

CÁLCULOS SCF PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS DIMENSIONES DE LA CAVIDAD CENTRAL DE FTALOCIANINAS p-EXTENDIDAS SIN/CON METALES

Jesús A. Cjuno H., Juan Arroyo C. y Karlo E. Mendoza F.

Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

RESUMEN

Se han calculado las energías electrónicas y parámetros geométricos para la Ftalocianina (Pc), Naftalocianina (Nc), Antracencianina (Anc), ZnPc, ZnNc, ZnAnc, CuPc, CuNc y CuAnc. Los resultados obtenidos con cálculos Hartree-Fock (RHF/6-31G*) muestran que existe cierta correlación entre el tamaño del sistema p-extendido y las distancias de la cavidad interna. Existe una variación mínima de los ángulos diedros, manteniéndose en general una tendencia planar en todas las estructuras.

Palabras clave: SCF, ftalocianinas, cavidad, p-extendido.

ABSTRACT

The electronic energy and geometric parameters have been calculated, for the Phthalocyanine (Pc), Naphthalocyanine (Nc), Anthracenocyanine (Anc), ZnPc, ZnNc, ZnAnc, CuPc, CuNc and CuAnc. Obtained the results with Hartree-Fock (RHF/6-31G *) calculations show that certain correlation exists between the size of the system p-extended and the distances of the internal cavity. A minimum variation of the dihedral angles exists showing in general a planar tendency in all the structures.

Keywords: SCF, Phthalocyanines, cavity, p-extended.

INTRODUCCIÓN

Las ftalocianinas no metálicas (Pc o H₂Pc), metálicas (MPc) y sus derivados son macromoléculas centrosimétricas planas^[1] y comprenden un amplio grupo de compuestos constituidos por cuatro unidades isoindólicas enlazados por átomos de nitrógeno^[2]. Muchos de ellos son conocidos como colorantes, otros son utilizados en diversos componentes de estado sólido^[1] y algunos están siendo investigados para su uso en terapia fotodinámica del cáncer (PDT) como fotosensibilizadores^[3]. Entre otras aplicaciones se utilizan como semiconductores, catalizadores de oxidación,

celdas solares y en tecnología láser^[4]. Pertenecen a una clase importante de macrociclos de color azul intenso o verde que son muy estables^[2] térmicamente, hasta más de 500 °C, lo cual no es típico en materiales orgánicos, aspecto que se puede atribuir a la única hiperconjugación de enlaces por toda la estructura supramolecular^[4].

En general las Pc son insolubles en agua, lo que las hace atractivas para la industria de pigmentos. Para ciertas aplicaciones a veces es necesario hacerlas solubles en agua; para ello, se introducen grupos hidrofílicos en calidad de sustituyentes.

Las metalofalocianinas (MPc), en especial la CuPc, son los pigmentos más importantes en la industria. Son insolubles en todos los solventes ordinarios, salvo en los ácidos sulfúrico, fosfórico, clorosulfúrico, etilsulfúrico y tricloroacético.

Resiste el ataque de hidrocarburos, ésteres, alcoholes y acetonas a altas temperaturas, la mayoría de los oxidantes y reductores afectan muy poco su estabilidad^[5].

El ión metálico divalente, por ejemplo Cu²⁺, forma generalmente cuatro enlaces metal-nitrógeno, dos de los cuales son formalmente covalentes y los demás son covalentes coordinados^[4]. La estabilidad^[2] de estos enlaces depende de la naturaleza del metal; por ejemplo, son «fuertes» los de Cu o Ni pues no pueden ser eliminados sin destrucción del macrociclo, y «débiles» los de Mg o Sb que sufren desmetalización «demetalación» y se eliminan fácilmente con uso de un ácido diluido y como resultado la MPc se transforma en H₂Pc^[6].

En 1930, Linstead's y colaboradores^[1], por empleo de la técnica de análisis por difracción de rayos-X, confirmaron la distribución de las densidades electrónicas en un diagrama de contorno o curvas de nivel de la estructura de la NiPc, además indicó la regularidad de un sistema completo de resonancia y la ausencia de señales provenientes de los átomos de hidrógeno situados en la periferie de la molécula.

El análisis de rayos-x fue posible^[1], luego de haber sido cristalizado. Bajo tales condiciones el arreglo molecular mostró centros de simetría en los cuales diferentes átomos metálicos pueden ser insertados por medio de reacciones químicas sin alteraciones apreciables de la estructura cristalina.

La cavidad central de las Pc es semejante a la que presentan las porfirinas^[7], es decir, formada por un sistema cerrado de 16 átomos de carbono y nitrógeno, los cuales aparecen enlazados por dobles y simples enlaces (1,34 ± 0,03 Å), formando un sistema resonante.

En los trabajos referidos no se encuentra un estudio sistemático de la influencia de los

metales, la extensión del sistema, los sustituyentes frente a las energías electrónicas, o los parámetros geométricos de la cavidad del macrociclo.

El interés de nuestro trabajo es mostrar las variaciones de las energías, así como de los valores de los parámetros geométricos cuando se incorpora un ión metálico o se obtiene un derivado de la ftalocianina exenta del metal, tal como la H₂Pc, Nc, Anc, en un estudio análogo al que se haría eliminándose el metal por calentamiento con un ácido.

METODOLOGÍA

Considerando un orden secuencial de tamaño, extensión y simetría, se ha seleccionado un conjunto mínimo de nueve ftalocianinas. Éstos son: ftalocianina (H₂Pc), naftalocianina (Nc), antracenocianina (Anc), ZnPc, ZnNc, ZnAnc, CuPc, CuNc y CuAnc. En nuestra opinión, los parámetros geométricos, y en especial los de la cavidad del macrociclo, variarán según se incremente el sistema p-extendido o según sea la naturaleza del catión en la cavidad.

En la tabla N.º 1 se muestra la organización de las nueve moléculas en una tabla de 3 x 3, de tal forma que permita comparaciones horizontales, verticales o diagonales.

Tabla N.º 1. Conjunto mínimo de 9 ftalocianinas, número de electrones y fórmula global.

H₂Pc - 266 C ₃₂ H ₁₈ N ₈	CuPc - 293 CuC ₃₂ H ₁₆ N ₈	ZnPc - 294 ZnC ₃₂ H ₁₆ N ₈
Nc - 370 C ₄₈ H ₂₆ N ₈	CuNc - 397 CuC ₄₈ H ₂₄ N ₈	ZnNc - 398 ZnC ₄₈ H ₂₄ N ₈
Anc - 474 C ₆₄ H ₃₄ N ₈	CuAnc - 501 CuC ₆₄ H ₃₂ N ₈	ZnAnc - 502 ZnC ₆₄ H ₃₂ N ₈

Para el desarrollo de los cálculos se empleó el método Hartree-Fock (RHF)^[8], con el conjunto de funciones de base 6-31G* implementados en el programa de cálculo Gaussian 03^[9] e instalado en una PC compatible con procesador Intel PIV de 2,4 GHz y 256 MB de memoria RAM.

Con el propósito de obtener una optimización total de cada uno de los parámetros geomé-

tricos para cada molécula, se ha construido las correspondientes matrices-Z (con la disposición de los heteroátomos sobre un plano –conformación planar–), asignando como valores iniciales a cada variable de las distancias de enlace, ángulos planos y diedros, los provenientes de la difracción de rayos-x^[1] y complementados con valores teóricos^[1,10].

Para la identificación de átomos y los parámetros geométricos correspondientes se ha considerado la notación de la estructura básica considerada por Popov y Buckles^[10]. La figura N.º 1 muestra los identificadores respectivos.

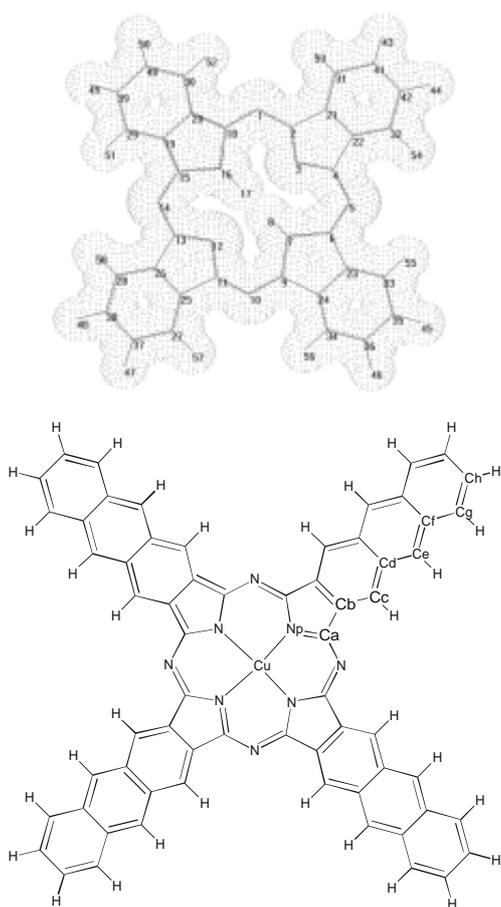


Fig. N.º 1. Estructura de las ftalocianinas H₂Pc y CuAnc en la que se muestran los identificadores para los átomos considerados en la cavidad, N1, C2, N3 (Np), C4 (Ca), N5 (Nm), C22 (Cb), C32 (Cc) y C42 (Cd) que son los mismos en todos los casos, y fuera de la cavidad Cb hasta Ch para el caso de la CuAnc.

Una vez asignados los valores a las variables geométricas se procedió a los cálculos de optimización (full optimization). Los resultados corresponden a estados fundamentales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las energías electrónicas totales de la tabla N.º 2 muestran que las series horizontales o verticales siguen una notable regularidad a medida que la extensión del sistema aumenta.

Tabla N.º 2. Energías electrónicas totales (Hartrees) y las diferencias entre ellas.

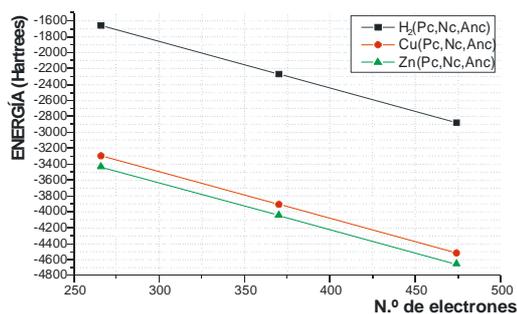
H ₂ Pc -1657.90325	-1637.36489	CuPc -3295.26814	-139.08738	ZnPc -3434.35552
-609.69845		-609.70245		-609.70666
Nc -2267.60171	-1637.36889	CuNc -3904.97059	-139.09159	ZnAnc -4044.06218
-610.35544		-610.37725		-610.35579
Anc -2877.95715	-1637.39070	CuAnc -4515.34784	-139.07013	ZnAnc -4654.41799

Las mayores diferencias energéticas (-1637 Hartrees) se observan entre las ftalocianinas cúpricas y las no metálicas; mientras que al intercambiar con otro metal las diferencias son 12 veces menores (-139 Hartrees).

Entre la Anc y Nc, así como entre la Nc y H₂Pc, las diferencias energéticas son casi lo mismos (-609 Hartrees). Como se ve, ello ocurre con las Pc no metálicas y metálicas.

Los valores muestran una clara tendencia regular con el número de electrones, tal como se representa en el gráfico N.º 1.

Gráfico N.º 1. Variación de la energía respecto del número de electrones para cada serie de ftalocianinas.



Considerando cada serie: H₂(Pc, Nc, Anc), Cu(Pc, Nc, Anc) y Zn(Pc, Nc, Anc), las correspondientes longitudes de enlaces dadas en la tabla N.º 3 exhiben una tendencia al alargamiento con el tamaño de las Pc. Para la primera serie los enlaces C4-C5 presentan una mínima disminución con el tamaño.

Tabla N.º 3. Longitudes de enlace (ºA) representativas, correspondientes a las geometrías optimizadas de las ftalocianinas.

Pc	N1-C2	C2-N3	N3-C4	C4-N5
H2Pc	1.2709 1.34 ^a	1.4008 1.34 ^a	1.2933 1.370^b	1.3677 1.332^b
Nc	1.2845	1.4063	1.3109	1.3626
Anc	1.2863	1.4051	1.3116	1.3616
CuPc	1.3231	1.3371	1.3358	1.3245
CuNc	1.3271	1.3513	1.3514	1.3270
CuAnc	1.3273	1.3520	1.3521	1.3272
ZnPc	1.2810	1.3904	1.3154 1.369 ^c	1.3461
ZnNc	1.2963	1.3897	1.3367	1.3383
ZnAnc	1.2951	1.3922	1.3351	1.3388

La notación N1-C2, ..., C4-N5, corresponde a los de la figura N.º 1.

^{a, b, c} valores experimentales de [1, 7 y 11] respectivamente.

Para estudiar las variaciones de las dimensiones de la cavidad central se han considerado principalmente las distancias N3-N12 ó el equivalente N3-N11 (Np-N en la figura N.º 1) en las MPc. En la tabla N.º 4 se han resumido comparativamente dichas dimensiones.

Tabla N.º 4. Distancias (ºA) N3-N12(11) de la cavidad central de las 9 Pc.

Pc	N3-N12(11)
H2Pc	3.90255
Nc	3.97779
Anc	3.98913
CuPc	3.99861
CuNc	4.05175
CuAnc	4.05870
ZnPc	3.98860
ZnPc	3.96^a
ZnNc	4.02595
ZnAnc	4.03461
NiPc	3.66^b
PtPc	3.94^b

^a eperimental [11].

^b eperimental [1].

Las distancias para las MPcs, han sido obtenidas sumado las distancias N3-M y M-N11.

De acuerdo con la tabla N.º 4 es evidente un incremento de la cavidad central con el tamaño. El incremento no es lineal, tal como puede representarse en el gráfico N.º 2.

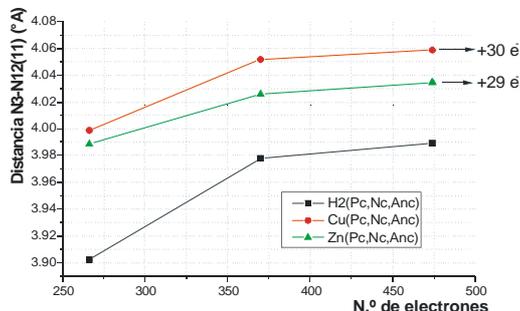


Gráfico N.º 2. Variación de las distancias N3-N12(11) respecto del número de electrones o tamaño de las Pc.

Del gráfico N.º 2 se desprende que las dimensiones de la cavidad central en las Pc estudiadas tienden a alcanzar un límite con la extensión del sistema.

No se han encontrado variaciones sustanciales de los ángulos diedros, lo cual pone de manifiesto una extraordinaria regularidad en relación a su forma plana.

Se ha establecido una comparación de los tamaños y estructura molecular para el conjunto de las nueve Pc (figura N.º 2).

Aun cuando los valores calculados muestran pequeñas diferencias con los valores experimentales, las tendencias observadas en las dimensiones de la cavidad central pueden considerarse bastante aproximadas. El valor experimental para la ZnPc es apenas dos décimas de diferencia (tabla N.º 4) respecto del valor experimental.

El valor experimental N3-N11 del NiPc^[11] es inferior a los calculados, situación también previsible a partir de nuestros resultados. Para la misma distancia, la PtPc presenta una mayor distancia.

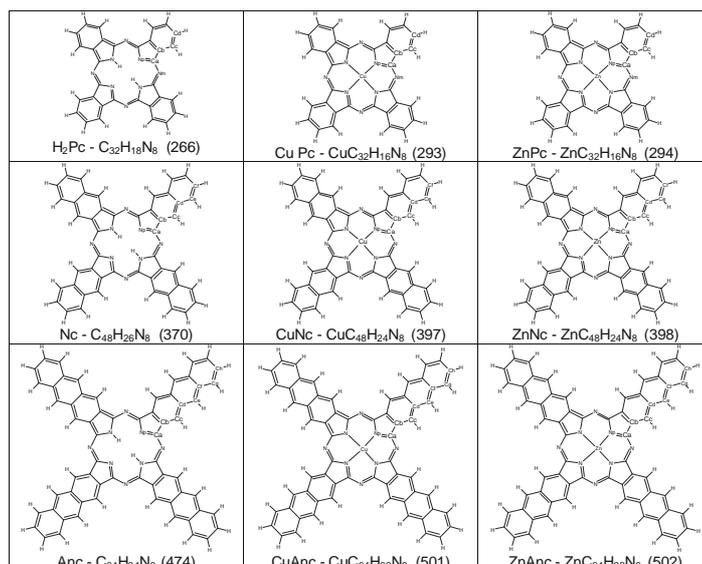


Figura N.º 2. Comparación relativa de tamaños para las Pc. Las estructuras corresponden a geometrías optimizadas. Los números entre paréntesis indican el número total de electrones.

CONCLUSIONES

1. Los resultados obtenidos para las energías electrónicas y parámetros geométricos, para la ftalocianina (Pc), naftalocianina (Nc), antracenocianina (Anc), ZnPc, ZnNc, ZnAnc, CuPc, CuNc y CuAnc muestran que existe cierta correlación entre el tamaño del sistema p-extendido y las distancias de la cavidad interna.
2. Existe una variación mínima de los ángulos diedros manteniéndose en general una tendencia planar en todas las estructuras.
3. Los resultados obtenidos con cálculos SCF Hartree-Fock (RHF/6-31G*) se aproximan a los valores experimentales.
4. El incremento de las dimensiones de la cavidad interna es atribuible a la extensión del sistema p con una tendencia a alcanzar un valor límite.
5. En la apertura de la cavidad central la influencia del metal central muestra una influencia en menor grado. Estas influencias mínimas pueden ser correlacionadas con el número atómico de los metales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Moser, Frank H. and Thomas, Arthur L. *Phthalocyanine compounds*. Edited by Reinhold Publishing Corp. N.Y. USA, 1963.
- [2] Mckeown, Neil B. *Phthalocyanine Materials - Synthesis, structure and function*. Cambridge University Press, N.Y., USA, 1998.
- [3] Kessel, David. *Science and medicine*, Vol. 5, N.º 5, 45, 1998.
- [4] Hanack, M. and Subramanian, L. R. *Handbook of organic conductive and polymers*. Vol. I, Charge-transfers salts, fullerenos and photoconductors. Edited by H. S. Nalwa. John Wiley and Sons Ltd., 1997.
- [5] Dent, C. E. and Linstead, R. r. *J. of Chem. Soc.* Fisher 252, 1036 (1934).
- [6] Kubiak, R. and Janczak, J. *Cryst. Res. Technol.* 36, 1095 (2001).
- [7] Gardberg, Anna S. *et al. Inorganic Chemistry*, vol. 41, N.º 7, 1778 (2002).
- [8] Szabo, Atila and Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 1989.
- [9] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al. GAUSSIAN 03W*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- [10] Popov, A. I. and Buckles, R. E. *Inorganic synthesis*. Ed. McGraw-Hill Book. New York, 1957, pp. 167-175
- [11] Ricciardi, G.; Rosa, A. and Baerends, E. *J. J. Phys. Chem. A*. 105, 5242 (2001).