

Estructura electrónica de algunas cumarinas II-Cálculos de SCF - MO con interacción de configuraciones

LUIS ALBERTO MONTERO

*Viceministerio de Educación Superior
Ministerio de Educación*

Recibido en: Abril 1971

ABSTRACT. Four natural coumarins and furocoumarins: coumarin (I), citropten (II), isopimpinellin (III) and the oxipeucedanin glycol (IV) were studied by theoretical methods using PPP Self Consistent Field Molecular Orbitals with Configurations Interaction. Special attention was given to the choice of two centers monoelectronic integral values. The data obtained agrees satisfactory with the experimental electronic spectra, except for the triplet state values. The obtained parametrization results for I and II were successfully applied to III and IV.

RESUMEN. Se estudian cuatro cumarinas y furocumarinas naturales: cumarina (I), citropteno (II), isopimpinellina (III) y el glicol de la oxipeucedanina (IV) por métodos teóricos, usando orbitales moleculares calculados por el método del campo autoconcordado de Pariser-Parr y Pople (PPP - SCF - MO) con interacción de configuraciones. Se prestó especial cuidado en la selección de los valores para las integrales monoelectrónicas de dos centros. Los datos obtenidos corresponden aceptablemente con los espectros electrónicos experimentales, pero los valores para el estado triplete no son buenos. Los resultados obtenidos en la parametrización de I y II se aplicaron satisfactoriamente a III y IV.

INTRODUCCION

En el trabajo anterior (*Montero y Fanghänel, 1972*), se obtuvieron datos experimentales de la estructura vibrónica de los espectros de la cumarina y algunos productos naturales sustituidos en las posiciones 5 y 7 de ésta y en las posiciones 5 y 8 del psoraleno. Esto se logró con mediciones de la luminiscencia en soluciones diluidas congeladas usando como matrices parafinas normales.

Por otra parte, es conocido el avance que han tenido en la década recién finalizada los cálculos teóricos de moléculas orgánicas, tanto en su esquema más sencillo —el de Hückel— como otros más sofisticados. En HMO se conocen algunos antecedentes (*Perelson y Sheinker, 1967*) de aplicación a sistemas cumarínicos. En el método de SCF-CI conocemos sólo uno (*Fraga y Melgarejo, 1969*) para el caso particular de la cumarina no sustituida. En este caso se aplicó un método general para una serie

grande de compuestos diferentes y los resultados están dentro de lo aceptable para las transiciones electrónicas (*Parr, 1964*).

Es interesante la comparación de los resultados experimentales obtenidos en el trabajo anterior y en el presente con los resultados teóricos que se obtienen al plantear estos sistemas moleculares al programa elaborado en el Instituto de Química Física de la Academia de Ciencias Checoslovaca, cuya parametrización semiempírica se ajustó a estos compuestos (*van Reijendam y Janssen, 1970*).

Es importante resaltar la utilidad que puede representar para el químico de productos naturales el poseer una parametrización adecuada, que le suministre teóricamente el espectro de absorción ultravioleta del producto cumarínico que pretende aislar incluso antes de obtenerlo.

FORMULACIÓN TEORICA

El cálculo de los SCF-MO se hizo de acuerdo a las aproximaciones básicas que hicieron Pariser y Parr (*1953*) y también Pople (*1953*) a partir de la ecuación de Roothaan (*1951*). El método de la interacción de configuraciones se siguió de la forma usual (*Fabian y Mehlhorn, 1970*).

INSTRUMENTACION Y MATERIALES

Para los cálculos numéricos se utilizó la computadora Elliot 803B del Centro Nacional de Cálculos de JUCEPLAN de acuerdo al proyecto CI-10385. Los espectros de absorción UV se obtuvieron en el espectrofotómetro registrador UNICAM SP-700 y el Beckman DU con accesorio de fotomultiplicador 1P28.

La cumarina comercial BDH se utilizó sin purificación adicional y el citropteno, la isopimpinellina y el glicol de la oxipeucedanina se obtuvieron como se describe en el artículo anterior. Los solventes fueron siempre parafínicos como el n-hexano Merck y el ciclohexano BDH purificado con una columna de 1 m de silica gel. En el caso del glicol de la oxipeucedanina fue preciso disolver previamente la muestra en CHCl_3 debido a la gran insolubilidad en solventes no polares.

EVALUACION SEMIEMPIRICA DE LOS PARAMETROS

a) Integrales monoeléctricas de un centro.

Los valores de las H_{mm}^{core} (integrales monoeléctricas de un centro) se relacionaron

con el potencial de ionización del estado de valencia I_m de acuerdo a

$$H_{mm}^{\text{core}} = -I_m - \sum_{n \neq m} Z_n \Gamma_{mn}$$

donde Z_n es la carga electrónica que aporta el centro n al sistema π . Los valores de H_{mn}^{core} son tomados de forma semiempírica de acuerdo a como se describirá más adelante.

b) Integrales de repulsión de Coulomb.

Para evaluar las integrales de repulsión Γ sobre un centro se tomó la aproximación de Pariser y Parr (1953) que hace:

$$\Gamma_{mm} = I_m - A_m$$

donde A_m es la electroafinidad del átomo "m". Por otra parte para dos centros diferentes se tomó una versión de la aproximación de Mataga-Nishimoto (1957) según

$$\Gamma_{mn} = 14,3986 / (a_{mn} + R_{mn})$$

donde puede definirse:

$$a_{mn} = 2(14,3986) / (\Gamma_{mm} + \Gamma_{nn})$$

En la tabla I pueden verse los valores de distancias interatómicas, potenciales de ionización y electroafinidades tomados. En la figura 1 se tienen las geometrías de las moléculas calculadas.

c) Integrales monoeléctricas de dos centros.

TABLA I

PARAMETRIZACION GENERAL

Atomo <i>X</i>	Estructura electrónica	$R_{ex}(Å)$	$I(ev)$	$A(ev)$	<i>Z</i>
C	$(sp^2)(sp^2)(sp^2)p$	(a)	11,42	0,58	1
O	$(sp)^2(sp)p^2p$	1,22	17,28	2,70	1
O { metoxi y pirona	$(sp^2)^2(sp^2)(sp^2)p^2$	1,36	25,43	10,85	2
O furano	$(sp^2)^2(sp^2)(sp^2)p^2$	1,41	26,14 ^(b)	7,32 ^(b)	2

(a) Doble enlace en el anillo pirónico: 1,34 Å; simples enlaces en el anillo pirónico: 1,46 Å; enlaces en el anillo bencénico y furánico: 1,40 Å.

(b) Valores tomados según Carson (1969). Todos los demás valores de *I* y *A* corresponden a Fabian y Mehlhorn (1970).

R_{ex} es la distancia interatómica, *I* es el potencial de ionización del estado de valencia, *A* la electroafinidad de ese estado y *Z* su carga.

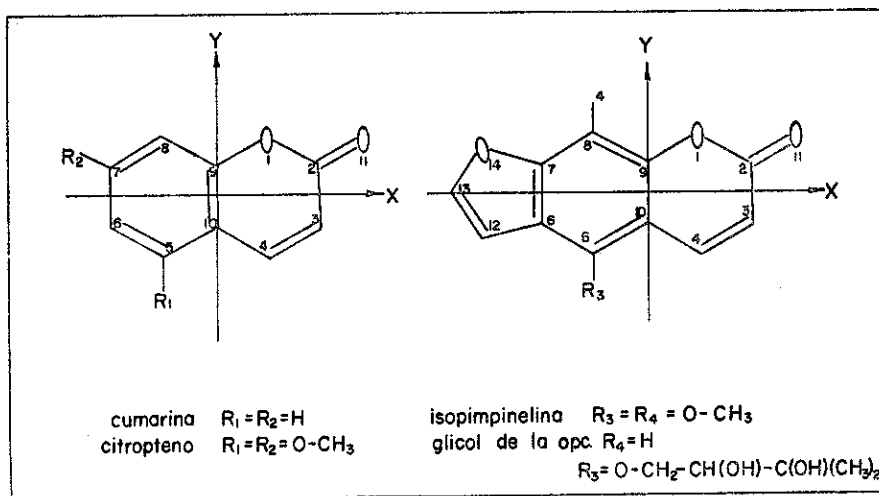


FIG. 1 Esquemas de las moléculas estudiadas.

En adelante, y por comodidad, expresaremos este valor por β_{mn} de modo que:

$$H_{mn}^{\text{core}} \equiv \beta_{mn}$$

Para evaluar estos parámetros se usaron las dos moléculas disponibles más representativas, siendo éstas la cumarina y la isopimpinellina. En el caso de la primera se hicieron variaciones de acuerdo a la tabla II y en la figura 2 se relacionan valores de los máximos teóricos obtenidos con las β_{mn} tomadas. Para la isopimpinellina la figura 3 y la tabla II ilustran los resultados obtenidos.

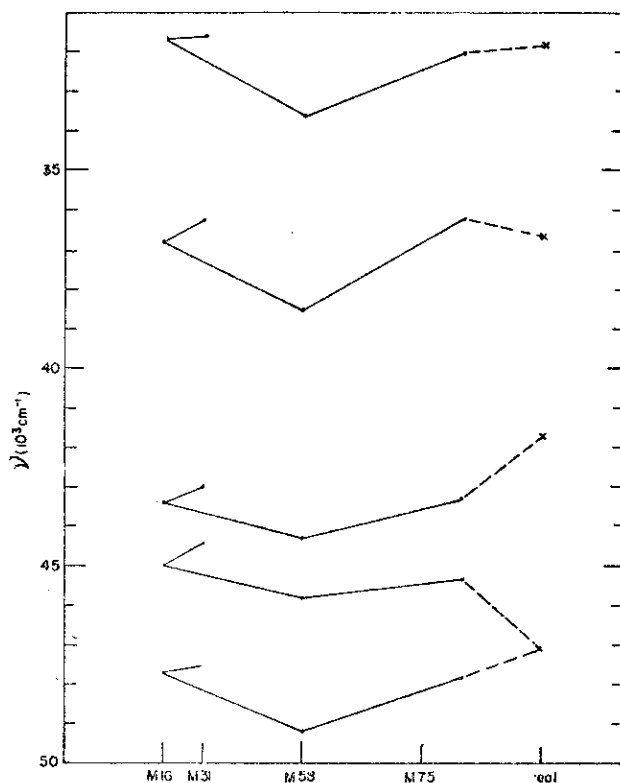


Fig. 2. Comparación de diferentes modelos de parametrización para la cumarina con respecto a los valores de los máximos de singletes.

TABLA II
VALORES TOMADOS DE LAS INTEGRALES MONOELECTRONICAS
DE DOS CENTROS
(en electrón-volts)

Modelo- molécula	β_{CC}^{atom}	$\beta_{C_3C_4}$	$\beta_{C_4C_{10}}$	$\beta_{C_{C1}}$	$\beta_{C_2C_{11}}$	$\beta_{C_6C_{12}}$	$\beta_{C_{12}C_{13}}$	$\beta_{C_{14}}^{(f)}$	$\beta_{C_{15}}^{(g)}$
M16 ^(b)	2,318	2,318	2,318	2,318	3,13	—	—	—	—
M31 ^(e)	2,318	2,318	2,318	2,318	3,13	—	—	—	—
M58	2,318	2,59 ^(d)	2,06 ^(d)	1,85 ^(e)	3,13	—	—	—	—
M75	2,318	2,318	2,318	1,85 ^(e)	3,13	—	—	—	—
M15 ^(b)	2,318	2,318	2,318	2,318	3,13	2,318	2,318	2,55	2,55
M29 ^(e)	2,318	2,318	2,318	2,318	3,13	2,318	2,318	2,55	2,55
M50	2,318	2,318	2,318	2,318	3,13	2,318	2,318	2,55	2,09
M59	2,318	2,59 ^(d)	2,06 ^(d)	1,85 ^(e)	3,13	2,18 ^(g)	2,48 ^(g)	2,46 ^(g)	2,55

(a) Idéntica a la $\beta_{C_2C_3}$.

(b) Tomados valores de acuerdo a Fabian y Mehlmhorn (1970) con 9 configuraciones interactuando en LCI

(c) Idem en (b) pero con 16 configuraciones LCI.

(d) Valores tomados de acuerdo a la ecuación $\beta_{CC} = \beta_0 \exp (2,597-1,862R)$ según van Reijendam y Jansen (1970).

(e) Ibidem para el oxígeno furánico.

(f) Idéntica a la $\beta_{C_{16}}$.

(g) Cálculos hechos por Pérez Ortiz (1970) de acuerdo a una forma de la ec. de Wolfsberg-Helmholz (1952).

TABLA III

RESULTADOS PARA LAS TRANSICIONES AL ESTADO SINGLETE

<i>Modelo-molécula</i>	ν_m (cm^{-1})		$\log \epsilon^{(a)}$		<i>Polarización</i> ^(b)
	<i>obs.</i>	<i>calc.</i>	<i>obs.</i>	<i>calc.</i>	<i>calc.</i>
Cumarina M75	31 800	32 000	3,53	3,46	351
	36 650	36 200	3,89	3,58	9
	41 700	43 300	3,25	3,19	83
		45 300		3,89	204
	47 100	47 800	4,05	3,13	167
Citropteno M70	30 800	30 800	4,03	3,78	189
	31 400		4,05		
	32 150	32 100	4,05	3,33	355
	39 500	39 400	3,70	3,45	108
	41 000		3,70		
		43 400		3,30	205
		44 700		3,32	286
	47 400	46 800	4,13	3,86	15
	49 300	48 500	3,51	3,79	286
Isopimpinellina M59	27 000 h	26 900		3,39	217
	32 700	33 000	4,08	3,26	101
	36 750	36 600	4,25	3,86	330
	37 550	37 600	4,25	3,79	12
	40 000		4,25		
	41 400		4,18		
	45 200	45 500	4,43	3,86	214
	46 600		4,37		
		48 100		2,46	296
Glicol de la oxipeucedanina M72		30 400		3,56	215
	33 050	33 500	3,91	3,06	234
	37 500	37 700	3,88	3,97	338
	40 000	41 100	4,09	2,90	355
		45 000		3,91	11
		45 600		3,52	245
		49 800		3,42	97

(a) Tomados sobre la base de que, $\log \epsilon = 4 - \log f$.

(b) Angulo del vector momento de la transición con respecto al sentido positivo del eje x en las coordenadas de la molécula de la Fig. 1.

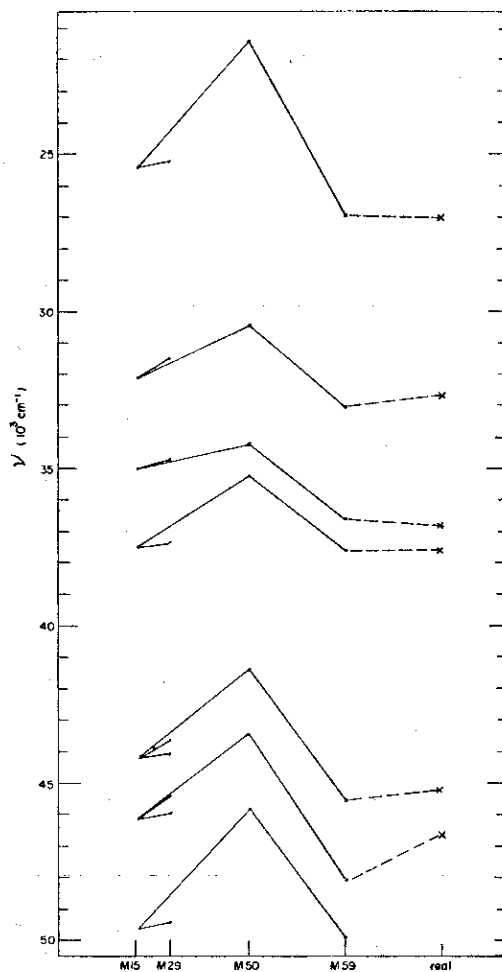


FIG. 3. Comparación de diferentes modelos de parametrización para la isopimpinelina con respecto a los valores de los máximos de singletes.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos al efectuarse los cálculos con los modelos M75 y M59 para la cumarina y la isopimpinellina respectivamente resultaron ser, en conjunto, los que más se acercaron a los valores reales. En las figuras 4, 5, 6 y 7 se pueden observar los espectros de absorción de los compuestos con los que se trabajó. Las transiciones calculadas teóricamente se expresan en posición e intensidad por rayas verticales. De la repetición en dos casos particulares de los modelos M16 y M31 para la cumarina y M15 y M29 para la isopimpinellina pero cambiando las configuraciones que interactúan de 9 a 16 se vio que no se obtiene una mejoría significativa. De ahí que en el resto del trabajo se sigan usando para todas las moléculas sólo 9 configuraciones interactuantes.

Para el citropteno y el glicol de la oxipeucedanina se tomaron como patrones los valores de β optimizados para las otras moléculas. En el caso del glicol, sus valores experimentales se comparan con el bergapteno pues, aunque la sustitución en 5 es para éste por un grupo metoxi, la participación del oxígeno es similar para el grupo $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$. Como puede observarse de la tabla y las figuras, los resultados tienen bastante concordancia con los valores experimentales. De aquí que, como parametrización para los estados singletes en un programa de este tipo, es conveniente la que hemos planteado para el modelo M75 de la cumarina y M59 de la furcumarina como la isopimpinellina.

La tendencia de las dos primeras transiciones en la cumarina es activar la posición del doble enlace C_3C_4 en el anillo pirónico, aunque también ocurre esto en menor medida con la posición C_5 del bencénico. Aparentemente no hay relación entre estas transiciones y las del benceno de 200 y 250 nm como afirma Nakabayashi, et al. (1953), y si hay alguna relación con lo que se supone por Cingolani y Gaudiano (1956), de que los máximos se deben a la presencia del anillo pirónico.

Efectivamente se cumple la evidencia experimental del aumento en la intensidad del máximo en $31\,800\text{ cm}^{-1}$ ($32\,000\text{ cm}^{-1}$ teóricamente) con la sustitución en la posición C_5 al igual que el corrimiento al azul del máximo de $36\,650\text{ cm}^{-1}$ teóricamente) con la sustitución en C_7 ó C_8 que aparece en $39\,500$ ($39\,400\text{ cm}^{-1}$ teóricamente) en el citropteno.

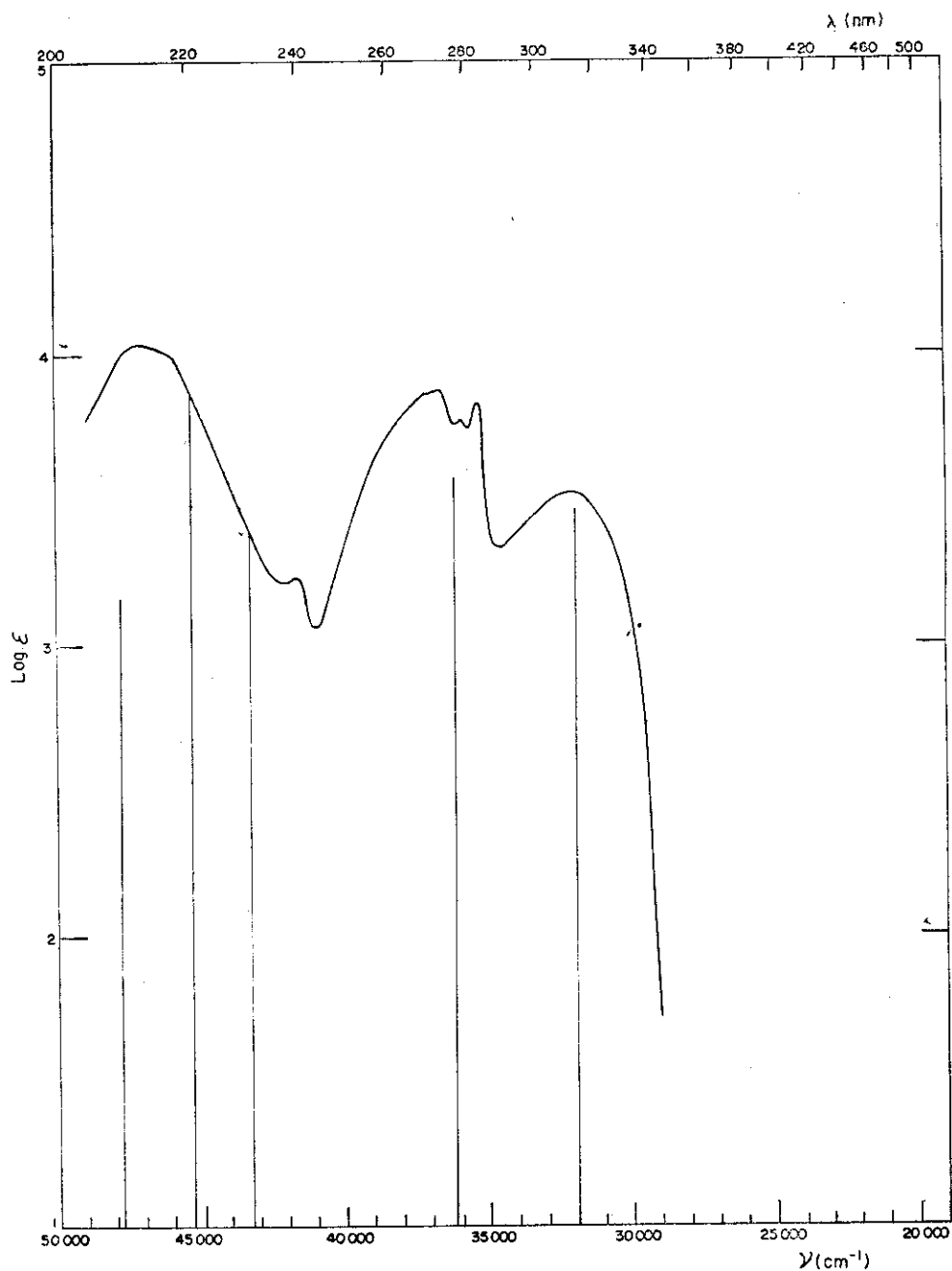


FIG. 4. Espectro de absorción de la cumarina en parafinas ligeras. Las rayas verticales expresan la energía e intensidad de los valores calculados (modelo M75).

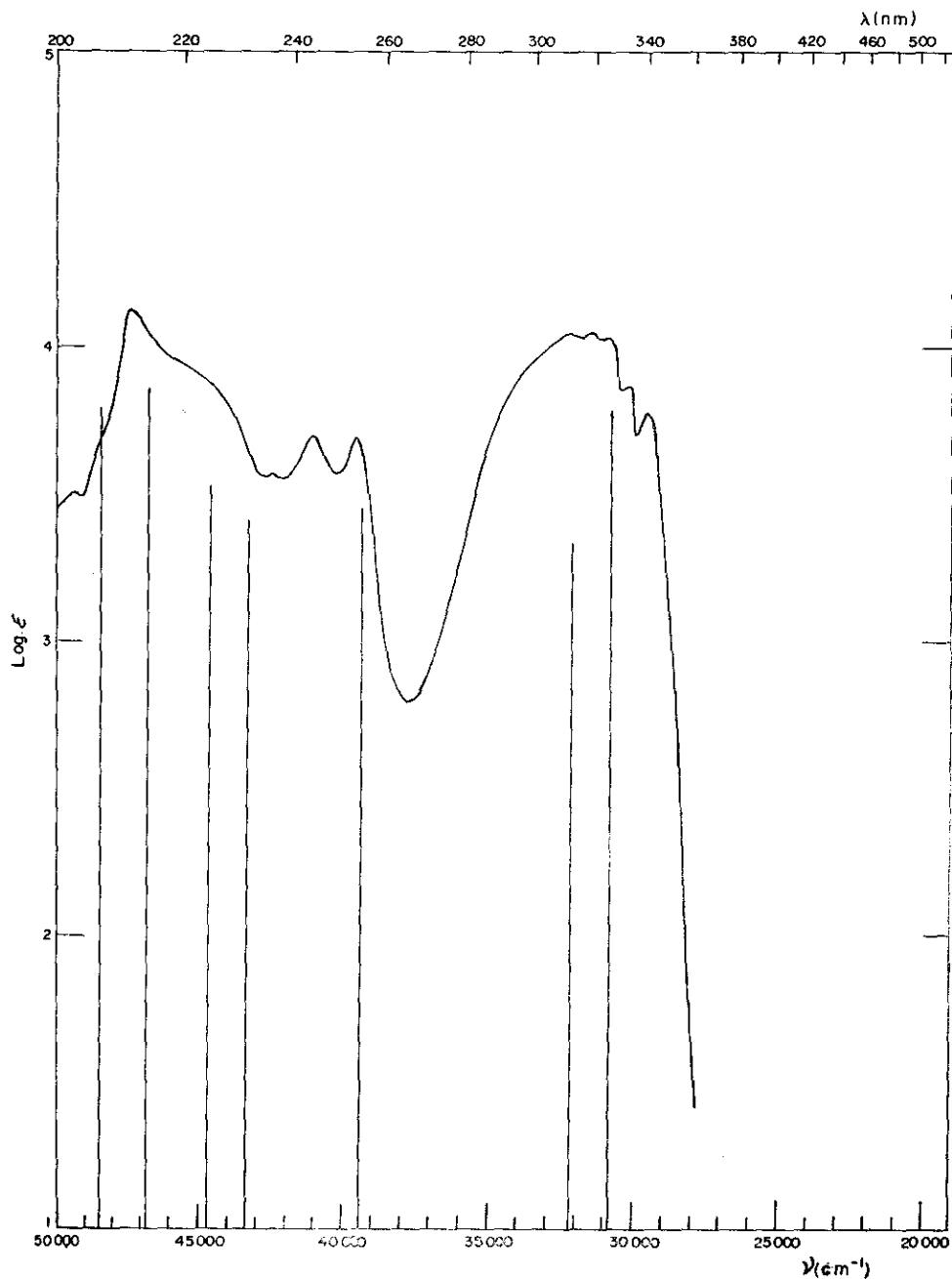


FIG. 5. Espectro de absorción del citropteno en parafinas ligeras. Las rayas verticales expresan la energía e intensidad de los valores calculados (modelo M70).

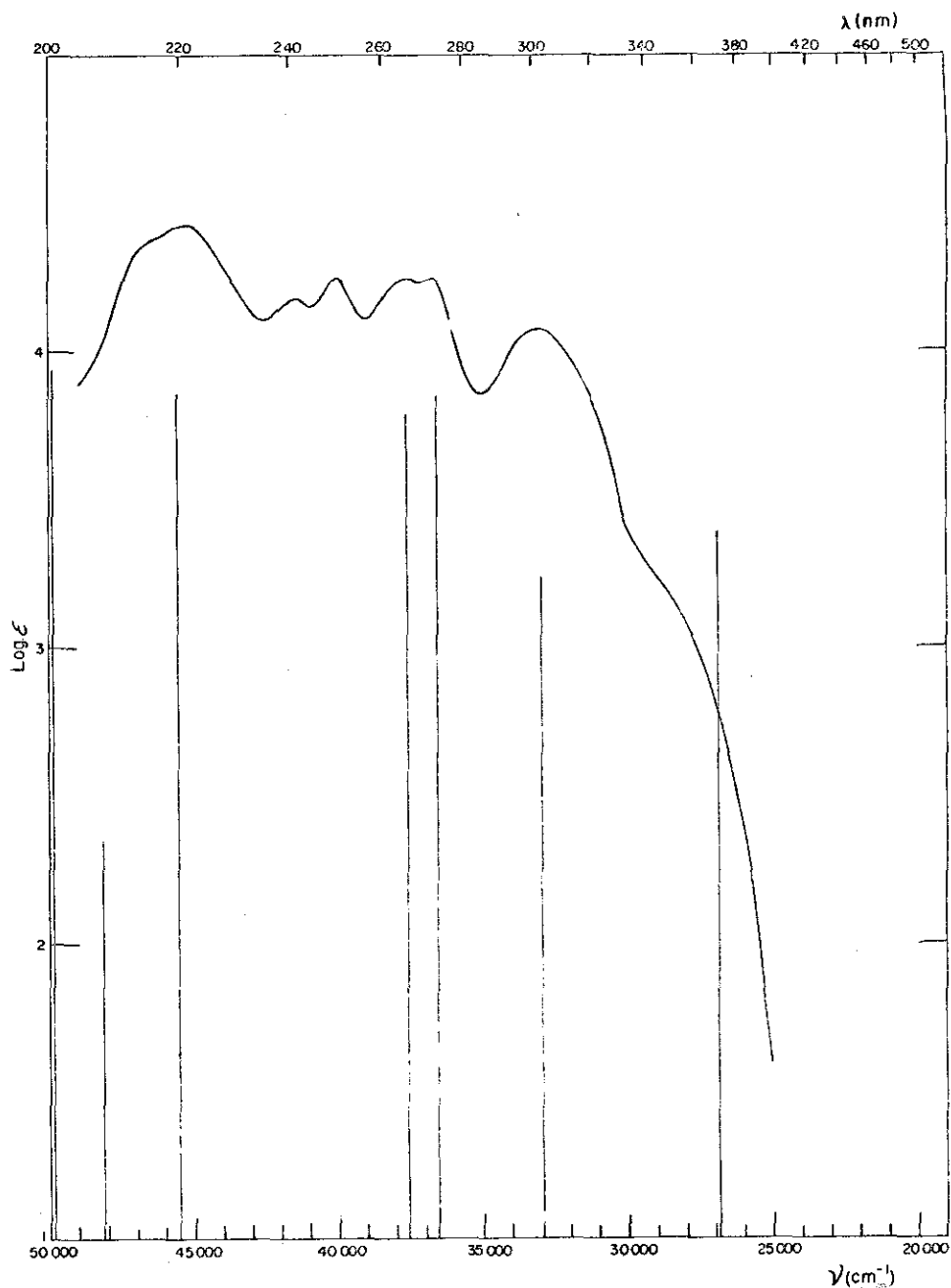


FIG. 6. Espectro de absorción de la isopimpinellina en parafinas ligeras. Las rayas verticales expresan la energía e intensidad de los valores calculados (modelo M59).

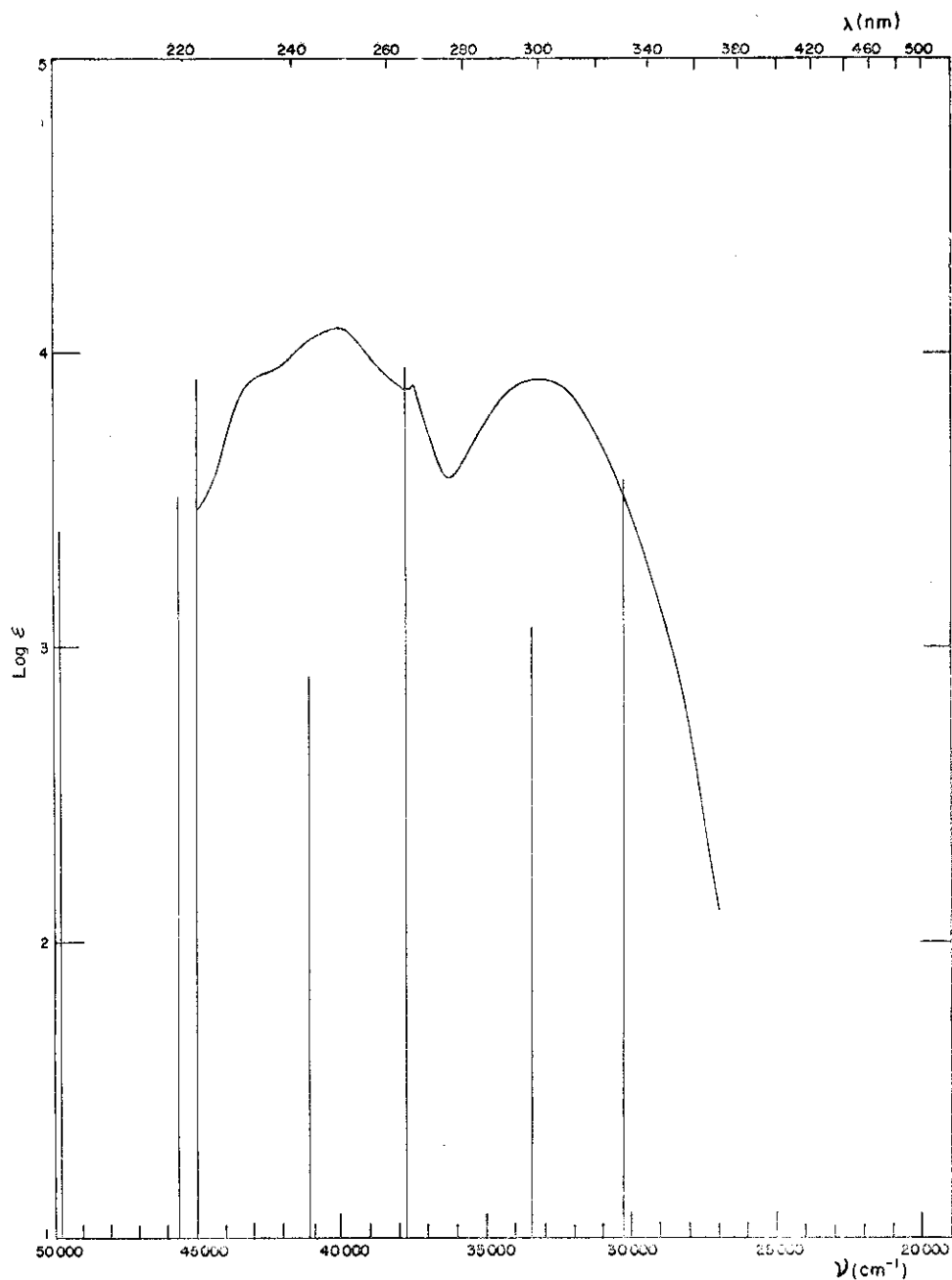


FIG. 7. Espectro de absorción del glicol de la oxipeucedanina en parafinas ligeras y CHCl_3 . Las rayas verticales expresan la energía e intensidad de los valores calculados para el bergapteno (cambio del radical $\text{--- O --- CH}_2 \text{ --- CH(OH) --- C(OH)(CH}_3)_2$ del glicol por el $\text{--- O --- CH}_3 \text{ ---}$ del bergapteno).

En cuanto a los estados tripletes no se obtuvieron en general resultados satisfactorios. La primera banda calculada no coincide con lo observado, ni aún en cuanto a su relación de un compuesto a otro. Sin embargo, la segunda banda sí muestra un comportamiento similar a los datos reales. Esto puede verse claramente en la tabla IV y la figura 8.

En general puede señalarse que con la presente parametrización pueden adelantarse criterios en cuanto a la estructura de los espectros electrónicos de cumarinas y furo-cumarinas lineales metoxi-sustituidas.

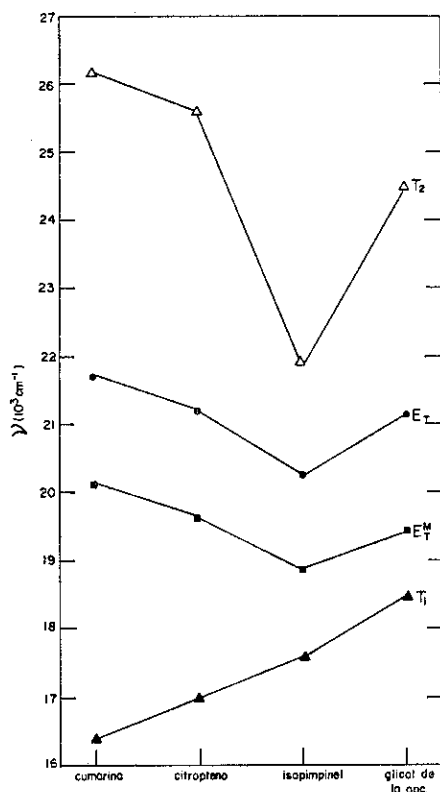


FIG. 8. Comparación de los valores para el estado triplete obtenidos teóricamente (T_1 y T_2) con los valores experimentales (E_t es el valor de la banda 0-0 y E_T^M el del máximo de fosforescencia obtenidos en el trabajo anterior).

TABLA IV
ENERGIAS DEL ESTADO TRIPLETE DE LAS MOLECULAS
ESTUDIADAS

(en términos de cm^{-1})

		<i>Cumarina</i>	<i>Citropteno</i>	<i>Isopimpinelinea</i>	<i>Glicol de la ops.</i>
obs. (a)	E_T	21 760	21 230	20 280	21 170
	E_T^M	20 160	19 650	18 900	19 490
calc.	T_1	16 400	17 000	17 300	18 500
	T_2	26 200	25 600	21 900	24 500

(a) Según el trabajo anterior de esta serie en solns. a 77 K. E_T expresa la energía del estado triplete teniendo como referencia la banda 0-0 hallada. E_T^M es la energía en el máximo de fosforescencia.

RECONOCIMIENTOS

Quiero dejar constancia de mi agradecimiento a los profesores Fabian y Mehlhorn por haber facilitado el programa de cálculos PPP, a Raisa Cepero por su asesoramiento técnico en la computación electrónica y a los Lic. Carlos Pérez y Pedro Ortiz por cuidadosa y crítica lectura de los originales. Sin todos ellos y Ana Blanco que tuvo la labor de mecanografía hubiera sido imposible este trabajo.

REFERENCIAS

- GARSON. J. Mol. Spectr., **32**, 242, 1969.
- CINGOLANI Y GAUDIANO. Rend. ist. super. sanitá, **19**, 1256, 1956; CA 52 5969 f.
- FABIAN Y MELHORN. Curso de Química Cuántica, CNIC, La Habana, 1970.
- FRAGA Y MELGAREJO. Div. of Theoretical Chemistry, Univ. of Alberta Technical report TC-6919, p. 75, 1969.
- MATAGA Y NISHIMOTO. Z. Phys. Chem., **13**, 140, 1957.
- MONTERO Y FANGHÄNEL. Revista CENIC **3**, 2, 1971.
- NAKABAYASHI, TOKOROYAMA, MIYAZAKI E ISONO. J. Pharm. Soc. Japan, **73**, 669, 1953; CA 52 10348 c.

PARISER Y PARR. J. Chem. Phys., **21**, 466, 1953.

Ibidem, **21**, 767, 1953.

PARR. Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, p. 91. Benjamin, New York, 1964.

PERELSON Y SHEINKER. Teor. Exp. Jim., **3**, (5), 697, 1967; CA 68 86 646.

PÉREZ Y ORTIZ. Comunicación Personal.

POPLE. Trans. Faraday Soc., **49**, 1375, 1953.

ROOTHAAN. Revs. Modern Phys., **23**, 69, 1951.

VAN REIJENDAM Y JANSSEN. Tetrahedron, **23**, 69, 1951.

WOLSBURG Y HELMHOLZ. J. Chem. Phys., **20**, 837, 1952.