

Tesis de Posgrado

Efecto de la inclusión de orbitales de simetría 2p en la base atómica del hidrógeno sobre el cálculo semiempírico de constantes de acoplamiento Spin-Spin nuclear

Facelli, Julio César

1981

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Facelli, Julio César. (1981). Efecto de la inclusión de orbitales de simetría 2p en la base atómica del hidrógeno sobre el cálculo semiempírico de constantes de acoplamiento Spin-Spin nuclear. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1664_Facelli.pdf

Cita tipo Chicago:

Facelli, Julio César. "Efecto de la inclusión de orbitales de simetría 2p en la base atómica del hidrógeno sobre el cálculo semiempírico de constantes de acoplamiento Spin-Spin nuclear". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1981.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1664_Facelli.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Departamento de Física, Laboratorio de RMN

Efecto de la inclusión de orbitales de simetría 2p en la base atómica del hidrógeno sobre el cálculo semiempírico de constantes de acoplamiento Spin-Spin nuclear

J. C. FACELLI*

Trabajo de Tesis presentado para optar al Título de
Doctor en Ciencias Físicas

- 1 9 8 1 -

1664
Ej = 2

* Becario de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Bs. As.

Agradecimientos

Quiero expresar mi profundo agradecimiento, en primer lugar a mi director, el Dr. Contreras, por su dirección y muy especialmente por la confianza que puso en mí y en mi trabajo. Al resto de los integrantes del Laboratorio de RMN, en especial al Dr. y Dra. Kowalewski, quiénes permitieron que esta tesis se llevara a cabo en su laboratorio. A los Lics. Engelman y Scusería con quienes he mantenido útiles discusiones sobre temas relacionados con esta Tesis. Al Sr. Jorge Balverde por su eficiente colaboración en la preparación de los gráficos.

También mi agradecimiento al resto de los integrantes del Departamento de Física, en especial al Dr. Medrano, quién me sugirió los primeros estudios de física molecular teórica, al resto de los Profesores del Dto., con quienes he cursado diferentes materias y seminarios. A los Lic. Bañuelos, Depine y Mancini y a la C.C. Rosales por sus útiles consejos, sobre diferentes problemas computacionales. A la Srta. Marta Pedernera por su colaboración en diferentes tareas computacionales.

Finalmente mi agradecimiento, a las autoridades y personal de los centros de cómputo: Computación en Salud (UBA), DISCAD (F.A.A.) y Centro de Computación Buenos Aires (IBM, Argentina) en los cuales se realizaron los cálculos que se presentan en esta Tesis y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Bs. As. por haberme otorgado una beca de estudio durante el desarrollo de esta Tesis.

A Ana

RESUMEN

En esta tesis se incluyeron funciones de tipo 2p para el hidrógeno, en la base de orbitales atómicos del método INDO de orbitales moleculares, con el objeto de calcular en forma semiempírica las contribuciones orbital y dipolar a las constantes de acoplamiento H-X, donde X corresponde a alguno de los núcleos de H, C, N, O, o F.

Del análisis de los resultados se desprende que si bien el término de contacto de Fermi es el dominante en estas constantes de acoplamiento, los restantes mecanismos no son despreciables como se postula habitualmente en la bibliografía. En especial, tienen marcada importancia en los acoplamientos geminales.

Se estudió también la influencia de estas funciones de polarización sobre el término de contacto de Fermi y su dependencia conformacional. Los resultados muestran que esta última es más sensible que las constantes de acoplamiento a la modificación de la base de orbitales atómicos. Este resultado refuerza la idea que la dependencia estructural que predice el INDO para las constantes de acoplamiento al máximo sólo puede considerarse como cualitativamente correcta.

Finalmente se observó el efecto, que tienen estas funciones sobre los momentos dipolares, el análisis poblacional, las posiciones de equilibrio y las energías totales. Se encontró que los efectos que producen, son similares a los que se observaron en métodos *ab initio*, aunque son de una magnitud mayor en el caso semiempírico.

INTRODUCCION

CAPITULO I :

REVISION CRITICA DE LOS METODOS DE CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO SPIN-SPIN NUCLEAR

- Descripción fenomenológica de las constantes de acoplamiento spin-spin nuclear.
- Hamiltonianos de interacción de Ramsey.
- Cálculo perturbativo hasta segundo orden de las constantes de acoplamiento.
- Método de cálculo de las constantes de acoplamiento utilizando la teoría de orbitales moleculares.
- Métodos del tipo SOS (Sum Over States)
- Métodos del tipo FPT (Finite Perturbation Theory)

CAPITULO II :

METODOS DE CALCULO UTILIZADOS

- Determinación de los Parámetros INDO para los orbitales 2p del Hidrógeno.
- Programas de cómputo utilizados.
 - Modificaciones al programa CNINDO
 - Modificaciones al programa FINITE
 - Programa JOTA

CAPITULO III :

EFFECTO DE LAS FUNCIONES DE POLARIZACION 2p DEL H EN EL CALCULO FPT-INDO DEL TERMINO DE CONTACTO DE FERMI DE LOS ACOPLAMIENTOS X-H, DONDE X = (H,C,O,N, ó F),

- Influencia sobre el término de contacto.
- Influencia sobre las contribuciones σ y π .
- Rompimiento de la simetría e inestabilidades de la función de onda INDO/p del etano.

CAPITULO IV :

RESULTADOS DEL CALCULO SEMIEMPIRICO DE LAS CONTRIBUCIONES ORBITAL Y DIPOLAR A LOS ACOPLAMIENTOS X-H, DONDE X = (H,C,O,N, ó F),

CAPITULO V :

DEPENDENCIA ESTRUCTURAL DE LAS CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO,

- Comparación de las dependencias estructurales del INDO e INDO/p, para el término de contacto de Fermi.
- Conclusiones del Capítulo V.

CAPITULO VI :

RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS FUNCIONES DE POLARIZACION, 2p DEL HIDROGENO, SOBRE ALGUNAS PROPIEDADES MOLECULARES, QUE NO SON DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR,

- Influencia de las funciones de polarización sobre el análisis poblacional y los momentos dipolares.
- Influencia de las funciones de polarización sobre las posiciones de equilibrio.
- Influencia de las funciones de polarización sobre las energías totales.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES Y POSIBLES LINEAS DE INVESTIGACION FUTURA

APENDICE

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

Hace ya casi cuarenta años que se detectó por vez primera el fenómeno de resonancia magnética nuclear (1). En los años siguientes se logró un rápido desarrollo de las técnicas experimentales que permiten observarla. Así nació otra rama de la espectroscopía molecular que dió en llamarse de RMN. Poco tiempo tardó en determinarse que si los espectros se detectan en fase isótropa y con condiciones de alta resolución, se puede observar una estructura hiperfina. Los primeros estudios experimentales indicaron que es posible describir esos espectros por medio de dos clases de parámetros, los corrientes químicos y las constantes de acoplamiento. Fue Ramsey, en sus ya clásicos trabajos (2) (3), quién logró explicar el origen físico de esos parámetros empíricos. Sin embargo sus formulaciones teóricas no permitieron llevar a cabo el cálculo teórico de esas magnitudes, principalmente debido a las dificultades existentes para determinar la función de onda de moléculas poliatómicas. Es así como los objetivos de esta espectroscopía se circunscribieron fundamentalmente a correlacionar en forma empírica los parámetros magnéticos con la estructura electrónica molecular, deducida a partir de otras consideraciones físico-químicas.

Esta situación comenzó a cambiar con el advenimiento de las computadoras digitales. En pocos años se presentaron distintas alternativas para encontrar las funciones de onda moleculares, ya sea a partir de ideas como la del "Valence Bond" (4) o a través de la resolución de las ecuaciones de Roothaan-Hall (5) con aproximaciones semiempíricas (CNDO, INDO (6)) o empleando bases limitadas de orbitales atómicos (*ab initio*). No obstante, los parámetros de resonancia magnética nuclear resultaron muy difíciles de reproducir en forma teórica. En la mayoría de los casos sólo se logran reproducir en forma cualitativa algunas de las tendencias experimentales conocidas (7). Esto es cierto para ambos tipos de parámetros. En particular, para el corrimiento químico, en la referencia (8) figura una descripción sintética de los distintos métodos actualmentemente en uso, con las limitaciones que tienen en cada caso. En lo que sigue se dejará de lado a ese parámetro, y sólo se considerarán las constantes de acoplamiento spin-spin nuclear, que, en forma abreviada suelen designarse por jotas (J).

Los métodos de cálculo más comunes que se emplean actualmente, se basan, en su mayoría, en la formulación teórica de Ramsey (3), que permite distinguir tres mecanismos distintos de interacción en el acoplamiento indirecto entre los núcleos magnéticos de una misma molécula. Ellos son: el de "contacto de Fermi", el orbital (componentes diamagnética y paramagnética) y el spin-dipolar.

Cuando uno de los núcleos interactuantes es un protón, tal vez por razones históricas, se ha supuesto que el único mecanismo que interviene es el de contacto de Fermi. No es ése el caso para núcleos más pesados, donde los términos orbital y dipolar se calcularon en numerosos trabajos, ya sea empleando métodos semiempíricos (9-18) o *ab initio* (19-26). Teniendo en cuenta estos hechos, se inició este trabajo de Tesis con la idea de estudiar en forma más crítica la validez de la hipótesis antedicha para los protones. Se debe destacar que durante el desarrollo de este trabajo de Tesis han aparecido unos pocos trabajos donde se presentan y discuten algunos cálculos *ab initio* de los términos orbital y dipolar entre hidrógenos. Los mismos se refieren a moléculas pequeñas, pues esos cálculos demandan mucho tiempo de cómputo (20-26). Además, últimamente salió publicado un trabajo de Schaefer *et al.* (27) en que sugieren la existencia de esos mecanismos en el acoplamiento H-F del fluoroforno, para poder explicar su dependencia con el solvente.

Las razones históricas que se aluden más arriba, tienen fundamento en los siguientes hechos: i) En su trabajo, Ramsay (3) afirma que en el acoplamiento H-H en la molécula de hidrógeno, el término dominante es el de Fermi. Luego, esta afirmación se tomó como cierta para todos los acoplamientos H-H (7). ii) Se ha generalizado el uso de la aproximación monocéntrica de McConnell (28) la que como lo observaron Pople y Santry (29), predice contribuciones orbital y dipolar nulas, cuando uno de los núcleos interactuantes es de hidrógeno, si se emplea un método con base mínima de valencia.

La observación de Pople y Santry es, en particular, válida para el método FPT-INDO (6), que es el más usado, y probablemente sea el que permite obtener mejores resultados para las constantes de acoplamiento, al menos en lo que respecta al estudio sistemático en moléculas poliatómicas (7).

Como el objetivo de esta Tesis, es calcular los términos orbital y dipolar con un método semiempírico y como la aproximación INDO parece ser la más adecuada, por su reconocido valor para el cálculo de las constantes de acoplamiento (7), para que los resultados no sean idénticamente nulos, debe adoptarse alguna de estas dos decisiones: o bien se abandona la aproximación monocéntrica de McConnell, o bien se amplía la base de orbitales atómicos como para que el hidrógeno no tenga solamente orbitales atómicos esféricamente simétricos. Este último es el camino adoptado, y las funciones que se incluyeron son del tipo 2p.

¿Cuáles son las razones que llevaron a adoptar esta última decisión? la principal, es la siguiente: si se quiere abandonar la aproximación monocéntrica empleando el método INDO para obtener la función de onda, se presentan serios problemas respecto de la invariancia rotacional, pues esa aproximación adopta el criterio de ZDO (Zero Differential Overlap) (6).. Además, en un caso así se requeriría resolver un conjunto de integrales multicéntricas entre orbitales de Slater, las que no siempre se pueden calcular en forma analítica. El criterio adoptado en esta Tesis tiene la ventaja adicional, que contrariamente a lo que sucede con los métodos *ab initio* (30-37) es muy poco lo que se ha estudiado sobre la ampliación de la base de los semiempíricos. Por lo tanto, también se abren buenas perspectivas para estudios futuros. Si se excluyen los casos donde se usó una base spd para la segunda fila, los únicos antecedentes que existen sobre el empleo de funciones de polarización en métodos semiempíricos son los cálculos de polarizabilidades eléctricas (38-41) utilizando la aproximación CNDO (6).

En cuanto a la forma de tratar los momentos magnéticos nucleares, se prefirió, en vez del esquema de perturbaciones finitas (FPT) (6), el método equivalente (42,43) de perturbaciones autoconsistentes (SCPT) o de Hartree-Fock acoplado propuesto por Blizzard y Santry (9), ya que presenta ciertas ventajas desde el punto de vista computacional.

Los lineamientos generales seguidos en la presentación de esta Tesis, son los siguientes: en el capítulo 1 se presenta una descripción fenomenológica de las constantes de acoplamiento, y se describen en cierta profundidad los métodos que se usan más comúnmente para su cálculo teórico. No

se ha creído conveniente incluir una descripción detallada de los métodos que se emplean para calcular la función de onda, pues existe una voluminosa bibliografía al respecto (6, 44-46). Además, se encuentran descripciones detalladas de los métodos semiempíricos más comunes tanto en una Tesis doctoral (47) como en otras de la licenciatura (48-50) recientemente presentadas a este Departamento.

En el capítulo II se discuten los criterios y las hipótesis realizadas para introducir las funciones de polarización en el método INDO (6), y lo completa con una descripción de los programas de cómputo que se utilizaron para llevar a cabo los cálculos. Se pone especial énfasis en explicar en forma detallada las modificaciones que se introdujeron en los programas cuyas versiones originales provienen del QCPE (Quantum Chemistry Program Exchange) de la Universidad de Indiana, USA. También se exponen en forma concienzuda los programas que se desarrollaron como parte de esta Tesis. Para no aumentar en forma indebida la longitud de este informe, no se incluyen los listados. No obstante existen copias que se ponen a disposición de los interesados.

En el Capítulo III se trata de probar la calidad de las funciones de onda que se obtienen con el método INDO cuando se incluyen en su base las funciones de polarización 2p para el hidrógeno (método INDO/p). Para ello se usa el siguiente criterio: se sabe que el FPT-INDO(6,51) es el método semiempírico que mejor reproduce las constantes de acoplamiento H-H y H-X (cálculo del término de contacto de Fermi). Por lo tanto, se impone como criterio básico, la comparación de esos resultados con los correspondientes al FPT-INDO/p. En esa forma se obtuvo que los valores del INDO/p son al menos tan buenos como los del INDO standard (parecería que en unos cuantos casos se mejora la concordancia con los valores experimentales). Con estas observaciones se puede afirmar que los resultados que se obtengan para los términos orbital y dipolar con el INDO/p, son al menos de una calidad similar a los del contacto de Fermi, obtenidos con el FPT-INDO.

En el capítulo IV se presentan y discuten los valores calculados para los términos orbital y dipolar entre dos protones, o entre un protón y los núcleos de C, N, O ó F. Para este análisis se seleccionó el mismo grupo de

moléculas que se empleó en el capítulo III para analizar la calidad de las funciones de onda INDO/p. Es interesante destacar que los resultados de este capítulo, tanto por su originalidad como por la contribución que representan al desarrollo del tema, constituyen el núcleo central de esta Tesis.

En los dos capítulos siguientes se discuten los resultados obtenidos con el INDO/p para otras propiedades moleculares. En el V se estudia la influencia de las funciones de polarización sobre la dependencia conformacional del término de Fermi de las constantes de acoplamiento. El interés en este tema surgió de unos resultados anteriores que se obtuvieron en el mismo grupo de investigación (49,52), sobre la poca confiabilidad que merecen los resultados FPT-INDO relacionados con la dependencia estructural de las constantes de acoplamiento. En el capítulo VI se analizan los resultados INDO/p relacionados con otras propiedades moleculares tales como: momentos dipolares, análisis poblacional, energías totales, y estructuras geométricas de equilibrio.

Finalmente en el capítulo VII se analizan las conclusiones que pueden extraerse de la presente Tesis, y se muestran las líneas de investigación que se perfilan como interesantes para un futuro próximo. Es interesante señalar que los resultados que se obtuvieron durante el desarrollo de este trabajo, dieron lugar a la publicación de cuatro artículos en revistas especializadas (53,56).

CAPITULO I :

REVISION CRITICA DE LOS METODOS DE CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO SPIN-SPIN NUCLEAR

- Descripción fenomenológica de las constantes de acoplamiento spin-spin nuclear.

Los espectros de RMN en fase isótropa se pueden explicar en términos de dos tipos de parámetros magnéticos moleculares, los corrimientos químicos y las constantes de acoplamiento spin-spin nuclear, J (57). Los primeros tienen en cuenta el apantallamiento del campo magnético que sufre el núcleo considerado debido a la presencia de la nube electrónica molecular. Los segundos describen la interacción entre los núcleos magnéticos de una misma molécula, siendo los determinantes de la estructura hiperfina de los espectros de RMN de alta resolución. La interacción magnética que representan las J es la interacción indirecta entre los núcleos a través de los electrones de la molécula. La interacción dipolar directa, que por cierto existe y es mucho más intensa que la anterior, no tiene influencia sobre los espectros de RMN en fase isótropa debido a la agitación térmica molecular que la promedia a cero. Esta interacción puede observarse en los espectros de RMN en fase anisótropa (57,58).

Debe tenerse en cuenta que existen dos fenómenos distintos que determinan las constantes de acoplamiento: los mecanismos de interacción, que describen cómo es el acoplamiento entre los núcleos y los electrones, y los mecanismos de transmisión que describen cómo se propaga el acoplamiento por medio de los electrones que pertenecen a la molécula.

Se puede explicar cualitativamente la interacción indirecta; pen

sando que el momento magnético nuclear polariza o modifica el movimiento, según el mecanismo de interacción que se considere, de los electrones en su cercanía; los electrones transmiten esta información a través de la molécula y luego polarizan al otro núcleo magnético. Las constantes de acoplamiento J son entonces proporcionales a la energía de interacción entre los momentos magnéticos de ambos núcleos.

- Hamiltonianos de interacción de Ramsey.

La descripción cuantitativa de las constantes de acoplamiento indirecto se basa en el trabajo clásico de Ramsey (3), en el que se discuten las diferentes interacciones intramoleculares que son capaces de explicar la observación experimental de los acoplamientos indirectos entre núcleos magnéticos de una misma molécula encontrados en los comienzos de la RMN (59-61).

Para describir las constantes de acoplamiento propuso tres mecanismos de interacción (3) cuyos hamiltonianos tienen en cuenta respectivamente :

a) la interacción entre el momento magnético nuclear y el momento orbital de los electrones. Puede representarse por dos contribuciones al hamiltoniano total que son de la forma:

$$H_{1a} = \frac{e\hbar}{c} \beta \sum_{NN'} \gamma_N \gamma_{N'} \sum_k r_{kN}^{-3} r_{kN'}^{-3} \left[(\hat{I}_N \cdot \hat{I}_{N'}) (\bar{r}_{kN} \cdot \bar{r}_{kN'}) - (\hat{I}_N \cdot \bar{r}_{kN}) \cdot (\hat{I}_{N'} \cdot \bar{r}_{kN'}) \right] \quad [1]$$

$$H_{1b} = \frac{2\beta\hbar}{i} \sum_N \gamma_N \hat{I}_N \cdot \sum_k r_{kN}^{-3} (\bar{r}_{kN} \times \bar{v}_k) \quad [2]$$

en donde, siguiendo la notación de Ramsey (3) β es el magnetón de Bohr, γ_N e \hat{I}_N corresponden al factor giromagnético y al momento angular del núcleo N respectivamente, y \bar{r}_{k_N} indica el vector posición del k-ésimo electrón respecto del núcleo N. Suele denominarse al término \hat{H}_{1a} , paramagnético y al \hat{H}_{1b} , diamagnético.

b) la interacción dipolar entre el momento magnético de los núcleos y el spin de los electrones. El término correspondiente del hamiltoniano se puede expresar como

$$\hat{H}_2 = 2 \beta \hbar \sum_N \sum_k \gamma_N [3(\hat{S}_k \cdot \bar{r}_{k_N})(\hat{I}_N \cdot \bar{r}_{k_N})r_{k_N}^{-5} - (\hat{S}_k \cdot \hat{I}_N)r_{k_N}^{-3}] \quad [3]$$

donde \hat{S}_k representa el operador de spin del electrón k-ésimo.

c) la expresión anterior representa la interacción dipolar cuando el electrón está fuera del núcleo; para los electrones que tienen una densidad de probabilidad no nula en el origen, se debe tener en cuenta otro término cuya expresión es

$$\hat{H}_3 = \frac{16 \pi \beta \hbar}{3} \sum_N \gamma_N \sum_k \delta(\bar{r}_{k_N}) \hat{S}_k \cdot \hat{I}_N \quad [4]$$

y que se conoce como término de "contacto de Fermi" (62). Blinder (63) dedujo estas expresiones [1-4] utilizando la teoría relativista del electrón con la ecuación de Dirac (63).

Para el cálculo de las interacciones spin-spin se han usado casi universalmente los hamiltonianos propuestos por Ramsey (3); pero también

se han publicado algunos trabajos debidos a Blinder (64) en los que se propusieron algunos modelos de interacción más refinados, que entre otras cosas suponen que los núcleos son de una dimensión finita. Se los ha utilizado sólo en sistemas extremadamente sencillos y que tienen escaso interés para los temas tratados en esta Tesis.

Una vez que se conocen los mecanismos de interacción, las constantes de acoplamiento se calculan por medio de la teoría de perturbaciones para la energía dada por los Hamiltonianos [1-4]. Nótese que el cálculo debe encararse en forma perturbativa pues las energías que tienen en cuenta esos términos son muchísimo menores que las energías electrónicas moleculares. Se observa que sólo H_{1a} tiene una contribución que no es nula en primer orden, por lo que el resto de los hamiltonianos debe tratarse con la teoría de perturbaciones de segundo orden.

- CALCULO PERTURBATIVO HASTA SEGUNDO ORDEN DE LAS CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO

Para poder calcular las J se debe aplicar la teoría de perturbaciones y obtener expresiones que permitan identificar la contribución de cada uno de los hamiltonianos H_{1a} , H_{1b} , etc. Para ello es conveniente razonar de la siguiente manera: dado que los operadores [2-4] son de carácter vectorial, si se desarrolla su contribución a la energía de interacción entre los spines de los núcleos N y N' hasta el segundo orden resulta:

$$E_{NN'}^{AB} = k_{NN'}^{AB} \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{A}_N \cdot \bar{I}_N | n \rangle \langle n | \hat{B}_{N'} \cdot \bar{I}_{N'} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad [5]$$

donde $k_{NN'}^{AB}$, es una constante apropiada que depende de las perturbaciones A y B, $|n\rangle$ representa los estados electrónicos moleculares excitados con energía E_n y $|0\rangle$ y E_0 el estado fundamental y su energía, respectivamente. Los operadores \hat{A}_N y $\hat{B}_{N'}$, son los N- y N'ésimos sumandos de cualquiera de los operadores dados por [1-4].

La ecuación [5] puede utilizarse para identificar las constantes de acoplamiento, pues la energía de interacción entre los spines de los núcleos N y N' está dada por

$$E_{NN'}^{AB} = h \bar{I}_N \cdot \bar{J}_{NN'}^{AB} \cdot \bar{I}_{N'} \quad [6]$$

Si se usa que

$$(\hat{A}_N \cdot \bar{I}_N)(\hat{B}_{N'} \cdot \bar{I}_{N'}) = \bar{I}_N (\hat{A}_N : \hat{B}_{N'}) \bar{I}_{N'}$$

entonces, comparando con [5], se obtiene

$$\bar{J}_{NN'}^{AB} = k_{NN'n}^{AB} \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{A}_N | n \rangle \langle n | \hat{B}_{N'} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad [7]$$

donde se ve que la expresión que resulta para el acoplamiento entre spines nucleares tiene carácter tensorial. El interés de esa Tesis se centra en las J medidas en fase isotrópica que corresponden a 1/3 de la traza del tensor dado por [7] (58). Finalmente se obtiene que la contribución de los mecanismos A y B a las constantes de acoplamiento isotrópico está dada por

$$J_{NN'}^{AB} = \frac{2 k_{NN'}^{AB}}{3h} \sum_n \frac{\langle 0 | \hat{A}_N | n \rangle \langle n | \hat{B}_{N'} | 0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad [8]$$

donde el factor 2 se debe a que al desarrollar todos los términos hasta el segundo orden, cada uno aparece duplicado.

Debe considerarse que no todas las combinaciones posibles de \hat{A} y \hat{B} en la ecuación [8] dan contribuciones no nulas. Puede verse que sólo no son nulos los términos en los que \hat{A} y \hat{B} son iguales, y el que corresponde al término cruzado entre el de contacto de Fermi, \hat{H}_3 , y el término dipolar, \hat{H}_2 . Las contribuciones cruzadas entre \hat{H}_{1b} y \hat{H}_2 o \hat{H}_3 son nulas, pues mientras que los elementos de matriz de \hat{H}_{1b} no son nulos si el estado $|n\rangle$ es singlete, como el estado fundamental, los elementos de matriz de \hat{H}_2 o \hat{H}_3 no son nulos si el estado excitado tiene multiplicidad triplete. Por lo tanto, las contribuciones correspondientes, (expresadas en Hz) son:

$$J_{NN'}^{(1b)} = \frac{-8}{3h} \beta^2 \hbar^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_n \frac{\langle 0 | \sum_k r_{kN}^{-3} (\bar{r}_{kN} \times \bar{v}_k) | n \rangle \langle n | \sum_j r_{jN'}^{-3} (\bar{r}_{jN'} \times \bar{v}_j) | 0 \rangle}{(E_n - E_0)} \quad [9]$$

$$J_{NN'}^{(2)} = \frac{-8}{3h} \beta^2 \hbar^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_n \frac{\langle 0 | \sum_k 3 \cdot r_{kN}^{-5} (\hat{S}_k \cdot \bar{r}_{kN}) \bar{r}_{kN} - r_{kN}^{-3} \hat{S}_k | n \rangle \langle n | \sum_j 3 \cdot r_{jN'}^{-5} (\hat{S}_j \cdot \bar{r}_{jN'}) \bar{r}_{jN'} - r_{jN'}^{-3} \hat{S}_j | 0 \rangle}{(E_n - E_0)} \quad [10]$$

$$J_{NN'}^{(3)} = \frac{-2}{3h} \left(\frac{16 \pi \beta \hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_n \frac{\langle 0 | \sum_k \delta(\bar{r}_{kN}) \hat{S}_k | n \rangle \langle n | \sum_j \delta(\bar{r}_{jN'}) \hat{S}_j | 0 \rangle}{(E_n - E_0)} \quad [11]$$

$$J_{NN'}^{(1a)} = \frac{4}{3h} \frac{e^2 \hbar^2}{2mc^2} \gamma_N \gamma_{N'} \langle 0 | \sum_k (\bar{r}_{kN} \cdot \bar{r}_{kN'}) r_{kN}^{-3} r_{kN'}^{-3} | 0 \rangle \quad [12]$$

$$J_{NN'}^{(2,3)} = \frac{64\beta^2\hbar}{3} \gamma_N \gamma_{N'} \sum_n \frac{\langle 0 | \sum_k \delta(\vec{r}_{kN}) \hat{S}_k | n \rangle \langle n | \sum_j 3\vec{r}_{jN'} (\hat{S}_j \cdot \vec{r}_{jN'}) \vec{r}_{jN'} - r_{jN'}^{-3} \hat{S}_j | 0 \rangle}{({}^3E_n - E_0)} \quad [13]$$

donde se ha agregado la contribución de \hat{H}_{1a} , que, como se ha expresado anteriormente, es de primer orden en la perturbación.

Las contribuciones [9], [10] y [11] se estudian con detalle en la próxima sección y corresponden a las que comúnmente se denomina orbital, dipolar y de contacto de Fermi, respectivamente. La contribución diamagnética, [12], no se estudia en esta Tesis. Recientemente Lee y Schulman (65) la calcularon, usando un método del tipo de montecarlo, para las moléculas de ácido fluorhídrico, ácido borhídrico, monóxido de carbono y ácido cianhídrico, y mostraron que su contribución es menor que 1Hz, excepto para el ácido fluorhídrico. El término cruzado, dado por la ecuación [13], no contribuye a las constantes de acoplamiento medidas en fase isótropa, pues como el término de contacto y el dipolar tiene una dependencia angular diferente, su producto da un término cuyo promedio sobre todas las direcciones es nulo. Buckingham y Love (66), Nakatsuji *et al.* (67) y Haigh y Sykes (68) estudiaron esta contribución y mostraron que representa la principal contribución a la anisotropía de las constantes de acoplamiento indirecto que se puede observar utilizando la técnica de RMN en fase anisótropa (58).

- Métodos de cálculo de las constantes de acoplamiento utilizando la teoría de orbitales moleculares.

En esta sección se describen históricamente las aproximaciones usadas para el cálculo de las diferentes contribuciones que figuran en las ecuaciones [9-11]. Se consideran las tres en forma conjunta, ya que sus métodos de cálculo son similares y el principal objetivo de esta reseña es resaltar

las diferencias que existen en ellos.

Este cálculo ha ido evolucionando a medida que lo hacían los diferentes métodos de la teoría de orbitales moleculares.

- Métodos del tipo SOS (Sun Over States)

Se considera primero el método que formularon Pople y Santry (29), pues el de McConnell (28), si bien es anterior, se lo puede considerar como un caso particular del primero. Aquél utiliza como función de onda, del estado electrónico fundamental un sólo determinante de Slater (6) formado por los spin-orbitales que se obtienen a partir de un cálculo de Roothan-Hall (5), en el que se los desarrolla como una combinación lineal finita de orbitales atómicos de la forma:

$$\chi_i = \sum_{\mu}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad [14]$$

donde los índices latinos indican orbitales moleculares y los griegos, orbitales atómicos. Los estados excitados, que aparecen en las sumatorias [9-11] se obtienen a partir del fundamental, promoviendo un electrón a uno de los spin-orbitales vacantes que se obtienen del cálculo de las ecuaciones de Roothaan-Hall (5). Con estas aproximaciones las integrales entre orbitales moleculares en las ecs. [9-11] se transforman en integrales monoeléctricas entre orbitales atómicos, en tanto que las sumatorias se truncan, abarcando sólo un número finito de términos, como consecuencia del uso de una base finita de orbitales atómicos.

Si se definen las constantes de acoplamiento reducidas como

$$K_{AB} = \frac{2\pi}{\hbar\gamma_A\gamma_B} J_{AB}$$

y se realizan las aproximaciones anteriormente mencionadas, las ecuaciones [9-11] se transforman en

$$K_{AB}^{(3)} = \left(\frac{-256\pi^2}{9}\right) \beta^2 \sum_i^{oc} \sum_j^{vac.} ({}^3\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \sigma} c_{i\lambda} c_{j\mu} c_{j\nu} c_{i\sigma} \langle \phi_\lambda | \delta(r_A) | \phi_\mu \rangle \langle \phi_\nu | \delta(r_B) | \phi_\sigma \rangle \quad [15]$$

$$K_{AB, \alpha\beta}^{(2)} = \left(\frac{-4}{3}\right) \beta^2 \sum_i^{oc} \sum_j^{vac.} ({}^3\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \sigma} c_{i\lambda} c_{j\mu} c_{j\nu} c_{i\sigma} \langle \phi_\lambda | r_A^{-5} (3r_{A\alpha} r_{A\beta} - r_A^2 \delta_{\alpha\beta}) | \phi_\mu \rangle \langle \phi_\nu | r_B^{-5} (3r_{B\alpha} r_{B\beta} - r_B^2 \delta_{\alpha\beta}) | \phi_\sigma \rangle \quad [16]$$

$$K_{AB, \alpha\beta}^{(1b)} = \left(\frac{-16}{3}\right) \beta^2 \sum_i^{oc} \sum_j^{vac.} ({}^1\Delta E_{i \rightarrow j})^{-1} \sum_{\lambda, \mu, \nu, \sigma} c_{i\lambda} c_{j\mu} c_{j\nu} c_{i\sigma} \langle \phi_\lambda | r_A^{-3} L_{A\gamma} | \phi_\mu \rangle \langle \phi_\nu | r_B^{-3} L_{B\gamma} | \phi_\sigma \rangle \quad [17]$$

Debe notarse que en los términos anisotropos [16,17] se denotan con α, β y γ las componentes de los respectivos tensores de tal forma que α, β, γ constituyen una terna derecha. Por su parte, se denota por ${}^1\Delta E_{i \rightarrow j}$ y ${}^3\Delta E_{i \rightarrow j}$ a las energías de excitación electrónica para los estados singlete y triplete, respectivamente.

El cálculo de las contribuciones [15-17] presenta dificultades de dos tipos. a) las integrales que aparecen en éstas, son difíciles de cal-

cular, pues no se conocen expresiones analíticas para muchas de ellas, cuando los orbitales empleados son de Slater (69). b) si se utilizan métodos de orbitales moleculares que usan aproximaciones del tipo ZDO se anulan muchas de las integrales que figuran en [15-17] y se presentan dificultades para mantener la invarianza rotacional de los resultados. Por estos motivos desde los comienzos del cálculo de constantes de acoplamiento se ha generalizado el uso de la aproximación monocéntrica de McConnell (28) que consiste en retener sólo las integrales monocéntricas de las ecs. [15-17], es decir, aquellas en las que los orbitales λ y μ pertenecen al mismo átomo en el que está centrado el operador.

El método propuesto por Pople y Santry (29) suma a estas aproximaciones el reemplazo de las energías de excitación por valores medios, introduciendo luego en forma aproximada las relaciones de clausura correspondientes. Con estas suposiciones y tomando la traza, es decir promediando las expresiones [15-17] sobre todas las direcciones, las contribuciones a las constantes de acoplamiento isotropas son cuando se utiliza una base mínima de valencia en la ec. [14]

$$K_{AB}^{(3)} = \frac{64\pi^2}{9} \beta^2 ({}^3\Delta E)^{-1} S_A^2(0) S_B^2(0) P_{S_A S_B}^2 \quad [18]$$

$$K_{AB}^{(2)} = \left(\frac{4}{25}\right) \langle r^{-3} \rangle_A \langle r^{-3} \rangle_B ({}^3\Delta E)^{-1} \{ 2(P_{x_A x_B}^2 + P_{y_A y_B}^2 + P_{z_A z_B}^2) + 3(P_{x_A x_B} P_{y_A y_B} + P_{y_A y_B} P_{z_A z_B} + P_{z_A z_B} P_{x_A x_B}) - (P_{x_A y_A}^2 + P_{y_A x_B}^2 + P_{y_A z_B}^2 + P_{z_A y_B}^2 + P_{z_A x_B}^2 + P_{x_A z_B}^2) + 3(P_{x_A y_B} P_{y_A x_B} + P_{y_A z_B} P_{z_A y_B} + P_{z_A x_B} P_{x_A z_B}) \} \quad [19]$$

$$\begin{aligned}
K_{AB}^{(1b)} = & \frac{8}{3} \beta^2 \langle r^{-3} \rangle_A \langle r^{-3} \rangle_B (1\Delta E)^{-1} \{ P_{x_A x_B} P_{y_A y_B} + \\
& + P_{y_A y_B} P_{z_A z_B} + P_{z_A z_B} P_{x_A x_B} - P_{x_A y_B} P_{y_A x_B} - P_{y_A z_B} P_{z_A y_B} - \\
& - P_{z_A x_B} P_{x_A z_B} \} \quad [20]
\end{aligned}$$

Donde los $P_{\mu\nu}$ son los elementos de la matriz del "bond order" definidos por

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{oc.} c_{\mu i} c_{\nu i} \quad [21]$$

$1\Delta E$ y $3\Delta E$ son los valores medios de la energía de excitación para los estados singletes y tripletes, respectivamente. $S_A^2(0)$ y $\langle r^{-3} \rangle_A$ son los valores de las integrales $\langle S_A | \delta(r_A) | S_A \rangle$ y $\langle p_A | \frac{1}{r^3} | p_A \rangle$. Cabe indicar que usualmente estas integrales, que representan la densidad electrónica en el núcleo A, y el valor medio de r^{-3} para los electrones p del átomo A, se determinan como parámetros empíricos ajustados por cuadrados mínimos, para reproducir los valores experimentales de las constantes calculadas.

Es interesante formular algunos comentarios relevantes sobre las expresiones [18-20]. Las contribuciones orbital y dipolar, ecuaciones [19] y [20], son rigurosamente nulas cuando uno de los núcleos interactuantes es de hidrógeno, pues al emplearse una base mínima de valencia no existen orbitales de simetría p centrados en el hidrógeno, que son los únicos que contribuyen a los términos orbital y dipolar.

Otra limitación importante del método es que el término de Fermi, dominante en la mayoría de las J resulta definido positivo, $-\epsilon\epsilon$. [19], en contradicción con los resultados experimentales que muestran la existencia de

acoplamientos de signo negativo (57).

La formulación de Pople y Sartry (29) fue muy utilizada con métodos de electrones independientes, particularmente usando el método EHT de Hoffmann (70). Debido a las limitaciones expuestas más arriba, han surgido variantes que tienden a mejorarla. Pueden citarse los trabajos de Varga y Zundahl (71) y de Pachler (72-74) que utilizan el método EHT pero incluyen integrales de más de un centro en el término de contacto (71) y reemplazando las energías de excitación, por la diferencia entre las energías orbitales, en lugar de utilizar la aproximación de energías de excitación promedio.

Cuando se utilizan funciones de onda autoconsistentes, que se obtienen a partir de los métodos tipo Hartree-Fock las expresiones perturbativas de segundo orden para la energía, utilizadas en la deducción de [15-17] no son enteramente correctas. Nakatsuji (42) y Ditchfield *et al.* (43), en este caso estudiaron cuáles son las expresiones más correctas, concluyendo que las que se emplean en los métodos comúnmente denominados SOS no lo son tanto como las que se derivan a partir de la teoría de perturbaciones finitas, que se describe más adelante.

A pesar de esta conclusión, Towl y Schaumburg (75) emplearon el método SOS para calcular J , usando funciones de onda de tipo Hartree-Fock, calculadas con la aproximación INDO (6). En ese trabajo estudiaron también la influencia de la interacción de configuraciones, pero siempre mantuvieron la aproximación monocéntrica. Si bien los resultados de estos autores muestran un grado aceptable de concordancia con los valores experimentales,

adolecen de graves defectos como por ejemplo la falta de invarianza rotacional debida al uso de una teoría de perturbaciones incorrecta.

Barbier *et al.* (76,77) estudiaron el cálculo de constantes J con el método de doble perturbación, en el que se introducen también algunos efectos de la correlación electrónica usando técnicas perturbativas diagramáticas. En uno de los trabajos (76) usaron funciones de onda no empíricas y en el otro (77) orbitales INDO localizados. Estudiaron el efecto de la aproximación monocéntrica sobre el término de contacto de Fermi, encontrando que la inclusión de integrales multicéntricas sólo tiene cierta importancia en los acoplamientos carbono-hidrógeno a través de dos uniones.

- Métodos del tipo FPT (Finite Perturbation Theory.)

Pople *et al.* (51) propusieron en su forma original el método de perturbaciones finitas (FPT), para el cálculo del término de contacto de Fermi. Posteriormente Blizzard y Santry (9) presentaron un esquema computacional diferente (SCPT) usando también el método INDO, mientras que Ditchfield y Snyder (19) usaron este esquema para calcular la anisotropía de las Js usando funciones de tipo *ab initio*. A continuación se describe el método de perturbaciones finitas, poniendo especial énfasis en su equivalencia con el SCPT.

La función de onda unideterminantal de un sistema de N electrones que se encuentran afectados por una perturbación externa, definida por un conjunto de parámetros $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ que genéricamente se denominarán $\bar{\lambda}$, puede escribirse como

$$\psi(\bar{\lambda}) = (N!)^{-1/2} | \chi_1 \chi_2 \dots \chi_N | \quad [22]$$

donde χ_i es un spin-orbital, que se puede escribir como combinación de orbitales atómicos ϕ_μ

$$\chi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad [23]$$

y donde los coeficientes $c_{\mu i}$ se determinan minimizando la energía del sistema cuando se incluye la perturbación. Es decir que $\psi(\bar{\lambda})$ minimiza la energía dada por

$$E(\bar{\lambda}) = \langle \psi(\bar{\lambda}) | H(\bar{\lambda}) | \psi(\bar{\lambda}) \rangle \quad [24]$$

Es importante observar que la función de onda [22] debe tomarse como una función de onda irrestricta, pues la perturbación, puede depender del spin de los electrones, en forma tal que las partes orbitales de los spin-orbitales pueden ser distintas para los electrones α y β , respectivamente.

Si se utiliza el teorema de Hellman-Feynman, que es válido para este tipo de funciones de onda (51), entonces la derivada de la energía respecto de un parámetro λ_r , se puede escribir como

$$\frac{\partial E(\bar{\lambda})}{\partial \lambda_r} = \langle \psi(\bar{\lambda}) | \frac{\partial H(\bar{\lambda})}{\partial \lambda_r} | \psi(\bar{\lambda}) \rangle \quad [25]$$

cuando el Hamiltoniano depende linealmente de las perturbaciones λ_i , o sea

cuando se puede escribir:

$$H_o = H_o + \sum_r \lambda_r H_r \quad [26]$$

entonces

$$\frac{\partial E(\bar{\lambda})}{\partial \lambda_r} = \langle \psi(\bar{\lambda}) | H_r | \psi(\bar{\lambda}) \rangle = f_r(\bar{\lambda}) \quad [27]$$

con lo que la derivada segunda respecto de λ_s está dada por

$$\frac{\partial^2 E(\bar{\lambda})}{\partial \lambda_r \partial \lambda_s} = \frac{\partial f_r(\bar{\lambda})}{\partial \lambda_s}$$

si se realiza un desarrollo perturbativo de la energía en la proximidad de $\lambda_1 \dots \lambda_r = 0$, se ve que la contribución de segundo orden, está dada por

$$E_{r_s}^{(2)} = \left(\frac{\partial f_r(\bar{\lambda})}{\partial \lambda_s} \right)_{\bar{\lambda}=0} \quad [28]$$

pues

$$E(\bar{\lambda}) = E^o + \sum_r \lambda_r \left(\frac{\partial E(\bar{\lambda})}{\partial \lambda_r} \right)_o + \frac{1}{2} \sum_r \sum_s \lambda_r \lambda_s \left(\frac{\partial^2 E(\bar{\lambda})}{\partial \lambda_s \partial \lambda_r} \right)_o + \dots$$

$$E^o + \sum_r \lambda_r E_r^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_r \sum_s \lambda_r \lambda_s E_{r_s}^{(2)} \quad [29]$$

Si se considera el acoplamiento entre los núcleos N y N' debido al mecanismo por contacto de Fermi, entonces el hamiltoniano que incluye esta perturbación está dado por

$$H = H_o + \mu_N \hat{H}_N^{(3)} + \mu_{N'} \hat{H}_{N'}^{(3)} \quad [30]$$

donde μ_N es el momento magnético del núcleo N, $\hat{H}_N^{(3)}$ es el N-ésimo término del hamiltoniano dado por [4] y H_0 es el hamiltoniano electrónico de la molécula sin perturbar.

De acuerdo con [28] la constante de acoplamiento reducida entre los núcleos N y N' es

$$K_{NN'} = \frac{\partial}{\partial \mu_{N'}} \langle \psi(\mu_{N'}) | \hat{H}_N^{(3)} | \psi(\mu_{N'}) \rangle \quad [31]$$

Si como se supuso en la ec. [22] la función de onda es de tipo unideterminantal es decir, se puede escribir como

$$| \psi \rangle = (2n!)^{-1/2} | \chi_1^\alpha(1) \alpha(1) \dots \chi_n^{(\alpha)}(n) \alpha(n) \chi_1^\beta(1) \beta(1) \dots \chi_n^\beta(n) \beta(n) | \quad [32]$$

entonces el elemento de matriz $\langle \psi(\mu_{N'}) | \hat{H}_N^{(3)} | \psi(\mu_{N'}) \rangle$ toma la forma

$$\langle \psi(\mu_{N'}) | \hat{H}_N^{(3)} | \psi(\mu_{N'}) \rangle = \sum_{i=1}^N [\langle \chi_i^\alpha | \hat{H}_N^{(3)} | \chi_i^\alpha \rangle + \langle \chi_i^\beta | \hat{H}_N^{(3)} | \chi_i^\beta \rangle] \quad [33]$$

Al tener en cuenta las propiedades de la parte de $\hat{H}^{(3)}$ que depende del spin y que además los orbitales moleculares χ_i son una combinación lineal de orbitales atómicos, se transforma en

$$\langle \psi(\mu_{N'}) | \hat{H}_N^{(3)} | \psi(\mu_{N'}) \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma, \nu} \langle \phi_\sigma | H_N^{(3)} | \phi_\nu \rangle (c_{\sigma_i}^\alpha c_{\nu_i}^\alpha - c_{\sigma_i}^\beta c_{\nu_i}^\beta) \quad [34]$$

donde $H_N^{(3)}$ es la parte espacial de $\hat{H}_N^{(3)}$. Si se introducen las "bond order" para los electrones de spin α y β , cuya expresión en términos de los

coeficientes del desarrollo de los orbitales moleculares en función de los orbitales atómicos, es

$$p_{\mu\nu}^{\alpha,\beta} = \sum_{i=1}^N c_{\mu_i}^{\alpha,\beta} c_{\nu_i}^{\alpha,\beta} \quad [35]$$

y la matriz de densidad de spin, dada por

$$p_{\mu\nu} = p_{\mu\nu}^{\alpha} - p_{\mu\nu}^{\beta} \quad [36]$$

entonces la energía de interacción hasta el segundo orden es

$$K_{NN'} = \sum_{\sigma, \nu} H_{\sigma\nu}^{N'}(3) \left(\frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial \mu_{N'}} \right)_{\mu_{N'}=0} \quad [37]$$

donde $H_{\sigma\nu}^{N'}(3)$ es el elemento de matriz

$$H_{\sigma\nu}^{N'}(3) = \langle \phi_{\sigma} | \frac{8\pi}{3} \delta(r_{N'}) | \phi_{\nu} \rangle \quad [38]$$

Debe notarse que en la deducción de [37] y [38] se ha usado explícitamente que los orbitales atómicos en que se desarrolla la solución de las ecuaciones de Roothaan-Hall (5), son independientes de la perturbación.

Puede observarse de la ecuación [37] que el cálculo del término de Fermi usando el método de perturbaciones finitas, se reduce al cálculo de la derivada de la matriz de densidad de spin respecto de la perturbación. En este punto es donde difieren los métodos propuestos en las referencias (9) y (51), es decir, los SCPT y FPT respectivamente. En la segunda referencia se usa el método de diferencias finitas, mientras que en la primera se usa la

teoría de perturbaciones de Hartree-Fock acoplado hasta el primer orden para los coeficientes c_{μ_i} , como se explica más adelante.

Con el método FPT, propuesto en (51), se deben resolver las ecuaciones de Roothaan-Hall (5) en presencia de la perturbación en forma autoconsistente para los electrones de spin α y β en forma simultánea. El operador de Fock se puede escribir en presencia de la perturbación $\hat{H}^{(3)}$ para los electrones α y β , respectivamente, como:

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \frac{8\pi}{3} \beta_{\mu_{N'}} \int \phi_{\mu} \delta(r_{N'}) \phi_{\nu} d\tau + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\nu\sigma)]$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} - \frac{8\pi}{3} \beta_{\mu_{N'}} \int \phi_{\mu} \delta(r_{N'}) \phi_{\nu} d\tau + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\lambda|\nu\sigma)]$$
[39]

donde se ha utilizado la notación usual (6). Si se realiza la aproximación monocéntrica, es decir, si se toma que :

$$\int \phi_{\mu} \delta(r_{N'}) \phi_{\nu} d\tau = S_{N'}^2(0) \quad \text{si } \mu=\nu = \text{orbital S de Valencia del átomo } N'$$

$$= 0 \quad \text{en cualquier otro caso}$$
[40]

y se introduce el parámetro de perturbación

$$h_{N'} = \frac{8\pi}{3} \beta_{\mu_{N'}} S_{N'}^2(0)$$
[41]

los operadores de Fock, cuyos autovalores deben determinarse en forma autoconsistente, se convierten en

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + h_{N'} \delta_{S_{N'},\mu} \delta_{S_{N'},\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda|\nu\sigma)]$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} - h_{N'} \delta_{S_{N'},\mu} \delta_{S_{N'},\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\lambda|\nu\sigma)]$$
[42]

mientras que la ecuación [38] se convierte en

$$K_{NN'} = \left(\frac{8II}{3}\right)^2 \beta^2 S_N^2(0) \frac{\rho_{S_N S_N}}{h_{N'}} \quad [43]$$

Esta es la expresión que utiliza el método FINITE propuesto por Pople *et al.* (51), utilizando la aproximación INDO (6) para el operador de Fock dado por [42]. Debe notarse que en [43] la derivada $\frac{\partial \rho_{S_N S_N}}{\partial h_{N'}}$ se calcula directamente como el cociente $\frac{\rho_{S_N S_N}}{h_{N'}}$ pues $\rho_{S_N S_N}$ es una función par de $h_{N'}$. En el método FINITE (51) las densidades electrónicas en el origen, $S_N^2(0)$ se ajustan por cuadrados mínimos de forma tal de reproducir con el cálculo, los valores experimentales en la mejor forma posible.

El segundo esquema propuesto (SCPT) para calcular la derivada [37], (9) se basa en el siguiente razonamiento: la derivada de los "bond orders" puede escribirse como

$$p_{\sigma\nu}^{\alpha(1)} = \left(\frac{\partial p_{\sigma\nu}^{\alpha}}{\partial \mu_A} \right)_{\mu_A=0} = \sum_{i=1}^n (c_{\sigma_i}^{\alpha(1)} c_{\nu_i}^{(0)} + c_{\sigma_i}^{(0)} c_{\nu_i}^{(1)}) \quad [44]$$

donde los $c_{\sigma_i}^{\alpha(1)}$ son la derivada primera de los coeficientes del desarrollo de los spin-orbitales dados por la ecuación [23]. Dichos coeficientes pueden calcularse utilizando la teoría de perturbaciones hasta el primer orden de Hartree-Fock acoplado (78). Su expresión es:

$$\bar{c}_j^{(1)} = - \left[\sum_{\ell}^{\text{vacante}} (\epsilon_{\ell}^{(0)} - \epsilon_j^{(0)})^{-1} \bar{c}_{\ell}^{(0)} \bar{c}_{\ell}^{(0)} \right] \bar{F}^{(1)} \bar{c}_j^{(0)} \quad [45]$$

donde $\bar{c}_{\ell}^{(0)}$ indica el traspuesto conjugado del vector formado por los coefi-

cientes $c_{\mu\lambda}^0$ del desarrollo dado por [23] y $\epsilon_i^{(0)}$ son las energías orbitales del sistema sin perturbar. Se puede dividir la perturbación $\bar{F}^{(1)}$ en dos contribuciones de diferente tipo: la primera debida a la perturbación externa y la segunda, como consecuencia de la modificación del campo autoconsistente que ve un electrón, en la formulación de Hartree-Fock, debido a que aquélla ha modificado la función de onda del resto de los electrones. En el método SCPT (9) la ecuación [45] debe resolverse en forma autoconsistente pues como se expresó antes, si se escribe a $\bar{F}^{(1)}$ como

$$\bar{F}^{(1)} = \bar{H}^{(1)} + \bar{G}^{(1)}$$

$\bar{H}^{(1)}$ depende sólo de la perturbación externa, pero $\bar{G}^{(1)}$ depende de los coeficientes $C^{(1)}$ debe hacerlo en forma autoconsistente.

Las expresiones [44] y [45] pueden utilizarse para el cálculo de la derivada [37]. Por lo tanto, es directo su uso para el cálculo de los términos de contacto de Fermi, orbital y dipolar, pues con este esquema sólo es necesario dar las expresiones explícitas de $\bar{H}^{(1)}$ y $\bar{G}^{(1)}$ para cada contribución. La principal ventaja que presenta, frente al cálculo de la derivada por diferencias finitas, consiste en que si se deben evaluar varias derivadas como es el caso de los términos que no son de contacto sólo se requiere un cálculo autoconsistente de la función de onda para determinar los C^0 , mientras que con las diferencias finitas se requiere un cálculo autoconsistente por cada derivada. En estas consideraciones se basa la decisión del autor de utilizar el método SCPT para el cálculo de las contribuciones orbital y dipolar en los acoplamientos con los átomos de hidrógeno, que son el objeto de esta Tesis.

Cuando se utilizan las aproximaciones monocéntricas e INDO, las expresiones explícitas para $\bar{H}^{(1)}$ y $\bar{G}^{(1)}$, usando la notación usual (6), son:

El término de contacto de Fermi:

$$H_{S_N S_N}^{\alpha(1)} = 1 \quad [47]$$

$$H_{\mu\nu}^{\alpha(1)} = 0 \quad \mu \text{ ó } \nu \neq S_N \quad [48]$$

$$G_{\sigma\sigma}^{\alpha(1)} = - \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda}^{\alpha(1)} (\sigma\lambda|\sigma\lambda) \quad \sigma, \lambda \text{ } \epsilon \text{ al mismo átomo} \quad [49]$$

$$G_{\sigma\nu}^{\alpha(1)} = - P_{\sigma\nu}^{\alpha(1)} [(\sigma\nu|\sigma\nu) + (\sigma\sigma|\nu\nu)] \quad \sigma \text{ y } \nu \text{ } \epsilon \text{ al mismo átomo} \quad [50]$$

$$G_{\sigma\nu}^{\alpha(1)} = - P_{\sigma\nu}^{\alpha(1)} (\sigma\sigma|\nu\nu) \quad \sigma \text{ y } \nu \text{ } \epsilon \text{ a átomos distintos} \quad [51]$$

La energía de interacción está dada por

$$E_{NN'}^{(2)} = 2 P_{S_{N'} S_{N'}}^{(1)} \left(\frac{8\pi\beta}{3} \right)^2 S_N^2(0) S_{N'}^2(0) \quad [52]$$

El término orbital:

$$H_{x_N y_N}^{(1)} = - H_{y_N x_N}^{(1)} = - 1 \quad [53]$$

El resto de los elementos de $H^{(1)}$ es nulo.

$$G_{\sigma\sigma}^{(1)} = 0 \quad [54]$$

$$G_{\sigma\nu}^{(1)} = - \frac{1}{2} P_{\sigma\nu}^{(1)} [(\sigma\sigma|\nu\nu) - (\sigma\nu|\sigma\nu)] \quad \sigma, \nu \text{ } \epsilon \text{ al mismo átomo} \quad [55]$$

$$G_{\sigma\nu}^{(1)} = - \frac{1}{2} P_{\sigma\nu}^{(1)} (\sigma\sigma|\nu\nu) \quad \sigma, \nu \text{ } \epsilon \text{ a átomos distintos}$$

donde

$$P_{\sigma\nu}^{(1)} = 2 \sum_j^{oc} (c_{\sigma_j}^{(0)} c_{\nu_j}^{(1)} - c_{\sigma_j}^{(1)} c_{\nu_j}^{(0)}) \quad [56]$$

La energía de interacción está dada por

$$E_{NN'}^{(2)} = 2 P_{x_{N'} y_{N'}} (2\beta)^2 \langle r^{-3} \rangle_N \langle r^{-3} \rangle_{N'} \quad [57]$$

donde $\langle r^{-3} \rangle_N$ es el valor medio de r^{-3} para un orbital de tipo p centrado en el núcleo N. Estos parámetros, al igual que los $S^2(0)$ se determinan, como es usual (6,7,9), en forma empírica. Las expresiones precedentes son válidas para la componente \hat{z} del momento angular del operador definido por [2], pero como se desea determinar la contribución isótropa, se la obtiene promediando las interacciones calculadas para sus proyecciones \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} . Las fórmulas para las componentes \hat{x} e \hat{y} se obtienen permutando los índices cíclicamente en las ecuaciones [53-57]. El cálculo del término dipolar presenta algunas dificultades extras, que provienen de que el operador dado por [3], a diferencia del de contacto que separa energéticamente los electrones de spin α y β , o el orbital que separa los estados que son autofunciones de L^+ y L^- en forma independiente de su spin: mezcla los estados de spin α con los de spin β , y los elementos de matriz que los acoplan son complejos. Para evitar trabajar con magnitudes complejas, puede separarse el operador $F^{(1)}$ en cuatro contribuciones, $F^{\alpha\alpha(1)}$ que tiene en cuenta la interacción que no mezcla los spines, $F^{\beta\beta(1)}$ que no debe considerarse explícitamente pues $F^{\beta\beta(1)} = -F^{\alpha\alpha(1)}$, y las partes reales e imaginarias de $F^{(1)}$. Las expresiones del operador $F^{(1)}$ para el cálculo de la componente \hat{z} de la interacción dipolar, son

$$F_{\sigma\nu}^{\alpha\alpha(1)} = H_{\sigma\nu}^{\alpha\alpha(1)} + G_{\sigma\nu}^{\alpha\alpha(1)} \quad [58]$$

$$H_{x_N x_N}^{\alpha\alpha(1)} \quad H_{y_N y_N}^{\alpha\alpha(1)} = -2/5 \quad [59]$$

$$H_{z_N z_N}^{\alpha\alpha(1)} \quad 4/5$$

el resto de los elementos de $H_{\sigma\nu}$ son nulos.

Las expresiones, para $G_{\sigma\nu}^{\alpha\alpha(1)}$ son las mismas que las que se usan para el término de contacto, y están dadas por [49-51], en las que debe reemplazarse $p_{\sigma\nu}^{\alpha(1)}$ por $p_{\sigma\nu}^{\alpha\alpha(1)}$.

La parte real de $F^{\alpha\beta(1)}$, está dada por

$$F_{\sigma\nu}^{\beta\alpha(1)} = H_{\sigma\nu}^{\beta\alpha(1)} + G_{\sigma\nu}^{\beta\alpha(1)} \quad [60]$$

donde los únicos elementos que no son nulos de H , son

$$H_{x_N z_N}^{\beta\alpha(1)} = H_{z_N x_N}^{\beta\alpha(1)} = \frac{3}{5} \quad [61]$$

Para el cálculo de $G_{\sigma\nu}^{\beta\alpha(1)}$ deben utilizarse las fórmulas [49-51] reemplazando $p_{\sigma\nu}^{\alpha(1)}$ por $p_{\sigma\nu}^{\beta\alpha(1)}$, que es la parte real de la corrección de primer orden de los "bond orders" entre spin-orbitales α y β .

Los elementos no nulos de la parte imaginaria de la perturbación externa, son

$$H_{y_N z_N}^{\beta\alpha(1)} = H_{z_N y_N}^{\beta\alpha(1)} \quad 3/5 \quad [62]$$

mientras que la parte autoconsistente de la misma está dada por las ecua -

ciones [49-51], reemplazando $p_{\sigma\nu}^{\alpha}(1)$ por $Q_{\sigma\nu}^{\alpha\beta}(1)$ que es la parte imaginaria de la corrección de primer orden de los "bond orders".

La energía de interacción se calcula como

$$E_{NN'}^{(2)} = \frac{4}{5} \beta^2 [2 \frac{p_{z_{N'}z_{N'}}^{\alpha\alpha}(1)}{z_{N'}z_{N'}} - \frac{p_{x_{N'}x_{N'}}^{\alpha\alpha}(1)}{x_{N'}x_{N'}} - \frac{p_{y_{N'}y_{N'}}^{\alpha\alpha}(1)}{y_{N'}y_{N'}} + 3 \frac{p_{x_{N'}z_{N'}}^{\alpha\beta}(1)}{x_{N'}z_{N'}} - 3 \frac{Q_{y_{N'}z_{N'}}^{\alpha\beta}(1)}{y_{N'}z_{N'}}] \langle r^{-3} \rangle_N \langle r^{-3} \rangle_{N'} \quad [63]$$

Al igual que para el término orbital, las fórmulas para las componentes \hat{x} e \hat{y} se obtienen permutando cíclicamente los índices en las ecs. [58-63] y la contribución isótropa a la energía de interacción, promediando las energías que se obtienen para todas las direcciones.

Si bien las expresiones [52], [57], y [63] representan una mejora significativa para el cálculo de J_s , respecto de las propuestas por Pople y Santry, ecs. [18-20], pues en ellas no se realiza la aproximación de las energías de excitación promedio y se utiliza una expresión correcta para la energía de segundo orden en la perturbación, mantienen algunas de las características discutidas anteriormente respecto de la aproximación monocéntrica.

Debido al uso de una base mínima de valencia [57] y [63] son también rigurosamente nulas si uno de los núcleos es de hidrógeno, o sea en estos acoplamientos el único mecanismo que contribuye es el de Fermi.

Estos resultados muestran explícitamente la validez de las afirmaciones realizadas en la introducción de esta Tesis: si se desea calcular

las contribuciones orbital y dipolar para acoplamiento en los que intervengan protones, es necesario, independientemente del método de cálculo usado, ampliar la base de orbitales atómicos incluyendo funciones de polarización $2p$ en el hidrógeno o dejar de lado la aproximación monocéntrica. En esta Tesis se decidió la primer alternativa debido a las dificultades que, como se ha explicado, presenta el cálculo de integrales multicéntricas con orbitales de Slater y a los pobres resultados que se obtienen (77) cuando se emplean para el término de contacto de Fermi(usando la aproximación INDO).

CAPITULO II :

METODOS DE CALCULO UTILIZADOS

En este capítulo se describen los métodos de cálculo utilizados en esta Tesis. Se divide en dos partes; en la primera, se analizan las aproximaciones y las hipótesis que permitieron determinar los diferentes parámetros semiempíricos necesarios para incluir las funciones de polarización 2p del hidrógeno en la base de orbitales atómicos del método INDO (6) (INDO/p). En la segunda parte, se describen las modificaciones realizadas en los programas FINITE (79) y CNINDO (80) suministrados por el QCPE, para incluir en ellos la posibilidad de calcular propiedades moleculares; usando el método INDO/p y finalmente se hace lo propio con el programa JOTA que se desarrolla como parte de esta Tesis, y que permite calcular las diferentes contribuciones a las constantes de acoplamiento con el método de Blizzard y Santry (9), a partir de los orbitales moleculares que se obtienen con el programa CNINDO (80).

- Determinación de los parámetros INDO para los orbitales 2p del Hidrógeno

Aunque la aproximación INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) (6), no tiene limitación alguna sobre la base de orbitales atómicos, en que se desarrolla la solución de las ecuaciones de Roothaan-Hall (5), no se encuentra en la bibliografía ningún trabajo en el que se lo use con una base distinta de la mínima de valencia, tanto para el hidrógeno como para los átomos de la primer fila. Los antecedentes más cercanos que existen en la bi-

biografía sobre el uso de funciones de polarización para estos átomos cuando se emplea en métodos semiempíricos de orbitales moleculares, son los trabajos de Nørby Svensen y Stroyer-Hansen (38), Davies (39), Teixeira-Dias y Murrell (40) y Teixeira-Dias y Sarre (41), quienes las utilizaron para el hidrógeno en el CNDO (6), cuando calcularon polarizabilidades eléctricas. Si bien no es conveniente (7) usar el CNDO (6) para calcular constantes de acoplamiento, pues allí se desprecian las integrales de intercambio monocéntricas (6), es interesante describir brevemente las ideas que usaron los diferentes autores (38-41) para determinar los parámetros atómicos de las funciones de polarización.

Davies (39) incluyó funciones 2p para el hidrógeno, intentando emplear el parámetro de unión $\beta^\circ(2p_H) = -9$ eV, la integral coulombiana $\gamma(2p_H) = -20.4075$ eV y exponente de Slater $\zeta_{2p_H} = 1.2$, que son iguales a los del orbital 1s. La electronegatividad del orbital 2p la optimizó de tal manera de reproducir el momento dipolar del ácido fluorhídrico.

Como observó que con esos parámetros la distribución de cargas que se obtiene es totalmente irrealista, decidió finalmente tomar $\beta_{AB}^\circ(2p_H, 2p_F) = \frac{1}{4} \beta_{AB}^\circ(1s, 2sF)$, y reoptimizó la electronegatividad, cuyo valor resultó de 1.7eV.

Teixeira Dias y Murrell (40), incluyeron estas funciones de polarización para calcular las polarizabilidades eléctricas de las moléculas de hidrógeno, metano, etano y propano. Calcularon las γ_{AB} usando la aproximación de simetría s equivalente, que se describe luego. Las electronegatividades U_{2p2p} en forma exacta, el exponente de Slater y el parámetro de unión

β° , los optimizaron de manera de reproducir otros cálculos, de naturaleza no empírica, de polarizabilidades en las moléculas de hidrógeno, metano y en el ion carbonio.

Posteriormente Teixeira Dias y Sarre (41) incluyeron también en la base de orbitales atómicos del CNDO/2 funciones 3d para los átomos de la primera fila, usando un esquema de parametrización similar al descrito anteriormente y utilizando las ideas de Santry y Segal (81) para calcular los β° de los orbitales d.

Finalmente, Nórby Svendsen y Stroyer-Hansen (38) utilizaron funciones de polarización tanto para los átomos de la primera fila, 3d, como para el hidrógeno, 2p, para calcular las polarizabilidades eléctricas en una serie de hidrocarburos básicos y en los hidruros de la primera fila. En este método los autores (38) determinaron, los potenciales de ionización I_{μ} analizando los estados electrónicos excitados de los átomos (82) y despreciaron las afinidades electrónicas para los orbitales vacantes. Calcularon las γ usando la aproximación de distribución esférica de cargas, y eligieron el exponente de Slater suponiendo que la carga efectiva es la misma para el orbital vacante que para los orbitales ocupados. Los parámetros de unión β° , se calcularon según la relación:

$$\beta_{n_1 A, n_2 B}^{\circ} = \frac{1}{2} \left[\frac{I_{n_1}}{I_{n_v}} \beta_A^{\circ} + \frac{I_{n_2}}{I_{n_v}} \beta_B^{\circ} \right] \quad [64]$$

donde los β_A° y I_{n_v} son los parámetros standard del método CNDO (6) para los orbitales ocupados.

Como puede observarse, no existe un criterio definido sobre la forma de parametrizar los orbitales vacantes en cálculos semiempíricos de orbitales moleculares. En consecuencia se decidió no adaptar para la aproximación INDO, ninguno de los esquemas antes mencionados, sino intentar una nueva parametrización de los orbitales vacantes del hidrógeno. Por razones de disponibilidad de tiempo de cómputo y debido a que el objetivo fundamental de esta Tesis es calcular semiempíricamente las contribuciones orbital y dipolar a las J , y secundariamente estudiar el efecto de las funciones de polarización sobre diversas propiedades moleculares, no se intentó ningún tipo de optimización de parámetros. Se buscó determinarlos en la forma más objetiva posible, de manera de incluir sólo datos provenientes del estudio de la estructura atómica y no de intentar reproducir ni cálculos moleculares *ab initio*, considerados más exactos, ni ciertas propiedades moleculares determinadas experimentalmente en un pequeño conjunto de moléculas.

Para describir la parametrización usada es conveniente primero mostrar el hamiltoniano de Fock cuando se usa la aproximación INDO. Utilizando la notación usual (6) se lo puede escribir como

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\mu}^{\alpha} &= U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^A [P_{\lambda\lambda}(\mu\mu|\lambda\lambda) - P_{\lambda\lambda}^{\alpha}(\mu\lambda|\mu\lambda)] + \\
 &\quad + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad \mu \in A \\
 F_{\mu\nu}^{\alpha} &= (2 P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha}) (\mu\nu|\mu\nu) - P_{\mu\nu}^{\alpha}(\mu\mu|\nu\nu) \quad \mu, \nu \in A \\
 F_{\mu\nu}^{\alpha} &= \frac{1}{2} (\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ}) S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{AB} \quad \begin{matrix} \mu \in A \\ \nu \in B \end{matrix} \quad [65]
 \end{aligned}$$

con expresiones similares para la parte de spin β .

En estas expresiones se suelen poner las integrales coulombianas y de intercambio monocéntricas en función de los parámetros atómicos de Slater-Condon (83)

$$\begin{aligned}
 (ss|ss) &= (ss|xx) = \gamma_{AA} \\
 (sx|sx) &= \frac{1}{3} G^1 \\
 (xy|xy) &= \frac{3}{25} F^2 \\
 (xx|xx) &= \gamma_{AA} + \frac{4}{25} F^2 \\
 (xx|yy) &= \gamma_{AA} - \frac{2}{25} F^2
 \end{aligned}
 \tag{66}$$

con expresiones similares para p_x y p_y .

En los métodos semiempíricos para poder resolver las ecuaciones de Roothaan-Hall (5), usando el hamiltoniano de Fock dado por [65], es necesario determinar los parámetros atómicos que lo integran. En el caso del INDO/p, se usaron los parámetros standard del INDO (6) para todos los orbitales excepto para los 2p del hidrógeno, que se determinaron de la siguiente forma :

La integral monocéntrica de "core" (electronegatividad) se calculó con el criterio de Pople (6), es decir, igual al promedio de su potencial de ionización y de su electroafinidad ; quienes, a su vez, se determinaron usando las fórmulas de Slater (83) para la energía promedio de un conjunto de estados de un átomo x , con una configuración $(2s)^n (2p)^n$, es decir :

$$E(x, 2s^m, 2p^n) = m U_{2s^2s} + n U_{2p^2p} + \frac{1}{2} (m+n)(m+n-1) \gamma_{xx} - \frac{1}{6} mn G_x^1 - \frac{1}{25} n(n-1) F_x^2$$

Aquellas se determinan por simple diferencia de las energías entre las configuraciones de ninguno, uno y dos electrones p, con lo que se obtiene

$$-\frac{1}{2} (I + A)_p = U_{2p^2p} + 1/2 \gamma_{HH} - \frac{1}{25} F_H^2$$

que es la electronegatividad para el orbital 2p. El valor de U_{2p^2p} , se calculó numericamente usando las fórmulas de Slater (83); γ_{HH} y F_H^2 se calcularon como se describe más adelante.

Los parámetros de Slater-Condon se calcularon utilizando las fórmulas dadas por Slater (83).

Las integrales de Coulomb γ_{AB} se calcularon usando la aproximación de simetría esférica, esto es, se supuso que la distribución electrónica es esféricamente simétrica; esta aproximación es necesaria para mantener la invarianza rotacional (6). Con esta aproximación, que también se emplea en el INDO (6) original, esas integrales, se convierten en parámetros característicos de los átomos considerados y de la distancia que los separa. Se calcularon con el exponente de Slater del orbital 1s, es decir 1.2.

El parámetro de unión, β_H^0 , se consideró un parámetro atómico, y por consiguiente, se utilizó el mismo valor que el del INDO (6).

En el cálculo de las integrales de recubrimiento se usaron las fórmulas dadas por Pople (6), pero en su cálculo para la capa 2 se utilizó un exponente de Slater distinto. Se eligió para éste el valor propuesto por Salez y Veillar (32) en lugar del que se obtiene con las reglas de Slater (83).

A continuación se resumen los valores numéricos que se emplearon en esta Tesis:

$$\text{Electronegatividad del orbital } 2p_H: \frac{1}{2} (I+A) = - 6.7285 \text{ eV}$$

$$\text{Parámetros de Slater-Condon: } G_H^1 = 0.5022 \text{ eV}$$

$$F_H^2 = 1.9132 \text{ eV}$$

$$\text{Exponente de Slater: } \xi_{H_p} = 0.4$$

$$\text{Integral de Coulomb monocéntrica: } \gamma_{HH} = 20.4075 \text{ eV}$$

$$\text{Parámetro de unión: } \beta_H^0 = - 9.0 \text{ eV}$$

- Programas de cómputo utilizados

- Modificaciones introducidas en el programa CNINDO

Se utilizó como punto de partida el programa CNINDO (80) que en su versión original se obtuvo del QCPE. Para realizar los cálculos de esta Tesis se le modificaron dos de sus características, i) se lo modificó para que incluyera funciones de tipo $2p$ en el hidrógeno, a las que se le asigna-

ron los parámetros discutidos en la sección anterior, y ii) se le agregaron instrucciones que permiten grabar en un disco la información necesaria sobre las energías orbitales y los autovectores del Hamiltoniano de Fock que se requiere para el programa JOTA que se describe luego.

La primer modificación, que es claramente la más importante, se realizó en forma relativamente sencilla ya que para introducir los orbitales 2p en la base del hidrógeno, se recurrió al siguiente artificio: los átomos de hidrógeno se designaron como átomos de litio que ya cuenta en su base con funciones 2p. Para ello se incluyó en el programa una opción que permite asignar al hidrógeno el número atómico 3. Debe notarse que se eligió el litio, pues en general hay pocos compuestos orgánicos que lo contienen. No obstante podría usarse cualquier átomo de la primera fila de la tabla periódica, que no forme parte de la molécula a estudiar.

Cuando se ejecuta el programa con la opción de INDO/p se emplea una serie de asignaciones lógicas que cambian los parámetros semiempíricos del Li en las diferentes subrutinas; los del orbital 2s del Li por los del 1s del hidrógeno; y los de los orbitales 2p del Li por los de los 2p del hidrógeno.

Con este programa modificado que ahora se designa CNINDO/p se determinaron : i) las funciones de onda de orden cero necesarias para el cálculo perturbativo, según el esquema de Blizzard y Santry (9), de las constantes de acoplamiento; ii) los momentos dipolares y el análisis poblacional, que se llevaron a cabo usando las rutinas que en forma standard posee el programa CNINDO; iii) las distancias de equilibrio, iv) las energías totales.

- Modificaciones introducidas en el programa
FINITE

El programa FINITE (79) es un programa muy semejante al CNINDO (80) pero para el cálculo del término de contacto de Fermi de las constantes de acoplamiento.

Resuelve las ecuaciones de Roothaan-Hall (5) en la aproximación INDO-CNDO/2 con una pseudo capa abierta y en presencia de un momento magnético, que representa la perturbación que introduce el spin de uno de los núcleos interactuantes. La mayoría de las rutinas de ambos programas son muy semejantes, pues sólo difieren en que el cálculo autoconsistente se realiza en forma simultánea para las matrices $P_{\mu\nu}$ de spin α y β , respectivamente. Por lo tanto las modificaciones que se le introdujeron son muy similares a las del CNINDO. Con este programa modificado (FINITE/p) se calculó el término de contacto de Fermi con el método INDO/p. Los resultados así obtenidos se discuten en el capítulo III, y se encuentran publicados en la referencia [53].

En una etapa posterior se modificó también el programa FINITE/p para poder utilizar el método de orbitales moleculares parcialmente restringidos (PRMO) (84), desarrollado en este laboratorio. En esa forma se pudieron estudiar los mecanismos de transmisión de las constantes de acoplamiento. Este método consiste en "cerrar", es decir igualar las poblaciones con spin α y β , ciertos orbitales de manera tal que no contribuyan a la transmisión de las constantes de acoplamiento. En este caso se modificó el programa para que permitiera cerrar los orbitales p_z , en moléculas planas que yacen so-

bre el plano xy , de manera tal de calcular las contribuciones transmitidas por los electrones σ y π . Los resultados de estos cálculos también se muestran en el capítulo III.

- Programa JOTA

Quando se inició el trabajo de esta Tesis no se conocía la existencia, en los centros de intercambio de programas, de ninguno que permitiera calcular las constantes de acoplamiento con el método de Blizard y Santry (9). Esta situación se modificó recientemente, pues ahora existen en la biblioteca de programas del RMN del Daresbury Laboratory.

Por este motivo debió desarrollarse un programa que permitiera ese cálculo. Debido a las necesidades del grupo de investigación se desarrolló uno que permitiera, con leves modificaciones, adaptarlo para usar funciones de orden cero obtenidas con cualquier método semiempírico de orbitales moleculares del tipo NDO. El diagrama de flujo respectivo se presenta en la figura I donde se muestran las diferentes subrutinas y sus funciones dentro del programa.

Caben algunas consideraciones extras sobre algunas características de este programa: la lectura de los datos de entrada se realiza fundamentalmente desde un archivo de disco generado por el programa CNINDO, de acuerdo con las modificaciones pertinentes que se indicaron antes. Ese archivo contiene la información relacionada con la función de onda ψ_0 perturbado, mientras que algunos datos de menor volumen de información se leen de tarjetas.

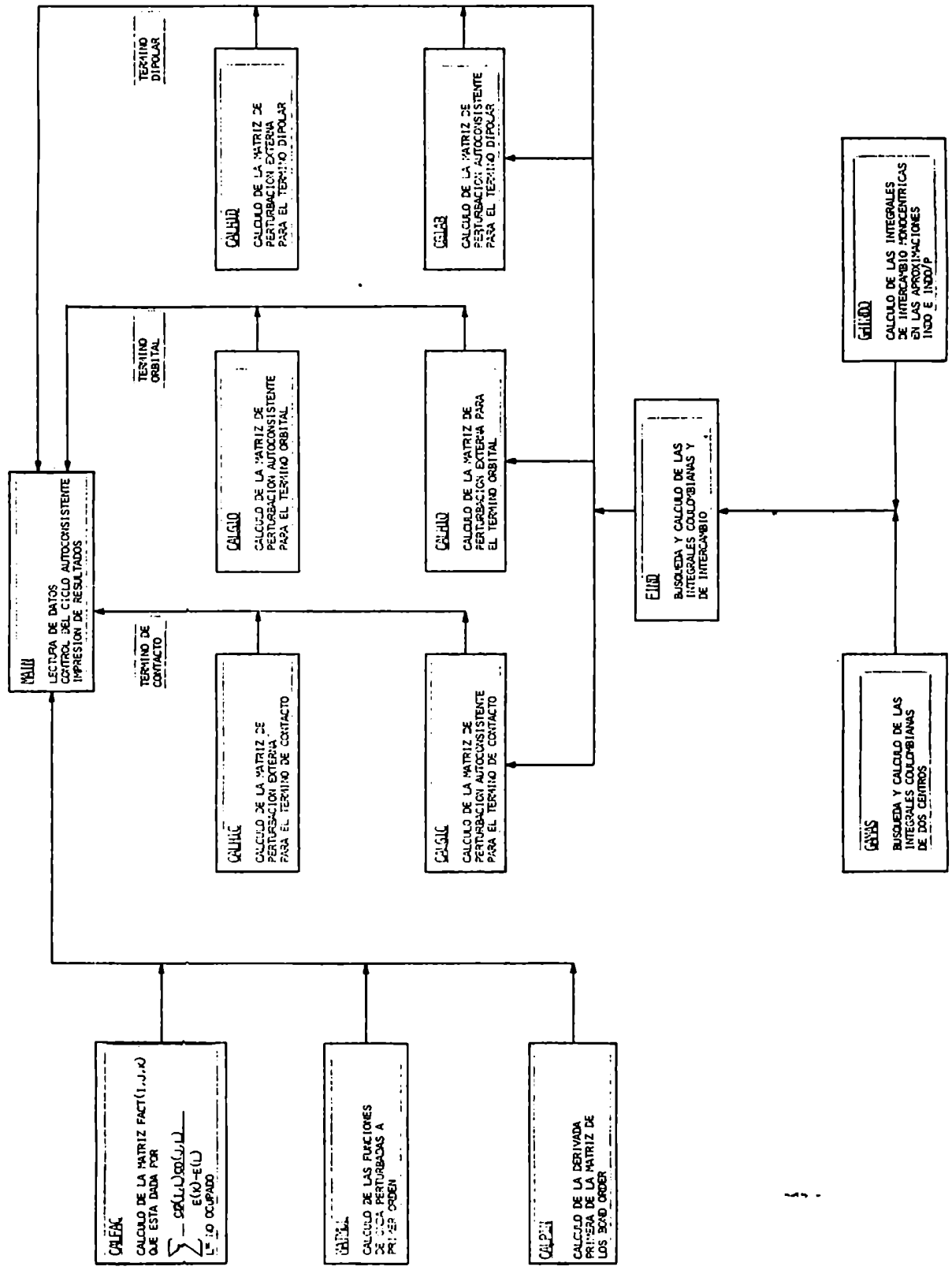


FIGURA I: Diagrama de flujo del Programa JØTA

La memoria que requiere su ejecución depende del tamaño de las moléculas consideradas, pues la determina las dimensiones de las matrices que deben almacenarse en forma de COMMON. Se han utilizado dos versiones, una de hasta 24 orbitales atómicos y otra de hasta 50 orbitales. Si se utiliza la variante que admite hasta 24 orbitales, es decir, hasta moléculas con menos de 6 átomos, pues con el INDO/p cualquier elemento desde el hidrógeno hasta el fluor, tiene cuatro orbitales, entonces la memoria necesaria es de aproximadamente 250 Kbytes. Mientras que si usa la variante de hasta 50 orbitales, es decir hasta 12 átomos, se requieren 1.3 Mbytes. Los tiempos de ejecución también dependen fuertemente del tamaño de la molécula. Para ejemplificar, se puede decir que el cálculo de todos los términos de interacción en la molécula del metano emplea aproximadamente 1h 30' de CPU en un equipo IBM 360/50, mientras que este mismo cálculo en la molécula del benceno requiere también 1h 30' de CPU, pero de una IBM 370/158 (debe notarse que el factor entre los tiempos de ejecución de ambos equipos, está entre 7 y 10).

Finalmente, cabe señalar que los cálculos correspondientes a esta Tesis se realizaron en su gran mayoría utilizando el equipo IBM 360/50 del "Centro de Cómputos en Salud" que depende de la Universidad de Buenos Aires. Ciertas moléculas cuyo cálculo excede la capacidad de memoria de ese equipo que es de 260 Kbytes, se calcularon con un sistema operativo MBS batch de uno IBM 370/158, de 6 Mbytes de memoria real perteneciente al Centro de Computación Buenos Aires, de IBM Argentina; también algunos cálculos auxiliares se realizaron en el equipo Burroughs B-6700 del DISCAD, Centro de Procesamiento de Datos de la Fuerza Aérea Argentina.

CAPITULO III :

EFFECTO DE LAS FUNCIONES DE POLARIZACION $2p$ DEL HIDROGENO EN EL CALCULO FPT-INDO DEL TERMINO DE CONTACTO DE FERMI DE LOS ACOPLAMIENTOS X-H, DONDE X = (H, C, O, N, ó F),

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos con el método FPT-INDO/p, que se describe en el capítulo II. Los cálculos se refieren únicamente al término de contacto de Fermi y se efectuaron en un conjunto seleccionado de moléculas. Los resultados se ordenaron en tablas de acuerdo con el número de uniones químicas que separan los núcleos interactuantes. Este mismo criterio se usa para la nomenclatura que las identifica. Se denota ${}^n J_{x_i H_j}$ a la constante de acoplamiento entre el i-ésimo núcleo de la especie X y el j-ésimo de hidrógeno, separados por n uniones químicas.

La selección del conjunto de moléculas se realizó buscando que incluya hidrocarburos representativos de los diferentes tipos de hibridización del carbono, así como moléculas que contengan los heteroátomos más comunes pertenecientes a la primer fila de la tabla periódica (N, O y F) y sean suficientemente pequeñas, para que su estudio se pudiera realizar con los medios de cómputo disponibles.

Se conoce que los valores calculados de las constantes de acoplamiento dependen fuertemente de la estructura geométrica que se emplea (49, 52, 75, 85). Por consiguiente, para que los resultados sean comparables con los cálculos INDO que figuran en la bibliografía, se utilizó en todos los casos el modelo geométrico de Pople-Gordon (86), excepto para la piridina en la que los cálculos se realizaron usando los datos geométricos experimenta-

les (87).

El objetivo principal de los cálculos que se presentan en la primera sección de este capítulo, consiste en comprobar la calidad de las funciones de onda que provee el INDO/p, según se refleja en las constantes de acoplamiento. Por ello se creyó conveniente discutir la influencia de las funciones de polarización sobre el término de Fermi. En las tablas se comparan los resultados de los métodos INDO e INDO/p con los valores experimentales. Los valores INDO, cuando fue posible, se tomaron de la bibliografía. En caso contrario se calcularon usando el programa FINITE (79) en su versión original. Los resultados del INDO/p se obtuvieron usando las mismas densidades electrónicas en el origen, $S^2(0)$, que Pople *et al.* (51) determinaron para el FPT-INDO. De allí que los resultados sólo pueden analizarse en sus tendencias y no en sus valores algebraicos. En el capítulo siguiente se discuten sus valores cuantitativos, al tener en cuenta también los términos orbital y dipolar.

En la segunda sección se discute la influencia de las funciones de polarización sobre los mecanismos de transmisión σ y π de las constantes de acoplamiento en compuestos planos. Este estudio fue motivado por los resultados que se encontraron para las constantes de acoplamiento interprotónicas en el benceno que se discuten en la primera sección.

Finalmente, en la tercera sección se discuten los problemas que presenta la función de onda INDO/p del etano, donde se concluye que se originan en la presencia de inestabilidades del tipo singlete y "non singlet".

- Influencia sobre el Término de Contacto

En la tabla 1 se presentan los resultados para los acoplamientos geminales interprotónicos. Se observa que los valores INDO/p son sistemáticamente menores, es decir, más negativos que los INDO. Este resultado representa de por sí una mejora importante pues como lo indicaron Maciel *et al.* (89), el INDO da valores muy positivos respecto de los que experimentalmente se obtienen. Una excepción de esta tendencia se observa en el formaldehído. Es notoria la mejoría que se logra en los siguientes compuestos: fluoruro de metilo, fluoruro de vinilo, formamida y ciclopropano. Un hecho importante es la sustancial mejora que producen las funciones de polarización en la serie isoelectrónica metano, amoníaco y agua, en donde se logra reproducir la tendencia experimental. Su estudio ha concitado gran interés, tanto con métodos *ab initio* como semiempíricos (7, 23, 24). Aunque esta mejora es significativa, debe notarse que la secuencia experimental sólo se reproduce cuando para el amoníaco se usa el valor experimental del ángulo HNH. Nótese que los valores del INDO están en total desacuerdo con esa tendencia experimental, independientemente de la estructura geométrica usada.

En la tabla 2 se comparan las constantes de acoplamiento entre un hidrógeno y un carbono separados por una unión.

Es interesante destacar que este tipo de acoplamiento es uno de los mejor reproducidos por el método INDO (6,90). Se observa que las constantes que involucran tanto a un carbono con hibridización sp^2 como las de los metanos sustituidos, muestran un comportamiento diferente según que otro de los átomos unidos al carbono sea de hidrógeno o un heteroátomo, en espe-

Tabla 1 Influencia de los orbitales 2p del hidrógeno sobre los acoplamientos geminales entre protones a)

	INDO/p	FPT INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}
Metano	-7.90	-6.13	-12.4
Fluoruro de metilo	4.17	-1.85	- 9.6
Difluoruro de metilo	7.85	7.97	
Ciclopropano	-5.30	2.04	- 3.9
Formamida	2.39	4.59	2.30
Etileno	1.10	3.24	2.5
Butadieno	0.44	4.85	1.74
Fluoruro de vinilo	-2.35	-0.18	-3.06 a -3.41
1,1-difluoroetileno	-1.38	-1.68	-4.65 a -5.38
Alleno	-4.07	-7.63	
Keteno	-13.39	-11.92	-15.8
Agua	-4.53	-8.07	-7.2
Amoníaco	-4.20	-6.37	-10.35
	(-4.85) ^{c)}		
Formaldehído	27.95	31.82	40.2 a 42.4

a) Todos los valores en Hz.

b) Los valores experimentales se tomaron de la ref. (88)

c) Cálculo realizado usando en ángulo HNH experimental, ref. (87).

Tabla 2 Influencia de los orbitales 2p del hidrógeno sobre las constantes de acoplamiento entre C e H separados por una ligadura,

$^1J_{CH}$ a)	INDO/p	FPT INDO	EXPERIMENTAL b)
Metano	106.80	122.91	125.0
Metanos sustituidos			
CH ₃ F	139.07	140.08	149.1
CH ₂ F ₂	169.33	166.8	184.5
CHF ₃	217.57	212.3	239.1
CH ₃ CN	116.99	122.5	136.1
CH ₂ FCN	141.03	138.6	166.0
CHF ₂ CN	164.59	160.0	205.5
Ciclopropano	190.52	163.13	161
Benceno	151.49	140.30	158.45
Piridina c)			
H(2)-C(2)	172.11	157.07	177.63
H(3)-C(3)	153.71	144.19	163.04
H(4)-C(4)	150.72	138.86	162.41
Formamida	194.05	168.95	
Formaldehído	180.88	180.51	172.0
Alleno	156.29	155.50	168.2
Keteno	161.86	168.75	
Etileno	151.18	156.70	156.2
Fluoruro de vinilo d)			
gem	192.16	183.11	200.2
trans	154.66	162.35	162.2
cis	148.84	153.26	159.18
Difluoretlenos: 1,1-	155.34	160.11	
1,2-trans	181.12	179.51	
1,2-cis	190.67	187.04	
Butadieno c)			
C(1)-H(5)	146.67	149.24	159.211
C(1)-H(6)	161.35	163.35	154.906
Acetileno	231.94	232.65	248.7

a) Todos los valores en Hz.

b) Los valores experimentales se tomaron de la ref. (88).

c) Vease la figura II.

d) Gem, trans y cis indican la posición del protón interactuante resp. del fluor

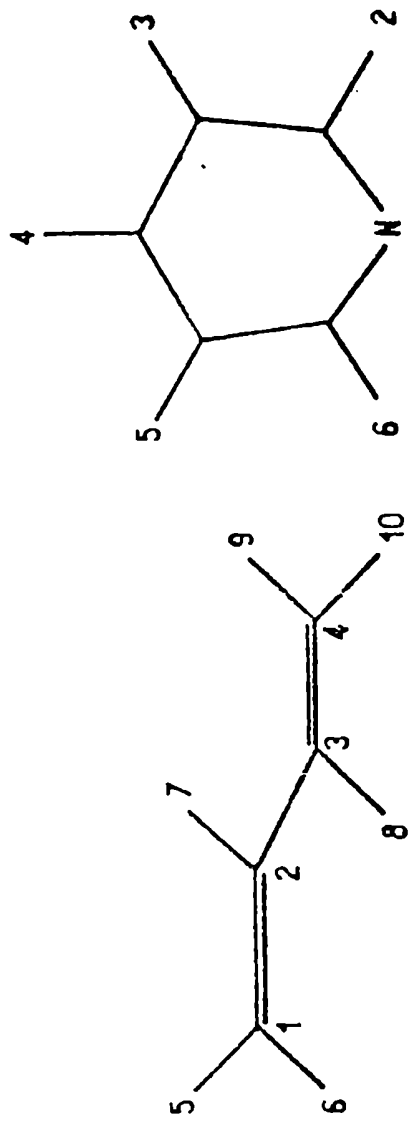


FIGURA II: Numeración de los núcleos interactuantes en el butadieno y la piridina.

cial, fluor. En el primer caso las constantes disminuyen empeorando su concordancia con los valores experimentales, mientras que en el segundo aumentan, aunque no lo suficiente como para llegar a los valores experimentales. De lo expresado se deduce claramente que un valor más alto para los $S^2(0)$, mejoraría en ambos casos la concordancia con los respectivos valores experimentales. También debe observarse que existe una mejora sistemática en los compuestos aromáticos, en especial en la piridina aunque no es suficiente como para que la que corresponde al carbono en posición 4 reproduzca la tendencia experimental respecto de la $^1J_{CH}$ en el benceno. Este defecto también se presenta en el INDO. El marcado aumento en el ciclopropano, empeora la concordancia con su valor experimental. Este problema no debe extrañar demasiado pues es bien conocida la dificultad que presenta, el cálculo de propiedades moleculares de compuestos cíclicos con tensiones internas.

En la tabla 3 se observan las ${}^2J_{CH}$, que son de las J más difíciles de reproducir teóricamente. Los problemas que presentan fueron estudiados por Vladimiroff (91) y por Barbier *et al.* (92,93) quienes mostraron que se calculan como la diferencia de dos contribuciones de diferente simetría, mientras que las ${}^1J_{CH}$ corresponden a su suma. Esto explica porqué mientras las últimas se reproducen en general correctamente, las primeras presentan gran dificultad, pues el cálculo de ambas contribuciones requiere mucha mayor precisión para que el error en su diferencia sea pequeño. Por lo tanto no debe extrañar que los malos resultados del método FPT-INDO no se alteren en forma significativa al incluir funciones de polarización. Los resultados INDO/p siguen siendo muy negativos, con respecto a los experimentales que se conocen y sólo se observa una pequeña mejoría en la J_{C3-H2} de la piridina, que no puede considerarse representativa.

En la tabla 4 se muestran los resultados que se obtuvieron para las constantes de acoplamiento entre hidrógeno y flúor. En los casos estudiados se observa que estas constantes se hacen más positivas, mejorando en forma significativa en el caso del fluoruro de metilo. En el resto, los resultados siguen siendo tan poco satisfactorios como en el INDO. Un hecho sobresaliente, es el comportamiento dispar que presentan ante la inclusión de funciones de polarización 2p del hidrógeno, pues mientras en el fluoruro de vinilo la J_{HF}^{scm} se incrementa de 16.61 Hz a 24.28 Hz, esta misma constante es prácticamente insensible a esa modificación en las moléculas de 1,2-cis y 1,2-trans difluoroetileno. Debe notarse en la tabla 4 que cuando existe un rango de valores experimentales en lugar de un único valor, se de-

be a que los acoplamientos dependen del solvente en que se midieron.

Tabla 3 Influencia de las funciones de polarización \hat{n} 2p del hidrógeno sobre las constantes carbono-hidrógeno separados por dos uniones químicas

${}^2J_{CH}$ a)	INDO/p	FPT INDO	EXPERIMENTAL b)
Cyclopropano	-5.98	-4.62	-2.6
Benceno	-4.37	-4.94	1.14
Piridina c)			
H(2)-C(3)	2.99	0.99	8.47
H(3)-C(2)	-4.26	-4.38	3.12
H(3)-C(4)	-4.56	-5.70	0.70
H(4)-C(3)	-5.70	-5.92	0.84
Etileno	-12.11	-11.57	-2.4
Fluoruro de vinilo d)			
gem	-2.50	-4.23	
trans	-4.27	-3.63	
cis	-12.45	-13.77	
Difluoroetilenos			
1,1-	-7.38	-6.86	
1,2-trans	-6.08	-6.98	
1,2-cis	5.60	4.15	
Butadieno c)			
C(2)-H(5)	-10.36	-9.78	
Formamida e)			
trans	-5.04	-4.03	
cis	-6.69	-5.49	
Acetileno	2.49	2.52	49.3

a) Todos los valores en Hz.

b) Los valores experimentales se tomaron de la ref. (88)

c) Ver figura II.

d) Gem, trans y cis indican la posición del protón interactuante respecto del fluor.

e) Trans y cis indican la posición del protón interactuante respecto del oxígeno.

Tabla 4 Influencia de los orbitales 2p del hidrógeno sobre los acoplamientos fluór-protón, J_{HF} ^{a)}

		INDO/p	FPT INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}	
Acido fluorhídrico		-31.67	-150.22	520	
Fluoruro de metilo		23.62	4.68	46.4	
Fluoruro de vinilo	gem	24.28	16.61	84.67	a 86.54
	trans	76.99	66.20	19.63	a 21.77
	cis	38.53	26.7	51.81	a 56.38
Difluoroetilenos					
1,1-	cis	17.48	11.80	0.61	a 1.23
	trans	64.46	57.41	33.76	a 36.49
1,2- trans	gem	14.21	14.83	75.03	a 71.10
	cis	14.11	11.91	2.80	a 3.57
1,2- cis	gem	8.85	8.06	71.70	a 72.67
	trans	41.06	40.34	19.63	a 21.94

a) Todos los valores en Hz

b) Los valores experimentales se tomaron de la ref. (88).

Las constantes de acoplamiento entre ^{15}N y protones se muestran en la tabla 5, donde se observa que la $^1J_{\text{NH}}$ en el amoníaco mejora notablemente cuando se amplía la base atómica del H. También es interesante señalar la leve mejoría en la formamida, en la que el método INDO/p, al igual que el INDO,

reproduce el orden experimental, sólo cuando para el cálculo se utiliza la estructura experimental (94). Debe recalarse que esa estructura geométrica es la determinada más recientemente y muestra que la molécula no es plana. Si se usan estructuras geométricas experimentales determinadas anteriormente, que suponen que la molécula es plana (95), no se obtiene el orden correcto de las $^1J_{\text{NH}}$. Este comentario muestra claramente la importancia de los parámetros geométricos en el cálculo de las constantes de acoplamiento.

Tabla 5 Influencia de los orbitales 2p del hidrógeno sobre las constantes de acoplamiento nitrógeno 15-hidrógeno.^{a),b)}

COMPUESTO	ACOPLAMIENTO	INDO/p	FPT INDO	EXPERIMENTAL ^{c)}
Amoníaco	N-H	-77.15	-42.64	-61.2
		(-74.18)	(-36.02)	
Formamida ^{d)}	N-H cis	-86.52	-90.20	-86.4
		(-79.81)	(-80.9)	
	N-H trans	-84.59	-84.86	-89.7
		(-83.67)	(-86.1)	
Piridina ^{e)}	N-H 2-uniones	-13.33	-11.88	-19.0
	N-H 2-uniones	-17.04	-16.96	-10.76 a -10.06
	N-H 3-uniones	-1.29	-0.63	-1.56
	N-H 4-uniones	-2.33	0.53	+0.21

a) Todos los valores en Hz.

b) Los valores entre paréntesis se calcularon usando las estructuras geométricas experimentales (87,94).

c) Los valores experimentales se tomaron de la ref. (88).

d) Cis y trans indican la posición del protón interactuante respecto del oxígeno.

e) Véase la figura II.

En la tabla 6 se han reunido una serie de constantes de acoplamiento de diversos tipos, que se ordenaron por molécula. En dicha tabla no puede observarse en el INDO/p una tendencia definida, pues mientras algunos acoplamientos mejoran, otros muestran valores más alejados que los del método INDO al compararlos con sus respectivos valores experimentales. Por ejemplo, en el ciclopropano la relación entre J^{trans} y J^{cis} es aproximadamente 1 para el INDO/p, valor similar al del INDO, de 1,026 y muy diferente del experimental, que es 1,707. En la molécula del benceno el método INDO predice un aumento de las constantes entre protones separados por un número impar de uniones mientras que disminuyen aquéllas que corresponden a un número par. Este efecto es tan importante que altera la secuencia experimental orto, meta, para, que el INDO logra reproducir.

Como la componente transmitida por los electrones π presenta una alternancia de signos similar (96) parecería que la inclusión de los orbitales de polarización en el H modifica en forma notable la relación entre las contribuciones σ y π los compuestos aromáticos. Esta hipótesis ha llevado a profundizar su estudio; los resultados se discuten en la siguiente sección de este capítulo. Sin embargo, en la piridina, se nota una mejoría notable en los valores obtenidos, en especial para las constantes entre protones separados por cuatro uniones. Debe destacarse por su importancia (97) que el INDO/p logra reproducir el signo negativo de las constantes de acoplamiento entre los protones 2 y 6 (véase figura II).

Una de las tendencias experimentales que ha sido objeto de mayor estudio, dada la dificultad que se encuentra en reproducirla teóricamente ya

Tabla 6 Influencia de las funciones 2p del hidrógeno sobre un conjunto de constantes de acoplamiento entre núcleos separados por más de dos uniones químicas.^{a)}

COMPUESTO	ACOPLAMIENTO	INDO/p	FPT INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}
Hidrógeno	H-H	410.19	408.60	280
Ciclopropano	H-H cis	11.12	5.89	9.5
	H-H trans	11.11	5.74	5.5
Formamida	H-H cis	1.92	1.14	1.7 a 2.10
	H-H trans	17.13	20.04	12.9 a 13.5
Benceno	H-H orto	9.18	8.15	7.540
	H-H meta	0.50	2.13	1.380
	H-H para	3.75	1.15	0.653
	C-H 3-uniones	9.69	9.40	7.60
Piridina ^{c)}	C-H 4 uniones	-2.71	-2.27	-1.29
	H(2)-H(3)	5.41	5.18	4.862
	H(3)-H(4)	9.35	8.46	7.656
	H(2)-H(4)	1.95	3.09	1.850
	H(2)-H(6)	-0.24	0.46	-0.128
	H(3)-H(5)	1.72	2.01	1.360
	H(2)-H(5)	3.05	1.84	0.984
	H(2)-C(4)	7.92	8.53	6.34
	H(3)-C(5)	8.53	8.72	6.56
	H(2)-C(6)	11.87	13.14	11.16
	H(4)-C(2)	9.15	9.42	6.85
	H(2)-C(5)	-2.58	-2.58	-1.65
	H(3)-C(6)	-2.76	-2.91	-0.92
	Aleno	H-H 4-uniones	-4.83	-8.97
Etileno	H-H cis	12.41	9.31	11.7
	H-H trans	27.53	25.15	19.1
Butadieno ^{c)}	H(5)-H(7)	10.54	9.21	10.17
	H(7)-H(8)	15.99	17.66	10.41
	H(6)-H(7)	25.48	25.72	17.05

Cont. tabla 6

COMPUESTO	ACOPLAMIENTO	INDO/p	FPT INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}
			-	
	H(5)-H(8)	-1.39	-1.26	-0.86
	H(6)-H(8)	-1.80	-1.45	-0.83
	H(5)-H(9)	2.19	1.01	0.60
	H(5)-H(10)	4.17	2.40	1.30
	H(6)-H(9)	1.66	0.87	0.690
	H(5)-C(3)	19.45	14.59	
	H(5)-C(4)	-2.46	-1.87	
Agua	H-0	-55.77	-12.84	-73.5

a) Todos los valores en Hz.

b) Los valores experimentales se tomaron de la ref. (88)

c) Véase la figura II.

sea mediante cálculos *ab initio* o semiempíricos (7, 23, 24), es la que muestran las constantes de acoplamiento entre protones y átomos de la primera fila en la serie isoelectrónica CH_4 , NH_3 y OH_2 . Las constantes reducidas, definidas en el capítulo I, para esta serie se muestran en la tabla 7, donde se comparan los resultados del INDO/p y del INDO con los valores experimentales. Pese a la notable mejora que se observa en las constantes del NH_3 y del OH_2 , no llega a ser suficiente para reproducir correctamente el ordenamiento experimental. Debe destacarse también que la tendencia que presenta el INDO cuando se incluyen funciones de polarización en el hidrógeno es similar, aunque su efecto es de mayor magnitud, que la que se observa cuando esta extensión de la base se realiza en un método *ab initio* (24, 98).

Tabla 7 Constantes de acoplamiento reducidas a través de una unión en la serie isoelectrónica CH_4 , NH_3 y OH_2 .^{a)}

	CH_4	NH_3	OH_2
INDO/p	35.36	63.38	34.25
FPT INDO	40.69	35.02	7.88
EXPERIMENTAL ^{b)}	41.39	50.27	48.46

a) Todos los valores en 10^{20} cm^{-3} .

b) Los valores experimentales se tomaron de la referencia (88).

Como se ha expresado anteriormente, en este trabajo no se intentó optimizar los parámetros de los orbitales $2p$ del H, sin embargo, se realizó un estudio somero, en algunos hidrocarburos, sobre la influencia del exponente de Slater de esos orbitales sobre las constantes de acoplamiento. Los resultados de este estudio se muestran en la tabla 8, donde se comparan los acoplamientos que se obtienen usando el exponente de Slater 0.4, con los que se obtienen usando el valor que predicen las reglas de Slater, es decir, 0.5 (83). Los valores que se presentan en la tabla muestran que si bien los cálculos dependen de la elección de este parámetro, las conclusiones fundamentales no dependen.

Una observación interesante, que se desprende del análisis de la dependencia de los acoplamientos orto, meta y para en el benceno con el exponente de Slater, es que al aumentar el exponente se aprecia un efecto alterado, según el número de uniones que separa los protones, pero de signo contrario al observado en la tabla 6, mostrando la importancia que tiene el "tamaño" de los orbitales sobre la contribución relativa de las componentes σ y π en la determinación del ordenamiento de las constantes interprotónicas del benceno. Este resultado concuerda con otros obtenidos previamente en este grupo de investigación (85), que muestran que unas pequeñas alteraciones del exponente de Slater del C, introducidas en el método FPT-INDO, hacen que se invierta el orden entre los acoplamientos meta y para del benceno.

Tabla 8 Influencia del exponente de Slater, μ , de los orbitales 2p del hidrogeno sobre las constantes de acoplamiento calculadas con el método INDO/p.^{a)}

COMPUESTO	ACOPLAMIENTO	$\mu = 0.4$	$\mu = 0.5$	FPT INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}
Metano	C-H	106.80	98.32	122.92	125
	H-H	-7.90	-5.02	-6.13	-12.4
Acetileno	C-H 1-unión	231.94	231.11	232.65	248.7
	C-H 2-uniones	2.49	2.45	2.52	49.3
	H-H	9.28	8.85	10.99	9.5
Etileno	C-H 1-unión	151.18	149.49	156.71	156.4
	C-H 2-uniones	-12.11	-13.75	-11.57	-2.4
	H-H gem	1.10	1.55	3.24	2.5
	H-H cis	12.41	14.03	9.31	11.7
	H-H trans	27.53	29.71	25.15	19.1
Benceno	C-H 1-unión	151.49	152.27	140.29	158.45
	C-H 2-uniones	-4.37	-3.97	-4.94	1.0
	C-H 3-uniones	9.69	9.44	9.40	7.4
	C-H 4-uniones	-2.71	-2.13	-2.27	-1.1
	H-H orto	9.18	8.92	8.15	7.540
	H-H meta	0.50	0.54	2.13	1.380
	H-H para	3.74	3.39	1.15	0.653

a) Todos los valores en Hz.

b) Los valores experimentales se tomaron de la referencia (88)

- Influencia sobre las contribuciones σ y π .

Para que pueda iniciarse la interacción por contacto de Fermi entre un núcleo magnético y los electrones, es necesario que tengan una probabilidad distinta de cero de encontrarse en la posición de aquél. Por consiguiente, deben pertenecer a un orbital de simetría σ . Esa interacción produce una levísima polarización de spin en el orbital molecular (es decir, se presenta una pequeña diferencia de energía entre los electrones de spin α y los de spin β). Esa polarización se propaga de un orbital a otro, en tal forma que los electrones de otro orbital σ pueden efectuar el "contacto" con el otro núcleo interactuante. En los hidrocarburos no saturados, donde se pueden distinguir orbitales moleculares de simetría π , cabe otra forma de transmitirse el acoplamiento: en estos orbitales se puede inducir una polarización de spin como consecuencia de un apareamiento imperfecto de los spines de un orbital σ . En esta forma, en los hidrocarburos no saturados se puede decir que las constantes de acoplamiento constan de una componente transmitida por los electrones σ y otra, por los π .

El estudio de estas contribuciones ha despertado gran interés, tanto desde el punto de vista teórico, como del experimental (7, 99). En lo que al cálculo se refiere, hasta hace poco sólo se conocían tres procedimientos (todos con evidentes defectos) que emplean los métodos de orbitales moleculares que incluyen todos los electrones de valencia (6, 7, 100, 101). Recientemente en este laboratorio se dió un nuevo enfoque del problema, que permite separar las componentes σ y π que se obtienen con cualquier método LCAO-SCF de la teoría de orbitales moleculares, y que presenta

notables ventajas sobre los anteriores (84). Sus lineamientos básicos son los siguientes: para calcular las constantes de acoplamiento, debe realizarse un cálculo de Hartree-Fock irrestricto para tener en cuenta que un momento magnético nuclear (que se trata como una perturbación) puede producir un ligero desapareamiento de los spines electrónicos. Por lo tanto, si en ese cálculo no se permite que puedan polarizarse ciertos orbitales, el acoplamiento sólo se transmite por los restantes. Por este motivo, este cálculo se denomina como PRMO (Partially Restricted Molecular Orbitals). Para el caso particular de la componente transmitida por los electrones σ de un hidrocarburo no saturado, se restringen los orbitales atómicos de tipo p, que son perpendiculares al plano de la molécula (éstos son los que forman los orbitales moleculares de simetría π). Esta restricción se impone igualando los "bond order" π de los spines α y β en cada ciclo autoconsistente. La componente π se obtiene como diferencia entre el resultado irrestricto, y la componente σ .

Los efectos de las funciones de polarización H(2p) sobre las constantes interprotónicas del benceno, como se expresó anteriormente, indujeron a efectuar cálculos PRMO con la aproximación INDO/p para comparar el comportamiento de las componentes σ y π .

Este estudio se efectuó en las moléculas de los siguientes compuestos: etileno, acetileno, butadieno, piridina y benceno. Para llevarlo a cabo, se modificó el programa FINITE/p en la forma que se describe en el capítulo II. En todos los cálculos con el método INDO/p se restringieron los orbitales p_z de los átomos del carbono y de los del hidrógeno. No obs-

tante se comprobó que los resultados eran poco sensibles a que se cerraran o no los orbitales p_z de los hidrógenos.

Los valores de las componentes σ y π para el etileno, butadieno, benceno y piridina se presentan en las tablas 9 a 12. Estos muestran que el método INDO/p satisface la regla de alternancia de los signos de las componentes π , así como la invariancia del camino. Para el etileno ésta última no es tan exacta como en el INDO, donde el sistema π está formado por un sólo orbital molecular, pues para el INDO/p ese sistema consta de tres orbitales (seis orbitales atómicos). Por lo tanto, este empeoramiento de la invariancia del camino está de acuerdo con lo observado en el método INDO, en el que esta propiedad también se altera cuando el sistema π está formado por varios orbitales moleculares (84).

Se observa que el INDO/p da sistemáticamente resultados para la componente π menores que los del INDO, en contra de lo que harían suponer los valores de las constantes interprotónicas del benceno, discutidas anteriormente y lo dicho en la referencia (53). Las componentes π del INDO/p son del orden de un factor 4 para el etileno, 2 para el butadieno y 1.5 para los compuestos aromáticos, menores que las INDO, excepto para las constantes en posición para, las que en el benceno son muy similares, mientras que en la piridina son del orden de 1.2 veces menor. De aquí se concluye que el factor en el que las componentes π del INDO/p disminuyen respecto de las del INDO, es en forma aproximada inversamente proporcional al grado de localización de los orbitales π .

Tabla 9 Componentes σ y Π en el etileno^{a)}

	INDO/p			INDO ^{b)}			EXPERIMENTAL ^{c)}
	TOTAL	σ	Π	TOTAL	σ	Π	
J_{HH}^{gem}	1.10	1.38	-0.28	3.24	4.51	-1.27	2.5
J_{HH}^{cis}	12.41	12.18	0.23	9.31	8.04	1.27	11.7
J_{HH}^{trans}	27.53	27.25	0.28	25.15	23.88	1.27	19.1
$^1J_{CH}$	151.18	150.13	1.05	156.71	152.35	4.37	156.4
$^2J_{CH}$	-12.11	-11.44	-0.67	-11.57	-7.22	-4.35	-2.4

- a) Todos los valores en Hz.
b) Tomados de la referencia (84).
c) Tomados de la referencia (88).

Tabla 10 Componentes σ y π de las constantes de acoplamiento interprotónicas del butadieno ^{a,b)}

	INDO/p			INDO ^{c)}			EXPERIMENTAL
	TOTAL	σ	π	TOTAL	σ	π	
$J_{5,6}$	0.44	1.14	-0.70	4.85	6.45	-1.60	1.74 ^{d)}
$J_{5,7}$	10.54	9.99	0.56	9.21	7.85	1.36	10.17 ^{d)}
$J_{5,8}$	-1.39	-1.19	-0.20	-1.26	-0.65	-0.62	-0.86 ^{d)}
$J_{5,9}$	2.19	1.77	0.42	1.01	0.17	0.84	0.60 ^{d)}
$J_{5,10}$	4.17	3.73	0.44	2.40	1.58	0.84	1.30 ^{d)}

- a) Todos los valores en Hz.
 b) Numeración de acuerdo con la fig. II.
 c) Tomado de referencia (84).
 d) Tomado de referencia (88).

Tabla 11 Componentes σ y π de las constantes de acoplamiento en el benceno^{a)}

	INDO/p		INDO ^{b)}			EXPERIMENTAL ^{c)} J ^π EXPERIMENTAL ^{d)}		
	TOTAL	σ	π	TOTAL	σ		π	
J ^{orto}	9.18	8.77	0.41	8.15	7.55	0.61	7.540	0.75
J ^{meta}	0.50	0.77	-0.27	2.13	2.57	-0.44	1.380	-0.36
J ^{para}	3.75	3.24	0.51	1.15	0.63	0.52	0.653	0.62
¹ J _{CH}	151.27	149.17	2.1	140.29	137.29	3.00	158.45	
² J _{CH}	-4.37	-3.00	-1.37	-4.94	-2.70	-2.24	1.4	
³ J _{CH}	9.69	8.70	0.99	9.41	7.77	1.63	7.60	
⁴ J _{CH}	-2.71	-1.25	-1.45	-2.71	-0.49	-1.78	-1.29	

- a) Todos los valores en Hz.
b) Tomado de referencia (84).
c) Tomado de referencia (88).
d) Los valores experimentales supuestos para la J^π se obtuvieron usando la regla de sustitución del grupo metilo (99).

Tabla 12 Contribuciones σ y π de las constantes interprotónicas en la piridina^{a,b)}

	TOTAL	INDO/p		TOTAL	INDO		EXPERIMENTAL
		σ	π		σ	π	
$J_{H(2)H(3)}$	5.41	4.96	0.45	5.18	4.55	0.64	4.862 ^{c)}
$J_{H(2)H(4)}$	1.95	2.24	-0.29	3.09	3.54	-0.45	1.850 ^{c)}
$J_{H(2)H(5)}$	3.05	2.61	0.44	1.84	1.29	0.55	0.984 ^{c)}
$J_{H(2)H(6)}$	-0.24	0.05	-0.30	0.46	0.88	-0.42	-0.128 ^{c)}
$J_{H(3)H(4)}$	9.35	8.94	0.41	8.46	7.81	0.65	7.656 ^{c)}
$J_{H(3)H(5)}$	1.72	1.99	-0.27	2.01	2.50	-0.49	1.360 ^{c)}

a) Todos los valores en Hz.

b) La numeración está de acuerdo con la figura II.

c) Tomado de la referencia (88).

- Rompimiento de la simetría e inestabilidades de la función de onda INDO/p del etano.

Puede observarse que en las tablas anteriores no se han presentado resultados del etano. Esto se debe a que en esta molécula y otras como las del metanol, etanol y cis-acetaldoxima, no se pudieron calcular las constantes de acoplamiento, pues el ciclo autoconsistente diverge cuando se resuelven las ecuaciones de Blizzard y Santry (9), si se usa el método INDO/p para calcular la función de onda de orden cero.

Esta divergencia indica que la función de onda correspondiente, es inestable (102). Recientemente se encontró en este laboratorio que otros métodos de orbitales moleculares de reconocida calidad como el INDO/S y el MNDO dan algunas funciones de onda que presentan inestabilidades del tipo "non singlet" (102, 103), y se logró demostrar (102) que el cálculo autoconsistente de las ecuaciones de Blizzard y Santry no converge sí y sólo sí la función de onda presenta estas inestabilidades.

Pese a que en el caso del etano no se ha encarado, el estudio de las inestabilidades de Hartree-Fock con el formalismo propuesto por Cizeck y Paldus (104-108) el análisis de su función de onda de orden cero, muestra que no sólo existen inestabilidades de tipo "non singlet", sino también de tipo singlete. Esta afirmación se basa en que esa función de onda no presenta los elementos de simetría del sistema de núcleos que forman la molécula. Este rompimiento de la simetría puede observarse en la tabla 13 en la que se muestran los "bond orders" diagonales de los átomos de hidrógeno, correspondientes a uno de los metilos del

del etileno para la conformación eclipsada. La molécula pertenece al grupo de simetría D_{3H} . Se observa que los "bond order" del átomo 1 (véase figura III) difieren de los de los átomos 2 y 3, de tal forma que la función de onda tiene un sólo plano de simetría paralelo al eje \overline{CC} de la molécula, en lugar de los tres que tiene el conjunto de núcleos en esta conformación. Idénticas conclusiones se obtienen analizando la conformación estrellada.

Tabla 13 "Bond order" diagonales de los hidrógenos para la molécula del etano en la conformación eclipsada, calculados con el método INDO/p^{a,b)}

ATOMO	P_{ss}	$P_{p_x p_x}$	$P_{p_y p_y}$	$P_{p_z p_z}$
H ₁	0.5064	0.2920	0.1754	0.2065
H ₂	0.3831	0.2947	0.1092	0.3724
H ₃	0.3831	0.2947	0.1092	0.3724

- a) La numeración de los átomos y las coordenadas corresponden a las que se presentan en la figura III.
 b) Todos los valores están en unidades atómicas.

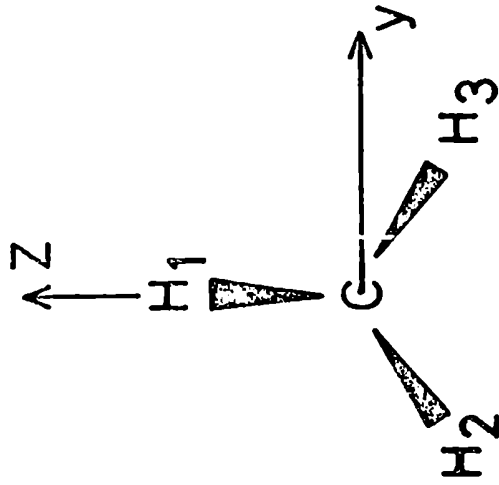


FIGURA III: Numeración de los protones del etano en la conformación eclipsada, y coordenadas cartesianas que se emplearon para el cálculo INDO/p.

Este problema, conocido como "dilema de simetría" y planteado desde mucho tiempo atrás por Lowdin (109, 110), se debe a que no es necesario que las funciones de onda que se obtienen a partir de los principios minimales, como las de Hartree-Fock, tengan la simetría de la estructura de los núcleos (110). Se han encontrado muchos casos en los que las funciones de onda de Hartree-Fock que se obtienen sin poner restricciones en sus elementos de simetría, tienen menor energía que las que se obtienen a partir del mismo método, pero imponiendo esas restricciones. Diferentes autores (108, 111-113) demostraron que este rompimiento de la simetría, se debe a que la función de onda presenta inestabilidades del tipo singlete.

No se intentó forzar la convergencia en los cálculos con funciones de onda inestables, pues se conoce bien (110) que los problemas de rompimiento de simetría e inestabilidades en general están ligados a la importancia que tiene en estos casos la energía de correlación electrónica, de tal forma que la descripción de la función de onda por un sólo determinante de Slater, no es una aproximación correcta. Tampoco se intentó calcular las constantes de acoplamiento usando interacción de configuraciones debido a que la complejidad de este tipo de cálculos exceden los límites de esta Tesis.

- Conclusiones del capítulo III

De los resultados expuestos en este capítulo, puede afirmarse que la inclusión de orbitales $2p$ para el hidrógeno en la base de orbitales atómicos del INDO, necesaria para poder calcular las contribuciones orbital y dipolar de las constantes de acoplamiento con protones, no sólo no logra los razo-

nablemente buenos resultados, que para el término de Fermi se obtienen con el método INDO, sino que en general los valores que se obtienen son ligeramente mejores, en especial en los acoplamientos geminales. De lo expuesto se concluye que tiene sentido calcular en la forma propuesta los términos orbital y dipolar, y que los resultados que se obtienen son confiables por lo menos en el grado en el que lo son los del INDO standard para el término de Fermi.

CAPITULO IV :

RESULTADOS DEL CALCULO SEMIEMPIRICO DE LAS CONTRIBUCIONES ORBITAL Y DIPOLAR EN LOS ACOPLAMIENTOS X-H, DONDE X = (H, C, N, O, ó F)

En este capítulo se desarrolla el núcleo central del presente trabajo de Tesis. Se describen los resultados que se obtuvieron para las contribuciones orbital y dipolar calculadas en forma semiempírica, utilizando el método INDO/p de orbitales moleculares y la teoría de perturbaciones de Hartree-Fock acoplado (CHF) (9).

Las contribuciones orbital y dipolar a las constantes de acoplamiento entre núcleos magnéticos de la primer fila (^{13}C , ^{15}N y ^{19}F), se estudiaron ampliamente durante la década pasada (9, 18). No obstante, estas contribuciones se tuvieron muy poco en cuenta en los acoplamientos que involucran algún protón. En capítulos anteriores se detallaron las dificultades que se presentan cuando se los quiere calcular con métodos semiempíricos. También se expuso la forma en que se superan esas dificultades al emplear el INDO/p. No obstante, antes de describir los resultados de este trabajo, es muy importante comentar los cálculos que realizaron otros autores para moléculas pequeñas con métodos *ab initio* (20-26). Debe tenerse en cuenta que en los cálculos *ab initio* la aproximación monocéntrica no es necesaria, pues como se utilizan orbitales gaussianos, las integrales multicéntricas se pueden calcular analíticamente.

El artículo de Guest *et al.* (24) es un importante trabajo en el que se analiza cuidadosamente el uso de la teoría de CHF y la aplican al

cálculo de todos los términos de segundo orden de las constantes de acoplamiento de las moléculas de agua, metano, amoníaco y ácido fluorhídrico. También analizaron la dependencia de las constantes con la base usada y concluyeron que si es extensa e incluye funciones de polarización los resultados son casi independientes de ella. Resaltan la importancia de estas funciones, sobre todo para las constantes geminales. Estos resultados están de acuerdo con los de Ostlund *et al.* (114), quiénes a fines de la década del 60 concluyeron que los cálculos *ab initio* de constantes de acoplamiento con bases poco extensas dan resultados en total desacuerdo con la experiencia. Los resultados del trabajo de Guest *et al.* (24) si bien no tienen una buena concordancia con los valores experimentales, al menos logran reproducir una importante serie de tendencias experimentales en las moléculas estudiadas.

Kowalewski *et al.* (23) calcularon el término de contacto de Fermi en las mismas moléculas que Guest *et al.* (24), pero pusieron el énfasis de su trabajo en discutir la falta de validez del teorema de Hellmann-Feynman cuando se usan funciones de onda multiconfiguracionales. Con sus resultados compararon los métodos del tipo SOS con el FPT cuando se usa la interacción de configuraciones. Los resultados muestran la importancia que tiene la correlación electrónica, sobre todo en las constantes geminales de la serie estudiada. No obstante, los autores concluyeron usando los valores calculados por Guest *et al.* (24), que si se desean reproducir las tendencias experimentales es necesario considerar las interacciones que no son de contacto.

Lazzareti (25) calculó todos los términos de segundo orden de

las constantes de acoplamiento en la molécula del agua, para comparar la aproximación geométrica (GA), (115) con el método de CHF. Los resultados muestran que sólo el método de CHF da resultados razonables. Sus valores son muy similares a los que obtuvieron Guest *et al.* (24) para esta misma molécula. En otro trabajo (26), este autor calculó usando la teoría de CHF las diferentes contribuciones en los acoplamientos del metanol. Estos resultados no se pueden comparar con otros, pues no existen más cálculos *ab initio* para esta molécula, ni se la ha calculado en esta Tesis pues su función de onda INDO/p presenta inestabilidades similares a las que se describieron en el capítulo anterior para la del etano.

Los trabajos de Lee y Schulman (20-22) presentan el cálculo de los términos orbital y dipolar para un conjunto reducido de moléculas pequeñas usando en algunos casos una base del tipo 6-31G y en las moléculas más pequeñas otras más extensas. Los resultados para los acoplamientos a través de una unión para el agua y el ácido fluorhídrico, son similares tanto a los de Guest *et al.* (24) como a los de Lazzareti (25). No obstante, el término orbital del acoplamiento geminal interprotónico del agua es diferente del calculado por los otros autores. En general en ambos trabajos la discusión de los resultados es extremadamente pobre, pues el término de contacto de Fermi no se calculó con la misma base y se comparan los resultados de los diferentes mecanismos con los valores experimentales, que incluyen todos los términos. En los trabajos de Lee y Schulman (20-22) se presenta otro serio inconveniente, pues en las moléculas que tienen uniones múltiples las funciones de onda que se calcularon presentan inestabilidades del tipo "non singlet".

Estos inconvenientes, que son similares en alguna medida a los observados en esta Tesis para el etano, hacen que diverja el cálculo CHF del término dipolar (22), pero como la inestabilidad es del tipo triplete también implica que el cálculo CHF del término de contacto, que no calcularon los autores (20-22), diverje. Por lo tanto, los resultados que se presentan en esos trabajos no se comparan con los que se obtuvieron en esta Tesis pues, según el criterio del autor, no tienen la confiabilidad del resto de los cálculos *ab initio* discutidos anteriormente.

Si bien los métodos de cálculo se discutieron en el capítulo II, es necesario precisar algunos conceptos antes de describir los resultados que se obtuvieron para las contribuciones orbital y dipolar. Los cálculos se realizaron con el programa JOTA descrito en el capítulo II. Así se calcularon las contribuciones orbital, dipolar y de Fermi. La última se recalculó para que sirviera para la comprobación de los resultados, pues se pueden comparar con los que se lograron con el programa FINITE (79) modificado, y que se discutieron en el capítulo III.

Los resultados obtenidos se compararon con los de los cálculos *ab initio* mencionados anteriormente y con los valores experimentales en los casos en que se encontraron en la bibliografía.

Se efectuó una correlación lineal, en un conjunto seleccionado de moléculas, entre los valores calculados y los experimentales. Esta correlación que es de la forma

$$J_{xH}^{\text{exp}} = S_x^2(0) S_H^2(0) J_{xH}^3 + \langle r^{-3} \rangle_x \langle r^{-3} \rangle_H (J_{x,H}^{1b} + J_{xH}^2), \quad x = \text{C ó H}$$

permitió determinar por cuadrados mínimos los valores de las densidades electrónicas en el origen y de los valores medios de r^{-3} para los átomos de carbono y de hidrógeno. En el caso de los de flúor y nitrógeno, esos valores se calcularon usando las reglas de Slater (83), ya que se disponía de pocos datos significativos para hacer la regresión lineal. Para realizarla, se usó el programa CORLIN (116) de correlación lineal múltiple desarrollado en este laboratorio para una minicomputadora NIC-80. Los valores así obtenidos para $S^2(0)$ y $\langle r^{-3} \rangle$, se muestran en la tabla 14.

Tabla 14 Valores numéricos de las integrales monocéntricas usadas en esta Tesis para calcular los términos de Fermi, orbital y dipolar en los acoplamientos H-H y H-X ($X = C, N, F$ y O)^{a)}.

X	$S_X^2(0)$	$\langle r_X^{-3} \rangle$
H	0.3479	1.1498
C	4.5458	2.5780
N	6.9265	2.4716
O	12.0658	3.9248
F	21.3126	5.8587

a) Todos los valores están en a_0^{-3} .

Para facilitar su discusión, los resultados se presentan en tablas similares a las del capítulo anterior. Sin embargo, los valores del término de Fermi difieren de los que se presentaron antes, pues ahora se han reparametrizado las densidades electrónicas en las posiciones de los núcleos interactuantes.

En la tabla 15 se muestran los resultados obtenidos para los acoplamientos interprotónicos geminales. Se observa que las contribuciones orbital y dipolar no son en absoluto despreciables para la mayoría de los acoplamientos considerados. Esta afirmación es particularmente importante en el caso de la serie isoelectrónica de los hidruros de la primera fila: metano, amoníaco y agua, donde, al incluir las interacciones que no son de contacto, se logra reproducir correctamente la secuencia experimental. Esta conclusión coincide con las de Kowalewski *et al.* (23) y las de Guest *et al.* (24), quienes mostraron, como se ha comentado anteriormente, que la inclusión de los términos orbital y dipolar es de importancia crucial para reproducir esa secuencia experimental. No obstante, es importante recalcar que existe una seria discrepancia entre los resultados semiempíricos de este trabajo y los cálculos *ab initio*, pues las contribuciones que no son de contacto difieren en su signo. Sin embargo, en ambos casos modifican al término de Fermi de manera que la constante total calculada, única magnitud accesible experimentalmente, mejore la concordancia con los valores experimentales de la serie. También debe indicarse que es mejor la concordancia cuantitativa con los valores experimentales que se obtiene con el método INDO/p que con los *ab initio*.

Además en esa serie isoelectrónica las contribuciones orbital y dipolar son importantes y mejoran la concordancia con los valores experimentales, en estas otras moléculas: fluoruro de metilo, keteno, fluoruro de vinilo y 1,1-difluoroetileno. En cambio en estas otras moléculas: etileno, formamida, ciclopropano y butadieno la concordancia con los valores experimentales es peor cuando se tienen en cuenta los términos que no son de contacto. No obstante estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta que los valores del término de contacto de Fermi tanto con los métodos INDO como INDO/p, están pobremente reproducidos. En general estas tendencias están de acuerdo con las conclusiones del capítulo III en el sentido que el INDO/p presenta resultados superiores a los del INDO, fundamentalmente en las moléculas que contienen heteroátomos.

En las constantes de acoplamiento del tipo ${}^1J_{CH}$ las interacciones por mecanismos que no son de contacto son de muy poca importancia, tal como puede observarse en la tabla 16 donde se ve que son prácticamente despreciables, excepto en el caso del metano y del formaldehído. La mejor concordancia de los resultados del método INDO/p, respecto de sus similares del capítulo III, se debe exclusivamente a la reparametrización de las densidades electrónicas en el origen y no a la inclusión de las interacciones orbital y dipolar. La poca importancia de estos últimos frente al término de contacto de Fermi está claramente de acuerdo con la bien conocida correlación entre este tipo de constantes de acoplamiento y el carácter s del átomo de carbono (7). Debe notarse que las interacciones orbital y dipolar se originan en los orbitales p mientras que la interacción de contacto de

Tabla 15 Contribuciones de contacto, orbital y dipolar de los acoplamientos geminales H-H, calculados con el método INDO/p^{a)}

	INDO/p				INDO	
	CONTACTO	ORBITAL	DIPOLAR	TOTAL		EXPERIMENTAL ^{b)}
Metano	-6.95	-4.21	-1.66	-12.82	-6.13	-12.4
Amoníaco	-3.68	-4.62	-2.15	-10.45	-6.37	-10.35
Agua	-3.96	-2.21	-0.98	- 7.15	-8.07	- 7.2
Etileno	0.98	-2.29	-0.64	- 1.95	3.24	2.5
Fluorometilo	-3.65	-0.76	-0.32	- 4.73	-1.85	- 9.6
Cianometano	-6.87	-1.15	-0.52	- 8.54	-7.73	-16.9
Cianofluorometano	-3.72	-0.54	-0.20	- 4.46	-4.42	
Difluorometano	6.85	-0.35	-0.13	6.37	7.97	
Keteno	-11.69	-2.15	-0.75	-14.59	-11.92	-15.8
Fluoruro de vinilo	-2.04	-2.21	-0.75	- 5.00	-0.18	-3.06 a -3.4
1,1-difluoroetileno	-1.21	-1.59	-0.59	- 3.39	-1.68	-4.65 a -5.3
Formamida	2.10	-2.96	-1.22	- 2.08	4.59	2.30
Ciclopropano	-4.57	-5.45	-1.54	-11.56	2.04	-3.9
Butadieno	0.42	-2.25	-0.75	- 2.58	4.85	1.74

a) Todos los valores en Hz.

b) Los valores experimentales se sacaron de la referencia (88).

Tabla 16 Contribuciones de Fermi, orbital y dipolar de las $^1J_{CH}$ calculadas con el método INDO/p^{a)}

	INDO/p			INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}
	CONTACTO	ORBITAL	DIPOLAR		
Metano	112.80	8.52	2.40	122.91	125.0
Acetileno	244.28	0.36	0.09	232.65	248.7
Etileno	159.26	1.12	0.51	156.70	156.2
Benceno	160.21	0.13	0.32	140.30	158.45
Butadieno ^{c)}					
C(1)-H(5)	154.49	0.78	0.37	149.24	159.211
Ciclopropano	200.70	0.23	1.13	163.13	161.
Piridina					
H(2)-C(2)	181.16	-0.33	-0.02	157.07	177.63
H(3)-C(3)	161.86	0.23	0.27	144.19	163.04
H(4)-C(4)	158.68	0.28	0.34	138.86	162.41
Fluoruro de metilo	146.48	-0.32	-0.39	140.08	149.1
Cianofluorometano	148.52	-0.04	-0.07	138.60	166.0
Cianometano	123.29	0.97	0.18	122.50	136.1
Difluorometano	178.33	-0.17	-0.12	166.80	184.5
Acido cianhídrico	113.46	-0.48	0.55	232.68	275 a 269
Keteno	170.52	-0.12	0.24	168.75	
Fluoruro de vinilo ^{d)}					
gem	202.29	-0.54	0.08	183.11	200.2

Tabla 16 Cont...

	CONTACTO	INDO/p		DIPOLAR	TOTAL	INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}
		ORBITAL					
trans	162.96	0.81	0.40	164.17	162.35	162.2	
cis	156.79	0.67	0.30	157.76	153.26	159.18	
1,2-difluoretilenos							
trans	190.71	-0.83	-0.24	189.64	179.51		
cis	200.78	-0.62	-0.14	200.02	187.04		
1,1-difluoretileno							
	163.64	-0.02	-0.02	163.60	160.11		
Formaldehído	190.48	-5.78	-9.72	174.98	180.51	172.0	

- a) Todos los valores están en Hz.
 b) Los valores experimentales se sacaron de la referencia (88).
 c) Véase la figura II.
 d) Gem, trans y cis indican la posición del protón interactuante respecto del átomo de flúor.

;

Fermi se origina en los orbitales de simetría s .

Como se ha comentado anteriormente, uno de los tipos de constantes de acoplamiento cuyo cálculo presenta mayores dificultades es el de las ${}^2J_{CH}$ (7, 91-93). En este tipo de constantes, no se logra ninguna mejora en su cálculo cuando se tienen en cuenta los mecanismos de interacción que no son de contacto. Como puede verse en la tabla 17, en general las contribuciones orbital y dipolar son de signo contrario y la mejora que se observa en el acetileno es de poca significación respecto de las discrepancias que se observan con los valores experimentales.

Los resultados de los acoplamientos entre hidrógeno y flúor se muestran en la tabla 18. Para el ácido fluorhídrico existen, como se ha comentado anteriormente, cálculos *ab initio* de base extendida (20, 22-24) para las contribuciones que no son las de contacto. En esos cálculos se ha demostrado la importancia que tiene en este acoplamiento el término orbital, en tanto que la contribución dipolar se encontró mucho más pequeña y de signo contrario que la anterior. En el caso del INDO/p ambas contribuciones son de igual signo y si bien el término orbital es mayor que el dipolar en un factor cercano a 2, es un orden de magnitud menor que el calculado por métodos *ab initio*, mientras que el dipolar que aquí se presenta, es casi la mitad del correspondiente valor no empírico. No obstante, si se compara la contribución de los mecanismos que no son de contacto con el de Fermi, llega a tener cierta importancia y lo corrige en el sentido correcto, pese a que el acoplamiento total, sigue siendo negativo. Debe tenerse en cuenta que ese signo es muy difícil de reproducir y sólo recientemente se lo ha logrado (7). También las

Tabla 17 Contribuciones de Fermi, orbital y dipolar de las constantes ${}^2J_{CH}$ calculadas con el método INDO/ ρ^a)

	INDO/ ρ			INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}
	CONTACTO	ORBITAL	DIPOLAR		
Acetileno	2.61	3.07	1.36	2.52	49.3
Etileno	-12.74	-0.79	0.62	-11.57	-2.4
Ciclopropano	-6.29	-2.30	0.48	-4.62	-2.6
Benceno	-4.70	-0.52	0.28	-4.94	1.14
Piridina ^{c)}					
H(2)-C(3)	3.12	-0.22	0.32	0.99	8.47
H(3)-C(2)	-4.47	-0.62	0.22	-4.38	3.12
H(3)-C(4)	-4.81	-0.53	0.39	-5.70	0.70
H(4)-C(3)	-5.99	-0.47	0.29	-5.92	0.84
Butadieno ^{c)}					
H(5)-C(2)	-10.89	1.77	0.77	-9.78	
Keteno	-10.03	-0.76	0.27	-7.85	
Fluoruro de vinilo ^{d)}					
cis	-13.13	-1.76	0.43	-13.77	
trans	-4.49	-1.59	0.54	-3.63	
1,2-difluoretilenos					
cis	5.89	-0.62	0.48	4.15	
trans	-6.41	-1.14	0.31	-6.98	

Tabla 17 cont....

	INDO/p			INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}
	CONTACTO	ORBITAL	DIPOLAR		
1,1-difluoroetileno	-8.23	-1.49	0.43	-6.86	
CH-metano	-18.69	-1.12	0.08	-11.79	-10.0
CN,F-metano	-12.34	-0.69	-0.13	-8.78	

- a) Todos los valores están en Hz.
 b) Los valores experimentales se sacaron de la referencia (88).
 c) Véase la figura II.
 d) Cis y trans indican la posición del protón interactuante respecto del átomo de flúor.

!

Tabla 18 Contribuciones de Fermi, orbital y dipolar de las J_{HF} , calculadas usando el método INDO/p^{a)}

	INDO/p			TOTAL	INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}
	CONTACTO	ORBITAL	DIPOLAR			
Acido fluorhídrico	24.49	13.88	5.70	-4.91	-150.22	520
Fluoruro de metilo	21.85	-6.74	3.52	18.63	4.68	46.4
Trifluorometano	30.54	-1.36	0.02	29.20	32.34	79.23
Cianofluorometano	8.04	-4.14	0.36	4.26	6.75	
Difluorometano	10.56	-5.32	0.04	5.28	10.80	50.22
Fluoruro de vinilo						
gem	22.65	2.21	0.24	25.10	16.61	84.67 a 86.54
trans	71.90	-0.27	0.59	72.22	66.20	19.63 a 21.77
cis	35.95	1.48	0.65	38.08	26.7	51.81 a 56.38
1,2-difluoroetileno(trans)						
gem	13.24	1.30	0.41	14.95	14.83	75.03 a 71.10
cis	13.20	3.30	1.04	17.54	11.91	2.80 a 3.57
1,2-difluoroetileno(cis)						
gem	8.26	0.80	0.24	9.30	8.06	71.70 a 72.67
trans	38.38	0.59	0.40	39.37	40.34	19.63 a 21.94
1,1-difluoroetileno						
trans	60.26	-1.16	0.22	59.32	57.41	33.76 a 36.49
cis	16.33	-0.16	0.29	16.46	11.80	0.61 a 1.23

a) Todos los valores están en Hz.

b) Los valores experimentales se sacaron de la referencia (88).

contribuciones orbital y dipolar parecen ser importantes en los acoplamientos HF a través de más de una unión. Siendo la primera, la más significativa. Aunque no son despreciables, su inclusión no es suficiente para mejorar los pobres resultados que se obtienen respecto de los valores experimentales.

En los acoplamientos $^{15}\text{N-H}$ las interacciones que no son de contacto parecería que son de una importancia secundaria. Los resultados INDO/p se muestran en la tabla 19. Al igual que lo que se comentó en el capítulo III para el término de contacto en la formamida, sólo cuando se utiliza una estructura geométrica no plana (94), se puede reproducir la secuencia experimental cis, trans, que no se altera cuando se incluyen las contribuciones orbital y dipolar. Debe observarse también que estos términos son en general, menos sensibles a los cambios estructurales que el de Fermi. En general no se puede observar una tendencia definida sobre una mejor o peor concordancia con los valores experimentales cuando se incluyen los términos orbital y dipolar.

En la tabla siguiente, tabla 20, se muestra una variedad de constantes de acoplamiento entre protones y entre protones y carbono a través de más de dos uniones químicas. Puede observarse que tanto en el etileno, como en los etilenos sustituidos y en la formamida, las contribuciones que no son de contacto en los acoplamientos cis y trans son prácticamente las mismas, y se ven afectadas mucho menos que la de contacto por la presencia del sustituyente. La inclusión de estos términos mejora los valores calculados respecto de los experimentales entre los núcleos en posición trans, mientras que sucede lo contrario para los acoplamientos cis. Estos resultados indicarían, de-

bido a la invariancia respecto del camino de los términos orbital y dipolar, que el método propuesto subestima las contribuciones de Fermi para los acoplamientos cis. Una conclusión similar se obtiene a partir de los resultados del ciclopropano, en cuyo caso la inclusión de los términos orbital y dipolar conduce a una inversión en la secuencia de los valores calculados para los acoplamientos cis y trans, respecto de los experimentales.

En los compuestos aromáticos analizados, es decir, la piridina y el benceno, se encuentra que las contribuciones diferentes del término de Fermi no son despreciables en los acoplamientos H-H vicinales. En general, tanto en los acoplamientos H-H como en los C-H su importancia relativa decrece rápidamente al aumentar el número de uniones entre los núcleos interactuantes. Para los acoplamientos H-H a través de tres y cuatro uniones los cálculos que se presentan muestran que las contribuciones orbital y dipolar son muy semejantes para el benceno y la piridina.

En la tabla 21 se presentan los resultados obtenidos para las constantes reducidas, a través de una unión, en los hidruros de la primera fila. Son muchos los estudios que se realizaron sobre estas constantes (7); recientemente se ha discutido la importancia de sus contribuciones orbital y dipolar, calculadas con los métodos *ab initio* descritos en la primera parte de este capítulo (23,24). Estos valores se comparan en esta tabla con los del INDO/p, del INDO y los experimentales. Se observa que sólo los resultados de Guest *et al.* (24) reproducen correctamente la secuencia experimental, y lo logran independientemente de que se consideren o no las contribuciones orbital y dipolar. Por su parte, los resultados de Kowalewski

Tabla 19 Diferentes contribuciones a las constantes de acoplamiento $^{15}\text{N-H}$ de acuerdo con el método INDO/p^{a)}

	INDO/p				INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}
	CONTACTO	ORBITAL	DIPOLAR	TOTAL		
Amoniaco	-71.99	-1.57	-1.28	-74.84	-42.64	-61.2
Cianofluorometano	-2.95	-0.54	-0.20	-3.69	-2.68	
Cianometano	-4.47	-0.66	-0.23	-5.36	-3.06	-3.2
Acido cianhídrico	10.46	1.95	-0.09	12.32	11.27	8.7
Formamida ^{c)}						
cis	-80.84	-0.61	-0.82	-82.27	-90.20	-86.4
	(-74.56)	(-0.63)	(0.80)	(-75.99)	(-80.9)	
trans	-79.03	-0.68	-0.94	-80.65	-84.86	-89.7
	(-78.15)	(-0.72)	(-0.91)	(-79.78)	(-86.01)	
Piridina ^{a)}						
H-N 2-uniones	-15.90	-0.04	-0.11	-16.05	-16.96	-10.76
H-N 3-uniones	- 1.22	-0.04	0.08	-1.18	-0.63	-1.56
H-N 4-uniones	- 2.15	-0.02	-0.00	-2.17	0.53	+0.21

a) Todos los valores están en Hz.

b) Los valores experimentales se sacaron de la referencia (88).

c) Los valores entre paréntesis se calcularon usando la geometría experimental (94). Cis y trans indican la posición del protón interactuante del átomo de oxígeno.

Tabla 20 Contribuciones de contacto, orbital y dipolar de una serie de acoplamientos con protones a través de más de dos uniones calculados con el método INDO/p.

	INDO/p			INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}
	CONTACTO	ORBITAL	DIPOLAR		
Acetileno					
H-H	8.10	-0.62	-2.61	10.99	9.5
Etileno					
H-H cis	10.83	-1.87	-0.45	9.31	11.7
H-H trans	24.00	-1.55	-0.34	25.15	19.1
Ciclopropano					
H-H cis	9.68	-4.04	-1.11	5.89	9.5
H-H trans	9.64	-2.94	-0.96	5.74	5.5
Fluoruro de vinilo					
H-H cis	4.07	-1.72	-0.53	4.74	4.7
H-H trans	15.53	-1.43	-0.42	20.73	12.8
Formamida					
H-H cis	1.67	-1.39	-0.53	1.14	1.7 a 2.10
H-H trans	14.97	-1.12	-0.46	20.04	12.9 a 13.5
1,2-difluoroetilenos					
cis H-H	2.08	-1.14	-0.37	2.87	
trans H-H	14.98	-0.97	-0.28	19.41	
Butadieno ^{c)}					
H(5)-H(7)	9.19	-1.49	-0.41	9.21	10.17
H(5)-H(8)	-1.21	-0.29	-0.01	-1.26	-0.86

Tabla 20 Cont....

	INDO/p				INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}
	CONTACTO	ORBITAL	DIPOLAR	TOTAL		
H(5)-H(9)	1.90	0.22	0.17	2.29	1.01	0.60
H(5)-H(10)	3.62	0.36	0.22	4.20	2.40	1.30
Benceno						
H-H orto	8.28	-0.98	-0.30	7.00	8.15	7.540
H-H meta	0.47	-0.16	-0.02	0.29	2.13	1.380
H-H para	3.30	0.06	0.08	3.48	1.15	0.653
C-H 3-uniones	10.31	0.27	-0.10	10.48	9.40	7.60
C-H 4-uniones	-2.88	0.39	-0.05	-2.54	-2.27	-1.29
Piridina ^{c)}						
H(2)-H(3)	4.71	-0.98	-0.31	3.42	5.18	4.862
H(2)-H(4)	1.70	-0.27	-0.08	1.35	3.09	1.850
H(2)-H(5)	2.66	-0.02	0.01	2.65	1.84	0.984
H(2)-H(6)	-0.20	-0.12	-0.03	-0.35	0.46	-0.128
H(3)-H(4)	8.15	-1.09	-0.34	6.72	8.46	7.656
H(3)-H(5)	1.51	-0.22	-0.08	1.21	2.01	1.36
H(2)-C(4)	8.34	0.14	0.00	8.48	8.53	6.34
H(3)-C(5)	8.99	0.31	-0.07	9.23	8.72	6.56
H(2)-C(6)	12.49	0.14	-0.09	12.54	13.14	11.16

Tabla 20 Cont....

	INDO/p			TOTAL	INDO	EXPERIMENTAL ^{b)}
	CONTACTO	ORBITAL	DIPOLAR			
H(4)-C(2)	9.65	0.18	-0.07	9.76	9.42	6.85
H(2)-C(5)	-2.71	0.25	0.02	-2.44	-2.58	-1.65
H(3)-C(6)	-2.90	0.38	0.14	-2.38	-2.91	-0.92

- a) Todos los valores en Hz.
- b) Los valores experimentales se sacaron de la referencia (88).
- c) Véase figura II.

Tabla 21 Comparación de los resultados de diferentes métodos de orbitales moleculares para el cálculo de las constantes reducidas a través de una unión en los hidruros de la primera fila^{a)}

	NH ₃	OH ₂	CH ₄
Guest <i>et al.</i> ^{b)}			
contacto	57.5	48.8	48.2
no-contacto	2.2	7.1	0.4
total	59.7	55.8	48.6
Kowaleswki <i>et al.</i> ^{c)}			
contacto	43.9	40.2	37.7
total	46.1	48.1	38.1
INDO/p			
contacto	59.0	31.9	37.4
no-contacto	2.3	2.7	3.6
total	61.4	34.6	41.0
INDO	35.0	7.9	41.0
Exp. ^{d)}	50.31	48.5	41.4

a) Todos los valores están en 10^{20} cm^{-3} .

b) Tomados de la referencia (24).

c) Tomados de la referencia (23). Las contribuciones que no son de contacto fueron tomadas por Kowalewski *et al.* del trabajo de Guest *et al.*; por ello no se reproducen aquí.

d) Los valores experimentales se sacaron de la referencia (88).

et al., (23) sólo la reproducen al tener en cuenta únicamente el término de contacto de Fermi, mientras que las calculadas con el INDO/p no lo logran en ninguno de los casos considerados. Sin embargo, al tener en cuenta el signo y la importancia relativa de esos términos respecto de la que tienen en los acoplamientos geminales correspondientes (véase Tabla 15), da lugar a suponer que esta falla se debe muy probablemente a un pobre cálculo de las contribuciones de contacto. No obstante debe destacarse que los resultados INDO/p son muy superiores en este aspecto a los INDO.

Estos resultados semiempíricos de las contribuciones orbital y dipolar en acoplamientos que involucran protones que se calcularon utilizando la aproximación INDO, están avalados por los cálculos discutidos en el capítulo anterior. Allí quedó claramente demostrado que, al menos en cuanto al cálculo de constantes de acoplamiento, las funciones de onda INDO/p tienen una calidad similar a las del INDO. Pese a los desacuerdos cuantitativos que se observan en algunas pequeñas moléculas respecto de los métodos *ab initio*, los resultados de este capítulo permiten afirmar que las contribuciones orbital y dipolar en acoplamientos que involucran protones no son siempre despreciables, y en muchos casos, como por ejemplo, en las constantes interprotónicas geminales, tienen una marcada importancia. Finalmente, cabe agregar que la existencia de mecanismos que no son de contacto en acoplamientos entre flúor e hidrógeno, fue invocada por Schaefer *et al.* (27), para explicar anomalías en el comportamiento de la dependencia de esas constantes de acoplamiento con el solvente.

CAPITULO V :

DEPENDENCIA ESTRUCTURAL DE LAS CONSTANTES DE
ACOPLAMIENTO.

Una de las aplicaciones más importantes de la resonancia magnética nuclear, y en especial de la medición de las constantes de acoplamiento, es la determinación conformacional de moléculas orgánicas (7). No obstante, hasta el presente, sólo se la ha podido usar para obtener una descripción cualitativa de la estructura molecular, pues para que la descripción llegue a ser cuantitativa, los estudios espectroscópicos deben complementarse con un método adecuado para el cálculo de las constantes de acoplamiento. Como se indicó antes, el más confiable, y que se usa más comúnmente, es el FPT-INDO (7). Sin embargo, en este grupo de investigación han surgido sospechas (49, 52) que la dependencia estructural que predice, no se ajusta a los hechos físicos reales. En particular, parecería que es exagerada la notable sensibilidad que presenta ante pequeños cambios en los parámetros geométricos. Estas sospechas se basan en los siguientes hechos: i) en algunos casos en que se pudieron comparar los valores INDO de la dependencia de los acoplamientos con las distancias internucleares en moléculas diatómicas, con los que se obtuvieron por medio de otros cálculos *ab initio* (que pueden considerarse más confiables), mostraron que existen grandes discrepancias entre ellos (59). ii) En otro trabajo anterior (85), se verificó que las constantes de acoplamiento calculadas, sufren variaciones notables si se modifican los parámetros de unión (β^0) con que se calculan las funciones de onda INDO. En éste, los β^0 figuran como parámetros fijos, independientes de las distancias interatómicas. Sin embargo, Engelmann (49) demostró que los parámetros de

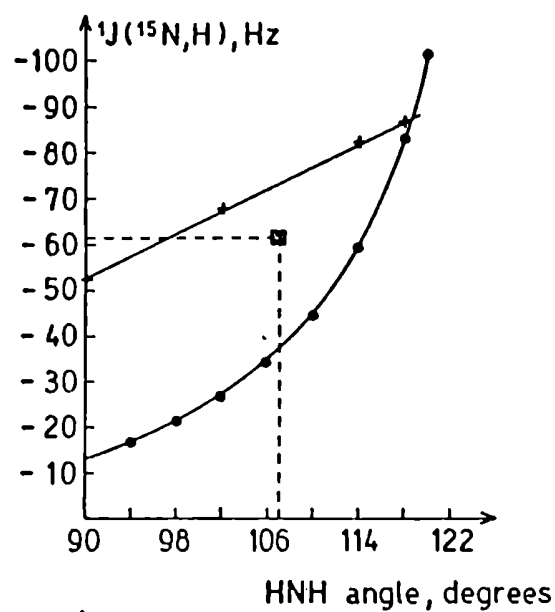
unión dependen de las distancias interatómicas en forma lo suficientemente marcada como para que al no tenerla en cuenta, se vean alteradas las constantes de acoplamiento. Esta última observación, por sí sola, basta para indicar que deben tomarse con mucha precaución los valores del INDO para la dependencia estructural de esas constantes. Debe recalarse que no existe ninguna evidencia experimental directa de cuál es esa dependencia geométrica, por lo que la comparación de los cálculos con la experiencia debe hacerse utilizando sólo razonamientos indirectos cuya validez en muchos casos es difícil de asegurar (7, 117). Por estos motivos, parece de sumo interés comparar la dependencia estructural del término de contacto de Fermi que predicen los métodos INDO e INDO/p. La comparación de estos resultados, además de permitir observar la influencia de las funciones de polarización, arrojaría cierta luz acerca de sí la dependencia que predice el INDO, que muchos autores consideran realista (7), puede aceptarse en forma cuantitativa o simplemente debe utilizarse sólo con relativa confiabilidad y en forma cualitativa. Nótese que los resultados del INDO/p deben considerarse tan confiables como los del INDO, pues en el capítulo III se ha demostrado que ambos son de una calidad similar cuando sus resultados se comparan con los experimentales para moléculas en las que la conformación geométrica se conoce (53). No se encaró el estudio de la dependencia estructural de los términos orbital y dipolar, debido a la gran cantidad de cómputo que requiere, junto con la observación efectuada en el capítulo anterior que indicaría que esos términos son menos sensibles a los cambios estructurales que el de Fermi.

- Comparación de las dependencias estructurales del INDO e INDO/p para el término de contacto de Fermi.

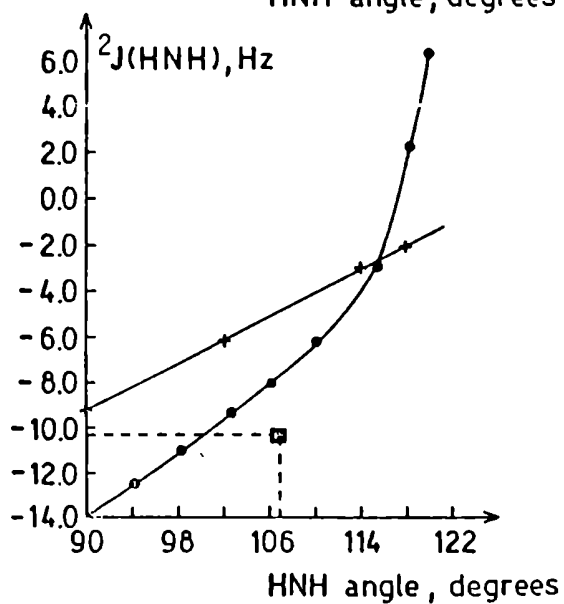
Los cálculos INDO/p se realizaron con el programa FINITE (79) modificado, cuya descripción se realizó en el capítulo II, mientras que los INDO se realizaron con el mismo programa, sin modificación alguna (79). Se usaron en ambos casos los $S^2(0)$ de Pople *et al.* (6). En todos los casos sólo se ha variado un parámetro geométrico por vez, manteniendo para los restantes los valores del modelo standard de Pople y Gordon (86).

Cuando fue posible, los resultados del INDO se tomaron de la bibliografía. En caso contrario, cuando en los trabajos originales no estaban en forma numérica, se los calculó explícitamente. Como la mayoría de los casos que aquí se presentan, figuran en la bibliografía estudiados por el INDO, las discusiones se basan en aquellas y en las evidencias experimentales indirectas cuyos datos se lograron obtener.

En la figura IVa y IVb se muestra, para la molécula de amoníaco, la dependencia de las constantes de acoplamiento $^1J_{15_{N-H}}$ y $^2J_{HH}$ con el ángulo HNH. Los valores numéricos se muestran en la tabla 22. Estas dependencias estructurales fueron estudiadas anteriormente por Wasylshen *et al.* (118) con el INDO y por Kowalewski *et al.* (119) con un método *ab initio*. Se observa que si bien los resultados INDO e INDO/p muestran una tendencia cualitativa semejante, la amplitud de la dependencia angular disminuye en forma notable por efecto de las funciones de polarización. Es importante comparar estos resultados con los *ab initio* del trabajo de Kowalewski *et al.* (119), donde la dependencia angular de la J_{HH} geminal es similar a la $^1J_{15_{NH}}$. Tanto el método INDO como el INDO/p reproducen esta tendencia. Se conoce empíricamente que las constantes del tipo $^1J_{NH}$ se pueden correlacionar con



a



b

FIGURA IV: Comparación de la dependencia angular de las constantes de acoplamiento del amoníaco, cuando se calculan con los métodos INDO(●) e INDO/p(+). a) $^1J_{^{15}\text{N}-\text{H}}$; b) $J_{\text{HH}}^{\text{geminal}}$.

■ Valor experimental.

Tabla 22 Comparación de la dependencia angular de las constantes de acoplamiento^{a)} y los "bond orders" en la molécula de amoníaco, cuando se calculan usando los métodos INDO e INDO/p.

θ	INDO/p			INDO		
	$J_{15_{NH}}$	J_{HH}	$P_{N(S)H(S)}^2$	$J_{15_{NH}}$	J_{HH}	$P_{N(S)H(S)}^2$
90°	-51.92	-8.81	0.207	-13.85	-14.00	0.136
94°	-57.27	-8.07	0.219	-16.85	-12.41	0.149
98°	-62.50	-7.19	0.231	-20.81	-11.02	0.164
102°	-68.04	-6.10	0.243	-26.16	-9.66	0.181
106°	-72.62	-5.17	0.255	-33.60	-8.16	0.201
109.47°	-77.15	-4.20	0.264	-42.58	-6.47	0.221
114°	-82.43	-3.04	0.277	-59.87	-3.07	0.254
118°	-86.92	-2.02	0.288	-83.69	2.16	0.288

- a) Todos los valores de las constantes de acoplamiento están en Hz.
 b) Se utilizó la estructura geométrica del modelo de Pople-Gordon(86), y los ángulos se variaron manteniendo la simetría C_{2v} .

el carácter s de la hibridización del nitrógeno (120). Por este motivo, en la figura V se representan los "bond order" $P_{N(s)H(s)}^2$ INDO e INDO/p en función de ese acoplamiento.

Los valores calculados con el INDO/p muestran una linealidad mayor que los del método INDO. Los coeficientes de correlación respectivos son de 0.9998 y 0.9845. En el último caso, sube a 0.9917 si en el cálculo del coeficiente de correlación se incluyen los efectos de transferencia de carga (118).

En la figura VI se comparan los resultados para el metano. En ambos casos se han variado los ángulos HCH, manteniendo la simetría C_{2v} . Se observa que los cálculos INDO para la J_{HH} geminal dan una dependencia similar a la que obtuvieron Maciel *et al.* (89) al variar un sólo ángulo HCH, es decir rompiendo la simetría C_{2v} . La tendencia que predice el INDO/p es totalmente diferente de la que provee el INDO. Por otra parte, se observa en la figura VIb que la constante $^1J_{CH}$ muestra una dependencia similar en ambos métodos, siendo los resultados INDO/p levemente menos sensibles a la variación del ángulo HCH.

En la figura VII se presenta la constante geminal en el etileno, en función del ángulo HCH. Se observan que ambos métodos muestran una tendencia similar, aunque en este caso los resultados del INDO son menos sensibles que los del INDO/p.

Wasylishen *et al.* (121) estudiaron la dependencia estructural que predice el método INDO, para las constantes de acoplamiento en las moléculas de oxoazirina y methylamina. En las figuras VIII y IX se comparan estos

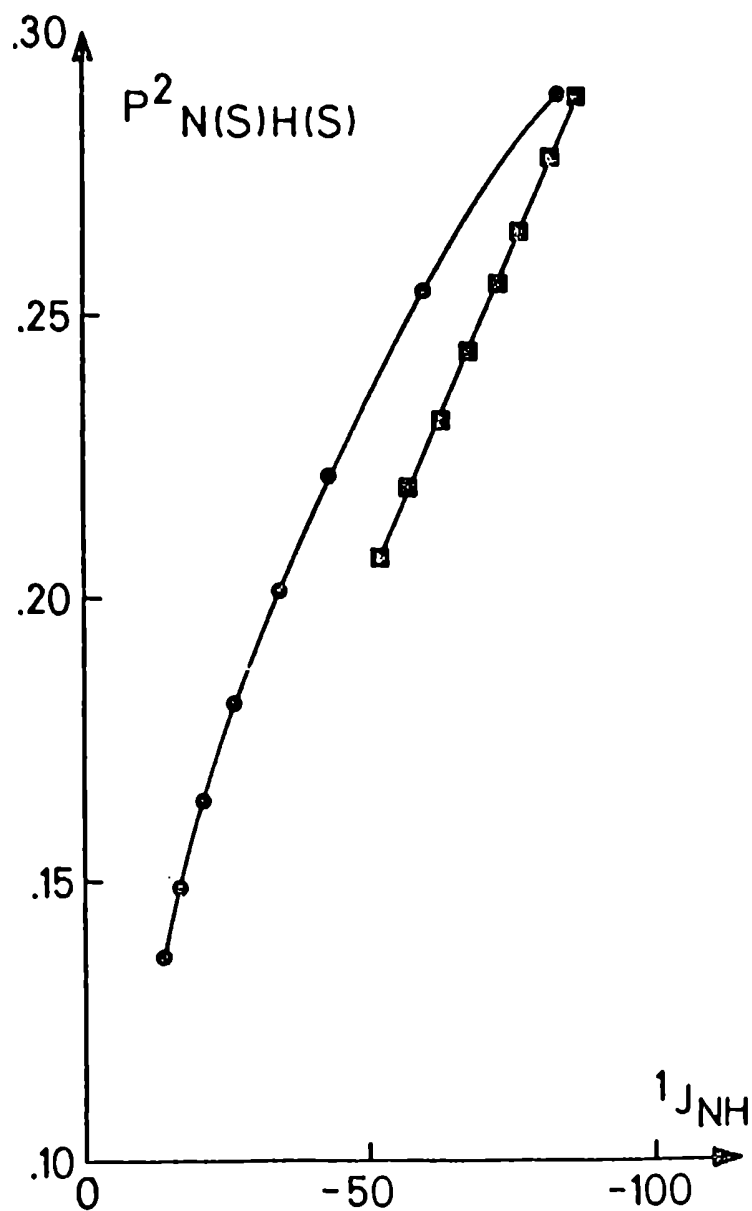


FIGURA V: Correlación entre los "bond orders" INDO(●) e INDO/p(■) con la constante de acoplamiento del amoníaco a través de una unión química. En ambos casos se varió el ángulo HNH entre 90° y 118° .

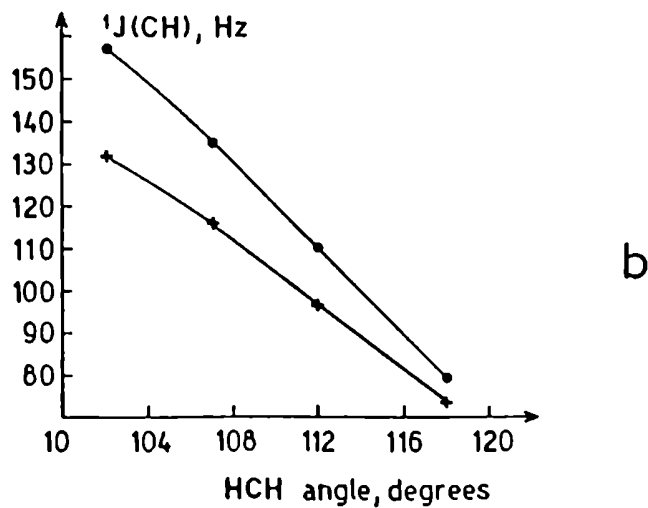
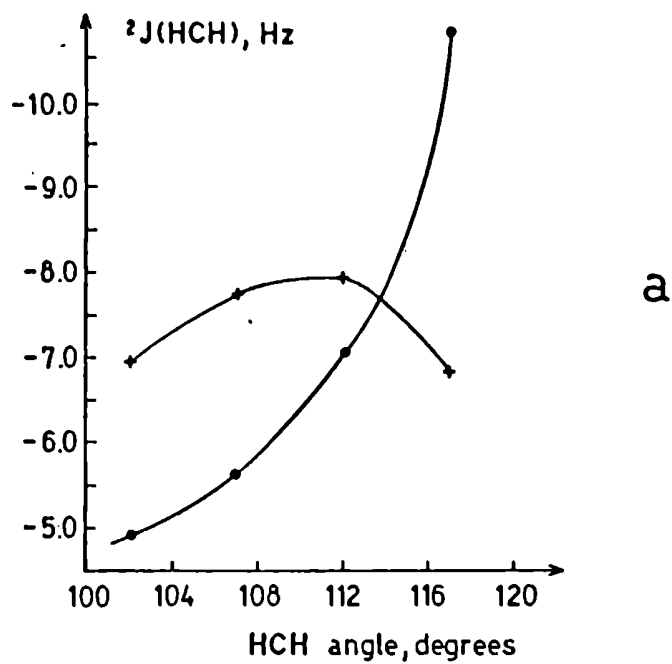


Figura VI: Cálculo de la dependencia angular de los acoplamientos spin-spin en el metano según los métodos INDO(•) e INDO/p(+). a) J_{HH} geminal. b) J_{CH} a través de una unión química.

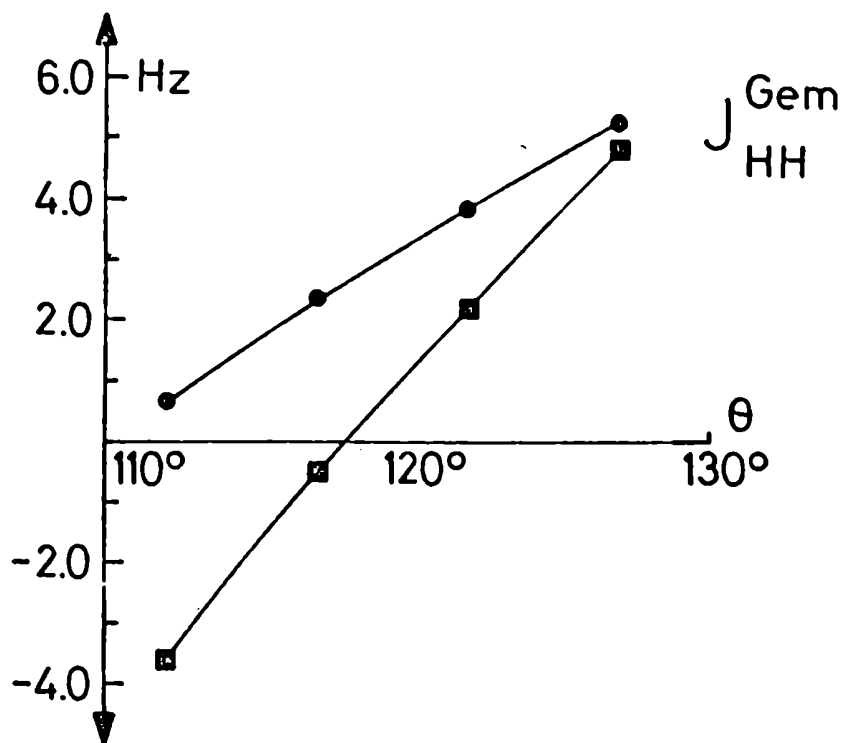


Figura VII: Constante de acoplamiento H-H geminal Vs. el ángulo HCH en la molécula del etileno. Cálculos (●): INDO y (■): INDO/p.

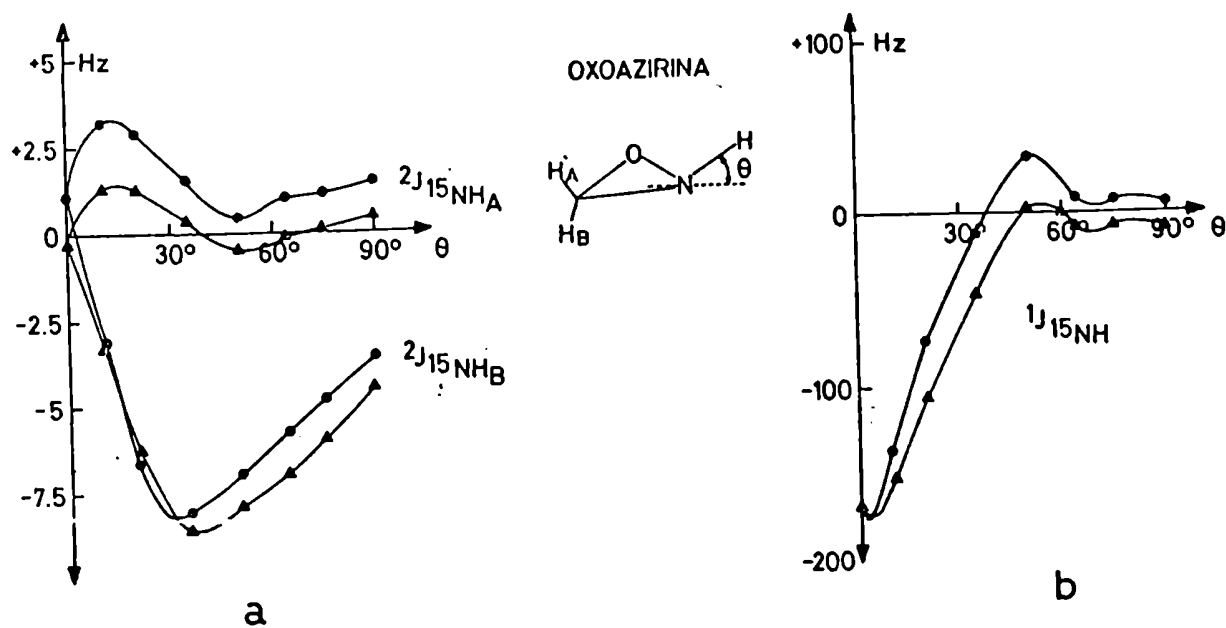


FIGURA VIII: Dependencia estructural de las constantes de acoplamiento en la oxoaziridina, calculada con los métodos INDO (●) e INDO/p (▲).

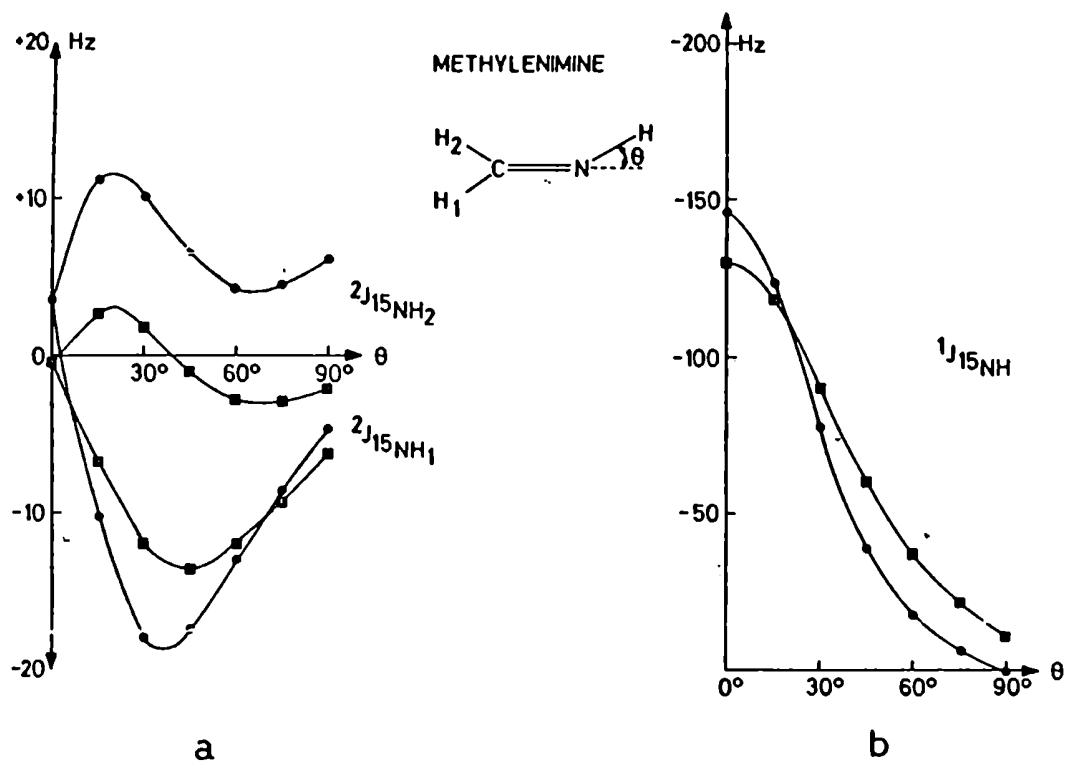


FIGURA IX: Constantes de acoplamiento en la metilenimina en función del ángulo CNH. Valores calculados con los métodos INDO(●) e INDO/p (■).

resultados con los que se predicen cuando se incluyen funciones de polarización $2p$ en el hidrógeno. Se observa que en ambas moléculas las tendencias son similares para todos los acoplamientos considerados, y que la sensibilidad a los cambios estructurales es mayor cuando no se utilizan funciones de polarización.

En el propeno, véase figura X, los acoplamientos entre los protones a, b y c se denominan vicinal, transoide y cisoides, respectivamente. Su dependencia con el ángulo dihedro HCCH, que forma la unión entre el protón 1 y el carbono del metilo, con el plano determinado por los protones a, b, y c, se muestra en las figuras XI, XII y XIII, respectivamente.

Maciel *et al.* (122) estudiaron el acoplamiento vicinal con el método INDO y compararon sus resultados con los de las moléculas del etano y del acetaldehído. Observaron que la altura de los máximos en 0° y 180° seguían la secuencia etano, propeno, acetaldehído, siendo el corrimiento de la altura del máximo de los 180° más pronunciado que el que presenta el de 0° . También observaron, que en la serie antes mencionada, existe un desplazamiento de los mínimos, cuya magnitud sigue la misma secuencia que el corrimiento de los máximos. Nótese que este ordenamiento es el mismo que presenta el carácter sp^3 del carbono alfa del ángulo dihedro considerado. Es interesante comparar estos resultados de (122) con el efecto que se obtiene al introducir funciones de polarización en su cálculo, pues en este caso si bien ambos máximos se incrementan el ubicado en 180° lo hace en mayor medida, en tanto que se produce un desplazamiento del mínimo, en el mismo sentido en que éste se desplaza al pasar del propano al etano, cuando ambos se calculan

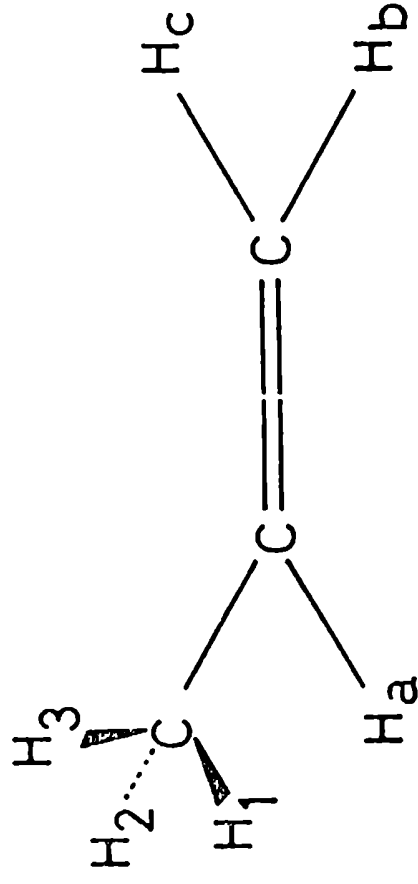


FIGURA X: Nomenclatura que se usa para designar los núcleos interactuantes en la molécula de propeno.

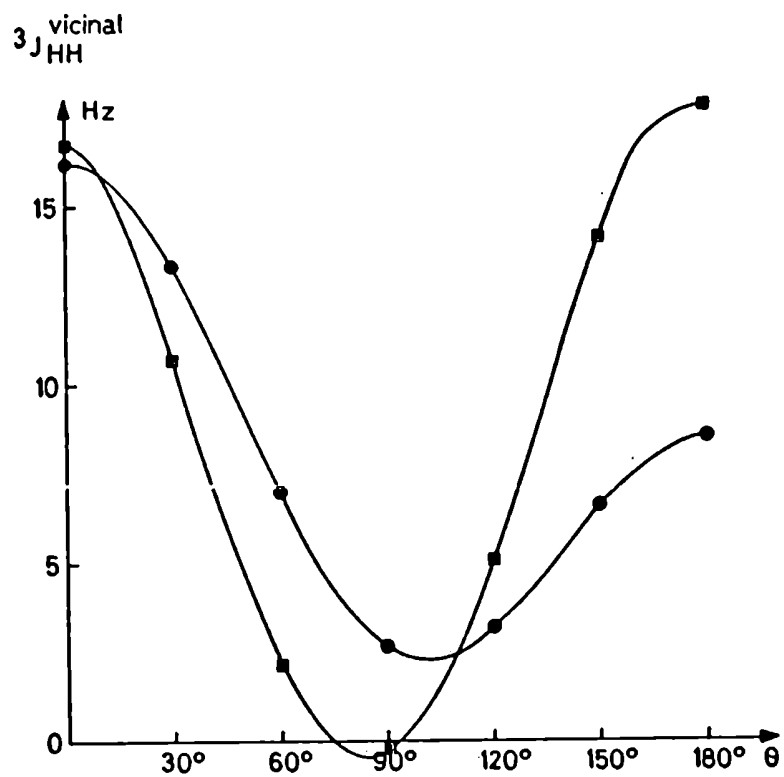


FIGURA XI: Dependencia del acoplamiento H-H vicinal del propeno con el ángulo diedro HCCH. Valores calculados con los métodos INDO(●) e INDO/p(■).

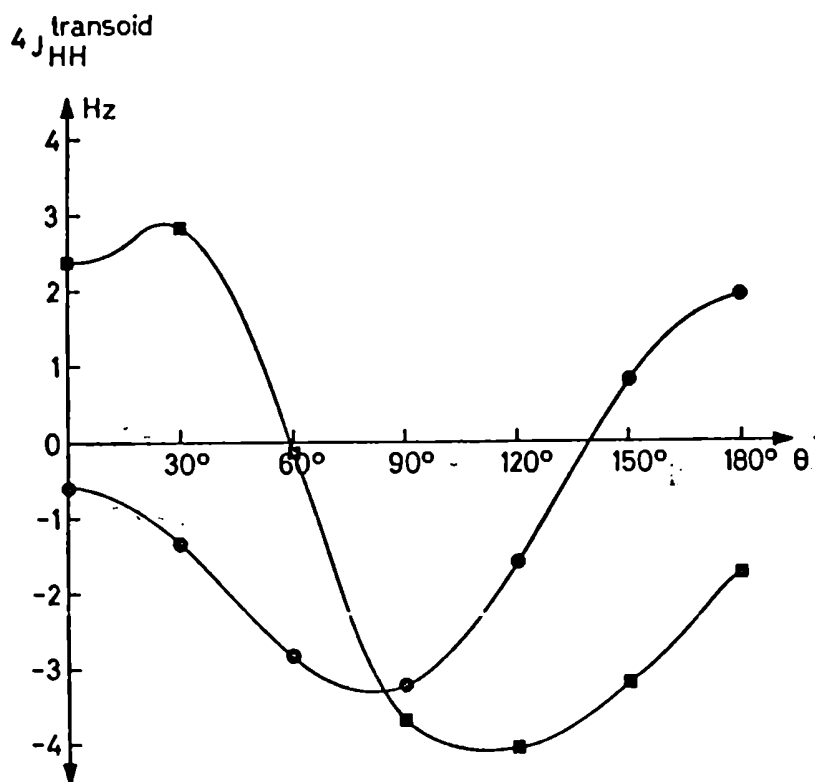


FIGURA XII: Dependencia de la constante de acoplamiento H-H transoide del propeno con el ángulo dihedro HCCH, cuando se calcula con los métodos INDO(●) e INDO/p(■).

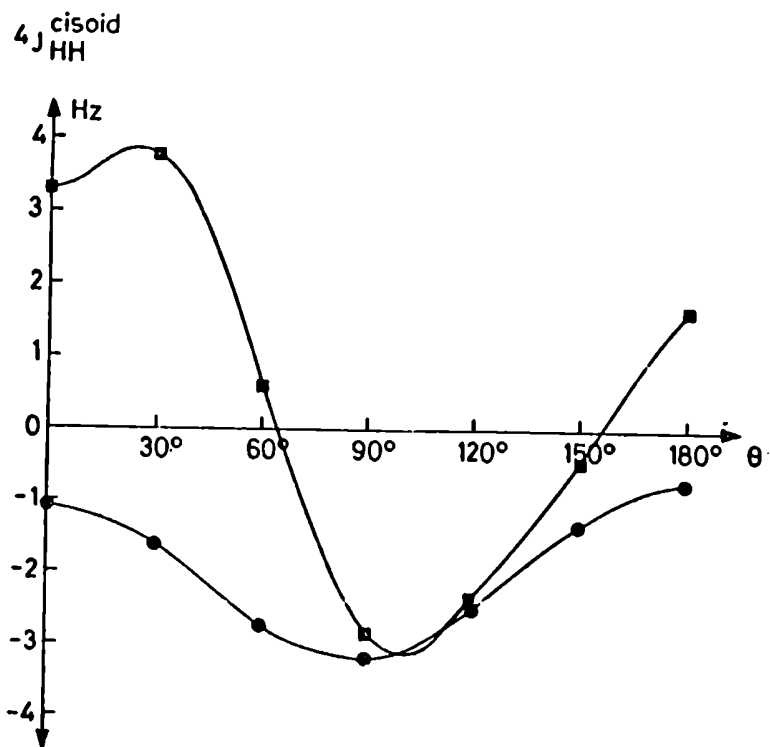


FIGURA XIII: Dependencia de la constante de acoplamiento H-H cisoides del propeno con el ángulo diedro HCCH, cuando se calcula con los métodos INDO(●) e INDO/p (■).

con el método INDO. Estos resultados pueden interpretarse como la consecuencia de un incremento del carácter sp^3 del carbono alfa, al incluir las funciones de polarización.

Los acoplamientos transoide y cisoide fueron estudiados por Barfield *et al.* (123, 124). Se observa que su dependencia estructural se ve alterada notablemente por las funciones de polarización, ya que el método INDO/p predice para todos los ángulos que la $J(\text{cisoide})$ es mayor que la $J(\text{transoide})$, de manera tal que no predice correctamente, como el INDO, su cruzamiento, observado experimentalmente (123, 124). En la tabla 23 se muestran los valores medios de los acoplamientos interprotónicos del propeno. Es interesante observar que el INDO/p reproduce correctamente el acoplamiento transoide, pero predice un acoplamiento cisoide de signo contrario al experimental. Como en ambos la componente π es la misma, y en un caso se reproduce correctamente el valor experimental y en el otro no, esto indicaría que existe una alteración diferente de la dependencia estructural de esas componentes. Para estudiarlas se utilizó el método PRMO (84), descrito en el capítulo III. Los resultados se muestran en las figuras XIV y XV en las que se grafican las contribuciones π y σ para los acoplamientos transoide y cisoide, según el método INDO/p en función del ángulo dihedro HCCH del propeno. El análisis de esas contribuciones según el método INDO fue descrito en un trabajo previo de este grupo de investigación (126). Dado el difícil acceso a esta referencia bibliográfica, en el apéndice 1 se muestran estos resultados. A partir de su análisis se concluyó (126) que, contrariamente a lo que afir-

Tabla 23 Valores medios de los acoplamientos vicinal y alfilicos en el propeno^{a), b)}

	INDO/p	INDO	EXPERIMENTAL ^{c)}
Vicinal	8.18	7.51	6.60
Transoide	-1.34	-1.28	-1.33
Cisoide	0.20	-2.06	-.175

a) Todos los valores están en Hz.

b) Los valores medios se calcularon usando la regla de Simpson y suponiendo que el grupo metilo rota libremente.

c) Los valores experimentales se sacaron de la referencia (125).

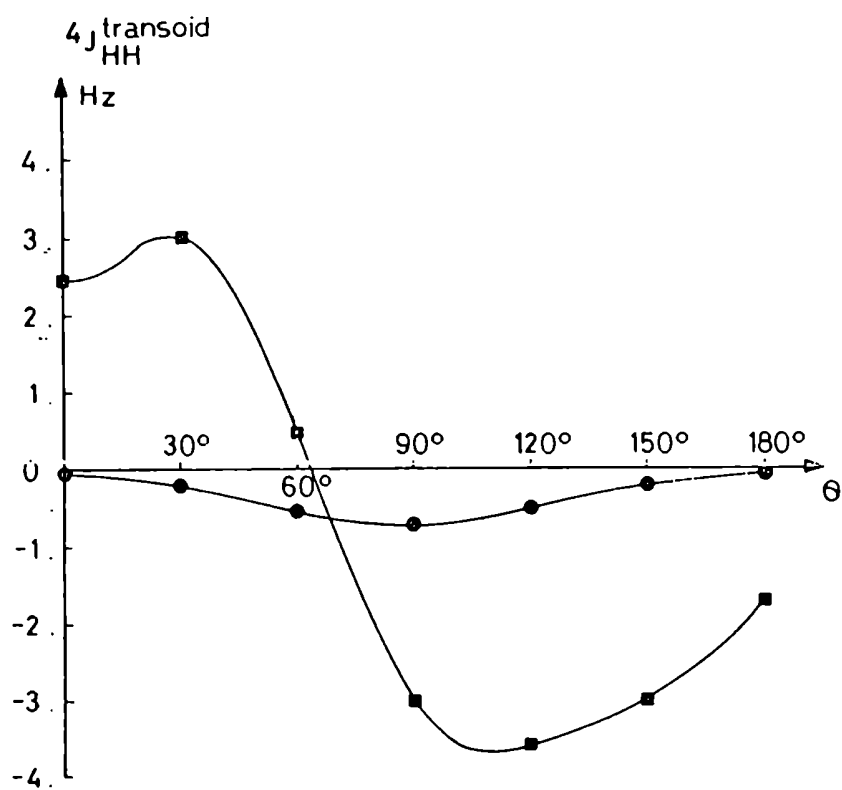


FIGURA XIV: Contribuciones σ (■) y π (●) del acoplamiento H-H transoide del propeno en función del ángulo dihedro HCCH.

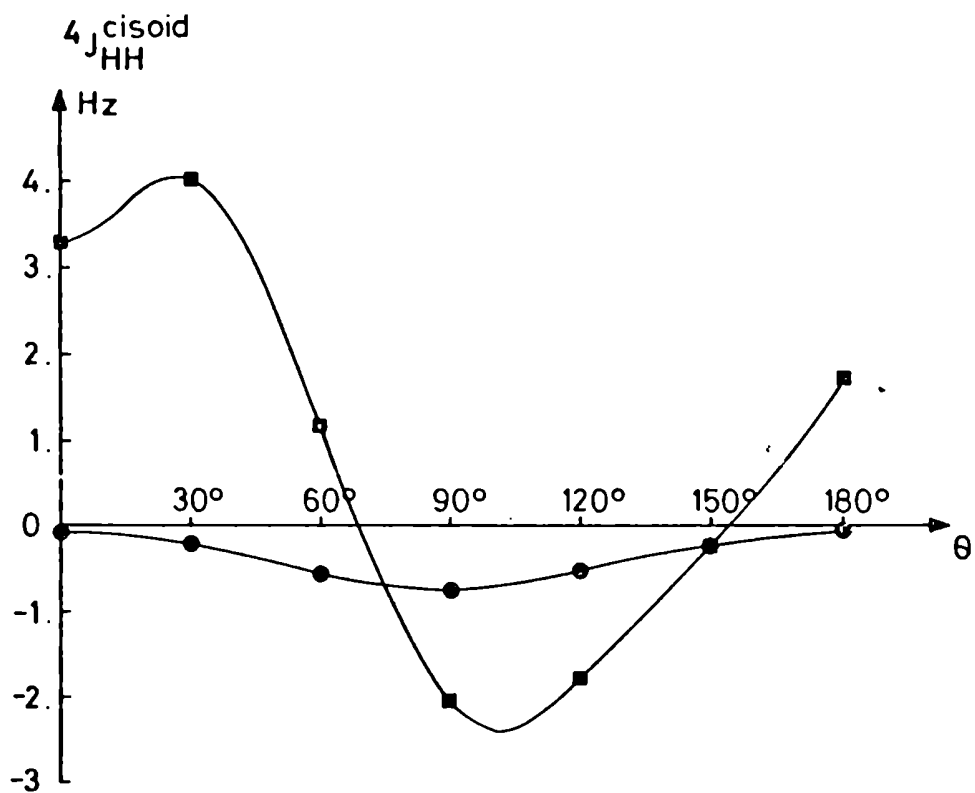


FIGURA XV: Contribuciones σ (■) y π (●) del acoplamiento H-H cisoide del propeno en función del ángulo dihedro HCCH.

maron Dubs y von Philipsborn (127), el INDO reproduce mejor la componente π que la σ , que es más sensible a los cambios de la función de onda. Se observa que en estos acoplamientos, el INDO/p al igual que el INDO (126) reproduce correctamente la dependencia de tipo \sin^2 de la componente π , con el ángulo diedro HCCH, descrito anteriormente, pero su amplitud es menor cuando se utilizan las funciones de polarización. Esta disminución está de acuerdo con las observaciones hechas en el capítulo III, al estudiar el efecto de las funciones $H(2p)$ sobre la transmisión π en hidrocarburos no saturados y compuestos aromáticos. Por el contrario, se observa que la contribución σ y especialmente su dependencia angular, se altera en forma mucho más notable. Este resultado concuerda con las conclusiones expuestas anteriormente (126), en el sentido de que la contribución σ es mucho más sensible a los cambios en la función de onda y que por consiguiente, es probable que sea la que peor reproduce el método INDO.

-Conclusiones del capítulo V.

Los resultados de este capítulo muestran que al incluir las funciones de polarización se altera notablemente la dependencia estructural de las constantes de acoplamiento, en forma cuantitativa y, en algunos casos, incluso cualitativamente. Este resultado es similar a las observaciones que realizaron Gray y Albright (128), en el sentido de que la dependencia con el ángulo dihedro entre los "lone pairs" del fósforo, de la $^1J_{PP}$ en la molécula de difosfina, es muy diferente cuando se la calcula con el método FPT-CNDO (6) según se emplee para el fósforo la base sp o la spd .

Esta sensibilidad de la dependencia estructural de las constantes de acoplamiento, es mucho mayor que la de las propias constantes y fundamentalmente pareciera que los mayores cambios se producen en su contribución σ .

De las conclusiones anteriores se puede deducir que la gran sensibilidad a los cambios en la función de onda que muestra la dependencia estructural de las constantes de acoplamiento, no hace más que confirmar las sospechas (49,53) que la dependencia estructural del método INDO no puede tomarse como enteramente cierta y que al máximo se la debe considerar sólo como una estimación cualitativa. Debe notarse, que estas conclusiones son independientes de las densidades electrónicas $S^2(0)$ usadas, pues un cambio de la sensibilidad de las constantes de acoplamiento con la estructura molecular no puede explicarse sólo por medio de un factor de proporcionalidad.

CAPITULO VI :

RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS FUNCIONES DE POLARIZACION $2p$ DEL HIDROGENO, SOBRE ALGUNAS PROPIEDADES MOLECULARES QUE NO SON DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Como se explicó en los capítulos anteriores, para lograr el objetivo de esta Tesis se debió modificar el método INDO de forma tal de incluir en su base de orbitales atómicos funciones $2p$ para el hidrógeno (método INDO/p). En la bibliografía existen pocas referencias sobre la influencia que tienen este tipo de funciones sobre las diferentes propiedades moleculares calculables con métodos semiempíricos. Por ese motivo se usó el INDO/p, para estudiar las propiedades moleculares que se consideran más comunes y que no están directamente relacionadas con las de RMN de esa forma se determinó el efecto que sobre ellas tienen estas funciones de polarización. En este capítulo se discuten los resultados que se obtuvieron para: el análisis poblacional, los momentos dipolares, las distancias de equilibrio y las energías totales.

Para realizar estos cálculos se usó el programa CNINDO modificado, según se describió en el capítulo II. El análisis poblacional se realizó usando el formalismo de Mulliken (129), en la forma en que se encuentra implementado en la versión original del programa CNINDO (80). Igual procedimiento se adoptó para el cálculo de los momentos dipolares. Las distancias de equilibrio se calcularon manualmente, determinándolas como la posición del mínimo de una parábola de 2° grado. Se la calculó por cuadrados mí-

nimos de manera de reproducir, lo mejor posible, la energía total en función de la distancia a optimizar. Las energías totales se tomaron directamente de los listados del programa CNINDO/p. Para todos los cálculos se usó el modelo geométrico de Pople-Gordon (86), excepto en los casos en que explícitamente se expresa lo contrario. Para obtener los mínimos de energía, se varió sólo un parámetro por vez.

- Influencia de las funciones de polarización sobre el análisis poblacional y los momentos dipolares.

En la tabla 24 se muestran los resultados del análisis poblacional para una serie de hidrocarburos. Los resultados del INDO/p se comparan con los del CNDO, del INDO (6), *ab initio* STO-3G (130) y con los cálculos *ab initio* realizados con bases extensas (131-133). Todos los métodos predicen un incremento de la población electrónica de los átomos de H en la serie acetileno, etileno y etano (*). No obstante, se observa que sólo el método CNDO/2 reproduce la polaridad $C^- - H^+$ que muestran los métodos *ab initio* y que está de acuerdo con la mayoría de las suposiciones químicas (6). En todos los hidrocarburos que se muestran en la tabla 24, excepto en el metano, puede observarse que la inclusión de funciones de polarización en la base del hidrógeno, produce un incremento de la carga electrónica en dichos átomos. Teixeira-Díaz y Murrell (40) mencionaron una tendencia similar en un trabajo en el que incluyeron funciones de polarización para el hidrógeno, pe-

(*) En el caso del etano, debido al rompimiento de la simetría que se comentó en el capítulo III, se tomó el promedio para los tres protones.

ro utilizaron la aproximación CNDO y calcularon polarizabilidades eléctricas.

En la tabla 25 se comparan los resultados del análisis poblacional y del momento dipolar de la molécula de ácido fluorhídrico. Se observa que todos los métodos reproducen correctamente la polaridad de la unión, pero la carga electrónica en el hidrógeno predicha por el INDO/p es mayor que la del INDO, con lo que disminuye el momento dipolar y en consecuencia se obtiene un valor más próximo al experimental. Esta tendencia es similar a la que se observa con métodos *ab initio* al introducir funciones de polarización para el hidrógeno (134).

En la tabla 26 se presentan los resultados del análisis poblacional para la serie isoelectrónica compuesta por el metano, el amoníaco y el agua. Nuevamente se observa que los métodos *ab initio* y el INDO presentan un comportamiento similar, excepto en el caso del metano, frente a la adición de funciones de polarización para el hidrógeno. Esta discordancia que se observa en el metano puede deberse a que el INDO no reproduce correctamente la polaridad de sus uniones químicas. Debe señalarse que los resultados del INDO/p coinciden mejor con los valores del método *ab initio* que usa la base gaussiana (7,3/4, 1) (37) que incluye funciones de polarización en el hidrógeno, que los del INDO con los *ab initio* de base (7,3/4) (37) que no las contienen. Igualmente, los resultados que se observan para el agua están de acuerdo con los que se obtuvieron usando otros métodos *ab initio* (31).

En las figuras XVI y XVII se observan las cargas netas en los

Tabla 24 Análisis poblacional en una serie de hidrocarburos para diferentes métodos de orbitales moleculares. Las cargas están expresadas en e.

		I	CNDO	INDO	INDO/p	STO-3G ^{d)}
CH ₄	C	6.534 ^{a)}	6.050	5.963	6.168	6.073
	H	0.867 ^{a)}	0.987	1.009	0.957	0.982
C ₂ H ₄	C	6.278 ^{a)}	6.030	5.997	5.799	6.156
	H	0.861 ^{a)}	0.985	1.001	1.101	0.922
C ₂ H ₆	C	6.372 ^{a)}	6.008	5.946	5.504	6.026
	H	0.876 ^{a)}	0.998	1.018	1.165	0.991
C ₂ H ₂	C	6.188 ^{a)}	6.063	6.053	5.976	6.182
	H	0.812 ^{a)}	0.937	0.947	1.025	0.818
Ciclopropano	C	6.173 ^{b)}	5.993	5.977	5.920	6.051
	H	0.827 ^{b)}	1.007	1.023	1.080	0.949
Benceno	C	6.504 ^{c)}	6.108	5.977	5.673	
	H	0.748	0.991	1.012	1.163	

I: Cálculos *ab initio* realizados con bases extendidas.

- a) Tomado de la referencia (131).
- b) Tomado de la referencia (132).
- c) Tomado de la referencia (133).
- d) Tomado de la referencia (130).

Tabla 25 Cargas netas y momento dipolar de la molécula de ácido fluorhídrico^{a)}.

	F	H	MOMENTO DIPOLAR
INDO	-276	276	1.98
INDO/p	-245	245	1.82
STO-3G ^{b)}	-228	228	1.42
EXPERIMENTAL ^{c)}			1.83

a) Las cargas netas están en 10^{-3} e y el momento dipolar en Debyes.

b) Tomado de la referencia (130).

c) Tomado de la referencia (6).

Tabla 26 Población electrónica del hidrógeno en la serie CH_4 , NH_3 y OH_2 ^{a)}

	INDO	INDO/p	BASE(7,3/4) ^{b)}	BASE(7,3/4,1) ^{b)}
CH_4	1.009	0.959	0.816	0.912
NH_3	0.912	0.998	0.741	0.927
OH_2	0.669	0.874	0.656	0.860

a) Las cargas electrónicas están en e.
 b) Tomado de la referencia (37).

fluoretilenos. Al comparar los resultados INDO e INDO/p, se concluye que el efecto de estas funciones de polarización, es el de disminuir las cargas electrónicas del fluor y del carbono, mientras que aumenta la del hidrógeno. Este efecto es tan fuerte en el fluoruro de vinilo que hace que ambos carbonos tengan carga positiva, no respetándose la alternancia de signos, que sí se respeta en el 1,1-difluoroetileno.

Una tendencia similar muestra el método INDO/p en los compuestos que contienen nitrógeno y/u oxígeno. La población electrónica del hidrógeno se incrementa, mientras que decrece la de los carbonos y de los heteroátomos. Se muestran en la figura XVIII los resultados del análisis poblacional en las moléculas de formamida, keteno y formaldehído.

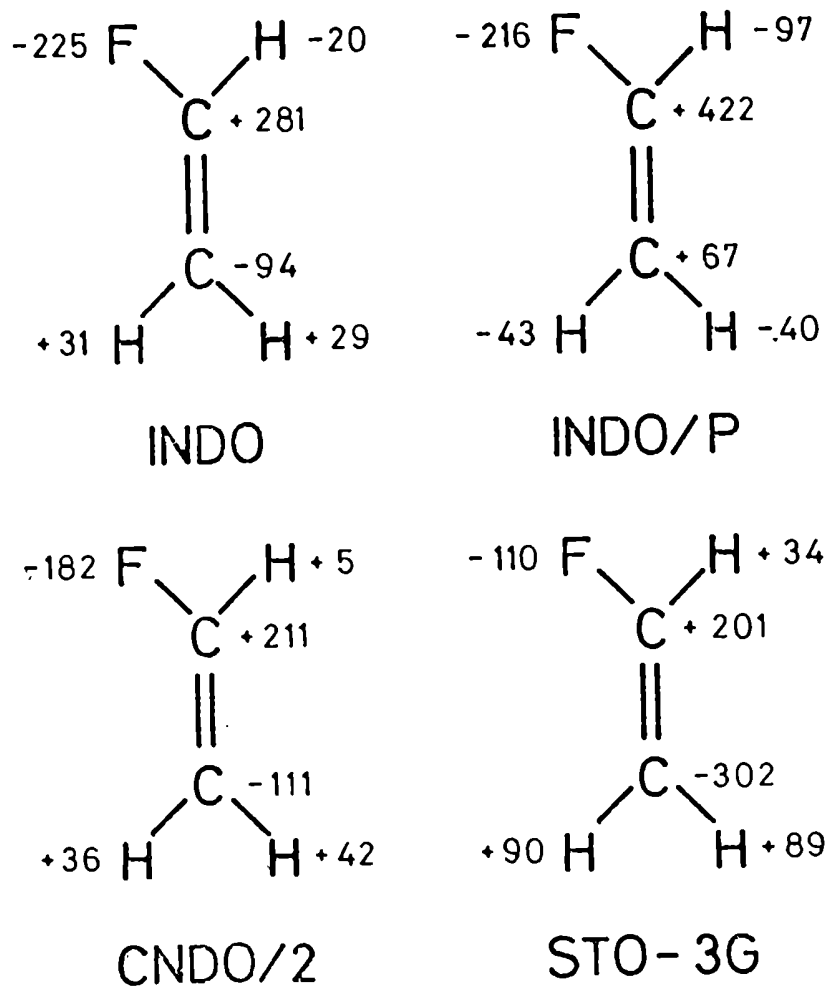


FIGURA XVI: Cargas netas en la molécula de fluoruro de vinilo, calculadas con diferentes métodos de orbitales moleculares. Las cargas están expresadas en $10^{-3} e$.

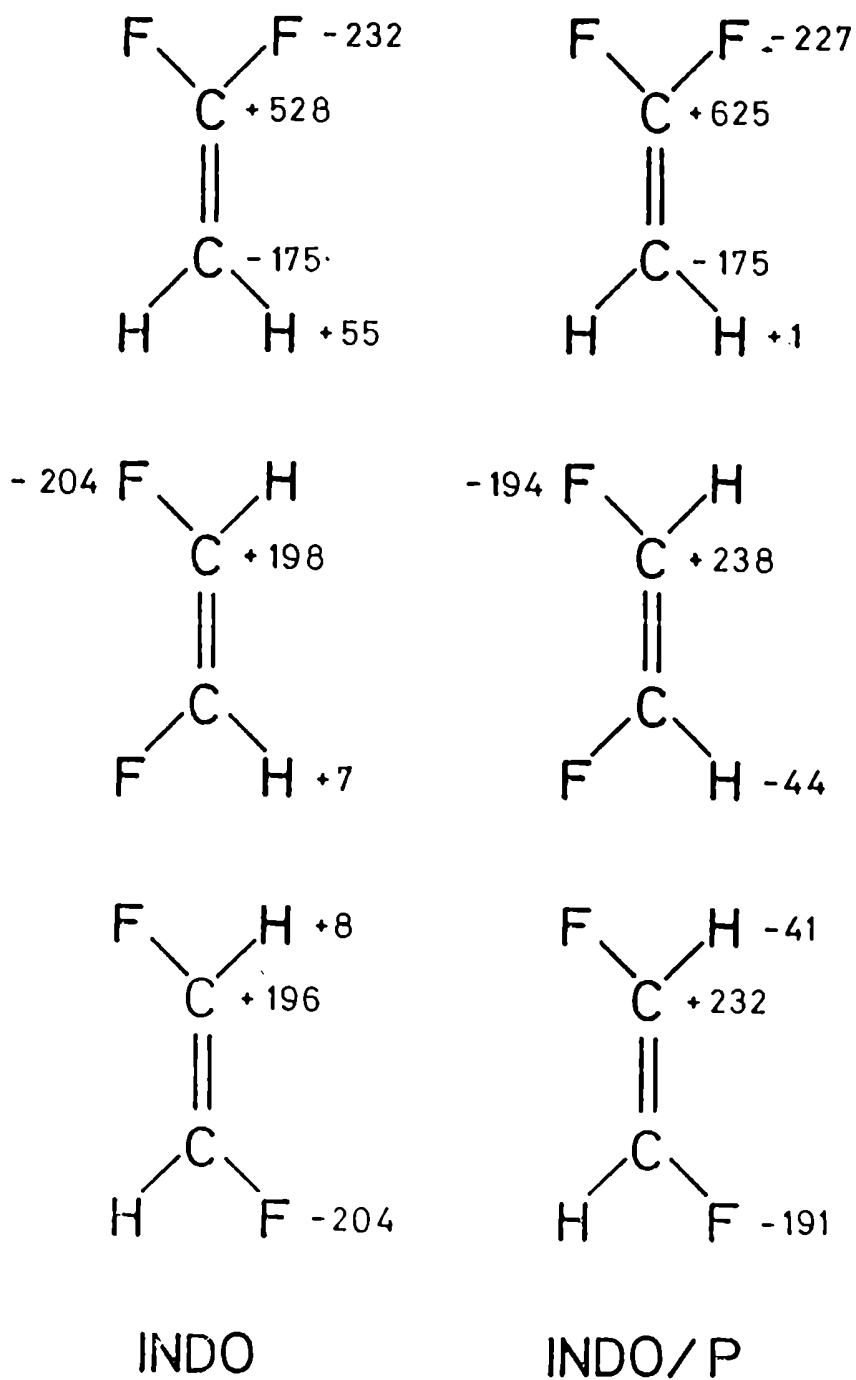
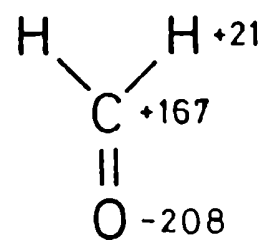
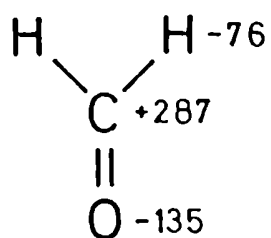
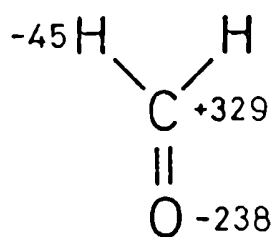
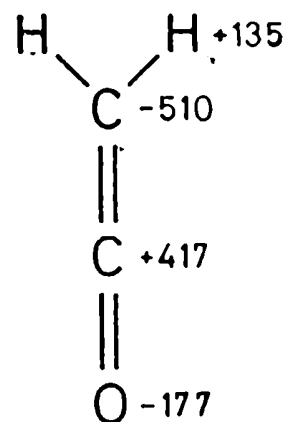
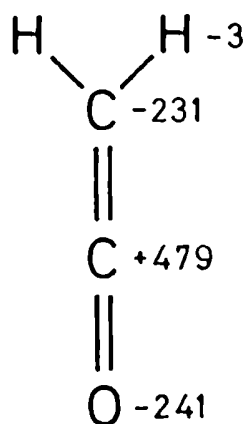
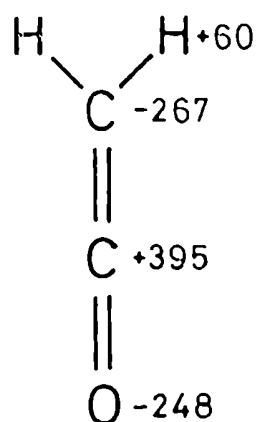
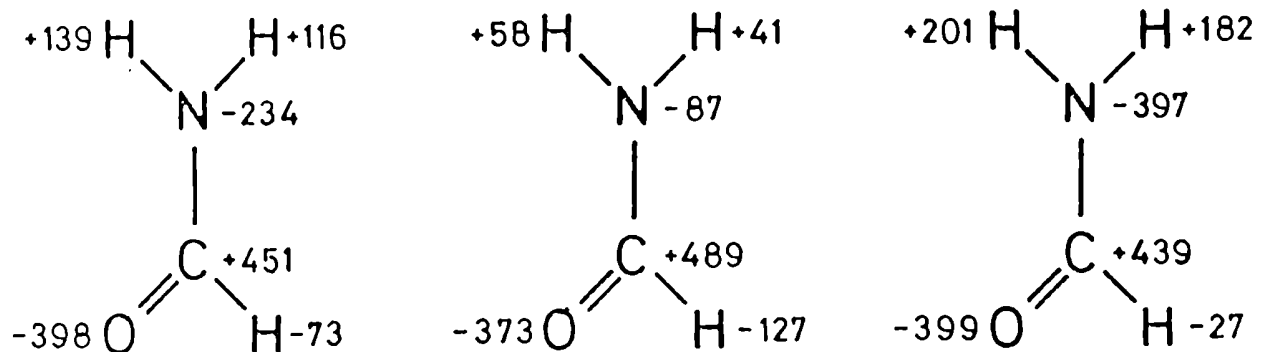


FIGURA XVII: Comparación de los métodos INDO/p e INDO para el cálculo de las cargas netas atómicas en difluoroetilenos. Las cargas están expresadas en 10^{-3} e.



INDO

INDO/p

STO-3G

FIGURA XVIII: Influencia de las funciones de polarización sobre las cargas atómicas netas, para algunos hidrocarburos que contienen heteroátomos. Las cargas están expresadas en 10^{-3} e.

En la tabla 27 se analizan las cargas σ , π y totales en los átomos de la piridina y se comparan los resultados de los métodos semiempíricos CNDO/2, INDO e INDO/p con resultados de cálculos *ab initio* en cuya base se incluyen (135) o nó (136, 137) funciones de polarización para el hidrógeno. Se observa que las cargas netas en el hidrógeno aumentan según la secuencia CNDO/2, INDO e INDO/p pero tienen signo contrario a las *ab initio*, excepto para el protón β con el cálculo CNDO/2. Como consecuencia de la inclusión de orbitales 2p en el hidrógeno, al igual que en otros compuestos, los átomos de carbono y nitrógeno se comportan como más electropositivos en tanto que el hidrógeno como más electronegativo.

El efecto de "back donation" fue descrito cuidadosamente por Dewar (44), y consiste en la cesión de electrones π del átomo más electronegativo al más electropositivo, como consecuencia del incremento de la carga σ del primero. En la tabla 28 se muestra cómo la inclusión de funciones 2p para el hidrógeno aumenta el efecto de "back donation" en las moléculas de fluoroacetileno, metanol y ácido cianhídrico. Puede notarse que este efecto se incrementa de tal manera, que el INDO/p predice momentos dipolares mucho menores que los que se observan experimentalmente. Este mismo efecto es responsable de la disminución del momento dipolar del ácido fluorhídrico, que se discutió en la tabla 25, pero que en ese caso hace que el resultado se aproxime al experimental.

Tabla 27 Cargas netas en los átomos de la piridina, calculadas con diferentes métodos *ab initio* y semiempíricos de orbitales moleculares^{a)}

	CNDO/2	INDO	INDO/p	EC ^{b)}	PGF ^{c)}	ARWJ ^{d)}
N						
σ	-0.0860	-0.1163	-0.0991	-0.2159	-0.2419	-0.52
π	-0.0572	-0.0717	-0.0446	-0.0102	0.0067	-0.11
Tot.	-0.1432	-0.1880	-0.1437	-0.2262	-0.2352	-0.63
C(α)						
σ	0.0645	0.1111	0.0735	-0.1049	-0.0851	0.40
π	0.0330	0.0407	0.0962	-0.0048	-0.0094	0.05
Tot. C(β)	0.0975	0.1518	0.1697	-0.1097	-0.0945	0.25
σ	-0.0034	0.0028	-0.0763	-0.2198	-0.2268	-0.14
π	-0.0267	-0.0285	0.1077	-0.0024	0.0016	-0.04
Tot. C(γ)	-0.0301	-0.0257	0.0314	-0.2222	-0.2252	-0.18
σ	-0.0030	0.0227	-0.0657	-0.2269	-0.2258	-0.11
π	0.0445	0.0472	0.2183	0.0245	0.0089	0.07
Tot.	0.0415	0.0699	0.1526	-0.2024	-0.2169	-0.04
H(α)						
Tot. H(β)	-0.0164	-0.0417	-0.0873	0.2217	0.2187	0.11
Tot.	0.0027	-0.0122	-0.0721	0.2171	0.2179	0.11
H(γ)						
Tot.	-0.0055	-0.0257	-0.0920	0.2203	0.2182	0.11

- a) Las cargas netas están en e.
 b) Tomado de la referencia (135).
 c) Tomado de la referencia (136).
 d) Tomado de la referencia (137).

Tabla 28 Comparación de las cargas π predichas por los métodos INDO/p e INDO para las moléculas de fluoroacetileno, formaldehído y ácido cianhídrico^{a)}.

F-C1 \equiv C2-H	INDO	INDO/p	EXPERIMENTAL ^{b)}
H	-	0.050	
C2	1.045	1.065	
C1	0.980	0.951	
F	1.955	1.955	
Momento dipolar ^{c)}	1.074	0.369	0.75
CH ₂ O			
H		0.068	
C	0.811	0.817	
O	3.102	2.968	
Momento dipolar ^{c)}	1.999	0.451	2.339
HCN			
H		0.042	
C	0.937	0.928	
N	2.126	2.060	
Momento dipolar ^{c)}	2.455	1.861	2.986

a) Las cargas están en e.

b) Tomados de la referencia (6).

c) Los momentos dipolares están en Debyes.

De los resultados que se discutieron anteriormente, se puede inferir que el incremento de la base atómica del método INDO para obtener el INDO/p produce sobre el análisis poblacional y los momentos dipolares, efectos similares a los que producen estas funciones en los métodos *ab initio*.

El incremento de la carga electrónica en los átomos de hidrógeno y su disminución en los átomos de carbono y heteroátomos, parece ser consecuencia del uso de una base desbalanceada de orbitales atómicos (37). Una conjetura similar sugirieron Texeira Díaz y Murrell (40), cuando agregaron estas funciones en el método CNDO/2. Estos autores afirmaron que deberían incluirse también funciones del tipo 3d en el carbono y en los heteroátomos de la primera fila. Esta hipótesis está de acuerdo con los criterios de Mulliken para la elección de las bases de orbitales de Salter para realizar cálculos en moléculas diatómicas (138), pero tiene la desventaja de aumentar considerablemente el tiempo de cómputo que se requiere para calcular una determinada propiedad de una misma molécula.

- Influencia de las funciones de polarización sobre las posiciones de equilibrio.

Durante el desarrollo de esta Tesis, Keller (139) sugirió que al incluir funciones de polarización en los cálculos semiempíricos según la experiencia del grupo de Química Cuántica de la Universidad Autónoma de México (140), la energía molecular decrece monótonamente al disminuir las distancias interatómicas, sin presentar ningún mínimo que corresponda a la estructura de equilibrio de la molécula. Como los cálculos que se presentan en las secciones anteriores se realizaron, ya sea, usando el modelo de Pople-

Gordon (86) o las estructuras geométricas experimentales, según los casos, se decidió optimizar la geometría de un reducido número de moléculas con el INDO/p, para verificar si las afirmaciones de Keller (139), son válidas para este método.

Los resultados se muestran en la tabla 29. Se observa que no sólo no se produce un colapso de la molécula, sino que en algunos de los casos estudiados, las posiciones de equilibrio predichas por el INDO/p se aproximan más a las experimentales que las del INDO. En especial, es notable la mejora en la distancia C-H del acetileno.

Como complemento de este breve estudio sobre la optimización de estructuras moleculares, se analizó la unión por puente de hidrógeno, en el dímero HF...H₂O. La elección de este complejo se debe a que se lo ha estudiado exhaustivamente en una tesis de licenciatura co-dirigida por el autor (50). Se observa en la tabla 30 que con el INDO/p se mejora notablemente la posición de equilibrio del dímero así como su momento dipolar. Esta mejora se puede deber al uso de una base más amplia y por consiguiente, disminuye el error conocido como "efecto de ampliación de la base", cuando se utiliza la aproximación de "supermolécula" para el estudio de interacciones intermoleculares (50).

Los resultados de esta sección, muestran claramente que no se puede afirmar que todos los métodos que usan funciones de polarización producen el colapso de las moléculas y que simplemente este es un problema particular de las funciones de onda usadas por Keller *et al.* (139, 140).

Tabla 29 Distancias interatómicas de equilibrio de diferentes moléculas. Comparación de los resultados del INDO/p y del INDO con los experimentales^{a)}.

	INDO/p	INDO ^{b)}	EXPERIMENTAL ^{b)}
H-F	1.019	1.066	0.917
H ₂	0.746	0.746	0.742
B-H	1.205	1.204	1.233
C ₂ H ₂			.
C-H	1.053	1.10	1.0566
C-C	1.204	1.20	1.2087
C ₂ H ₄			
C-H	1.055	1.11	1.086
C-C	1.339	1.31	1.337
\widehat{HCH}	127.12°	124.43°	121.3°

a) Todas las distancias están en Å.

b) Tomados de la referencia (6).

Tabla 30 Comparación de diferentes propiedades del dímero HF...H₂O calculadas con los métodos INDO/p,e INDO con los valores experimentales.

	INDO/p	INDO ^{a)}	EXPERIMENTAL ^{a)}
Req ^{b)} (Å)	2.67	2.33	2.68
μ (Debye)	3.45	4.93	3.82

a) Tomado de la referencia (50).

b) Distancia O...F; sólo se consideró la simetría C_{2v} .

- Influencia de las funciones de polarización sobre las energías totales.

En la tabla 31 se comparan, para un conjunto significativo de moléculas pequeñas, las energías totales calculadas con los métodos INDO e INDO/p. Se observa que son sistemáticamente menores las calculadas con el INDO/p. No obstante, esta disminución no puede usarse como único argumento para decidir si las funciones de onda INDO/p son mejores que las INDO, ni si las únicas funciones de polarización necesarias en el INDO son las 2p del hidrógeno, pues es bien sabido (138), que cuando se usan bases desbalanceadas, se logra una disminución considerable de la energía, pero la función de onda que se obtiene presenta defectos similares a los observados en el análisis poblacional de las funciones de onda INDO/p.

Debe tenerse en cuenta que como las funciones 2p del hidrógeno, contribuyen al desarrollo en serie de otras funciones de polarización (138), como por ejemplo las 3d de los átomos de la primera fila. Por lo tanto como la disminución de la energía que se observa se puede deber también a la necesidad de estas últimas.

En la tabla 32, se muestran los decrecimientos de la energía total por hidrógeno, en los enlaces con carbono, nitrógeno, oxígeno y flúor. Estos se comparan con los resultados *ab initio* para las moléculas de CH_4 , NH_3 y H_2O . Se observa que el efecto de los orbitales 2p del hidrógeno es marcadamente mayor en el INDO que en los *ab initio*. Probablemente esto se debe a que la base original INDO no es tan completa como la base gaussiana (7,3/4) contraída a [4,2/2] utilizada en el cálculo *ab initio* (35) que se cita. Tampoco coin-

cide entre ambos métodos la tendencia relativa de las disminuciones de la energía.

Se observa, al igual que en el análisis poblacional, que el efecto de las funciones de polarización es más fuerte en el INDO que en los *ab initio*.

Tabla 31 Energía total (excluida la energía electrónica del "core") de una serie de moléculas pequeñas calculadas con los métodos INDO e INDO/p^{a),b)}.

	INDO	INDO/p
CH ₄	-9.9605	-10.2520
NH ₃	-13.3607	-13.6873
H ₂ O	-19.0160	-19.1579
FH	-27.1091	-27.1582
HC ≡ CH	-14.8368	-15.0767
H ₂ C = CH ₂	-16.5555	-17.1683
HC ≡ N	-18.4011	-18.4838
H ₃ C-NH ₂	-21.7789	-22.4793
H ₂ C = O	-25.7371	-25.8778
H ₃ C-F	-35.5357	-35.6901
HN = NH	-23.6600	-23.8292
H ₂ N-NH ₂	-25.2882	-25.8374
HN = O	-29.2717	-29.3461
H ₂ N-OH	-30.9870	-31.2849
H ₂ N-F	-38.8388	-38.9492
HO-OH	-36.5703	-36.6888
HO-F	-44.6864	-44.7326

a) Todos los valores están en U.A.

b) En todos los casos se utilizó el modelo geométrico de Pople-Gordon (86).

Tabla 32 Disminución de la energía total, por enlace con el hidrógeno, por la adición de funciones de polarización 2p del hidrógeno en cálculos semiempíricos y *ab initio*. Los valores están en Kcal/mol.

ENLACE	MOLECULA	SEMIEMPIRICOS ^{a)}	AB INITIO ^{b)}
C-H	CH ₄	61.40	3.92
	C ₂ H ₄	96.14	
	C ₂ H ₂	75.28	
N-H	NH ₃	68.31	8.16
	N ₂ H ₄	86.17	
	N ₂ H ₂	53.12	
O-H	OH ₂	44.53	12.24
	H ₂ O ₂	37.18	
F-H	FH	30.80	

a) Se calculó como : energía total (INDO) - energía total (INDO/p).

b) Se tomó de la referencia (37).

CAPITULO VII :

CONCLUSIONES Y POSIBLES LINEAS DE INVESTIGACION FUTURA

Pese a que en los capítulos anteriores se comentaron algunas de las conclusiones de esta Tesis, es conveniente puntualizarlas otra vez, junto a las nuevas líneas de investigación que sugieren los resultados obtenidos.

Se demostró claramente que el método INDO/p, provee funciones de onda de una calidad similar a las del INDO en lo que al cálculo de constantes de acoplamiento se refiere. Con él se logró calcular, por primera vez, en forma semiempírica y utilizando la aproximación monocéntrica, los términos orbital y dipolar de las constantes de acoplamiento que involucran protones. Pese a que en pequeñas moléculas se encontraron desacuerdos respecto de los cálculos *ab initio*, los resultados permiten afirmar que contrariamente a lo que se acepta en la bibliografía actual (7), estas contribuciones deben tenerse en cuenta y en muchos casos tienen una marcada importancia, como por ejemplo en los acoplamientos geminales.

Con el método propuesto se logró calcular las contribuciones que no son de contacto, en moléculas de tamaño considerable que presentan acoplamientos de largo alcance, demostrándose que la importancia relativa de estos mecanismos, decrece en forma significativa al aumentar el número de uniones químicas que separa a los núcleos interactuantes.

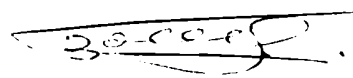
Estos resultados muestran que se deben continuar las investiga-

ciones sobre los mecanismos de interacción que determinan las constantes de acoplamiento, tanto desde el punto de vista de su cálculo, como sobre las posibles experiencias que permitan determinar su importancia relativa. Respecto de los cálculos que sugieren las siguientes investigaciones : i) estudiar la influencia que sobre ellos tienen las integrales multicéntricas; ii) utilizar funciones de polarización de tipo 3d en los átomos de la primera fila, para lograr una base de orbitales atómicos más balanceada; iii) utilizar funciones de onda multideterminantes. Los posibles estudios experimentales se deben basar en el estudio de la dependencia de los mecanismos de interacción con el solvente (27), debiéndose previamente realizar los estudios teóricos pertinentes, para lo cual se requiere, en primera instancia, preparar una formulación teórica adecuada.

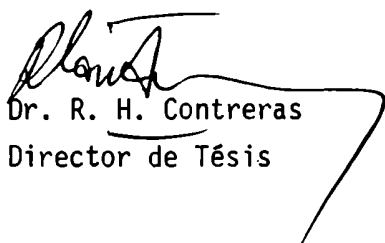
La notable sensibilidad que muestra la dependencia estructural de las constantes de acoplamiento frente al agregado de funciones de polarización, no hace sino confirmar las dudas que se tenían sobre la confiabilidad de los resultados del método INDO, si bien no se estudió la dependencia estructural de los términos orbital y dipolar, parece ser menor que la del término de contacto de Fermi. Como se expresó en un trabajo previo del autor (52), el estudio de la dependencia estructural de las constantes de acoplamiento, requiere gran cantidad de trabajo experimental, sobre todo, referido al estudio de su dependencia con la sustitución isotópica.

Finalmente, la necesidad de utilizar funciones de polarización en métodos semiempíricos sugiere la existencia de diversos problemas en la teoría de orbitales moleculares, algunos de los cuales se comentaron breve-

mente en el capítulo VI. Se puede concluir que, en general las funciones de polarización tienen efectos similares en los métodos semiempíricos y en los *ab initio*, pero es más notable en los primeros. Por lo tanto, los resultados encontrados indican que es interesante continuar con el estudio de la influencia que tienen otras funciones de polarización, sobre diferentes propiedades moleculares y en especial tratar de obtener bases que las incluyan y que sean tanto física como formalmente balanceadas.



J. C. Facelli



Dr. R. H. Contreras
Director de Tesis

APENDICE 1

Dependencia angular de las constantes alfilicas del propeno según el método INDO

En el capítulo V se citó un trabajo anterior, en que se estudió la dependencia con el ángulo dihedro HCCH que presentan las componentes σ y π de las constantes alfilicas del propeno. En este apéndice se reproducen, sin modificaciones, los resultados que se obtuvieron en dicho trabajo. (referencia (126)).

FIGURA 3: ACOPLAMIENTO CISOIDE EN EL PROPENO

● = INDO

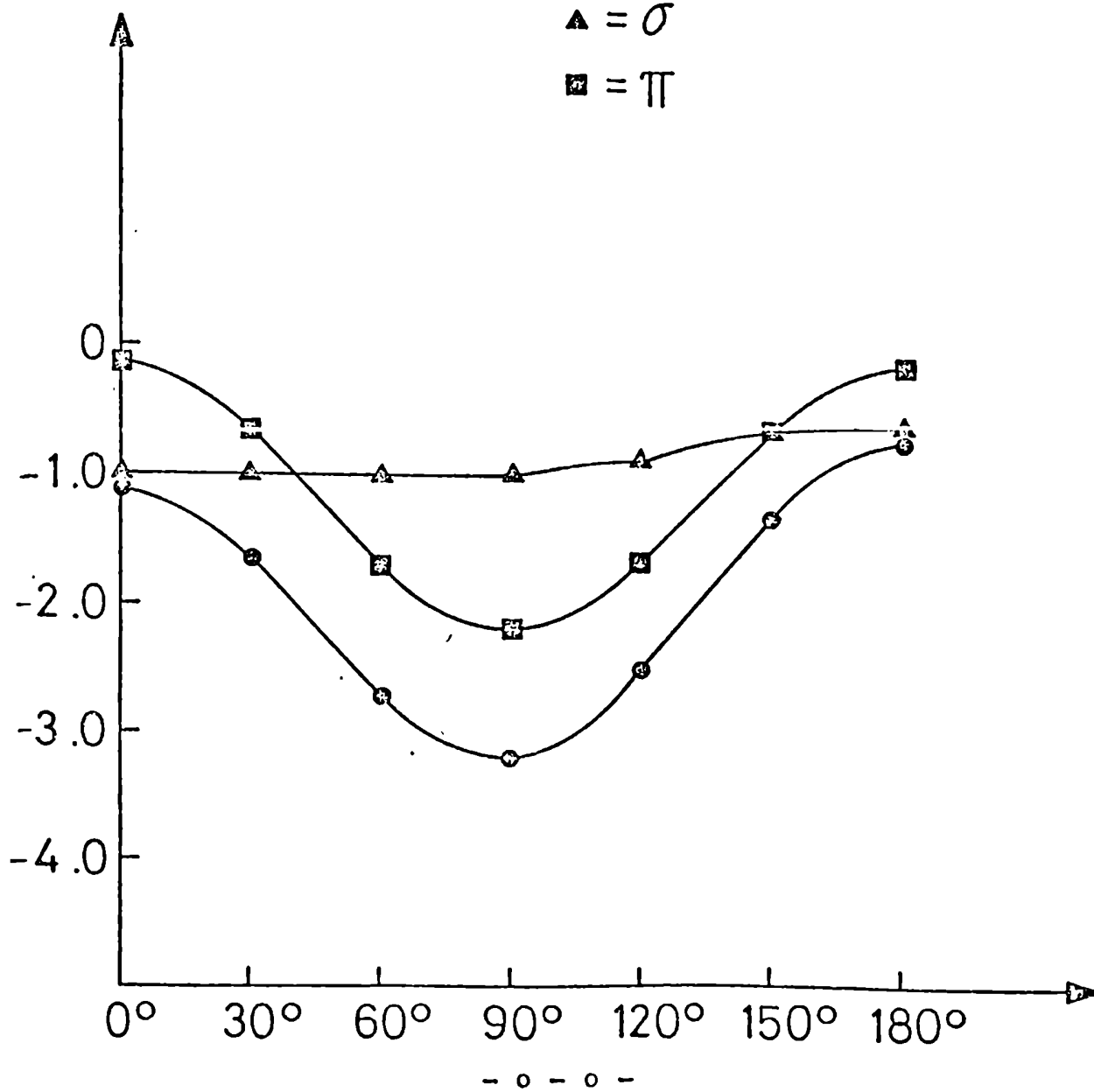
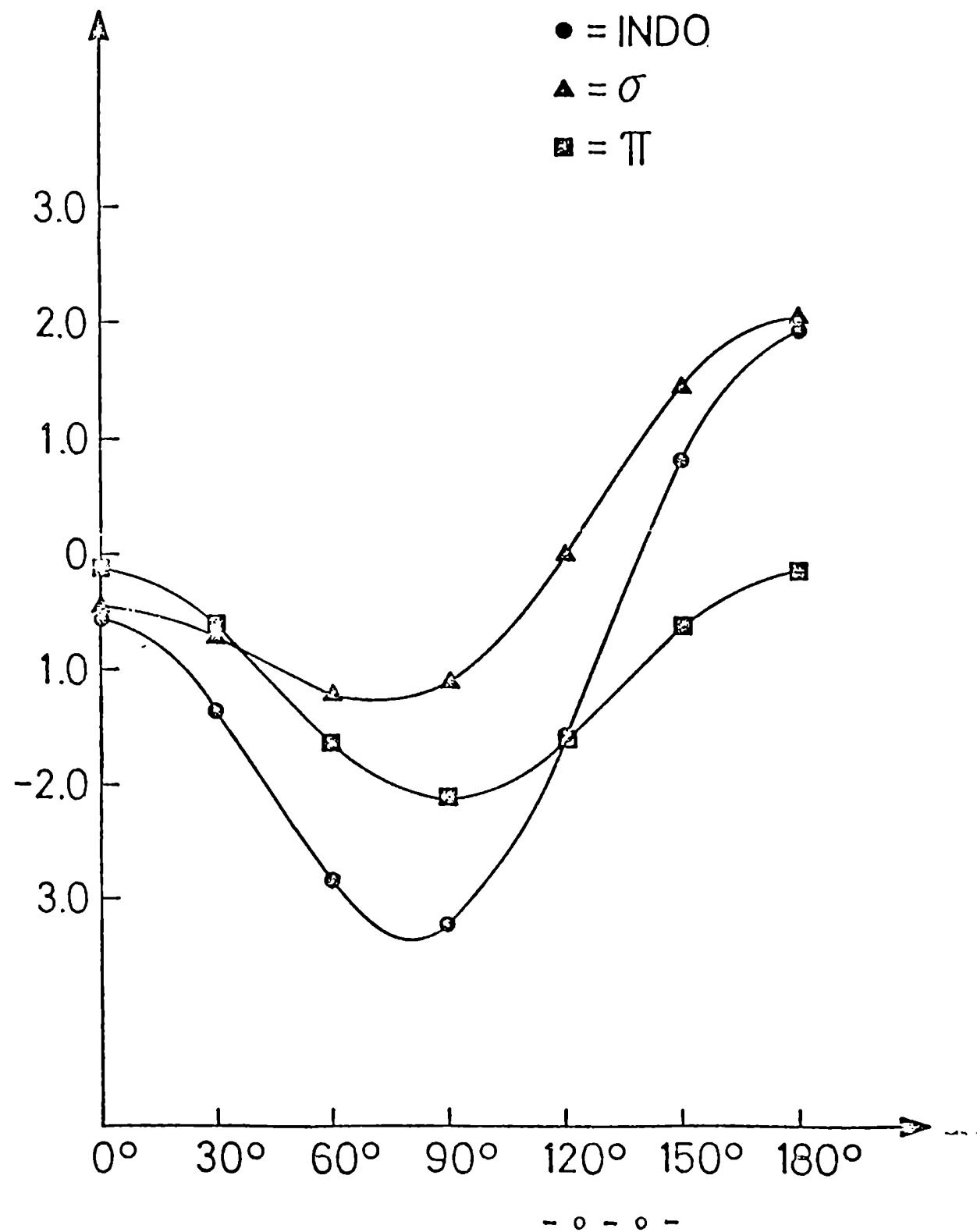
▲ = σ ■ = π 

FIGURA 4.1 ACOPAMIENTO TRANSOLDE EN EL PROPENO



BIBLIOGRAFIA

- (1) F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, Phys. Rev. 69, 127 (1946) y E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, Phys. Rev. 69, 37 (1946).
- (2) N. F. Ramsey, Phys. Rev. 78, 699 (1950).
- (3) N. F. Ramsey, Phys. Rev. 91, 303 (1953).
- (4) J. D. Memory, Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters, Mc. Graw-Hill, New York 1968.
- (5) C. C. J. Roothan, Rev. of Modern Phys. 23, 69 (1951).
y G.G. Hall, Proc. Roy. Soc. (London), A205, 541 (1951).
- (6) J. A. Pople, D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, Mc Graw-Hill, New York 1970.
- (7) J. Kowalewski, en Progress in NMR Spectroscopy V11, 1 (1977); J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe (Eds.), Pergamon Press, New York 1977.
- (8) K.A.K. Ebraheem, G. A. Webb en Progress in NMR Spectroscopy V11, 149 (1977); J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe (Eds.), Pergamon Press, New York 1977, y referencias allí citadas.
- (9) A. C. Blizzard, D. P. Santry, J. Chem. Phys. 55, 950 (1973) y erratum 58, 4714 (1973).
- (10) P. Lazzeretti, F. Taddei, R. Zanasi, J. Am. Chem. Soc. 98, 7989 (1976).
- (11) J. M. Schulman, T. Venanzi, J. Am. Chem. Soc. 98, 4701 (1976).
- (12) J. M. Schulman, J. Magn. Reson. 28, 137 (1977).
- (13) V. Wray, J. C. S. Perkim II, 855 (1978).
- (14) S. Daungthai, G. A. Webb, Org. Magn. Reson. 12, 98 (1979).

- (15) Tun Khin, G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.* 12, 103 (1979).
- (16) Tun Khin, G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.* 13, 148 (1980).
- (17) Tun Khin, G. A. Webb, *J. Magn. Reson.* 33, 159 (1979).
- (18) Tun Khin, S. Daungthai, G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.* 13, 240 (1980).
- (19) R. Ditchfield, L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.* 56, 5823 (1972).
- (20) W. S. Lee, J. M. Schulman, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3182 (1979).
- (21) W. S. Lee, J. M. Schulman, *J. Magn. Reson.* 35, 451 (1979).
- (22) W. S. Lee, J. M. Schulman, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 5184 (1980).
- (23) J. Kowalewski, A. Laaksonen, B. Roos, P. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* 71, 2896 (1979).
- (24) M. F. Guest, V. R. Saunders, R. E. Overill, *Mol. Phys.* 35, 427 (1978).
- (25) P. Lazzeretti, *Int. J. Quantum Chem.* 15, 181 (1979).
- (26) P. Lazzeretti, *J. Chem. Phys.* 71, 2514 (1979).
- (27) T. Schaefer, H. M. Hutton, S. R. Salman, *Can. J. Chem.* 57, 1877 (1979).
- (28) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 24, 460 (1956).
- (29) J. A. Pople, D. P. Santry, *Mol. Phys.* 8, 1 (1954).
- (30) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. S. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 72, 650 (1980).
- (31) W. J. Janis, P. Kaijser, J. R. Sabin, V. H. Smith, *Mol. Phys.* 37, 463 (1979).
- (32) C. Salez, A. Veillar, *Theoret. Chim. Acta* 11, 441 (1968).
- (33) E. Clementi, H. Popkie, *J. Chem. Phys.* 57, 1077 (1972).
- (34) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 55, 3958 (1971).
- (35) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* 28, 213 (1973).

- (36) P. C. Hariharan, J. A. Pople, Chem. Phys. Lett. 16, 217 (1972).
- (37) B. Roos, P. Siegbahn, Theoret. Chim. Acta 17, 199 (1970).
- (38) E. Nørby Svendsen, T. Stroyer-Hansen, Int. J. Quantum Chem. 13, 235 (1978).
- (39) D. W. Davies, Mol. Phys. 17, 473 (1969).
- (40) J. J. C. Teixeira-Dias, J. N. Murrell, Mol. Phys. 19, 329 (1970).
- (41) J. J. C. Teixeira-Dias, P. J. Sarre, J. C. S. Faraday II 71, 906 (1975).
- (42) H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 61, 3728 (1974).
- (43) R. Ditchfield, N. S. Ostlund, J. N. Murrell, M. A. Turpin, Mol. Phys. 18, 433 (1970).
- (44) M. J. S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw Hill, New York 1969.
- (45) Semiempirical Methods of Electronic Structure, Parte A y B, G. A. Segal, (Ed.), Plenum Press, New York 1977.
- (46) Methods of Electronic Structure, Parte A y B, H. F. Schaefer III, (Ed.), Plenum Press, New York 1977.
- (47) J.A. Medrano, Tesis Doctoral, Universidad de Bs. As. 1978.
- (48) G. E. Scuseria, Tesis de Licenciatura, Universidad de Bs. As. 1979.
- (49) A. R. Engelman, Tesis de Licenciatura, Universidad de Bs. As. 1979.
- (50) M. Natiello, Tesis de Licenciatura, Universidad de Bs. As. 1980.
- (51) J. A. Pople, J. W. McIver, N. S. Ostlund, J. Chem. Phys. 49, 2960, 2965 (1968).
- (52) J. C. Facelli, R. H. Contreras, G. E. Scuseria, A. R. Engelman, J. Mol. Structure 57, 299 (1979).

- (53) J. C. Facelli, R. H. Contreras, Int. J. Quantum Chem. 18, 1175 (1980).
- (54) J. C. Facelli, R. H. Contreras, Z. Naturforsch. 35a, 1350 (1980).
- (55) J. C. Facelli, R. H. Contreras, Theochem (en prensa).
- (56) J. C. Facelli, R. H. Contreras, Int. J. Quantum Chem. (en prensa).
- (57) J. A. Pople, W. Schneider, H. Bernstein, High Resolution N.M.R., McGraw-Hill, New York 1959.
- (58) J. C. Facelli, Tesis de Licenciatura, Universidad de Bs. As. 1977 y referencias allí citadas.
- (59) W. C. Proctor, F. C. Yu, Phys. Rev. 81, 20 (1951).
- (60) E. L. Hahn, Phys. Rev. 80, 580 (1950).
- (61) H. S. Gutowsky, D. W. McCall, C. P. Slichter, E. B. McNeil, Phys. Rev. 82, 748 (1951); 84, 1245 (1951).
- (62) E. Fermi, Z. Physik, 60, 320 (1930).
- (63) S. M. Blinder, en Advan. Quantum Chem. V2; P.O. Lowdin (Ed.), Academic Press, New York 1965.
- (64) S. M. Blinder, Theoret. Chim. Acta 53, 159 (1979) y referencias citadas allí.
- (65) W. S. Lee, J. M. Schulman, J. Chem. Phys. 70, 1530 (1979).
- (66) A. D. Buckingham, I. Love, J. Magn. Reson. 2, 338 (1970).
- (67) H. Nakatsuji, H. Kato, I. Morishina, T. Yomesawa, Chem. Phys. Lett. 4, 607 (1970).
- (68) C. W. Haigh, S. Sykes, Chem. Phys. Lett. 19, 571 (1973).
- (69) P. A. Dobosh, P. D. Ellis, Y. Chou, J. Magn. Reson. 36, 439 (1979) y referencias allí citadas.

- (70) R. Hoffman, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963).
- (71) J. A. Varga, S. S. Zumdahl, Theoret. Chim. Acta 21, 211 (1971).
- (72) K. G. R. Pachler, Tetrahedron 27, 187 (1971).
- (73) K. G. R. Pachler, Tetrahedron Lett. 22, 1955 (1970).
- (74) K. G. R. Pachler, J. C. S. Perkin II, 1936 (1972) y referencias allí citadas.
- (75) A. D. C. Towl, K. Schaumburg, Mol. Phys. 22, 49 (1971).
- (76) C. Barbier, G. Berthier, Theoret. Chim. Acta 14, 71 (1969).
- (77) P. Archirel, C. Barbier, J. Chimie Physique 75, 1003 (1978).
- (78) R. McWeeny, Phys. Rev. 126, 1028 (1961).
- (79) N. S. Otlund, Q. C. P. E. IX, 224 (1972).
- (80) P. A. Dobosh, Q. C. P. E. X, 141 (1974).
- (81) D. P. Santry, G. A. Segal, J. Chem. Phys. 47, 158 (1967).
- (82) C. Moore, Atomic Energy Levels VI (Circ. 467) Nat. Bur. Stand., Washington D.C. 1949.
- (83) J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure V.I. McGraw Hill New York 1960.
- (84) A. R. Engelman, R. H. Contreras, J. C. Facelli, Theoret. Chim. Acta, (en prensa).
- (85) R. H. Contreras, A. R. Engelman, G. E. Scuseria, J. C. Facelli, Org. Magn. Reson. 13, 137 (1980).
- (86) J. A. Pople, M. S. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 89, 4253 (1967).
- (87) L. E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configuration in molecules and Ions, The Chemical Soc., Londres 1958 y suplemento Londres 1965.

- (88) W. Brügel, Handbook of N.M.R. Spectral Parameters, Heyden & Sons, Londres 1979.
- (89) G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 92, 4151 (1970).
- (90) G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 92, 1 (1970).
- (91) T. Vladimiroff, J. Phys. Chem. 69, 3197 (1965).
- (92) C. Barbier, G. Serre, Theoret. Chim. Acta 7, 64 (1967).
- (93) C. Barbier, G. Berthier, Int. J. Quantum Chem. 1, 657 (1967).
- (94) C. C. Costain, J. M. Dowling, J. Chem. Phys. 32, 158 (1960).
- (95) R. J. Kurland, J. Chem. Phys. 23, 2202 (1955).
- (96) H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 30, 126 (1959).
- (97) R. H. Contreras, V. J. Kowalewski, J. Magn. Reson. 39, 291 (1980).
y referencias allí citadas.
- (98) J. Kowalewski, R. Vestin, B. Roos, Chem. Phys. Lett. 12, 25 (1971).
- (99) M. Barfield, B. Chakrabarti, Chem. Rev. 69, 757 (1969).
- (100) M. Bacon, G. E. Maciel, Mol. Phys. 21, 257 (1971).
- (101) Th. Steiger, E. Gey, R. Radeaglia, Mol. Phys. 30, 1729 (1975).
- (102) G. E. Scuseria, R. H. Contreras, Theoret. Chim. Acta (en prensa).
- (103) G. E. Scuseria, J. C. Facelli, R. H. Contreras, 2do. Congreso Argentino de Físicoquímica, Villa Carlos Paz, Septiembre 1980.
- (104) J. Čížek, J. Paldus, J. Chem. Phys. 47, 3976 (1967).
- (105) J. Čížek, J. Paldus, J. Chem. Phys. 52, 2919 (1970).
- (106) J. Čížek, J. Paldus, J. Chem. Phys. 53, 821 (1970).

- (107) J. Čížek, J. Paldus, J. Polymer Scic. 29, 199 (1970).
- (108) G. Chambaud, B. Levy, P. Millie, Theoret. Chim. Acta 48, 103 (1978).
- (109) P. O. Löwdin, Rev. Modern Phys. 35, 496 (1963).
- (110) P. O. Löwdin, Advan. Chem. Phys. 14, 283 (1969).
- (111) W. G. Laidlaw, Int. J. Quantum Chem. 7, 87 (1973).
- (112) A. Toyota, T. Tanaka, T. Nakajima, Int. J. Quantum Chem. 10, 917 (1976).
- (113) J. Čížek, J. Paldus, Phys. Rev. A3, 528 (1971).
- (114) N. S. Ostlund, M. D. Newton, J. W. McIver, J. A. Pople, J. Magn. Reson. 1, 298 (1969).
- (115) J. M. Schulman, J. I. Musher, J. Chem. Phys. 49 4845 (1968).
- (116) V. J. Kowalewki, Comunicación privada.
- (117) C. Giribet, Tesis de Licenciatura, Universidad de Bs. As, 1980.
- (118) R. Wasylshen, T. Schaefer, Can. J. Chem. 51, 3087 (1973).
- (119) J. Kowalewki, B. Roos, Chem. Phys. 11, 123 (1975).
- (120) G. Binsch, J. B. Lambert, B. W. Roberts, J. W. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 86, 5564 (1972).
- (121) R. Wasylshen, T. Schaefer, Can. J. Chem. 50, 2989 (1972).
- (122) G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 92, 4497 (1970).
- (123) M. Barfield, A. M. Dean, C. J. Fallick, R. J. S. Pear, S. Sternhell, P. W. Westerman, J. Am. Chem. Soc. 97, 1482 (1975).
- (124) M. Barfield, J. Am. Chem. Soc. 93, 1066 (1971).
- (125) A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin, J. Am. Chem. Soc. 83, 231 (1961).
- (126) R. H. Contreras, A. R. Engelman, J. C. Facelli, 2do. Congreso Argen-

tino de Físico-Química, Carlos Paz, 1980.

- (127) R. V. Dubs, W. von Philipsborn, *Org. Magn. Reson.* 12, 326 (1979).
- (128) G. A. Gray, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3243 (1977).
- (129) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1833, 1841 (1951).
- (130) W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2181 (1970).
- (131) W. E. Palke, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 2384 (1966).
- (132) W. C. Ermler, R. S. Mulliken, E. Clementi, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 388 (1976).
- (133) A. Skancke, *J. Mol. Structure* 30, 95 (1978).
- (134) T. H. Dunning, P. J. Hay en *Methods of Electronic Structure*, H. F. Schaefer III (Ed.), Plenum Press, New York 1977.
- (135) E. Clementi, *Chem. Rev.* 68, 341 (1968).
- (136) M. H. Palmer, A. J. Gaskell, R. H. Findlay, *J. C. S. Perkin II* 7, 778 (1974).
- (137) J. Almofb, B. Roos, V. Wahlgren, H. Johansen, *J. Electron. Spectrosc.* 2, 51 (1973).
- (138) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 36, 3428 (1962).
- (139) J. Keller, comunicación privada.
- (140) G. Hoger, S. Meza, resultados no publicados de la referencia 139.