



# Estudio de Fe(II)-Porfirina y su Enlace con las Moléculas de O<sub>2</sub>, CO, CN<sup>-</sup>

## Study of Fe(II)-Porfirina and its Link to O<sub>2</sub>, CO, CN<sup>-</sup> Molecules

C. Ibagón<sup>a</sup>, R. Cardona<sup>a</sup>,

<sup>a</sup>Grupo de Estudio de Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá

Recibido 23 de Oct. de 2007; Aceptado 2 de Ago. de 2009; Publicado en línea 30 de Oct. 2009

### Resumen

Los estados electrónicos de singlete, triplete y quintuplete de la Fe(II)-porfirina fueron estudiados usando cálculos *ab initio* tipo Hartree-Fock y DFT. Ambos métodos muestran que el estado base de la Fe(II)-porfirina es un quintuplete. El efecto de la correlación electrónica en los cálculos con DFT no cambia el orden de los estados, pero disminuye su energía. También se estudió el enlace de la Fe(II)-porfirina con las moléculas de O<sub>2</sub>, CO y CN<sup>-</sup> usando DFT y se encontró que forma enlaces dobles con las moléculas de CO y CN<sup>-</sup> que son más fuertes que el enlace simple que forma con la molécula de O<sub>2</sub>.

**Palabras Clave:** Fe(II)-porfirina, Hartree-Fock, DFT, Orbitales Moleculares.

### Abstract

The electronic states of singlet, triplet and quintet of the Fe (II)- porphyrin were studied by using *ab initio* calculations type Hartree-Fock and DFT. Both methods show that the ground state of the Fe(II)-porphyrin is a quintet. The effect of the electronic correlation in the calculations with DTF does not change the order of the states, but diminishes their energy. The Fe(II)-porphyrin bonding with the O<sub>2</sub>, CO and CN<sup>-</sup> molecules was also studied by using DTF and it was found that forms double bonds with the CO and CN<sup>-</sup> molecules that are stronger than the single bond that it forms with the O<sub>2</sub> molecule.

**Keywords:** Fe(II)-porphyne, Hartree-Fock, DFT, Molecular Orbitals.

©2009. Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

## 1. Introducción

Las porfirinas son moléculas cíclicas, constituidas por cuatro anillos pirrólicos unidos por puentes de metileno, estas tienen la propiedad de combinarse muy fácilmente con una variedad de átomos metálicos (Manganeso, Hierro, Cobalto...) para formar metaloporfirinas que existen en la naturaleza como parte de muchos compuestos que juegan un papel muy importante en numerosos procesos químicos y biológicos. La Fe-porfirina es el sitio activo de las hemo-proteínas: hemoglobina, mioglobina, citocromos, peroxidasas, catalasas, etc, que son es-

enciales para el transporte de oxígeno y dióxido de carbono, el almacenamiento de oxígeno, catálisis y durante reacciones de oxidación-reducción [1].

En este trabajo se estudia la Fe(II)-porfirina y su enlace con O<sub>2</sub>, CO y CN<sup>-</sup> utilizando los métodos de Hartree-Fock y DFT.

## 2. Marco Teórico

Nuestro interés se centra en el estudio mecánico-cuántico, no relativista de un sistema de  $M$  núcleos y  $N$  electrones en un estado estacionario. La aproximación

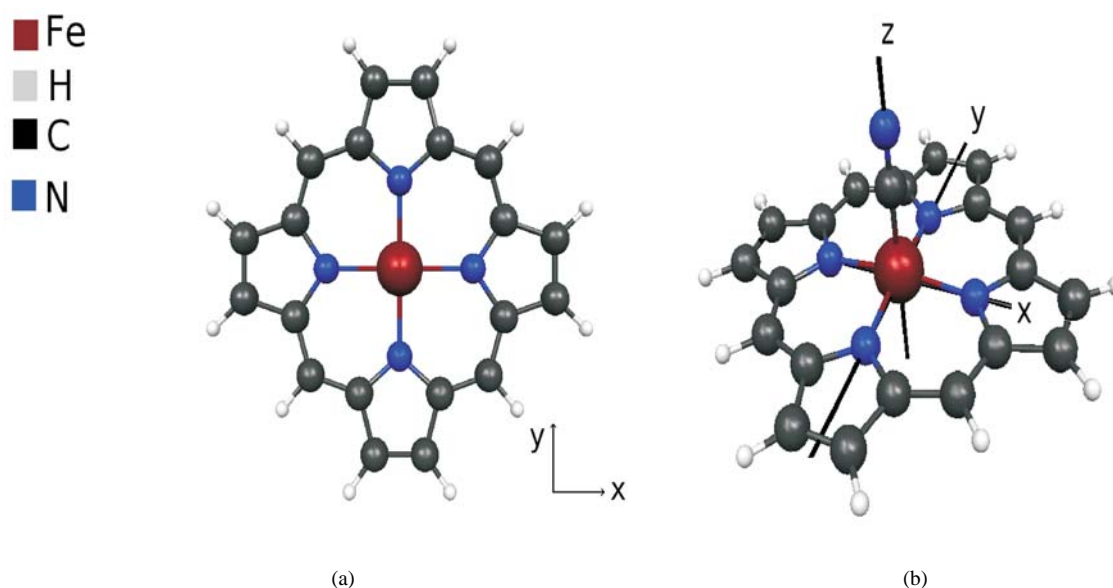


Figura 1. Geometrías (a)Fe(II)-porfirina, (b)L-Fe-porfirina

HF (Hartree-Fock) pretende encontrar las funciones monoeléctricas que dan una energía mínima para un estado multieletrónico considerado. La DFT (Density Functional Theory), en cambio, no pretende estimar la función multieletrónica del sistema de  $N$  electrones,  $\Psi$ , es más bien una teoría de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , magnitud observable y mucho más manejable que  $\Psi$ . Se basa en el teorema de Hohenberg y Kohn [5] que establece que la estructura electrónica del estado fundamental de un sistema y sus observables asociados están unívocamente determinados por  $\rho(\mathbf{r})$ .

La densidad puede obtenerse a partir del principio variacional, minimizando un funcional  $E[\rho(\mathbf{r})]$  con respecto a  $\rho(\mathbf{r})$ . Las ecuaciones de Euler-Lagrange de la formulación variacional son las ecuaciones de Kohn-Sham (KS) en la DFT [6].

Las ecuaciones KS y HF se pueden escribirse en la forma:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1)$$

donde el operador potencial tiene una forma en HF [3] y otra en DFT. El potencial en DFT puede escribirse como:

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = -\sum_k \frac{Z_k}{r_{k1}} + \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r}_1)]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)}, \quad (2)$$

donde la integral sobre la densidad es la repulsión coulombiana clásica entre un electrón y la densidad, y

el tercer término es la derivada funcional de  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  que contiene las contribuciones cuánticas de correlación e intercambio. La DFT no trata con el sistema de  $N$  electrones interactuantes sino con un sistema dinámicamente equivalente de  $N$  electrones ficticios que tiene la misma densidad electrónica del sistema real. Por eso los orbitales KS ( $\psi_i$ ) no simulan los orbitales del sistema, ni los autovalores KS ( $\epsilon_i$ ) son las energías orbitales. En ambas teorías, el potencial está definido en términos de las soluciones  $\psi_i$  de las ecuaciones KS o HF. En las HF la relación es explícita, mientras que en DFT, lo es a través de la densidad que se obtiene a partir de los  $\psi_i$  ocupados:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3)$$

Esta característica común implica que en ambas teorías las ecuaciones deben ser solucionadas de forma auto-consistente a partir de una descripción inicial razonable.

### 3. Resultados

Estudiamos modelos de sistemas Fe(II)-porfirina(FeP), O<sub>2</sub>-FeP, CO-FeP y CN-FeP, haciendo cálculos tipo HF y DFT. Estos cálculos fueron realizados usando el programa Gamess<sup>1</sup> y la base 6-31G\* [3].

<sup>1</sup> versión 22 Febrero de 2006, Iowa State University, *J. Comput. Chem* **14**, 1347 (1993)

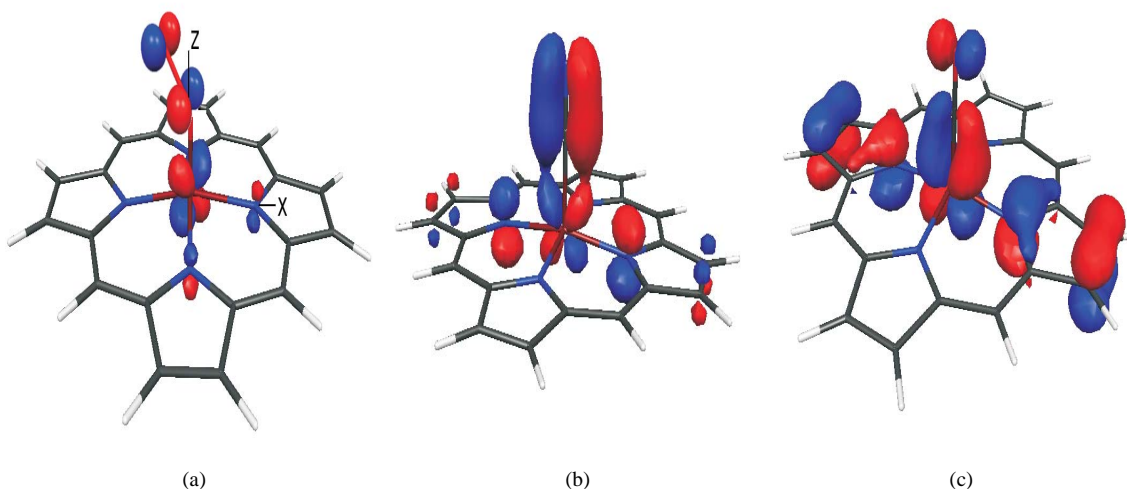


Figura 2. Enlaces (a) O<sub>2</sub>-FeP , (b) CN-FeP y (c) CO-FeP

Hartre-Fock			
	Quintuplete	Triplete	Singlete
Fe-N (Å)	2.079	2.025	2.249
E. Total (Hartrees*)	-2244.5256	-2244.4412	-2244.4097

DFT			
	Quintuplete	Triplete	Singlete
Fe-N (Å)	2.057	1.984	1.988 6
E. Total (Hartrees)	-2251.3664	-2251.3589	-2251.3217

\*1 Hartree=27.2 eV

Tabla 1  
Geometrías de Equilibrio y Energías Totales para la Fe-porfirina

### 0.1. Fe(II)-Porfirina

La molécula de Fe(II)-porfirina tiene la geometría mostrada en la figura 1. Para identificar el estado base de esta molécula, calculamos la geometría de equilibrio con HF y DFT para los estados con multiplicidad de espín: 1, 3 y 5.

La tabla 1, muestra la longitud del enlace  $Fe-N$  para la geometría de equilibrio y la energía total para cada multiplicidad de espín. Ambos cálculos muestran que el estado base de la molécula es un quintuplete mientras que los estados triplete y singlete estarán 2.3 eV y 3.15 eV por encima de este para HF y 0.2 eV y 1.22 eV para DFT. Las energías encontradas usando DFT son cercanas a las reportadas en otros estudios teóricos de esta molécula [2]. Para el estado de quintuplete la distancia Fe-N es de 2.079 Å calculada con HF y 2.057 Å calculada con DFT, estos valores son muy cercanos al valor experimental de  $2.06 \pm 0.01$  Å encontrado para desoxi-

hemoglobina usando cristalografía de rayos X [7].

### 0.2. Energías de enlace

La energía de enlace para los sistemas O<sub>2</sub>-FeP, CO-FeP y (CN-FeP)<sup>-1</sup> sera definida como:

$$-E_{enlace} = E(LFeP) - [E(L) + E(FeP)] \quad (4)$$

donde L= O<sub>2</sub>, CO o CN y FeP significa Fe(II)-porfirina.

Los valores de energía total, energía de enlace y las distancias Fe-L se muestran en la tabla 2. Como se puede observar las distancias Fe-O<sub>2</sub> y Fe-CO son muy similares, la diferencia es de apenas 0.02 Å sin embargo, la energía de enlace para el CO es 20 veces la del O<sub>2</sub>, esto se debe a que su posición de equilibrio es totalmente perpendicular al plano de la molécula lo que le permite formar un enlace doble con la contribución de dos orbitales enlazantes, perpendiculares entre si, formados por el orbital  $d_{xz}$  del Fe y el orbital  $\pi_x$  antienlazante del CO (Fig. 2 (c)) y por el  $d_{yz}$  del Fe y el

	O <sub>2</sub> -Fe(II)-porfirina	CO-Fe(II)-porfirina	CN-Fe-porfirina
E. Total (Hartrees)	-2401.6212	-2364.6598	-2344.2181
Fe-L (Å)	1.69	1.71	1.86
E <sub>enlace</sub> (eV)	0.06	1.19	2.35

Tabla 2

Energías totales y de enlace para los sistemas LFeP

$\pi_y$  antienlazante del CO. La distancia Fe-CN es mayor que las distancias Fe-O<sub>2</sub> y Fe-CO sin embargo, al igual que el CO forma un enlace doble (Fig.2 (b)) que tiene energía aproximadamente 40 veces la del O<sub>2</sub>

#### 4. Conclusiones

El estado base de la Fe(II)-porfirina fue identificado sera un quintuplete tanto para HF como para DFT. En los calculos con DFT las energías encontradas son menores que para HF. Para los sistemas LFeP se encontro que el CO y el CN<sup>-</sup> forman enlaces con energías 20 y 40 veces la del enlace con O<sub>2</sub>. El valor de 20 veces discrepa con el reportado en [8] de 250, esto puede deberse a que la FeP esta unida a una molécula de histidina que se encuentra perpendicular al plano de la FeP y

opuesta a la molécula diatómica que no fue considerada en los cálculos.

#### Referencias

- [1] C.K. Mathews, K.E. Van Holde, K.G. Ahern.. *Bioquímica*, Pearson Education S.A., 2002.
- [2] H. Nakashima, J. Hansegawa, H. Nakatsuji *J. Comput. Chem.* **27**,426 (2006).
- [3] A. Szabo y N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, 1996.
- [4] R. Janes y E. Moore, *Metal-Ligand Bonding*, The Open University, 2004.
- [5] P. Honnenberg y W. Kohn *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [6] W. Kohn y L. J. Sham *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [7] M.F.Perutz, S.S. Hasnain, P.J. Duke, J.L. Seesler y J.E. Hahn *Nature* **295**, 535 (1982).
- [8] C. Di Natale, R. Paolesse, A. Alimelli, A. Macagnano, G. Pennazza, Dapos, A. Amico *Proceedings of IEEE* **1**,(2003).