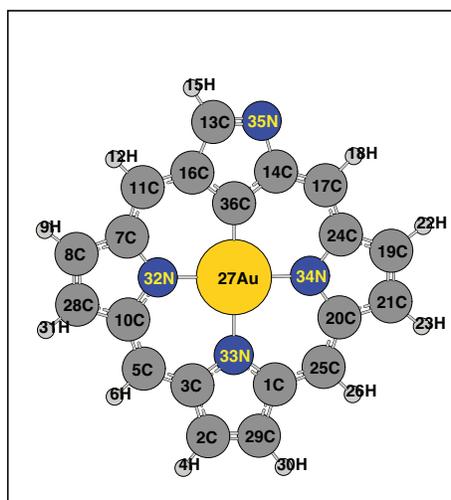


Figura 3.4: Segunda estructura de porfirina N- confundida de capa cerrada, $P_1Au(c)$

La energía de formación de esta molécula es -165.03 kcal/mol, este

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

valor es menor que la energía de formación del compuesto anterior lo que sugiere que es un poco más estable que el reportado con los cuatro átomos de nitrógeno interactuando con el átomo de oro en el centro. Las longitudes de enlace entre el átomo de oro y los tres átomos de nitrógeno son muy semejantes y mayores que la longitud Au-C36, en particular la correspondiente al átomo de nitrógeno N33, que se encuentra geoméricamente opuesto al átomo carbono, pues esta es la mayor. Con respecto al átomo de nitrógeno que esta confundido vemos que el enlace con el grupo C-H vecino es mayor que con el otro átomo de carbono vecino.

Tipo de átomo	Longitud de enlace (Å)
Au27 – N32	2.050
Au27 – N33	2.101
Au27 – N34	2.050
Au27 – C36	1.994
N35 – C14	1.423
N35 – C13	1.302
C13 – H15	1.088

Tabla 3.3: Longitudes de enlaces $P_1Au(c)$

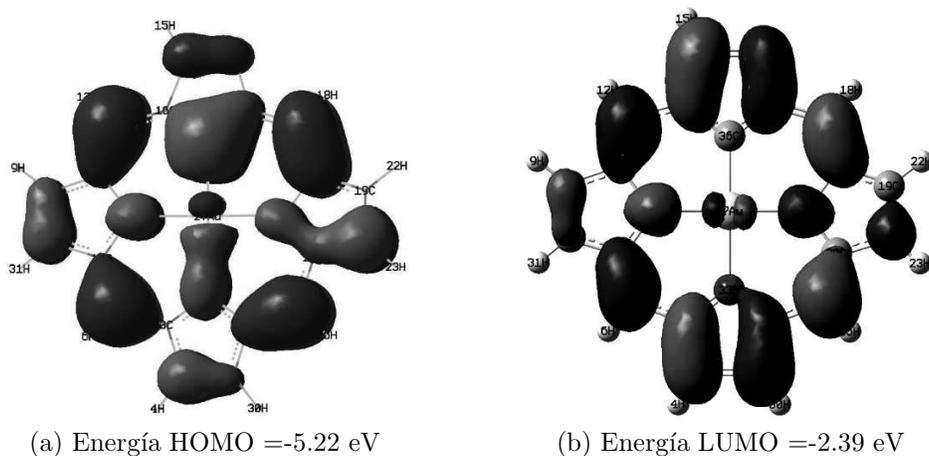


Figura 3.5: Orbitales de la porfirina $P_1Au(c)$ cerrada

En la figura 3.5 se aprecia que el HOMO esta constituido por orbitales “p” de los átomos de carbono y de los átomos de nitrógeno, en particular

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

en el centro se observa un orbital de enlace entre orbitales “p-d” del átomo de nitrógeno con el átomo de oro y de antienlace entre el carbono y el oro. Por su parte el LUMO esta localizado en la periferia, presentando formas típicas de orbitales “p” en estos compuestos conjugados con contribución de orbitales “d” del átomo de oro.

Tipo de átomo	Carga NBO
Au27	0.98
N32	-0.53
N33	-0.59
N34	-0.53
C36	-0.25
N35	-0.45
C13	0.07
C14	0.10
H15	0.22

Tabla 3.4: Distribución de cargas NBO en el compuesto $P_1Au(c)$

Respecto a la distribución de cargas se puede mencionar que el oro esta cargado positivamente perdiendo casi un electrón, mientras que los átomos de nitrógeno tienen cargas grandes y mayores que el carbono equivalente. El átomo de nitrógeno confundido también tiene carga negativa del mismo orden que los átomos de nitrógeno que están en el núcleo.

Se puede ver que se tiene una estructura de capas negativas y positivas alternada como en el caso anterior con una perturbación introducida por el átomo de nitrógeno confundido. Todos los átomos de hidrógeno están cargados positivamente. La molécula tiene un momento dipolar de 3.91 D debido a la asimetría introducida por el átomo de nitrógeno confundido.

3.2.3 Estructura *cis* – $P_2Au(c)$

El tercer compuesto bajo estudio se muestra en la figura 3.6 que corresponde a la molécula *cis*- $P_2Au(c)$. Su energía de formación es de $-116.71 kcal/mol$

Como su nombre lo indica esta porfirina tiene dos átomos de nitrógeno confundidos (en la periferia) en posición “*cis*” (en este caso la posición *cis*

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

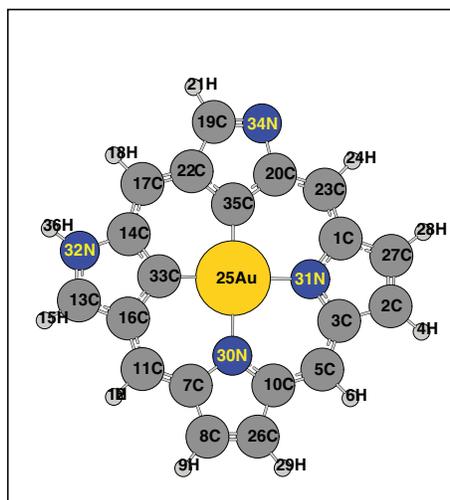


Figura 3.6: Tercera estructura de porfirina N- confundida de capa cerrada, *cis* – $P_2Au(c)$

se refiere a la estereoquímica de los componentes de una molécula en la que el heteroátomo del isómero se encuentra en una posición diferente pero en el mismo plano que su igual) y el átomo de oro en el centro. la estequiometría de esta molécula es $C_{20}H_{11}AuN_4$, con un total de 36 átomos. Su estructura es prácticamente plana, sin embargo, la simetría se rompe por la presencia de los electrones que aportan los átomos de nitrógeno en la periferia.

Tipo de átomo	Longitud de enlace (Å)
Au25 – N30	2.099
N25 – N31	2.090
Au25 – C33	2.000
Au25 – C35	1.996
N32 – C13	1.347
N32 – C14	1.403
C14 – C33	1.398
C19 - N34	1.300
C20 - C35	1.400

Tabla 3.5: Longitudes de enlace para el compuesto *cis* – $P_2Au(c)$.

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

A diferencia de la primera molécula en donde se manifiesta la simetría a través de la igualdad en la longitud de enlaces semejantes, la tabla 3.5, muestra las primeras diferencias importantes en cuanto a tener dos átomos de carbono y dos átomos de nitrógeno en el centro, se observa que las longitudes de enlace Au-N son mayores que Au-C como es de esperarse. Si vamos del centro hacia la periferia se ve que los enlaces C14-C33 y C20-C35 son muy semejantes y corresponden a un enlace sencillo. Los enlaces N32-C14 y N34-C20 son más grandes que en un anillo de pirrol mientras que los C13-N32 y C19-N34 son más cortos, en promedio las longitudes de enlace concuerdan con esta medición haciendo notar que la variación en el enlace es mayor en donde falta el átomo de hidrógeno. En los anillos de pirrol donde los átomos de nitrógeno no están confundidos las longitudes de enlace son muy semejantes a las longitudes medidas experimentalmente en un anillo de pirrol.

En la figura 3.7 se puede ver que el HOMO está localizado en el centro de la molécula aparentemente enlazado al átomo de oro con los átomos de nitrógeno vecinos, una fuerte interacción entre orbitales “p” de los átomos de nitrógeno y de los orbitales “d” que aporta el átomo de oro. Con los átomos de carbono vecinos la interacción es de anti-unión. Por otro lado los átomos de nitrógeno exteriores prácticamente no participan en el HOMO.

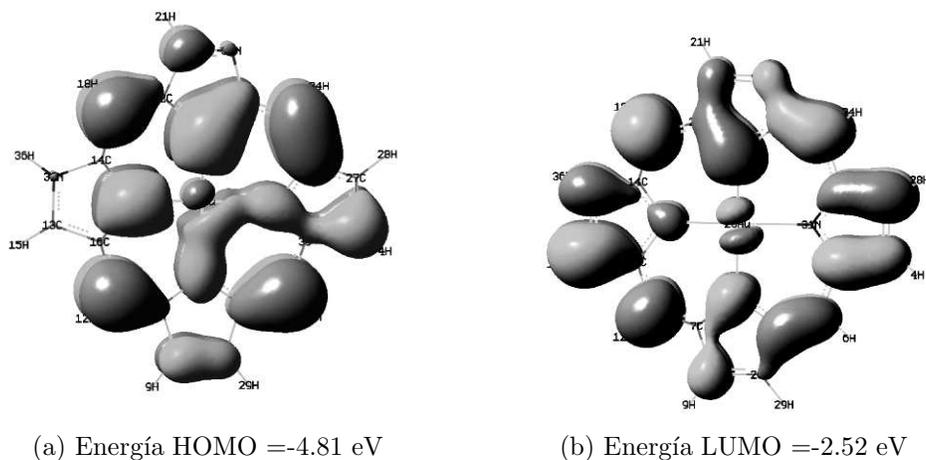


Figura 3.7: Orbitales de la porfirina *cis* - $P_2Au(c)$.

En la figura 3.7 se muestra el LUMO localizado principalmente en la periferia, mostrando los orbitales tipo “p” (correspondientes a electrones π)

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

típicos de los anillos de pirrol y una pequeña contribución de los orbitales “d” del átomo de oro en el centro. El HOMO se localiza en -4.81 eV y el LUMO en -2.52 eV, lo cual corresponde a una brecha de 2.31 eV ligeramente menor a la del compuesto $P_0Au(c)$. La energía de formación de este compuesto es -7.530 kcal/mol, esto indica que es un compuesto estable.

Tipo de átomo	Carga NBO
Au25	1.10
N30	-0.62
N31	-0.61
C33	-0.30
C35	-0.28
C14	0.08
C22	-0.15
C13	0.05
H36	0.44
N32	-0.51
C19	0.07
C20	0.09
N34	-0.45

Tabla 3.6: Distribución de cargas NBO *cis* – $P_2Au(c)$.

La distribución de cargas se presenta en la tabla 3.6. La carga del átomo de oro es muy semejante a la del primer caso, el átomo de oro continua contribuyendo con carga hacia los átomos de nitrógeno y en menor medida hacia los átomos de carbono. Los átomos de nitrógeno exteriores N32 y N34 tienen una carga negativa grande que le quitan a los átomos de hidrógeno. En este caso la segunda capa de átomos de carbono tienen cargas que se alternan. Todos los átomos de hidrógeno están cargados positivamente. El momento dipolar de la molécula es de 6.19 D que es mayor que el de la primera molécula, esto se debe a una distribución de carga localizada en diferentes puntos del macrociclo.

3.2.4 Estructura *trans* – $P_2Au(c)$.

Esta molécula tiene dos átomos de nitrógeno confundidos y los átomos de nitrógeno internos se encuentran en posiciones *trans* (en este caso el “*trans*” hace referencia a que la posición de los átomos de nitrógeno se encuentra en

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

planos diferentes) La estequiometría de este arreglo es $C_{20}H_{11}AuN_4$, en total 36 átomos.

Su energía de formación es de $-156.87 kcal/mol$

El centro de esta molécula manifiesta simetría dado que las longitudes de enlace no varían significativamente pues los valores de las longitudes de enlace del átomo central de oro con sus vecinos están en el rango de 2.02 a 2.05 Å, las pequeñas diferencias surgen cuando se comparan las longitudes de enlace Au-N con las longitudes de enlace Au-C. Tenemos que las longitudes de enlace más cortas corresponden a los enlaces Au-C, con los siguientes valores Au19-C22 2.03 Å, Au19-C29 2.02 Å y Au19-N31 2.05 Å, Au19-N32 2.05 Å.

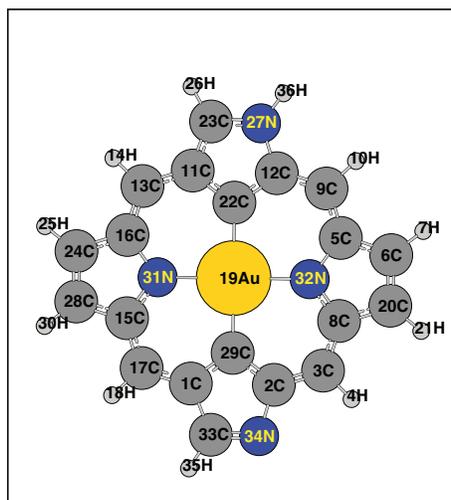


Figura 3.8: Cuarta estructura de porfirina N- confundida, *trans* – $P_2Au(c)$.

Los enlaces del nitrógeno en la periferia de la molécula se mantiene en el promedio del valor de enlace N-C en un anillo de pirrol normal.

En este caso los orbitales moleculares en el HOMO están mayormente localizados en los ciclos sin átomos de nitrógeno confundidos y hay una contribución del par electrónico del átomo de nitrógeno no saturado. Nuevamente encontramos orbitales de tipo “p” y en el centro de los orbitales “d” que corresponden al átomo de oro. Similarmente en el LUMO los orbitales están localizados en la periferia formado por orbitales p y los “d” que corresponden a los átomos de oro.

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

Tipo de átomo	Longitud de enlace (Å)
Au19 – C22	2.03
Au19 – N32	2.05
Au19 – C29	2.02
Au19 – N31	2.05
N27 – C23	1.35
N27 – C12	1.41
N27 – H36	1.01
N34 – C2	1.45
N34 – C33	1.30

Tabla 3.7: Longitudes de enlaces del compuesto *trans* – $P_2Au(c)$.

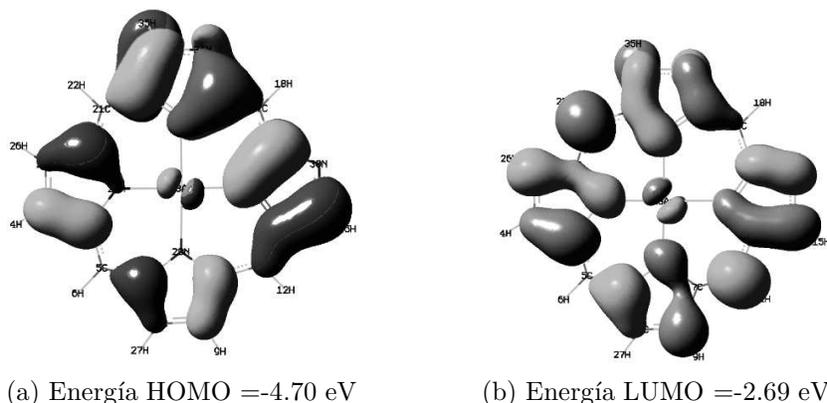


Figura 3.9: Orbitales de la porfirina *trans* – $P_2Au(c)$.

El átomo de oro cargado positivamente notoriamente aporta electrones a sus vecinos, tanto los átomos de nitrógeno como los de carbono ligados a él tienen carga negativa alta. Los dos átomos de nitrógeno exteriores tienen carga negativa grande, siendo mayor la del nitrógeno que tiene a el átomo de hidrógeno amarrado con una carga positiva mayor al resto de los hidrógenos. Todos los hidrógenos tienen carga positiva. El momento dipolar de la molécula es 7.78 D que es mayor que el de las anteriores lo cual se debe a una distribución de carga localizada en diferentes puntos del macrociclo. Se concluye que el comportamiento del “*trans*- $P_2Au(c)$ ” es muy parecido al de compuesto con estructura “*cis*- $P_2Au(c)$ ”.

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

Atomo	Carga NBO
Au19	1.17
C22	-0.40
N32	-0.55
C29	-0.40
N31	-0.55
N27	-0.51
C23	0.07
C12	0.09
H36	0.44
N34	-0.45
C33	0.08
C34	-0.45

Tabla 3.8: Distribucion de cargas NBO del compuesto *tras* – $P_2Au(c)$.

3.2.5 Estructura $P_3Au(c)$

Dentro de esta primera serie de compuestos presentamos el $P_3Au(c)$, arreglo cuya peculiaridad corresponde al hecho de tener tres átomos de nitrógeno confundidos. El valor de la energía de formación es de $-37.65 kcal/mol$. Su estequiometría es $C_{20}H_9AuN_4$, el total de átomos dentro de la molécula es de 34.

Este quinto arreglo molecular tiene 3 átomos de nitrógeno fuera de su núcleo, las distancias del átomo central hacia sus vecinos es muy similar, resaltando que la distancia más grande es la comprendida entre al átomo de oro y el único átomo de nitrógeno en el núcleo, marcando cierta afinidad entre el átomo de oro y el átomo de carbono. Todos los átomos de nitrógeno en la periferia tienen el mismo comportamiento N27, N28 y N32. En cuanto al átomo de oro se aprecia que la longitud de sus enlaces con los átomos de carbono y de nitrógeno vecinos en el núcleo Au23-C29 2.05Å , Au23-C30 2.00Å , Au-C31 2.04Å , Au-N26 son muy semejantes entre si.

El HOMO esta formado de orbitales tipo “p” en los anillos de pirrol,

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

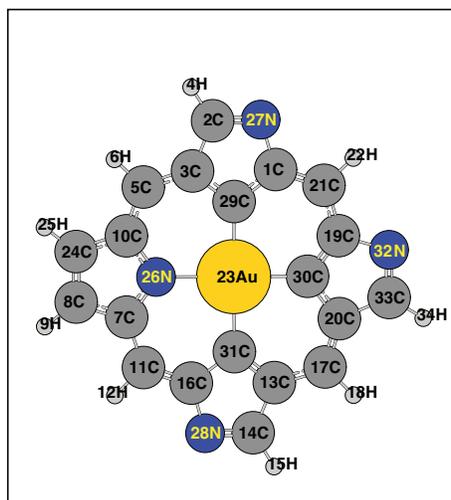


Figura 3.10: Quinta estructura de porfirina, $P_3Au(c)$.

Tipo de átomo	Longitud de enlace (Å)
Au23 – N26	2.1
Au23 – C29	2.05
Au23 – C30	2
Au23 – C31	2.04
N27-C1	1.42
N27-C2	1.3
N28-C14	1.3
N28-C16	1.42
N32-C19	1.42
N32-C33	1.3

Tabla 3.9: Longitudes de enlaces para el compuesto $P_3Au(c)$.

mientras que la intersección de electrones entre el átomo de oro y los átomos vecinos se presenta con orbitales “d” del oro. Se ve una interacción anti enlace entre el oro y los carbonos y ninguna del oro con el nitrógeno adyacente. En cambio el LUMO que también está formado por orbitales “p” de los átomos de carbono y átomos de nitrógeno y “d” del oro si muestra una interacción de enlace entre el oro y todos los átomos adyacentes. Hay que notar que el nitrógeno exterior N27 no participa.

3.2. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA CERRADA

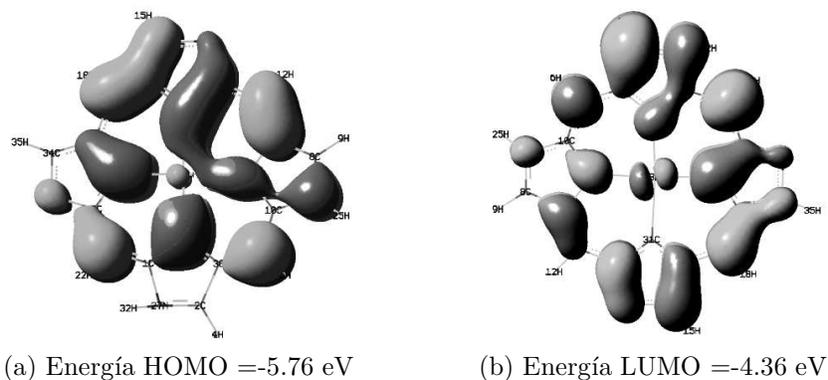


Figura 3.11: Orbitales de la porfirina $P_3Au(c)$.

Atomo	Carga NBO
Au23	1.05
N26	-0.58
C29	-0.21
C30	-0.17
C31	-0.25
N27	-0.45
C1	0.04
C2	0.06
N32	-0.45
C19	0.05
C33	0.06
N28	-0.47
C14	0.08
C16	0.11

Tabla 3.10: Distribucion de cargas NBO del compuesto $P_3Au(c)$.

El átomo de oro esta cargado positivamente aportando un electrón a todo el sistema en general, también se aprecia que la carga del átomo de nitrógeno que permanece en el núcleo del compuesto es más negativa que las correspondientes a los átomos de nitrógeno de la periferia. Entre los cuatro átomos que rodean al átomo de oro, el átomo de nitrógeno es el de mayor carga negativa. Todos los átomos de hidrógeno están cargados positivamente con cargas entre 0.22 y 0.25. El momento dipolar de la molécula es 4.31 D.

3.3 Isómeros de Porphirinas de Capa Abierta

Los compuestos que a continuación se presentan son de capa abierta, el número de electrones es impar. Las geometrías optimizadas de las estructuras, los orbitales moleculares y la distribución de cargas en los mismos se describen análogamente al grupo conjunto anterior de capa cerrada.

3.3.1 Estructura $P_0Au(a)$

Primera estructura optimizada de capa abierta $P_0Au(a)$. La estequiometría de esta molécula es $C_{20}H_{12}AuN_4$, dando un total de 37 átomos en el compuesto.

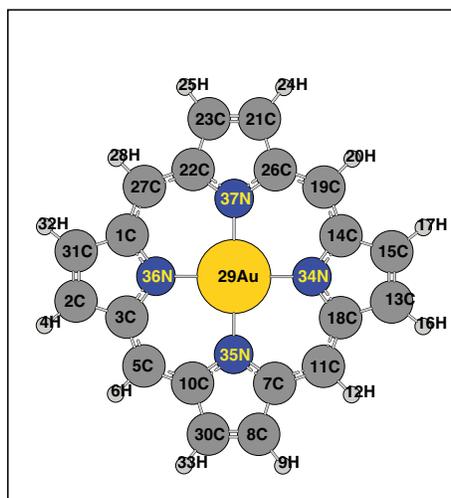


Figura 3.12: Primera estructura de porfirina N- confundida de capa abierta, $P_0Au(a)$

De igual forma por simetría únicamente consideramos una cuarta parte de la molécula para describir el comportamiento en el centro de la misma.

Encontramos que las características del enlace Au – N son similares a las de la molécula homóloga de capa cerrada, con el enlace ligeramente más

3.3. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA ABIERTA

grande que el del ejemplo comparativo mencionado, en cambio los enlaces entre el nitrógeno y el carbono son ligeramente más cortos, destacando que la localización de un enlace doble en el anillo que se seleccionó esta entre los átomos de C23 y C21 con un enlace de longitud 1.36 Å muy semejante al reportado en la literatura de 1.34 Å en la molécula del eteno. Los enlaces con los átomos de hidrógeno son de longitud similar en comparación con la molécula ya mencionada con un valor de 1.082 Å vs. 1.09 Å también reportado en la literatura. El valor de la energía de formación es de -170.68 kcal/mol, ligeramente menor que el de la molécula de capa cerrada por lo que se puede decir que es más estable.

Tipo de átomo	Longitud de enlace Å
Au29 – N37	2.121
N37 – C22	1.365
N37 – C26	1.366
C22 – C23	1.451
C23 – C21	1.366
C22 – C27	1.405
C23 – H25	1.083

Tabla 3.11: Longitudes de enlaces del compuesto $P_0Au(a)$ de capa abierta.

Los orbitales moleculares obtenidos por ser de capa abierta se presenta como el orbital alfa y el orbital beta. El espín es de tipo doblete razón por la que existen los orbitales alfa y los beta.

El valor de la energía del HOMO alfa es -3.83 eV, el LUMO alfa es de -2.23 eV, mientras que los valores de energía del HOMO y LUMO beta son -5.25 eV y -2.20 eV, respectivamente.

El valor de la brecha energética es de 1.60 eV.

A diferencia de la primera molécula de capa cerrada esta tiene localizado el HOMO en el centro y periferia de la molécula en el átomo de oro con orbitales “d” y en los anillos de pirrol con orbitales tipo “s”. El rango de la brecha en el orbital α manifiesta una brecha conductora siendo mayor a 1 eV.

El momento dipolar es cercano a cero como la propia geometría del arreglo lo demuestra, más precisamente es de 0.00 D.

3.3. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA ABIERTA

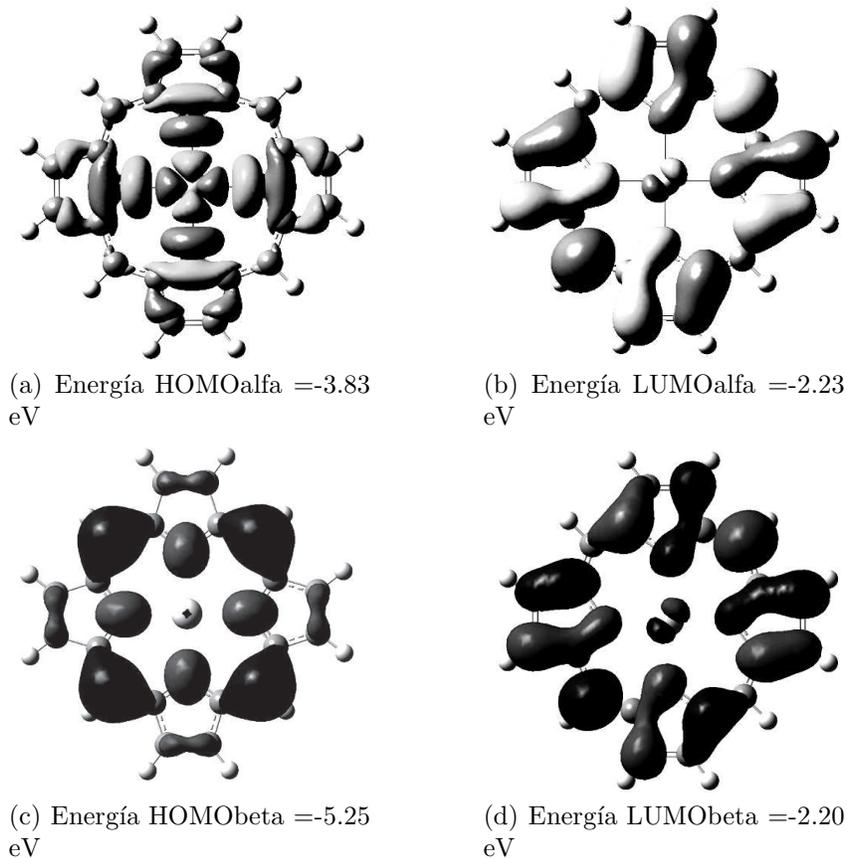


Figura 3.13: Orbitales Moleculares alfa y beta respectivamente del compuesto $P_0Au(a)$.

La distribución de carga en el centro de la molécula es como se muestra en la tabla 3.14

Las cargas en los átomos de nitrógeno son negativas e iguales, como ya se mencionó el oro sigue aportando carga en el centro del anillo.

3.3. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA ABIERTA

Atomo	Carga NBO
Au29	1.06
N34	-0.59
C22	0.16
C23	0.25
C27	-0.24
H25	0.24
H28	0.25

Tabla 3.12: Distribucion de cargas NBO compuesto $P_0Au(a)$.

3.3.2 Estructura $P_1Au(a)$

Este es el segundo compuesto de capa abierta con un átomo de nitrógeno N-confundido. En la figura 3.14 se ve de forma gráfica la estructura del compuesto $P_1Au(a)$. La energía de formación de este arreglo es de -117.97 kcal/mol, una vez más un valor ligeramente menor que el valor de su estructura homóloga de capa cerrada, lo cual indicaría una estabilidad mayor a la de capa cerrada. En general se conserva la planaridad del arreglo. Con una simetría C_1 y momento dipolar es de 2.69 D.

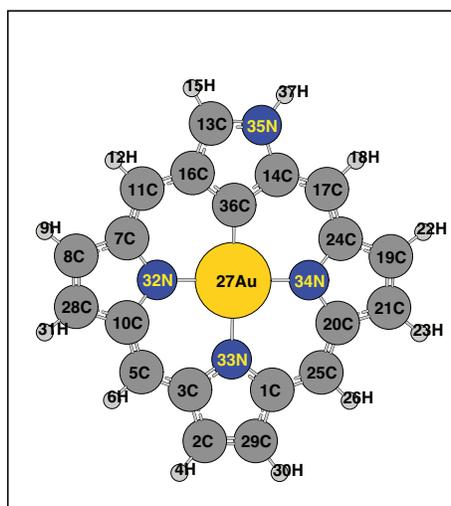


Figura 3.14: Segunda estructura de porfirina N- confundida, $P_1Au(a)$.

En la tabla 3.13 encontramos que las longitudes de enlace en el núcleo de N32 y N34 son muy similares mientras que las de N33 y C36 son diferentes,

3.3. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA ABIERTA

Tipo de átomo	Longitud de enlace (Å)
Au27 – N32	2.054
Au27 – N33	2.102
Au27 – N34	2.055
Au27 – C36	2.008
N35 – C14	1.394
N35 – H37	1.009
C13 – H15	1.080

Tabla 3.13: Longitudes de enlaces del compuesto $P_1Au(a)$.

siendo la que corresponde al enlace Au-C36, la menor respecto a los enlaces restantes con el átomo de oro en sus vecinos. No hay notoria distorsión en la estructura de la molécula esta simetría puede estar influenciada por el átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno confundido.

El valor de la brecha energética es de : 1.04 eV

Como se puede apreciar en la imagen, los orbitales moleculares tipo “p” antienlace permanecen en la periferia.

Átomo	Carga NBO
Au29	1.06
N34	-0.59
C22	0.16
C23	0.25
C27	-0.24
H25	0.24
H28	0.25

Tabla 3.14: Distribución de cargas NBO compuesto $P_1Au(a)$

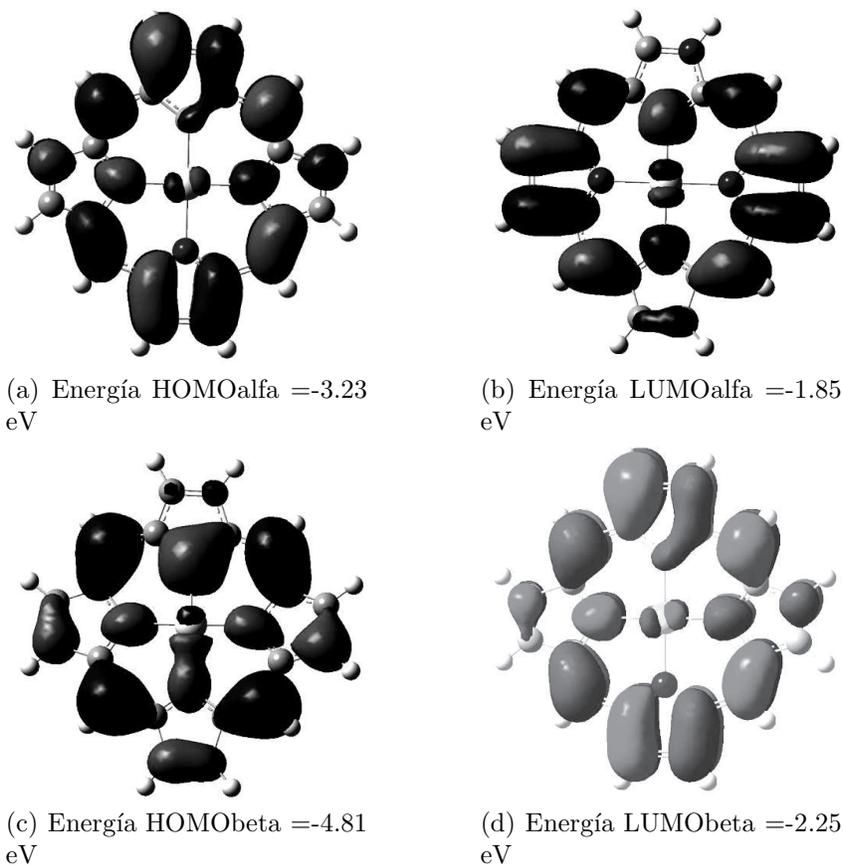


Figura 3.15: Orbitales Moleculares alfa y beta respectivamente de la porfirina $P_1Au(a)$

3.3.3 Estructura *cis* – $P_2Au(a)$

La siguiente molécula es la análoga a la tercera de capa cerrada (*cis*- $P_2Au(c)$), como se ha mencionado esta molécula tiene dos átomos de nitrógeno fuera del núcleo y dos dentro, la representación de la configuración geométrica optimizada es como se muestra en la figura 3.16 :

En la figura 3.16 vemos de forma gráfica la estructura del compuesto P_2Au de capa abierta. La energía de formación de este arreglo es de : -111.69kcal/mol nuevamente un valor ligeramente menor que el de su homóloga de capa cerrada, lo cual indicaría una estabilidad mayor a la de capa

3.3. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA ABIERTA

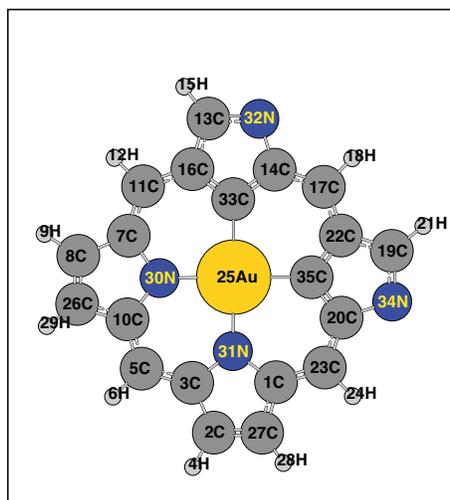


Figura 3.16: Tercera estructura de porfirina N- confundida *cis* – $P_2Au(a)$

cerrada. Se conserva la planaridad del arreglo con una simetría C_1 donde notoriamente el anillo inferior muestra asimetría, la estequiometría es de $C_{20}H_{10}AuN_4$, el total de átomos en la molécula es de 35, es decir, dos protones menos que en el caso anterior.

Las longitudes de enlace en el centro de la molécula se reportan en la tabla 3.15

Las distancias son más grandes que las de la molécula de capa cerrada, eso puede ser por la falta de protones en los átomos de nitrógeno externos que estén generando interacciones más fuertes en la periferia de la molécula manteniendola contraída mientras que los átomos de hidrógeno unidos a los carbonos en la región de los anillos de pirrol que conservan sus átomos de nitrógeno en la posición original la abren un poco acrecentando así las longitudes de enlace entre el oro y el nitrógeno.

En el análisis de los orbitales moleculares veremos que variantes presenta esta estructura en comparación con el arreglo de capa cerrada.

En este caso como lo muestra la figura 3.17 tanto el HOMO como el LUMO se encuentran localizados en la periferia, haciendo notar nuevamente

3.3. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA ABIERTA

Tipo de átomo	Longitud de enlace (Å)
Au25 – C33	2.106
Au25 – C35	2.103
Au25 – N31	2.202
Au25 – N30	2.001
N32 – C14	1.437
N32 – C13	1.373
C13 – H15	1.082
N34 – C20	1.436
N34 – C19	1.372
C19 – H21	1.082

Tabla 3.15: Longitudes de enlaces correspondientes al compuesto *cis* – $P_2Au(a)$.

las contribuciones de orbitales tipo “p” por parte del carbono y nuevamente orbitales “d” del oro.

La brecha es de 1.30 eV.

El valor del momento dipolar de este compuesto es de 7.07 D.

La distribución de cargas en el centro se muestra en la tabla 3.16,

Atomo	Carga NBO
Au25	1.09
C33	-0.21
C35	-0.19
N30	-0.60
N31	-0.60
N32	-0.44
C14	0.04
C13	0.02
H15	0.23
N34	-0.47
C20	0.08
C19	0.06
H21	0.23

Tabla 3.16: Distribucion de cargas NBO compuesto *cis* – $P_2Au(a)$.

3.3. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA ABIERTA

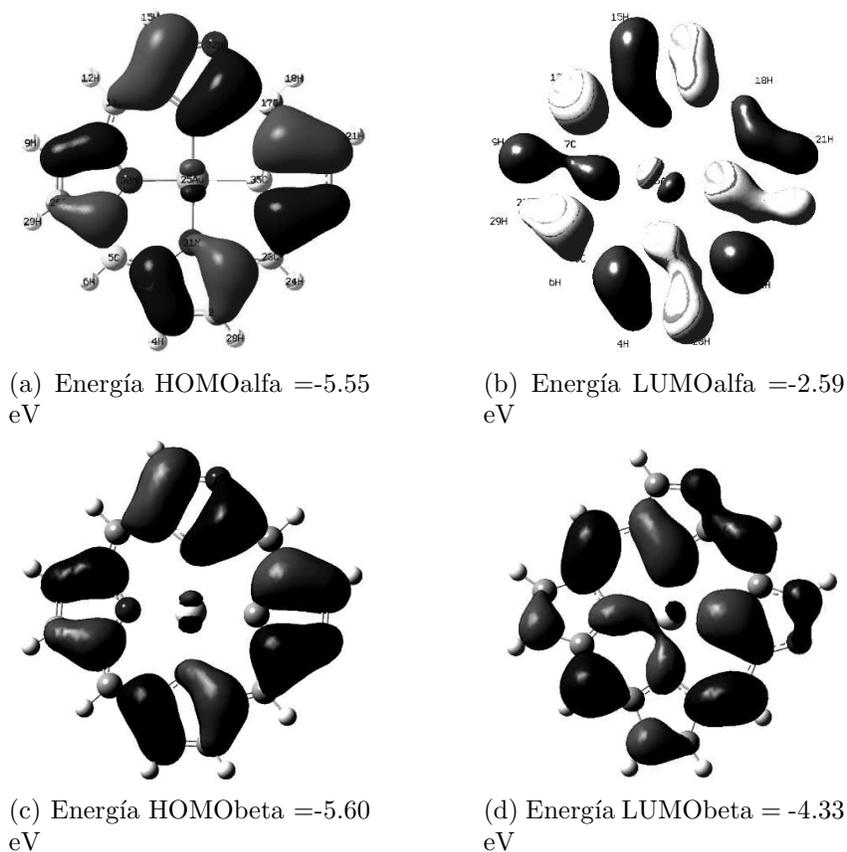


Figura 3.17: Orbitales Moleculares alfa y beta respectivamente de la porfirina *cis* - $P_2Au(a)$.

la transferencia de carga se sigue dando del átomo de oro hacia los átomos vecinos en el centro, sin embargo, esta claro que el aporte de carga es mucho mayor en las direcciones del nitrógeno que en las del carbono, donde visiblemente el valor de carga es mayor al del nitrógeno equilibrando la transferencia de carga del oro hacia los átomos de nitrógeno posiblemente aportando carga al enlace global. Momento dipolar 7.07 D.

3.3.4 Estructura *trans* – $P_2Au(a)$

La porfirina que se discute a continuación TrP2Aua contiene dos átomos de Nitrógeno confundidos, a diferencia de la anterior la posición de estos átomos de nitrógeno es “*trans*”, y la estequiometría es $C_{20}H_{10}AuN_4$, en total 35 átomos, veremos como afecta esta ligera modificación en el comportamiento global de la estructura.

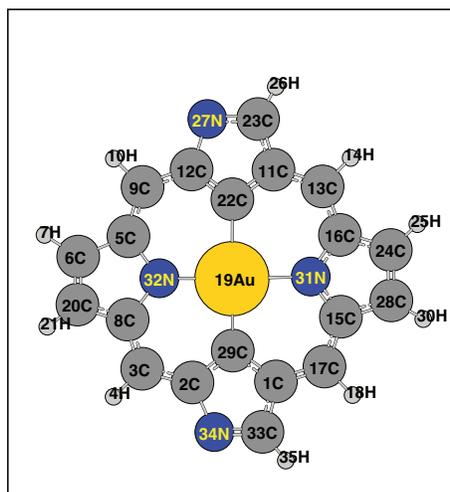


Figura 3.18: Cuarta estructura de porfirina N- confundida, *trans* – $P_2Au(a)$

La energía de formación de este sistema es: -49.57 kcal/mol este valor no es significativamente menor al de su homóloga de capa cerrada, por lo que se puede establecer que no hay diferencia de energía. La simetría corresponde a un sistema $C1$, que se vera reflejada en un momento dipolar mayor a cero.

En este caso las distancias no son significativamente diferentes entre los enlaces oro-nitrógeno y los enlaces oro-carbono se conserva similar al sistema de capa cerrada en cuanto a la poca diferencia en las distancias internas de enlace y tampoco se presenta gran diferencia con el caso anterior de la posición “*cis*”.

Los orbitales moleculares HOMO y LUMO están localizados en los anillos de pirrol con contribuciones “*s*” y mayoritariamente tipo “*p*”, la presencia de orbitales “*d*” del oro continua. La brecha energética es de 1.36 eV.

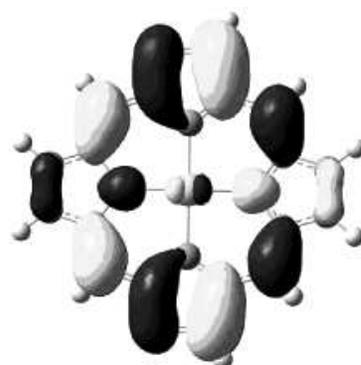
3.3. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA ABIERTA

Tipo de átomo	Longitud de enlace (Å)
Au19 - C22	2.040
Au19 - N31	2.054
Au19 - N32	2.049
N27 - C12	1.425
N27 - C23	1.302
C23 - H26	1.087

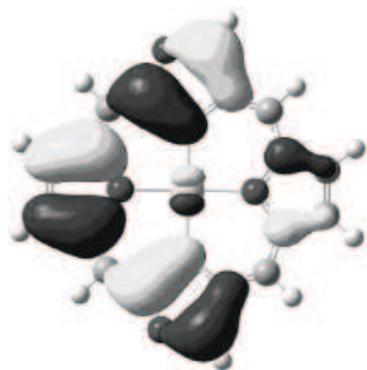
Tabla 3.17: Longitudes de enlaces correspondientes al compuesto *trans*-P₂Au(a).



(a) Energía HOMOalfa = -5.47 eV



(b) Energía LUMOalfa = -2.77 eV



(c) Energía HMObeta = -5.63 eV



(d) Energía LMObeta = -4.10 eV

Figura 3.19: Orbitales Moleculares alfa y beta de la porfirina *trans*-P₂Au capa abierta.

3.3. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA ABIERTA

El momento dipolar es de 2.69 D, menor al que han presentado sus homólogas pero mayor al de las moléculas con la estructura original.

Atomo	Carga NBO
Au19	0.92
N31	-0.50
C22	-0.24
N27	-0.45
C12	0.08
C23	0.07
H26	0.22

Tabla 3.18: Distribución de cargas NBO compuesto *trans* – $P_2Au(a)$.

En la tabla 3.18 se puede ver que en este caso al átomo de oro disminuyó su carga a un valor menor a uno, sin embargo continua siendo el mayor contribuyente de carga dentro del núcleo, en segundo lugar sigue el carbono y finalmente los átomos de nitrógeno que continúan con rangos de cargas en -0.250, atribuida en parte a la electronegatividad de este átomo. Dipolo 2.69.

3.3.5 Estructura $P_3Au(a)$

Finalmente el último de estos sistemas es de la porfirina con tres átomos de nitrógeno confundidos o fuera del núcleo. El valor de su energía de formación es de: -43.99 kcal/mol con una simetría C1 (es decir solo un elemento de simetría) y una estequiometría de $C_{20}H_{10}AuN_4$. Dando un total de 35 átomos.

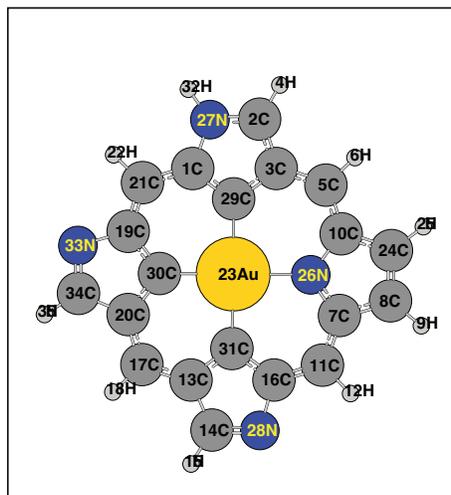


Figura 3.20: Cuarta estructura de porfirina N- confundida de capa abierta, $P_3Au(a)$

A través de la tabla 3.19, no se observa un cambio radical en las longitudes de enlace, de hecho se mantienen del orden de las demás, lo que sigue siendo relevante es el hecho de que las distancias del átomo de oro hacia el átomo de carbono siguen siendo menores que las que hay del mismo átomo de oro hacia el átomo de nitrógeno. Esta distancia también fue mayor en comparación con el mismo tipo de enlace en las demás moléculas. A simple vista se puede apreciar asimetrías en los dos anillos de pirrol que tienen el átomo de nitrógeno confundido y que además este no se encuentra enlazado a ningún átomo de hidrógeno, razón por la cual se puede estar distorsionando la molécula y que se vera reflejada en el valor del momento dipolar de la misma. Pues la simetría de carga esta directamente relacionada con la simetría de la molécula.

El estado de la molécula por ser de capa abierta es doblete y el valor de la brecha energética para α es de 2.25 eV y para β es de 5.47 eV.

3.3. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA ABIERTA

Tipo de átomo	Longitud de enlace (Å)
Au23 - N26	2.107
Au23 - C29	2.044
Au23 - C30	2.004
Au23 - C31	2.033
N27 - C1	1.408
N27 - C2	1.349
N27 - H32	1.011
C2 - H4	1.082
N33 - C19	1.419
N33 - C34	1.304
C34 - H35	1.088
N28 - C16	1.427
N28 - C14	1.303
C14 - H15	1.088

Tabla 3.19: Longitudes de enlaces compuesto $P_3Au(a)$.

Para el caso del orbital molecular alfa el valor de la brecha representa una banda semiconductor que nos podría representar propiedades ópticas interesantes. El HOMO se encuentra localizado en el centro con orbitales “p”, sin embargo aparece una interesante interacción entre el oro por parte de orbitales “s” y “d” con dos anillos vecinos con orbitales tipo “p”. Por otra parte el LUMO esta definido en la periferia con una naturaleza de “antienlace” se aprecian los orbitales tipo “p” sobre los enlaces de carbono en los anillos de pirrol. Diferencia HOMO-LUMO 1.38 eV.

3.3. ISÓMEROS DE PORFIRINAS DE CAPA ABIERTA

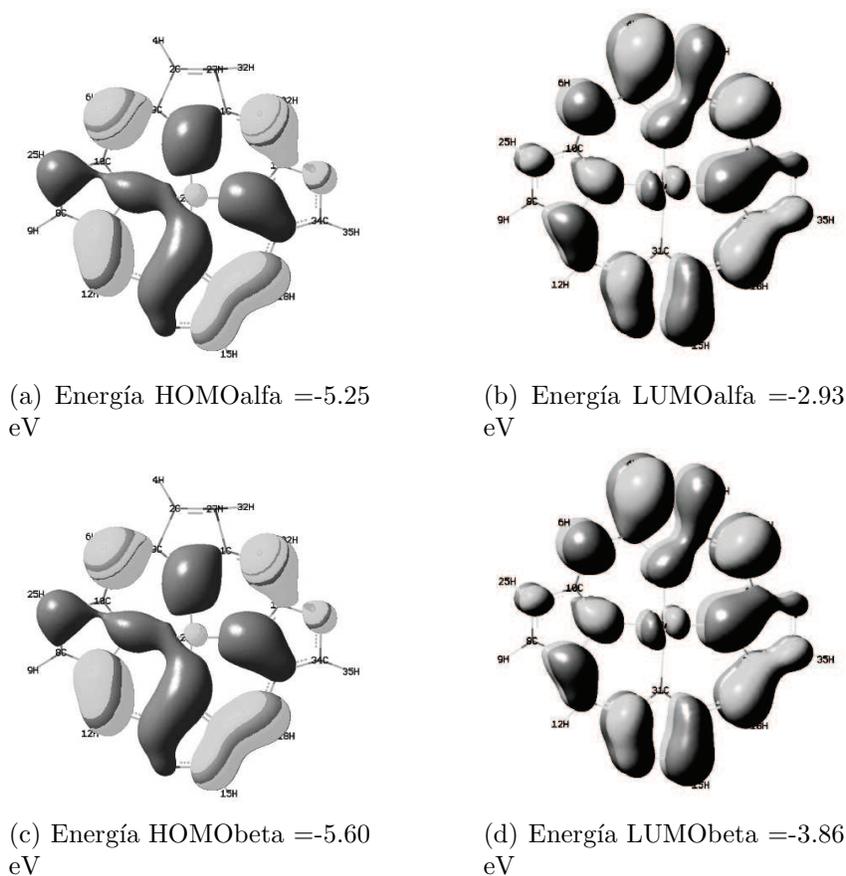


Figura 3.21: Orbitales Moleculares alfa y beta respectivamente de la porfirina $P_3Au(a)$.

La distribución de cargas en el centro de esta molécula se muestra en la tabla 3.20

En este sistema existen más variaciones en el valor de carga, específicamente entre el átomo de nitrógeno y los átomos de carbono restantes, y es que el valor del átomo de nitrógeno es el más negativo. El átomo de oro continua siendo el mayor contribuyente de carga en el anillo. El momento dipolar de la molécula es de 6.80 D.

3.4. VALORES DE ENERGÍA DE LOS COMPUESTOS.

Atomo	Carga NBO
Au23	0.80
N26	-0.54
C29	-0.28
C30	-0.15
C31	-0.23
N27	-0.51
C1	0.08
C2	0.05
H32	0.44
H4	0.24
N33	-0.46
C19	0.08
C34	0.07
H35	0.22

Tabla 3.20: Distribución de cargas NBO compuesto $P_3Au(a)$.

3.4 Valores de Energía de los compuestos.

La geometría de una molécula es la configuración espacial del núcleo para la cual la energía electrónica (incluyendo la repulsión nuclear) E_e en la ecuación electrónica de Schrödinger es un mínimo. Para determinar teóricamente la geometría de equilibrio, se calcula la función de onda molecular y la energía electrónica para muchas configuraciones del núcleo [31].

La energía de formación de cada compuesto se obtuvo mediante la siguiente expresión :

$$E_{(form)} = E_{PxAu} - E_{porfirina} - E_{Au}$$

Porfirina	$E_{Porfirina}$ kcal/mol	E_{Au} kcal/mol	E_{PxAu} kcal/mol	E_{form} kcal/mol
$P0Auc^+$	-6.20×10^5	-8.5×10^4	7.05×10^5	-7.53
P1Auc	-6.19×10^5	-8.5×10^4	7.05×10^5	-165.03
Cis-P2Auc	-6.19×10^5	-8.5×10^4	7.05×10^5	-116.71
Trans-P2Auc	-6.19×10^5	-8.5×10^4	7.04×10^5	-156.87
P3Auc	-6.18×10^5	-8.5×10^4	7.04×10^5	-37.65

Tabla 3.21: Tabla de energías para los compuesto de capa cerrada

3.4. VALORES DE ENERGÍA DE LOS COMPUESTOS.

Porfirina	$E_{Porfirina}$ kcal/mol	E_{Au} kcal/mol	E_{PxAu} kcal/mol	E_{form} kcal/mol
P0Aua	6.20×10^5	-8.5×10^4	7.05×10^5	-170.68
P1Aua	6.20×10^5	-8.5×10^4	7.05×10^5	-117.97
Cis-P2Aua	6.19×10^5	-8.5×10^4	7.04×10^5	-111.69
Trans-P2Aua	6.19×10^5	-8.5×10^4	7.04×10^5	-49.57
P3Aua	6.19×10^5	-8.5×10^4	7.04×10^5	-43.99

Tabla 3.22: Tabla de energías para los compuestos de capa abierta

Porfirina	$HOMO(eV)$	$LUMO(eV)$	$GAP(eV)$
$P0Au^+$	-9.006	-6.122	2.884
P1Au	-5.224	-2.394	2.830
Cis-P2Au	-4.816	-2.503	2.313
Trans-P2Au	-4.707	-2.693	2.014
P3Au	-5.741	-4.353	1.388

Tabla 3.23: Tabla de energías de los orbitales para los compuesto de capa cerrada

Porfirina	$HOMO(eV)$	$LUMO(eV)$	$GAP(eV)$
P0Au α	-3.836	-2.231	1.60
β	-5.251	-2.204	-
P1Au α	-3.291	-1.850	1.40
β	-4.816	-2.250	-
Cis-P2Au α	-5.551	-2.585	1.22
β	-5.578	-4.326	-
Trans-P2Au α	-5.470	-2.775	1.32
β	-5.632	-4.108	-
P3Au α	-5.251	-2.938	1.38
β	-5.605	-3.863	-

Tabla 3.24: Tabla de energías de los orbitales moleculares para los compuestos de capa abierta

-

Capítulo 4

Conclusiones

De este trabajo teórico se concluye lo siguiente :

* En el conjunto de los isómeros de porfirinas N-confundidas de capa cerrada observamos que los valores de las energías de formación indican que el isómero más estable es P2Auc cuyo valor es de -165.03 kcal/mol, seguido por trans-P2Auc -156.87 kcal/mol, cis-P2Auc -116.71 kcal/mol, P3Auc -37.65 kcal/mol y finalmente P0Auc -7.53 kcal/mol.

* La estructura más simétrica del grupo de isómeros de capa cerrada es P0Auc. La inversión (confusión) de uno y hasta tres átomos de nitrógeno en un isómero de porfirina permite la manifestación de ligeras distorsiones en la geometría que son reflejadas en valores del dipolo mayores a cero.

* Las diferencias de energía de los orbitales moleculares HOMO-LUMO van disminuyendo de la primera estructura P0Auc 2.88 eV hacia la quinta P3Auc 1.38 eV, lo cual deja de manifiesto una importante variación en el valor de la diferencia de energía HOMO-LUMO según el número de átomos de nitrógeno que se tengan fuera del núcleo. Estudios experimentales sugieren que las fenil porfirinas metalizadas con cobre y con oro tienen propiedades luminiscentes [34].

* La transferencia de carga NBO en el átomo de oro del centro tiene valores diferentes. En orden creciente se tiene que P1Auc 0.98, P3Auc 1.05, cisP2Auc 1.10, P0Auc 1.13 y transP2Auc 1.11. El isómero transP2Au se destaca por tener el momento dipolar mayor y la transferencia de carga mayor hacia el átomo central, esto se debe al número de átomos de nitrógeno fuera

del núcleo pero además a la ausencia de protones que estabilicen las cargas en la periferia.

* Para el grupo de isómeros de porfirinas N-confundidas de capa abierta se obtuvieron en orden de estabilidad los siguientes valores de energías de formación para P0Au1a -170.68 kcal/mol, P1Aua -117.97 kcal/mol, cisP2Aua -111.69 kcal/mol, transP2Aua -49.57 kcal/mol y P3Aua -43.99 kcal/mol, a diferencia del conjunto de capa cerrada, estas estructuras siguen el orden de estabilidad de acuerdo al número de átomos de nitrógeno fuera del núcleo. Presentando en general valores de energía que sugieren mayor estabilidad que las estructuras de capa cerrada.

* La estructura más simétrica del grupo de isómeros de capa abierta es P0Aua, igual que el caso de su homóloga de capa cerrada.

* En este caso la transferencia de cargas NBO en orden decreciente es cis-P2Aua 1.09, P0Aua 1.06, P1Aua 1.6, transP2Aua 0.92, P3Aua 0.80.

* La presencia o ausencia de protones (tautomerismo) influye directamente en la distribución de carga en el centro y en la periferia de la molécula, incluso de forma deliberada a nivel experimental se puede manipular el estado de oxidación del metal en cuestión, como lo explica Maeda H [71].

* En ningún caso se altera la planaridad de las estructuras de manera significativa.

* En general por longitudes de enlace podemos concluir que el átomo de oro tiende a enlazarse con átomos de carbono más favorablemente que con los átomos de nitrógeno en el núcleo del isómero de porfirina. En términos de la energía se puede decir que la estabilidad y la simetría de las estructuras disminuye conforme el número de átomos de nitrógeno fuera del núcleo se incrementa.

* De acuerdo con los valores de energía y la geometría final que presentaron los isómeros se concluye que el oro puede ensamblarse en un compuesto porfirina N-confundida-oro de forma estable.

Bibliografía

- [1] Milgrom L. R., “ The Colours of Life”, Oxford University Press, (1997).
- [2] Jackson A. H., “The porphyrins” Vol. 1, ed.D. Dolphin, Academic Press, New York (1978).
- [3] Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., Editors, “Handbook of Porphyrin Science”, Vol. 4, World Scientific Press.
- [4] Geier R. III , Littler B. , Lindsay J. , The Royal Society of Chemistry, J. Chem. Soc. , Perkin Trans. (2001), 2 , 701 - 711.
- [5] Vogel E., Köcher M., Schmickler H., Lex J., Angw. Chem., Int. Ed. Eng., (1986), 25, 257.
- [6] Maeda H., Furuta H., “A dozen of years of N-confusion: From synthesis to supramolecular chemistry” ., Pure Appl. Chem., Vol 78, No.1, p. 24-44., (2006).
- [7] Maeda H., Ishikawa Y., Matsuda T., Osuka A., Furuta H., JACS (2003), 125, 11822-11823.
- [8] Rothmund P., J. Am. Chem. Soc., (1939), 61, 2912.
- [9] Maeda H., Furuta H., Pure Appl. Chem. (2006), 78, 1-64.
- [10] Furuta H., Maeda H., Osuka A., Chem. Commun. (2002), 1795-1804.
- [11] Furuta H., Maeda H., Osuka A., Org. Chem. (2001), 66, p. 8563 - 8572.
- [12] Sessler J.L. , Seidel D. , Angew. Chem. Int. Ed. (2003), 42, 5134-5175.
- [13] Franck B., Nonn A., Angw. Chem. 1995, 107, 1941; Angw. Chem. Int. Ed. Emgl. (1995), 34, 1795

-
- [14] Vogel E J., "Heterocyclic Chem"., 1996, 33, 1461.
- [15] Furuta H., Maeda H., Osuka A., "Theoretical study of stability, Structures, and Aromaticity of Multiply N-Confused Porphyrins", *Org. Chem.* (2001), 66., p. 8563-8572.
- [16] Solomons T. W., "Organic Chemistry" J. Wiley, New York 2000.
- [17] Furuta H., Maeda H., Osuka A., *J. Am. Chem. Soc.*, (2000), 122, p. 803-807.
- [18] Maeda H., Furuta H., *Pure Appl. Chem.* (2006), 78, p. 1-64.
- [19] Maeda H., Ishikawa Y., Matsuda T., Osuka A., Furuta H., *JACS* (2003), 125, p. 11822-11823.
- [20] Corti C., Holliday R., "Gold Science and Applications", Chapter 2, CRC Press 2010.
- [21] Laguna A., "Modern Supramolecular Gold Chemistry", Chapter 1 The chemistry of gold, WILEY-VCH GmbH Co. KGaA.
- [22] Huheey E. J., Keiter A. E., Keiter L. R., "Química Inorgánica", 4ta. edición, versión en español Aguilar Ortega Maria Teresa., 1993.
- [23] Soria J., "Aureofiliidad"., Tesis de doctorado, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, 2008.
- [24] Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A., Bochman, M. "Advanced Inorganic Chemistry", A comprehensive Text, 6th Ed., Wiley and Sons, 1999.
- [25] Schwerdtfeger P., "Relativistic Effects in Properties of Gold", *Heteroatom Chemistry* (2002), Vol 13., No.6.
- [26] Pyykkö P., "Theoretical Chemistry of Gold", *Angewandte Chemie*, (2004), 43, p. 4412-4456.
- [27] Pyykö P., Desclaux J.P., "Relativity and the Periodic System of the Elements", *American Chemical Society, Accounts of chemical Research*, Vo. 12, 1979.

-
- [28] Pyykkö P., “Theoretical Chemistry of Gold II”, *Inorganica Chimica Acta*, 2005, 358, p. 4113-4130.
- [29] Parr G. R., Yang W., “Density Functional Theory of Atoms and Molecules”, Oxford University Press, New York., 1989.
- [30] March N. H., “Electron Density Theory”, London Academic 1992.
- [31] Levine I. N., “Quantum Chemistry”, Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall, 2000.
- [32] Tinkman M., “Group Theory and Quantum Mechanics”, McGraw-Hill, New York 1964.
- [33] Hehre W. J., Radom L., Schleyer P. van R., Pople J.A. “Ab initio Molecular Orbital Theory”, A Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York.
- [34] Antipas A., Dolphin D., Gouterman M., Johnsen E. C., “Porphyrins 38. Redox Potentials, Charge Transfer Transitions, and Emission of Copper, Silver, and Gold”, University of British Columbia.
- [35] Saxon D. S., “Elementos de Mecánica Cuántica, Editorial Easo, S.A., México, 1967.
- [36] Dyllal K., Faegri K. Jr., “Introduction to Relativistic Quantum Chemistry”, Oxford University Press, 2007.
- [37] Hess B. A., “Relativistic Effects in Heavy Element Chemistry and Physics, John Wiley and Sons, LTD, 2003.
- [38] Becke A.D., “Density Functional Thermochemistry”, *J. Chem. Phys.*, 98 (7), American Institute of Physics, 1993.
- [39] Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W., “Conceptual Density Functional Theory”, *Chem. Review.*, Vol. 103, No. 5, American Chemical Society, 2003.
- [40] Gordon A., Avron J. E., “Born Oppenheimer Approximation near level Crossing”, *Physical Review Letters*, Vol. 85, No. 1, American Physical Society, 2000.

-
- [41] Christensen E. N., Seraphin B. O., “Relativistic Band Calculation and the Optical Properties of Gold”, *Physical Review B*, Vol 4, No. 10, 1971.
- [42] Weinhold F., Landis C., “Natural Bond Orbitals”, *Chemistry Education Research and Practice in Europe*, 2001, Vol. 2, No. 2, p. 91 - 104
- [43] Pykkö P. “Relativistic Effects in Structural Chemistry”, 88, p. 563 - 594, 1988.
- [44] Yates K., “Hückel Molecular Orbital Theory”, ACADEMIC PRESS, 1978.
- [45] Foresman J. B., Frisch A., “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods”, 2da. ed. Pittsburgh Pennsylvania, Gaussian 1996.
- [46] Gaussian 03, Revision D.01, Frisch M. J., Trucks G.W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheesman J. R., Montgomery J. A., Vreven T. Jr., Kudin K. N., Burant J.C., Milliam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mnucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox E., Hratchian P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ocheterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A., Gaussian, Inc, Wallingford CT, (2004).
- [47] Frisch $\bar{\text{A}}$, Dennington D. R. II, Keith T., “Gauss View Reference”, Gaussian, Inc., USA, 1997 - 2003.
- [48] Frisch $\bar{\text{A}}$, Frisch M., Trucks G., “Gaussian 03 User´s”, Gaussian, Inc., USA, 1994 - 2003.

-
- [49] Sessler L. J., Wegghorn S. J., “Expanded Contracted and Isomeric Porphyrins”, Vol. 15, University of Texas at Austin, 1997.
- [50] Yin M. T., Cohen M. L., Phys. Rev., B25, (1982) ,P. 7403.
- [51] James C. P., “Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential, Phys. Rev. 112 (3), 685, (November 1958).
- [52] Willock D. J., “Molecular Symmetry, Chichester, United Kingdom, J. Wiley 2009.
- [53] Gil V. M. S., “Orbitals in Chemistry, Modern Guide for Students”, Cambridge, Cambridge University Press, 2000.
- [54] Yamamoto A., “Organotransition Metal Chemistry Fundamentals Concepts and Applications”, Wiley Interscience Publication, J. Wiley and Sons 1986.
- [55] Atkins P., “Physical Chemistry”, Freeman and Company, New York 2002.
- [56] Carter R. L., “Molecular Symmetry and Group Theory” John Wiley and Sons Inc., University of Massachusetts Boston, 1998.
- [57] Giampolo R., Angela R., Evert J. B., y Stan A. J. van Gisbergen, J. Am. Chem. Soc. (2002), 124, p. 12319 - 12 334.
- [58] Dahl L., Paquette M. S., Am. Chem. Soc. (1982), 21, p. 466 - 468.
- [59] Shigeki M., Atsuhiko O., Am. Chem. Soc. (2005), 127, p. 8030 - 8031.
- [60] Frank B., Nonn A., Angw. Chem. 1995, 107, 1941, Angw. Chem. Int. Ed. Emgl., 1995, 34, p. 1795.
- [61] Rague Schleyer P., Maerker C., dransfeld A., Jiao H., Eikemma H. N., J. R., Am. Chem. Soc., (1996), 118, p. 6317 - 6318.
- [62] Lash D. T., Synlett, (2000), 3, p. 279 - 295.
- [63] Lindsay J., Schreim C., Hsu H., Kearney P., Marguerettaz A. J., Org. Chem. (1987), 52, p. 827 - 836.

-
- [64] Geier R. III, Littler B., Lindsey J., The Royal Society of Chemistry, J. Chem. Soc., Perkin Trans., (2001), 2, p. 701 - 711.
- [65] Vogel E., Köcher M., Schmickler H., Lex J., Angw. Chem. Int. Ed. Eng., (1986), 25, 257.
- [66] Schlabach M., Scherer G., Limbach H-H., J. Am. Chem. Soc., (1991), 113, p. 3550 - 3558.
- [67] Szterenberg L., Latos Grazynki L., Inorg. Chem., (1997), 36, p. 6287 - 6291.
- [68] Ghosh A., Wondimagegn T., Nilsen H. J., J. Phys. Chem. B., (1998), 102, p. 10459 - 10467.
- [69] Yamamoto Y., Yamamoto A., Furuta S., Horie M., Kodama M., Sato W., Akiba K., Tsuzuki S., Uchimaru T., Hashizume D., Iwasaki F. J., Am. Chem. Soc., (2005), 127, p. 14540 - 14541.
- [70] Nakajima T., Yanai T., Hirao K., "Relativistic Electronic Structure Theory" Journal of Computational Chemistry, (2002), Vol. 33, No. 8, p. 847 - 860.
- [71] Maeda H., Ishikawa Y., Matsuda T., Osuka A., Furuta H., "Control of Cu(III) and Cu(II) States in N-Confused Porphyrin by Protonation/Deprotonation at the Peripheral Nitrogen", JACS, (2003), 125, p. 11822-11823.