

## Tesis de Posgrado

# Análisis Teórico de los acoplamientos entre espines nucleares de $1\text{H}$ , $13\text{C}$ , $15\text{N}$ , $19\text{F}$ , $29\text{Si}$ , $31\text{P}$ , $119\text{Sn}$ , $207\text{Pb}$

Aucar, Gustavo A.

1991

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Aucar, Gustavo A.. (1991). Análisis Teórico de los acoplamientos entre espines nucleares de  $1\text{H}$ ,  $13\text{C}$ ,  $15\text{N}$ ,  $19\text{F}$ ,  $29\text{Si}$ ,  $31\text{P}$ ,  $119\text{Sn}$ ,  $207\text{Pb}$ . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2437\\_Aucar.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2437_Aucar.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Aucar, Gustavo A.. "Análisis Teórico de los acoplamientos entre espines nucleares de  $1\text{H}$ ,  $13\text{C}$ ,  $15\text{N}$ ,  $19\text{F}$ ,  $29\text{Si}$ ,  $31\text{P}$ ,  $119\text{Sn}$ ,  $207\text{Pb}$ ". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1991. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2437\\_Aucar.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2437_Aucar.pdf)

ANALISIS TEORICO DE LOS ACOPLAMIENTOS ENTRE

ESPINES NUCLEARES DE

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{207}\text{Pb}$

*Tesis de Doctorado en Física de GUSTAVO A AUCAR*

*Universidad de Buenos Aires*

*Año 1991*

*Tesis.  
2437  
y.2*

Dedicada a quien  
comparte conmigo la  
apasionante aventura de  
vivir buscando  
El Camino  
La Verdad y  
La Vida

Mi esposa Carmen

*Mi agradecimiento más sincero*

- *A quien vivió apoyando este tiempo de esfuerzos y alegrías:  
a Carmen.*
- *Al amigo a "1000 Kms" ; quien me estimuló en la lucha creativa,  
tuvo siempre una palabra justa, equilibrada y orientadora; se  
dió generosamente en el cumplimiento de su tarea: mi director  
y maestro, Rubén Horacio Contreras.*
- *A mis familias Aucar, Mourazos, Gauto y Trotti, quienes a pesar  
de no comprender del todo esta tarea, estuvieron SIEMPRE cerca  
y apoyándose según mis necesidades.*
- *A los amigos del Laboratorio de RMN de la FCEyN - UBA, Claudia  
y Martin, quienes fueron muy generosos en su ayuda y disposición  
de servicio.*
- *A quienes pusieron a mi disposición:  
Tiempo de cómputo y auxilio técnico: directivos y personal de  
ECOM Chaco S.A. y del Centro de Cómputos de la Universidad del  
Nordeste.  
Su equipo de computación para la escritura e impresión de esta  
tesis: familia Grascioci.*

## INDICE

INTRODUCCION GENERAL	1
REFERENCIAS	8

### Primera Parte *Sobre los fundamentos previos a este trabajo*

#### CAPITULO 1

INTRODUCCION	11
ESPECTROSCOPIA MOLECULAR	12
ESPECTROSCOPIA DE RMN	16
EL FORMALISMO DE LA SEGUNDA CUANTIFICACION	19
Representación del número de ocupación. El espacio de Fock	20
Operadores mono- y bi- electrónicos	23
Operadores de campo	26
Operadores tensoriales	27
METODOS SEMIEMPIRICOS	29
El método CNDO	30
El método INDO	31
Los métodos MNDO, AM1 y PM3	32
ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS	34
REFERENCIAS	37

#### CAPITULO 2

INTRODUCCION	39
ECUACIONES DE KLEIN-GORDON Y DE DIRAC	45
REPRESENTACION DE DIRAC	48
FORMA COVARIANTE DE LA ECUACION DE DIRAC	49
TEORIA DE PAULI: COMPONENTES PEQUEÑAS Y GRANDES	53
EL PROBLEMA MOLECULAR RELATIVISTA	56

El hamiltoniano de Dirac-Fock	56
El hamiltoniano de Breit-Pauli	59
Métodos de cálculo	60
DF-OCL: Expansión monocéntrica de Dirac-Fock	60
DS-DV: Variaciones discretas sobre Dirac-Slater	61
DS: Scattering múltiple $X_\alpha$	61
Pseudopotenciales o potenciales efectivos	62
Empíricos	64
Método de Hückel	64
Método de Hückel Extendido, EHT	66
Método REX	66
REFERENCIAS	69

Segunda Parte *Sobre los nuevos desarrollos y sus aplicaciones*

CAPITULO 3

EL ACOPLAMIENTO ENTRE ESPINES NUCLEARES	71
LAS INTERACCIONES NUCLEO-ELECTRON ( N-e )	75
MECANISMOS DE TRANSMISION DE LA INTERACCION N-e	80
Descripción de algunos métodos teóricos de análisis	82
EL METODO REX-NMR	85
EL ACOPLAMIENTO J CON PROPAGADORES DE POLARIZACION	86
El propagador de polarización en la aproximación RPA	87
Operadores $V_N^{FC, PSO, SD}$ en la segunda cuantificación	93
Las componentes de J	99
LOCALIZACION DE ORBITALES MOLECULARES	99
LOS METODOS CLOPPA E IPPP	102
Interpretación Física de los elementos de matriz $P_{\alpha m, \beta n}$	108
Relación del esquema CLOPPA con el de Pople-Santry	113
INESTABILIDADES	117
EL METODO CLOPPA-MNDO	119
Formulación	119
Deben ser relativistas los parámetros $S_N^2(0)$ y $\langle r_N^{-3} \rangle$ ?	122
REFERENCIAS	125

## CAPITULO 4

MECANISMOS DE TRANSMISION EN BICICLOALCANOS SUSTITUIDOS	128
La transmisión Through-Space via los átomos de carbono cabezas de puente	130
Aditividad de los caminos de acoplamiento	144
LA TRANSMISION TS VIA UN ENLACE INTERMEDIO EN ALQUENOS SUSTITUIDOS CON FOSFORO	159
EFFECTO DE LOS PARES LIBRES SOBRE ACOPLAMIENTOS A UNO Y DOS ENLACES	170
Acoplamiento ${}^2J(C - {}^{15}N - X)$ , con $X = {}^1H, {}^{13}C$	171
El acoplamiento ${}^2J(C - {}^{15}N - {}^{19}F)$ en la 2-fluoropiridina	174
Los acoplamiento ${}^1J(C - X)$ ; $X = F, H$ en 2-, 3-, y 4-fluoropiridinas, piridinas y n-óxido de piridina	179
Los acoplamiento ${}^2J(C - {}^{31}P - {}^{19}F)$ en el compuesto $XPCF_2$ con $X = F, CF_3$	188
REFERENCIAS	192

## CAPITULO 5

INTRODUCCION	196
RESULTADOS GENERALES	197
EL EFECTO DE LOS PARES LIBRES SOBRE J	201
Acoplamiento ${}^1K(C - X - H)$ ; $X = Si, Sn, Pb$ en $XH_3^-$	204
Efecto de la protonación de $XH_3^-$ sobre ${}^1K(C - X - H)$ , $X = Si, Sn, Pb$	206
Análisis de ${}^1K(C - Sn - X)$ ; $X = C, Sn$ en $Sn(XH_3)_3^-$	210
LOS ACOPLAMIENTOS EN $XMe_4$ Y $X_2Me_3H_3$ ( $X = Sn, Pb$ )	218
LOS ACOPLAMIENTOS EN $H_6X_2$ Y $Me_3XY_3$ ( $X, Y = Sn, Pb$ )	221
LOS ACOPLAMIENTOS ${}^1J(C - X - X)$ EN $Me_3XXMe_3$ ( $X = Sn, Pb$ )	227
LOS ACOPLAMIENTOS EN COMPUESTOS ALOGENADOS	244
series $XCl_4$ ( $X = C, Si, Sn, Pb$ ) y $SnA_4$ ( $A = Br, I$ )	253
REFERENCIAS	255

## INTRODUCCION GENERAL

El hecho de que ciertos núcleos atómicos posean spin nuclear no nulo permite que se produzca el denominado "desdoblamiento Zeeman nuclear", es decir, el desdoblamiento de los niveles de energía nuclear debido a la influencia de un campo magnético externo sobre los núcleos. La diferencia entre estos niveles es proporcional al momento magnético nuclear y a la intensidad del campo aplicado. De esta forma es posible inducir transiciones entre estos niveles mediante la aplicación de un campo magnético oscilante perpendicular al primero, cuya frecuencia de oscilación se encuentra en la región espectral de las radiofrecuencias. Como el campo local, es decir, el campo "sentido" por los núcleos depende de su entorno electrónico, se pueden utilizar a aquellos como sondas magnéticas para obtener información electrónica y estructural de las moléculas sometidas al análisis.

Los primeros experimentos realizados sobre materia condensada que confirmaron lo expuesto más arriba y que dieron un impulso fundamental a la denominada Resonancia Magnética Nuclear fueron desarrollados por Purcell, Torrey y Pound / 1 / y por Bloch, Hansen y Packard / 2 / en 1945. Anteriormente se había aplicado exitosamente la técnica de RMN sobre haces moleculares / 3 /.

A partir de estas experiencias y del enorme campo de aplicaciones que ha encontrado la RMN en grandes áreas de investigación y desarrollo que van desde la biología molecular hasta la física del estado sólido, se ha expandido su utilidad de tal modo que es actualmente una de las técnicas de análisis



configuracional y conformacional más estudiadas y aplicadas para compuestos en sistemas líquidos o sólidos.

El desarrollo de métodos teóricos que permitieran el conocimiento de los mecanismos electrónicos generadores de los parámetros espectroscópicos ( es decir: apantallamiento nuclear, acoplamientos entre espines nucleares y tiempos de relajación ) ha sido mucho más arduo y menos exitoso que el de las técnicas experimentales. Las razones de esto se pueden encontrar en que dichos parámetros requieren, para su estudio teórico mediante primeros principios, de funciones de onda muy precisas /4,5,6/. Luego, su cálculo resulta muy costoso e inaccesible para moléculas de gran tamaño.

Dichos métodos se han basado, en la casi totalidad de los casos( para el cálculo de constantes de spin )en el hamiltoniano de interacción magnética propuesto por Ramsey / 7 / pocos años después de que Gutowsky y colaboradores /8,9/ y Hahn y Maxwell /10/ descubrieran por separado el desdoblamiento en las líneas espectrales de RMN en líquidos. Ellos expresaron la energía de interacción entre los espines interactuantes como

$$E_{NN'} = h J_{NN'} I_N \cdot I_{N'}$$

donde  $I_N$  e  $I_{N'}$  representan a los espines nucleares y  $J_{NN'}$  es la constante de acoplamiento indirecto entre los núcleos N y N'. Esta consideración permitió una interpretación directa de los espectros obtenidos en forma experimental.

En los primeros años se desarrollaron expresiones teóricas para las J's en las aproximaciones de Orbitales Moleculares ( OM ) y de

Enlace de Valencia (EV). Esta última presenta grandes dificultades matemáticas en la elección de un algoritmo conveniente necesario para computar la función de onda (FO) del estado fundamental. Por esta razón los cálculos corrientes de acoplamientos spin-spin nuclear se han realizado mediante expresiones con OM's tales como las que provienen de las teorías SOS ( Sum-Over-States ) /11/, FPT ( Finite Perturbation Theory ) /12/ y SCPT ( Self-Consistent Perturbation Theory ) /13/. En años recientes se han aplicado las teorías de Propagadores de Polarización (PP) /14/, el método de Ecuaciones de Movimiento (EOM) /15/ y la aproximación geométrica (GA) /16/ para su cálculo. Los mismos se pueden aplicar según distintos niveles de aproximación tanto para el cálculo de las FO en sí, como de la propiedad de segundo orden de interés.

Los modelos teóricos utilizados para el cálculo de J se desarrollaron, en la aproximación de OMs, según dos vertientes bien diferenciadas: métodos semiempíricos y métodos *ab initio*. Ambos poseen ventajas y desventajas que se han puesto en evidencia en una gran cantidad de trabajos. Es indudable que lo ideal sería realizar cualquier estudio teórico mediante métodos basados en primeros principios. Pero el hecho de que, para el fenómeno aquí considerado dichos métodos son extremadamente costosos cuando se desea reproducir en forma precisa los valores experimentales, hace que los semiempíricos que reproducen en forma semicuantitativa las tendencias experimentales sean de gran utilidad y, en ciertos casos, los únicos disponibles para analizar las J's pertenecientes a moléculas medianas o que posean átomos pesados.

Los metodos *ab initio* requieren funciones de onda con bases muy

extendidas /17/ y la introducción de correlación electrónica para el estado de referencia por medio de, por ejemplo, la Interacción de Configuraciones (CI) /18/. Algunos ejemplos de moléculas pequeñas y medianas para las cuales se han realizado cálculos de J con métodos de este tipo son:  $\text{CH}_3\text{F}$  y  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  /19/,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  /20/ y  $\text{AlH}$  /21/.

Entre los métodos semiempíricos disponibles para el cálculo de J, el más utilizado es el INDO /22/. Se ha comprobado que reproduce razonablemente bien una gran cantidad de valores experimentales /23/. Sin embargo entre sus limitaciones se destaca la mala reproducción de J a través de dos enlaces entre núcleos de átomos unidos a un tercer átomo común ( acoplamiento geminal ) y la debida a su parametrización incompleta que contempla un reducido número de átomos, los que son , en su gran mayoría livianos. Recientemente se lo ha parametrizado para átomos de Se y Te /24/. Los otros métodos semiempíricos no dan en general buenos resultados. En cuanto al método MNDO /25/, Scuseria y otros /26/ lo aplicaron al cálculo de Js para moléculas no saturadas que presentan inestabilidades del tipo non-singlete en su descripción Hartree-Fock (HF) de sus estados de referencia. Sus resultados no mejoran los obtenidos con el INDO. Sin embargo aquel método posee la ventaja de haber sido parametrizado para átomos pesados como el Sn /27/ y el Pb /28/.

Mediante la observación experimental solo se puede determinar el valor total de los parámetros espectroscópicos moleculares de RMN. Sin embargo, se han postulado y estudiado teórica o experimentalmente algunos mecanismos electrónicos de transmisión

del acoplamiento de spin nuclear.

Entre ellos se pueden mencionar: la transmisión  $\sigma-\pi$ , la transmisión Through-Space TS, la transmisión por caminos múltiples y el efecto de los pares libres sobre las Js. Con excepción del primero, el estudio de los restantes mecanismos ha cobrado especial interés en los últimos años /29/. En este sentido los métodos CLOPPA ( Contribution from Localized Orbitals within the Polarization Propagator Approach ) /30/ e IPPP ( Inner Projection of the Polarization Propagator ) /14c/ poseen grandes ventajas.

Otro aspecto de las constantes de spin para el cual existe una marcada ausencia de métodos teóricos es el que se refiere a los acoplamientos en los que intervienen átomos pesados o para acoplamientos entre átomos livianos que pertenecen a moléculas que contienen átomos pesados. El único del que se disponía hasta la realización de esta tesis era el propuesto por Pekka Pyykkö /31/. Este se basa en una formulación relativista del hamiltoniano hiperfino y en OMs que tienen en cuenta el acoplamiento Spin-Orbita en un nivel semiempírico de aproximación.

Aunque se conoce desde 1930 /32/ que se requieren factores importantes de corrección para los hamiltonianos no relativistas que consideran sistemas con núcleos pesados, sólo a través del método de Pyykkö se realizaron cálculos teóricos semicuantitativos. La abundancia de datos experimentales que describen interacciones entre núcleos de átomos donde al menos uno de ellos es pesado, y las incógnitas que surgen de los efectos relativistas sobre las Js, motivaron el desarrollo del método de cálculo que se presenta como parte importante de este trabajo.

Los resultados originales que se exponen en esta tesis

surgieron de tres objetivos bien definidos:

- a) Estudiar los efectos producidos por los pares libres de dos átomos isoelectrónicos particulares,  $^{15}\text{N}$  y  $^{31}\text{P}$ , sobre las constantes de spin nuclear. En particular, su intensidad y signo respecto de acoplamientos a través de 1,2,3 o más enlaces en los que los átomos mencionados pueden o no ser los acoplados en estudio. También es de mucho interés su participación en el mecanismo de transmisión tipo TS para moléculas modelo.
- b) Estudiar el mecanismo de transmisión denominado por caminos múltiples. Se incluye en éste la transmisión TS vía lóbulos traseros de los enlaces que involucran a los átomos cabeza de puente en la serie de biciclo( $n,n',n''$ )alcanos ( $n,n',n'' = 1,2$ ).
- c) Desarrollar un método que permita el estudio de  $J_s$  entre átomos de los cuales al menos uno sea pesado, por ejemplo, Cl, Br, I, Sn o Pb ; o el estudio de  $J_s$  entre átomos livianos que pertenecen a moléculas que contienen átomos pesados.

La exposición de esta tesis se divide en dos partes. En la primera, que consta de dos capítulos, se presentan las ideas y el formalismo requeridos para la comprensión de los métodos y sus aplicaciones que se discuten en la segunda parte. En el primer capítulo se exponen los fundamentos de la espectroscopía molecular y de RMN; el formalismo de la segunda cuantificación y algunas de sus utilidades. En particular, la expresión sencilla de los operadores mono y bielectrónicos y tensoriales, y las de las ecuaciones de Hartree-Fock, básicas para la teoría de OMs. Se

plantea también la utilidad de emplear OMs localizados y su significado físico. En el capítulo 2 se presentan los fundamentos de la Mecánica Cuántica Relativista (MCR) junto con las ideas sobre las que se basan los métodos generales de cálculo desarrollados hasta el presente. En particular los que se refieren al cálculo de propiedades moleculares. Se esbozan también los esquemas semiempíricos REX y EHT que fueron utilizados por Pyykko para implementar cálculos de Constantes de Spin nuclear entre átomos pesados.

La segunda parte está dedicada a lo más específico de este trabajo de tesis. Se inicia con el capítulo 3 en el que se exponen los métodos desarrollados previamente en nuestro Laboratorio y un método original que representa una parte importante de este trabajo de tesis. Se discuten los fundamentos, las relaciones de aquellos con un modelo anterior de Pople-Santry y se presenta una interpretación física del propagador de polarización, elemento clave en los análisis que se exponen en los dos últimos capítulos. El capítulo 4 se dedica al estudio de algunos mecanismos de transmisión del acoplamiento en moléculas que contienen sólo átomos livianos. En particular algunos efectos de los pares libres del F, del N o del P y la transmisión por caminos múltiples en bicicloalcanos sustituidos. En el capítulo 5 se presentan algunas aplicaciones del método CLOPPA-MNDO mencionado más arriba. Se analizan también algunos acoplamientos que sugieren características electrónicas particulares para moléculas que contienen átomos pesados. Por último se plantean algunas perspectivas de posibles aplicaciones de aquel método.

## REFERENCIAS

- /1/ E.M.Purcell, H.C.Torrey y R.V.Pound, *Phys.Rev.*, **69**,37 (1946).
- /2/ F.Bloch, W.W.Hansen y M.E.Packard, *Phys.Rev.* **69**,127 (1946).
- /3/ I.I.Rabi, S.Millman, P.Kusch y J.R.Zacarias, *Phys.Rev.* **55**,  
526 (1939).
- /4/ J.Oddershede, en *Advances in Quantum Chemistry*, Ed.  
P-O.Löwdin, Academic, New York (1978), Vol. 11, 275-351.
- /5/ P.Lazzeretti y R.Zanasi, *J.Chem. Phys.* **72**,6768 (1980).
- /6/ C.J.Jameson, en *Specialist Periodical Reports in NMR*,  
Vol.14, Chem. Soc., London, 1985, Ed. G.A.Webb.
- /7/ N.F.Ramsey, *Phys.Rev.* **91**,303 (1953).
- /8/ H.S.Gutowsky y D.W.McCall, *Phys.Rev.* **82**,748 (1951).
- /9/ H.S.Gutowsky, D.W.McCall y C.P.Slichter, *Phys.Rev.* **84**,589  
(1951).
- /10/ E.L.Hahn y D.E.Maxwell, *Phys.Rev.* **84**,1246 (1951).
- /11/ J.A.Pople y D.P.Santry, *Molec.Phys.* **8**,1 (1964).
- /12/ J.A.Pople, J.W.McIver y N.S.Ostlund, *J.Chem.Phys.* **49**,2960  
(1968).
- /13/ A.C.Blizard y D.P.Santry, *J.Chem.Phys.* **55**,950 (1971).
- /14/ a) J.Linderberg y Y.Ohrn, en *Propagators in Quantum  
Chemistry*. Academic Press. New York. 1973.  
  
b) J.Oddershede, P.Jorgensen y N.H.F.Beebe, *J.Chem.Phys.*  
**63**,2996 (1975).  
  
c) A.R.Engelmann y R.H.contreras, *Int.J.Quantum Chem.*  
**23**,1033 (1983).
- /15/ V.Galasso, *J.Chem.Phys.* **82**,899 (1985).

- /16/ P.Lazzeretti, Rev. del Nuovo Cimento **15**,181 (1979).
- /17/ M.F.Guest, V.R.Saunders y E.R.Overill, Mol.Phys. **35**,427(1978)
- /18/ J. Kowalewski y A. Laaksonen, J. Chem. Phys., **71**, 2896 (1979)
- /19/ A.Laaksonen y J.Kowalewski, J.Am.Chem.Soc. **103**,5277 (1981).
- /20/ G.Fronzoni y V.Galasso, Chem.Phys. **103**,29 (1986).
- /21/ G.E.Scuseria, J.Geertsen y J.Oddershede, J.Chem.Phys. **90**,2338 (1989).
- /22/ J.A.Pople, D.L.Beveridge y P.A.Dobosh, J.Chem.Phys. **47**,2026 (1967).
- /23/ a) J.Kowalewski, Prog.NMR Spectroscopy **11**,1 (1977).  
b) J.Kowalewski, en *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 11A, 81 (1982).
- /24/ V.Galasso, M.L.Martin, M.Trierweiler, F.Fringuelli y A.Taticchi, J.Mol.Struct.(THEOCHEM) **90**,53 (1982).
- /25/ J. M. S. Dewar y W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899(1977);  
J. Am. Chem. Soc. **99**, 4907 (1977).
- /26/ G. E. Scuseria, A. R. Engelmann y R. H. Contreras, Theoret. Chim. Acta (Berl.) **61**, 49 (1982).
- /27/ J. M. S. Dewar, G. L. Grady y J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. **106**, 6771 (1984).
- /28/ J. M. S. Dewar, M. Holloway, G. Grady y J. J. P. Stewart, Organometallics **4**, 1973 (1985).
- /29/a) R. H. Contreras, M. A. Natiello y G. E. Scuseria, Magnetic Resonance Review, **9**, 239 (1985).  
b) J.Oddershede, en *Nuclear Magnetic Resonance, Specialist Periodical Reports*, Ed. G.A.Webb, Vol.18, Pag.73 (1989).  
c) V.M.S.Gil y W.von Philipsborn Magn.Reson.Chem. **27**,409 (1989).



- /30/ A. C. Diz, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet y R.H.Contreras,  
Int. J. Quantum Chem. **37**, 663 (1990).
- /31/ a) P. Pyykko, Chem. Phys. **22**, 289 (1977).  
b) P. Pyykko y L. Wiesenfeld, Mol. Phys. **43**, 557 (1981).
- /32/ G. Breit, Phys. Rev. **35**, 1447 (1930).

## Primera Parte

### CAPITULO 1

#### INTRODUCCION

La ecuación de Schrödinger, deducida por correspondencia con el formalismo hamiltoniano de la mecánica clásica (MC) no relativista posee todas las propiedades de invariancia del hamiltoniano contenido en ella. Por tanto es invariante frente a las transformaciones de Galileo pero no lo es respecto de las de Lorentz, requerimiento básico del principio de relatividad. De aquí que la teoría de Schrödinger describa correctamente solo aquellos fenómenos en los que la velocidad de las partículas involucradas es despreciable con respecto a la de la luz. Este es el caso de las moléculas que no poseen átomos pesados.

En este capítulo se presenta el problema espectroscópico molecular. En especial una introducción a la espectroscopía de RMN. Se utiliza el lenguaje de la segunda cuantificación para expresar operadores electrónicos y las ecuaciones de Hartree-Fock. Esto servirá de base para posteriores desarrollos de los operadores de espín nuclear. Se describen algunos métodos semiempíricos utilizados para el cálculo de FO electrónicas del estado fundamental. Se plantea por último la utilidad de los esquemas de OMs canónicos o deslocalizados y de los OMs Localizados.

## ESPECTROSCOPIA MOLECULAR

Uno de los problemas básicos que se plantean en la Física Molecular no relativista, de interés para los estudios espectroscópicos, consiste en encontrar las soluciones a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$H \Psi = E \Psi$$

donde  $H$  es el operador hamiltoniano que describe la situación física del sistema bajo estudio.

El hamiltoniano molecular contiene términos que contribuyen al valor  $E$  de la energía total del sistema según distintos órdenes de magnitud. En este sentido resulta conveniente considerar al operador  $H$  como formado por tres operadores diferentes

$$H = H_a + H_b + H_c$$

En  $H_a$  se incluyen las interacciones correspondientes a las energías cinéticas nuclear y electrónica y potencial producida por interacciones electrostáticas de núcleos y electrones. Estas no tienen en cuenta ni el espín electrónico ni el espín nuclear.

En  $H_b$  se introducen los términos de las interacciones que consideran al espín electrónico y desprecian las que provienen del espín nuclear.

Por último, en  $H_c$  se incluyen los términos que representan las interacciones que surgen por el hecho de que un gran número de núcleos atómicos poseen espín nuclear no nulo.

El hamiltoniano  $H_b$  tiene en cuenta las interacciones así

llamadas finas y el  $H_c$  las denominadas hiperfinas. Los niveles moleculares de energía que se obtienen a partir de  $H_a$  tienen correcciones finas al incorporarle  $H_b$  e hiperfinas al introducir en el cálculo el  $H_c$ .

Los niveles energéticos correspondientes a los estados estacionarios mencionados no son en sí observables. Las transiciones entre ellos requieren cuantos de energía según la condición de Bohr:

$$\Delta E = h \nu$$

donde  $\Delta E$  es la variación energética entre los estados inicial y final molecular,  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia de la radiación electromagnética que induce dichas transiciones.

Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer /1/ el movimiento electrónico se describe en forma independiente al nuclear. En realidad se mantiene una dependencia paramétrica: para cada configuración nuclear se obtiene un valor diferente para la energía electrónica. Se puede considerar entonces que los núcleos se mueven en un campo de potencial producido por los electrones.

En esta aproximación  $H_a$  se expresa, en unidades atómicas, como:

$$H_a = H_{TN} + H_{elec}$$

$$H_{TN} = - \frac{1}{2} \sum \frac{\nabla_M^2}{m_M}$$

$$H_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_a \nabla_a^2 - \sum_M \sum_m \frac{Z_M}{r_{aM}} + \sum_{M < N} \frac{Z_M Z_N}{R_{MN}} + \sum_{a < b} r_{ab}^{-1}$$

donde los subíndices en mayúsculas se refieren a las coordenadas nucleares y los subíndices en minúsculas a las coordenadas electrónicas. Ambos tipos de coordenadas están referidos al centro de masas del sistema.  $H_{elec}$  es denominado hamiltoniano electrónico.

La función de onda (FO) del sistema se expresa como:

$$\Psi(R, r) = \psi_R(r) \phi(R)$$

donde  $\psi_R(r)$  es la FO electrónica y  $\phi(R)$  es la FO que describe los movimientos rotacionales y vibracionales nucleares en el campo de potencial producido por los electrones. Luego, la ecuación de ondas que satisfacen los electrones es de la forma:

$$H_{elec} \psi_R(r) = E(R) \psi_R(r)$$

$E(R)$  es la energía de los electrones del sistema que se mueven en una configuración nuclear fija representada por  $R$ , más la energía de repulsión mutua entre los núcleos.

Toda molécula que se encuentra en un estado electrónico dado puede estar al mismo tiempo en muchos estados vibracionales y rotacionales. Entonces, si se considera una transición entre dos estados electrónicos, lo que en realidad se puede apreciar es un conjunto de transiciones entre niveles rotacionales y vibracionales correspondientes a los dos estados electrónicos seleccionados.

Las transiciones entre niveles rotacionales puros involucran energías del orden de  $10^{-3}$  eV. Las que se producen entre diferentes niveles vibracionales y de los que participan distintos niveles rotacionales, están asociadas a energías del orden de  $10^{-1}$  eV. Por último, las que se producen entre dos niveles electrónicos, y de las que participan muchos niveles vibracionales y rotacionales, ponen en juego energías del orden de 10 eV.

Las correcciones al hamiltoniano  $H_a$  se pueden obtener mediante la aplicación de la teoría relativista del electrón / 2 /. Algunos de los términos que se deben agregar y que forman parte de los operadores  $H_b$  y  $H_c$ , están relacionados con los siguientes fenómenos / 3 /:

1. Acoplamiento entre los momentos angulares orbitales y de spin entre electrones, denominados acoplamientos Spin-Orbita y de Breit.
2. Acoplamiento de los momentos angulares de spin entre los electrones.
3. Interacciones entre los momentos magnéticos orbitales electrónicos.
4. Acoplamiento directo e indirecto de los momentos angulares de spin entre los núcleos.
5. Acoplamiento entre los momentos angulares de spin de los electrones y de los núcleos.
6. Acoplamiento entre los momentos angulares de spin nuclear y los momentos orbitales electrónicos.
7. Interacción tipo momento cuadrupolar eléctrico nuclear.

De estos, los mencionados en 4°, 5° y 6° lugar son importantes en las espectroscopías de RMN y de spin electrónico ESR. El 7° fenómeno aparece en moléculas con núcleos que poseen spin nuclear mayor que 1/2. En estas moléculas es este fenómeno el principal responsable del desdoblamiento hiperfino de los niveles de energía /4/. Para aquellas moléculas que solo poseen núcleos con spin nuclear igual a 1/2 no se produce la interacción cuadrupolar y en este caso la causa principal de desdoblamiento hiperfino es la interacción magnética directa o indirecta de los momentos magnéticos nucleares entre sí.

#### ESPECTROSCOPIA DE RMN

Esta espectroscopía tiene su origen en las transiciones entre niveles hiperfinos moleculares, desdoblados al introducir la muestra en un campo magnético externo apropiado. El orden de magnitud de las energías en juego, para protones, es típicamente de  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  eV.

En toda espectroscopía los espectros se pueden describir en función de la frecuencia, intensidad y forma de las líneas o bandas espectrales. Estas propiedades observables dependen de parámetros moleculares del sistema. Para la RMN estos parámetros son:

- a) Tensor de apantallamiento de cada núcleo.
- b) Tensor de acoplamiento de spin entre pares de núcleos.
- c) Tiempo de vida media de los niveles energéticos.

Este trabajo de tesis se refiere exclusivamente al estudio del segundo parámetro. De todos modos se darán los fundamentos fenomenológicos de los dos primeros y se ampliará el tratamiento teórico sólo del segundo

Si a un núcleo N, que posee momento magnético de spin nuclear  $I_N$  no nulo, se lo coloca en presencia de un campo magnético externo  $H_0$ , su nivel de energía correspondiente a  $H_0 = 0$  se desdoblará en  $( 2 I_N + 1 )$  subniveles. A este desdoblamiento se lo denomina *desdoblamiento Zeeman nuclear*. La diferencia en energía entre ellos está dada por:

$$\Delta U = \mu_N H_0 / I_N$$

donde  $\mu_N$  es el momento magnético nuclear:  $\mu_N = \hbar \gamma_N m_I$

Si el núcleo N está rodeado de electrones, el campo magnético local que realmente interactúa con su momento magnético estará afectado por el movimiento electrónico de modo que este será menor que el campo externo aplicado en un factor que representa dicho efecto:

$$H_L = H_0 ( 1 - \sigma_N )$$

$\sigma_L$  es el *tensor de apantallamiento* de segundo orden independiente de  $H_0$ . Este tensor depende fuertemente del entorno electrónico del núcleo N. Luego, si este núcleo está inserto en una molécula que posee otros núcleos con spin nuclear no nulo, los niveles del multiplete mencionado se verán afectados por la presencia de estos



últimos. En principio habrá dos tipos de interacciones entre los spines nucleares, por ejemplo N y N'. Una directa, denominada *interacción dipolar magnética*, que representa el factor de máxima contribución a la modificación del entorno magnético del núcleo N; y otra indirecta que se produce por intermediación de los electrones: el momento magnético nuclear polariza los electrones próximos al núcleo N, estos a su vez interaccionan con los otros electrones de la molécula, en particular con los electrones próximos al otro núcleo N'. Estas interacciones son independientes del campo externo aplicado. La energía de esta última interacción para moléculas en fluidos se propuso empíricamente como / 5 /:

$$U_J = h J_{NN'} \cdot I_N \cdot I_{N'}$$

De aquí que se pueda expresar al hamiltoniano de interacción magnética de los spines nucleares con un campo magnético exterior por:

$$H_S = - \sum_N h H_0 \gamma_N (1 - \sigma_N) I_{Nz} \\ + \sum_{N < N'} h I_N \cdot J_{NN'} \cdot I_{N'} + \sum_{N < N'} h J_{NN'} \cdot I_N \cdot I_{N'}$$

El tensor  $J_{NN'}$  representa la interacción directa entre espines nucleares. En fase isótropa su contribución se promedia a cero.

Se puede observar que las variaciones en  $H_0$  provocan cambios únicamente en el primero de los términos de  $H_S$ .

En el capítulo 3 se presentarán, en forma desarrollada, los hamiltonianos adecuados para un tratamiento Relativista y no Relativista.

## EL FORMALISMO DE LA SEGUNDA CUANTIFICACION

En MCnR ordinaria una partícula se describe a partir de su FO; la que responde a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Existen distintos modos de describir el estado de una partícula o sistema de partículas, de los cuales el anterior es solo uno de ellos.

La norma que regula la veracidad de una descripción se funda en que la formulación de los observables debe ser tal que sus valores de expectación sean los mismos independientemente de la descripción particular elegida.

Dada una cantidad medible ( variable dinámica )  $u$ , se puede definir un operador correspondiente  $u$  cuyo valor esperado  $\langle u \rangle$  está dado por:

$$\langle u(t) \rangle = \int \Psi^*(q,t) u(q) \Psi(q,t) dq$$

donde  $\Psi(q,t)$  es la FO y  $q$  representa a un conjunto de variables que conmutan entre sí.

Siempre que  $\langle u(t) \rangle$  se mantenga invariante se tendrá la libertad de:

- a) Particionar la información sobre el sistema entre operadores y FOs en la forma que se quiera.
- b) Describir  $u$  y  $\Psi$  en distintas formas.

Una *representación* es una forma particular de describir un sistema a través de operadores y de su FO. Además de las representaciones usuales de Schrödinger y Heisenberg existe una tercera que puede expresarse en la forma de Schrödinger donde las

FOs contienen la dependencia temporal, o en la de Heisenberg donde son los operadores los que dependen del tiempo y no la FO.

A continuación se exponen los fundamentos de la representación adecuada para la exposición del formalismo de Propagadores de Polarización que se utilizará en la segunda parte de esta tesis.

### Representación del número de ocupación. El espacio de Fock

Dado un conjunto completo  $\Psi_i(\xi)$  } de FOs ortonormalizadas correspondientes, por ejemplo, a los autoestados de una partícula en un campo exterior efectivo, es posible expresar la FO de un sistema de dichas partículas como combinación lineal de productos de N FOs pertenecientes al conjunto de las  $\Psi_i$ .

$$\Psi = \sum C_S D_S(\Psi_1(\xi_1) \Psi_2(\xi_2) \Psi_3(\xi_3) \dots)$$

Si  $N_i$  es el número de partículas que se encuentran en el estado  $\Psi_i$  ( para el caso de fermiones  $N_i$  es 0 o 1 ), resulta claro que conociendo los valores de  $N_i$  para todo  $i$ , quedará determinado el estado del sistema en conjunto. En la representación del número de ocupación, dichos números  $N_1, N_2, \dots$  ( y no las coordenadas espaciales y de spin de las partículas ) representan el papel de variables independientes.

Para el caso de fermiones  $D_S$  se expresa en general mediante determinantes de Slater de la forma:

$$D_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{p_1}(\xi_1) & \psi_{p_2}(\xi_1) & \dots & \psi_{p_N}(\xi_1) \\ \psi_{p_1}(\xi_2) & \psi_{p_2}(\xi_2) & \dots & \psi_{p_N}(\xi_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{p_1}(\xi_N) & \psi_{p_2}(\xi_N) & \dots & \psi_{p_N}(\xi_N) \end{vmatrix}$$

donde  $p_1 < p_2 < \dots < p_N$ . Para el determinante  $D_0$  se tendrá que  $\psi_{p_N} \equiv \psi_N$ . Estos  $D_S$  forman una base completa para FOS N-electrónicas. En notación abreviada

$$D_S \equiv | \psi_{p_1}(\xi_1) \psi_{p_2}(\xi_2) \dots \psi_{p_i}(\xi_i) \dots \psi_{p_N}(\xi_N) |$$

En lugar de expresar  $D_S$  en función del conjunto  $\{ \psi_{p_i} \}$  es evidente que se puede hacerlo en función de los  $N_i$ , de modo que

$$D_S \equiv | N_1 N_2 \dots N_i \dots N_N \rangle$$

El espacio de Fock es entonces el espacio vectorial formado por todos los kets, expresados en la representación del número de ocupación, para los que  $N = 0, 1, 2, \dots$

Los operadores que se definen en este espacio deben actuar sobre los  $\{ N_i \}$  y no sobre  $\{ \psi_i(\xi) \}$ . Se definen entonces dos operadores fundamentales:

$$a_i^\dagger \equiv \text{operador de creación}$$

$$a_i \equiv \text{operador de aniquilación}$$

Estos operadores tienen la propiedad de modificar el número  $N_i$ , es decir, cambiar el número de partículas presentes en el sistema.

$$a_i^\dagger | N_1 N_2 \dots N_i \dots \rangle = \begin{cases} | N_1 N_2 \dots N_i + 1 \dots \rangle & \text{si } N_i \\ & \text{es cero} \\ 0 & \text{si } N_i \text{ es } 1 \end{cases}$$

"el operador  $a_i^\dagger$  crea una partícula en el estado i-ésimo siempre

que dicho estado no contenga ya una partícula".

En una notación más usual equivalente:

$$a_i^\dagger | \psi_j \ \psi_k \ \dots \psi_n \rangle = \begin{cases} | \psi_i \ \psi_j \ \dots \psi_n \rangle & \text{si } i \notin \{j, k, \dots, n\} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

Del mismo modo se define

$$a_i | N_1 \ N_2 \ \dots N_i \ \dots \rangle = \begin{cases} (-)^{\nu_i} | N_1 \ N_2 \ \dots N_i - 1 \ \dots \rangle & \text{si } N_i = 1 \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

donde  $\nu_i$  es par si  $(i-1)$  es par e impar en caso contrario.

A partir de estas definiciones se pueden demostrar las siguientes reglas de anticonmutación:

$$\{ a_i, a_j \}_+ = \{ a_i^\dagger, a_j^\dagger \}_+ = 0$$

$$\{ a_i^\dagger, a_j \}_+ = \delta_{ij}$$

Estas expresiones surgen por el hecho de considerar que las partículas del sistema obedecen a la estadística de Fermi-Dirac / 6 /. De ellas se obtiene en forma natural el principio de exclusión de Pauli / 7 /.

Como en los problemas espectroscópicos se conserva el número de partículas del sistema, los operadores de interés contendrán un número par de estos operadores de sustitución  $a_i^\dagger$  y  $a_i$ .

Por último, los vectores base del espacio de Fock se pueden definir a partir del "estado vacío" que usualmente se lo expresa como  $| \rangle$ . Es este un estado que no contiene ninguna partícula.

La aplicación sucesiva de operadores de creación, correspondientes todos a FOs monoeléctricas diferentes, generará el conjunto completo de vectores pertenecientes al espacio de Fock.

$$a_1^\dagger | \rangle = | N_1 \rangle \equiv | \psi_1 \rangle = | 1 0 0 0 \dots 0 \rangle$$

$$a_1^\dagger a_2^\dagger | \rangle = | N_1 N_2 \rangle \equiv | \psi_1 \psi_2 \rangle \quad ( N_1 = N_2 = 1 )$$

En particular, los vectores base N-eletrónicos se obtendrán de:

$$D_0 = \prod ( a_j^\dagger )^{N_j} | \rangle \quad j = 1, 2, \dots, N$$

#### Operadores mono- y bi-eletrónicos

Cualquier operador físico puede ser expresado en función de los operadores  $a^\dagger$  y  $a$

Todo operador monoeléctrico tiene la forma

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^N f( r_i )$$

donde la suma se extiende a todos los electrones. Su equivalente en la segunda cuantificación es:

$$\hat{F} = \sum_{r,s} \langle \phi_r | f | \phi_s \rangle a_r^\dagger a_s = \sum_{r,s} f_{rs} a_r^\dagger a_s \quad ( 1.1 )$$

siendo  $\{ \phi_r \}$  un conjunto completo de spin-orbitales ortonormales

$$f_{rs} = \int \phi_r^*(i) \hat{f}_i \phi_s(i) dv_i$$

Si  $f_i = 1$ ,  $\hat{F}$  será el operador que representa el número total de electrones. En este caso:

$$\hat{F} = \sum f(r_i) \longleftrightarrow \sum \langle \phi_r | \phi_s \rangle a_r^\dagger a_s \quad \sum \delta_{rs} a_r^\dagger a_s$$

$$\sum a_r^\dagger a_r = \sum \hat{N}_r = \hat{N}$$

El operador  $\hat{N}$  se denomina Número de ocupación. Los autovalores posibles para  $\hat{N}_r$  son 0 y 1.

Los valores esperados de  $\hat{F}$ , para un estado particular, se representarán por

$$\langle F \rangle = \sum \langle f_{rs} a_r^\dagger a_s \rangle = \sum f_{rs} \langle a_r^\dagger a_s \rangle = \sum f_{rs} \gamma_{sr} = \text{tr}(\hat{f}\gamma)$$

La matriz  $\gamma_{sr}$  se denomina *matriz densidad monoeléctronica* en la representación definida por  $\{\phi_r\}$ . La última igualdad asegura de que  $\langle F \rangle$  sea invariante bajo una transformación ortonormal de los SOs  $\phi_r$ . Se observa que es posible determinar los elementos matriciales de cualquier operador monoeléctronico si se conocen los elementos matriciales de los productos  $a_r^\dagger a_s$ .

Se ha definido entonces un nuevo operador que actúa únicamente sobre los números de ocupación. Este resultado se puede generalizar inmediatamente.

En cuanto a los operadores bielectrónicos

Sea  $\hat{G} = \sum \hat{g}_{ij}$  un operador bielectrónico. La suma se realiza sobre todos los pares electrónicos.

En función de  $a_r^\dagger$  y  $a_s$ , el operador  $\hat{G}$  se expresa como:

$$\hat{G} = 1/2 \sum \langle r s | \hat{g} | p q \rangle a_r^\dagger a_s^\dagger a_q a_p \quad ( 1.2 )$$

con  $\langle r s | \hat{g} | p q \rangle = \int \int \phi_r^*(i) \phi_s(j) g_{ij} \phi_p(i) \phi_q(j) dv_i dv_j$

Para  $g_{ij} = r_{ij}^{-1}$  la integral bielectrónica anterior se convierte en

$$\langle r s | \hat{g} | p q \rangle = \langle r s | p q \rangle$$

El valor esperado de  $\hat{G}$  para un estado particular es

$$\langle \hat{G} \rangle = 1/2 \sum g_{rs,pq} \Gamma_{pq,rs} = \text{tr} ( g \Gamma )$$

donde  $\Gamma_{pq,rs} = \langle a_r^\dagger a_s^\dagger a_p a_q \rangle \equiv$  *matriz densidad bielectrónica* para el estado considerado.

Estos resultados se pueden generalizar a otros operadores simétricos respecto de todas las partículas.

Una observación importante es la de que los operadores anteriores no tienen una referencia explícita al número  $N$  de electrones del sistema, lo que sí ocurre con sus correspondientes operadores en el formalismo clásico. En el lenguaje de la segunda cuantificación, la única referencia a  $N$  se encuentra en la expresión del estado de vacío o de referencia ( aparecen  $N$  subíndices  $r$  diferentes ),

$$\prod_r a_r^\dagger | \text{vac} \rangle$$

Una aplicación útil consiste en expresar el hamiltoniano  $H$  del sistema físico de  $N$  electrones estudiado, en el lenguaje de la 2ª cuantificación. En la aproximación no Relativista,



$$H = \sum_i H_i^{(1)} + \sum_{i < j} U^{(2)}(r_i, r_j) + \sum_{i < j < k} U^{(3)}(r_i, r_j, r_k) +$$

$$H_i^{(1)} = -1/2 \nabla_i^2 + U^{(1)}(r_i)$$

donde  $U^{(1)}(r_i)$  es la energía de una partícula en el campo externo. En moléculas este término es de la forma  $U^{(1)}(r_i - R_A)$ . Los otros términos corresponden a las energías de interacción mútua entre las partículas.

Aplicando las fórmulas ( 1.1 ) y ( 1.2 ):

$$H = \sum_{i,j} H_{ij}^{(1)} a_i^\dagger a_j + 1/2 \sum_{i,j,k,l} U_{ij,kl}^{(2)} a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k +$$

Este operador hamiltoniano actúa sobre el espacio de los números de ocupación.

### Operadores de Campo

A partir de los operadores  $a^\dagger$  y  $a$  se pueden definir otros operadores que recuperan la "espacialidad" de los operadores usuales. Se definen:

$$\Psi(q,t) = \sum \psi_i(q) a_i(t) \quad \Psi^\dagger(q,t) = \sum \psi_i^\dagger(q) a_i^\dagger(t)$$

Estos operadores, denominados *operadores de campo*, actúan sobre FOs de los números de ocupación. A las autofunciones  $\psi_i$  se las debe entender como factores de fase y de amplitud que actúan como funciones de peso de sus correspondientes operadores  $a_i(t)$ . Las propiedades de estos operadores se obtienen de las de los

operadores de creación y aniquilación:

$$\begin{aligned} \left[ \Psi(q,t), \Psi^\dagger(q',t) \right] &= \delta(q-q') \\ \left[ \Psi(q,t), \Psi(q,t) \right] &= \left[ \Psi^\dagger(q,t), \Psi^\dagger(q,t) \right] = 0 \end{aligned}$$

Los operadores de campo satisfacen la ecuación de Schrödinger aunque actúan sobre los números de ocupación. En estos operadores está incluida la estadística que deben cumplir las partículas del sistema. Por tanto en ellos se concentra una información más completa del sistema respecto de las FO de Schrödinger. Además, como cualesquiera otros operadores, satisfacen la ecuación de movimiento de Heisenberg.

### Operadores Tensoriales

Los operadores tensoriales son de gran utilidad en el cálculo de las propiedades físicas de un sistema dado. Es una generalización del concepto de operadores vectoriales, o sea, los vectores cuyas componentes son operadores.

Un operador tensorial de  $n$  dimensiones /8/ es un tensor cuyas  $n$  componentes son operadores que se transforman linealmente los unos en los otros por rotación según la misma ley de transformación que  $n$  vectores l.i. de un espacio dado  $\epsilon_n$ .

Todo operador tensorial irreducible  $T$  de rango  $L$  puede ser definido también a partir de las relaciones de conmutación entre los  $T_L^\mu$  y las componentes del momento cinético total:

$$\left[ J_{\pm}, T_L^{\mu} \right] = \hbar \sqrt{L(L+1) - \mu(\mu \pm 1)} T_L^{\mu \pm 1}$$

$$\left[ J_z, T_L^{\mu} \right] = \hbar \mu T_L^{\mu}$$

Los escalares son operadores tensoriales irreducibles de orden 0. Los operadores vectoriales lo son de orden 1.

Según la definición anterior, los operadores de creación de un electrón con spin  $\alpha$ ,  $r_{\alpha}^{\dagger}$ , o con spin  $\beta$ ,  $r_{\beta}^{\dagger}$ , corresponden a los tensores  $T_{1/2}^{1/2}$  y  $T_{-1/2}^{1/2}$  respectivamente.

De interés en este trabajo son los operadores que crean reemplazos monoelectrónicos singulete  $Q_{rs}^{\dagger}(0,0)$  y triplete  $Q_{rs}^{\dagger}(S=1, M_S = i, i = 1, 0, -1)$ .

$$Q_{rs}^{\dagger}(0,0) = 1/\sqrt{2} ( a_{r\alpha}^{\dagger} a_{s\alpha} + a_{r\beta}^{\dagger} a_{s\beta} )$$

$$Q_{rs}^{\dagger}(1,1) = - a_{r\alpha}^{\dagger} a_{s\beta}$$

$$Q_{rs}^{\dagger}(1,-1) = a_{r\beta}^{\dagger} a_{s\alpha}$$

$$Q_{rs}^{\dagger}(1,0) = 1/\sqrt{2} \left[ a_{r\alpha}^{\dagger} a_{s\alpha} - a_{r\beta}^{\dagger} a_{s\beta} \right]$$

Se pueden utilizar estos operadores para expresar los hamiltonianos de spin nuclear en forma segundo-cuantizada. Como ejemplo se reexpresa el hamiltoniano  $H^{FC} / 9$  /:

$$H^{FC} = \sum 8\pi/3 g \beta \gamma_N S_i \cdot I_N \delta(r_i - R_N)$$

con  $g \equiv$  relación giromagnética electrónica.

$$H^{FC} = \sum 8\pi/3 g \beta \gamma_N \langle \phi_r | \left[ S_x I_x^N + S_y I_y^N + S_z I_z^N \right] \delta(r - R_N) | \phi_s \rangle$$

$$H^{FC} = k \sum \gamma_N \langle \phi_r | \left[ \left( \frac{S_+ + S_-}{2} I_x^N + \left( \frac{S_+ - S_-}{2i} I_y^N + S_z I_z^N \right) \right) \delta(r-R_N) | \phi_s \rangle \right.$$

$$\text{Si se consideran a los SO } \phi_r = \varphi_r \begin{bmatrix} \chi_\alpha \\ \chi_\beta \end{bmatrix},$$

$$\begin{aligned} H^{FC} &= 8\pi/3 g \beta \sum \hbar \varphi_r^*(R_N) \varphi_s(R_N) \left[ \left( a_{r\alpha}^\dagger a_{s\beta} + a_{r\beta}^\dagger a_{s\alpha} \right) / 2 I_x^N \right. \\ &\quad \left. + \left( a_{r\alpha}^\dagger a_{s\beta} - a_{r\beta}^\dagger a_{s\alpha} \right) / 2i I_y^N + \left( a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} - a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} \right) / 2 I_z^N \right] \\ &= \text{cte} \sum \left[ -Q_{rs}(1,1) + Q_{rs}(1,-1) \right] I_x^N + \left[ Q_{rs}(1,1) + Q_{rs}(1,-1) \right] i I_y^N \\ &\quad + \sqrt{2} Q_{rs}(1,0) I_z^N \\ &= \text{cte} \sum \left[ -Q_{rs}(1,1) \left( I_x^N - i I_y^N \right) + Q_{rs}(1,-1) \left( I_x^N + i I_y^N \right) \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{2} Q_{rs}(1,0) I_z^N \right] \end{aligned}$$

## MÉTODOS SEMIEMPIRICOS

A partir de las ecuaciones de Hartree-Fock se determinan los OMs ( FO monoeléctricas moleculares ) que se incluirán en los determinantes de Slater para reproducir, en primera aproximación, las FO de los estados fundamentales o excitados del sistema. Existen distintas aproximaciones y métodos desarrollados con este fin. Se dividen en tres tipos. En los métodos *empíricos* usuales

( Hückel o Hückel extendido ) se reemplaza el operador de Fock por un operador monoelectrónico efectivo. En los métodos *ab initio* los elementos matriciales  $H_{\mu\nu}$  y  $S_{\mu\nu}$  se obtienen a partir de cálculos analíticos. En cuanto a los métodos *semiempíricos*, estos son procedimientos intermedios que incorporan parámetros empíricos al cálculo de dichos elementos matriciales. Estos parámetros se pueden seleccionar de modo que se reproduzcan ciertas propiedades moleculares específicas. En la mayoría de ellos se incorpora la aproximación NDO ( Neglect of Differential Overlap ) con distinto grado de alcance.

A continuación se exponen los métodos semiempíricos mas usuales y que se utilizan para los cálculos de J que se discuten en la segunda parte de esta tesis. Se considera que los OMs se expresan como combinación lineal de OAs, es decir que:

$$\Psi_i = \sum_{\mu} \phi_{\mu} C_{\mu i}$$

**El método CNDO:**

En esta aproximación se desprecia por completo el solapamiento diferencial en las integrales de repulsión electrónica ( Complete Neglect of Differential Overlap ) Fue introducida por Pople y colaboradores en 1965 / 11 /.

Las integrales electrónicas y los elementos matriciales  $F_{\mu\nu}$  se calculan del siguiente modo:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle \quad \gamma_A &\equiv \text{integrales monocéntricas.} \\ \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \quad \langle 2s_A \ 2s_A | 2s_B \ 2s_B \rangle &= \gamma_{AB} \equiv \text{integrales} \\ &\quad \text{bicéntricas.} \end{aligned}$$

donde  $\mu$  y  $\nu$  son OAs asociados a los átomos A y B respectivamente y pueden ser del tipo  $2s$  o  $2p_i$  ( $i = x, y, z$ ) para los átomos de la segunda fila. La matriz de Fock se construye a partir de las expresiones (1.3). Los elementos matriciales que tienen en cuenta las integrales de core se aproximan por:

$$\begin{aligned} H_{\mu\mu} &= -1/2 ( I_{\mu} + A_{\mu} ) - ( Z_A - 1/2 ) \gamma_A - \sum_{B \neq A} Z_B \gamma_{AB} \\ H_{\mu\nu} &= 1/2 S_{\mu\nu} ( \beta_A + \beta_B ) \end{aligned}$$

siendo

$I_{\mu}$   $\equiv$  potencial de ionización del estado atómico promedio apropiado.

$A_{\mu}$   $\equiv$  afinidad electrónica atómica.

$\beta_A$   $\equiv$  parámetro de enlace que depende sólo de la naturaleza átomo A.

#### El método INDO:

En este esquema se mantienen las aproximaciones hechas para el CNDO aunque sin despreciar las integrales de intercambio bielectrónicas monocéntricas. Por tanto, las integrales  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  se calculan según:

$$\begin{aligned} \langle ss | ss \rangle &= \langle ss | xx \rangle = F^0 = \gamma_A \\ \langle xx | xx \rangle &= F^0 + 4/25 F^2 & \langle sx | sx \rangle &= 1/3 G^1 \end{aligned}$$

$$\langle xx | yy \rangle = F^0 - 2/25 F^2 \qquad \langle xy | xy \rangle = 3/25 F^2$$

donde  $s$  ó  $i$  (  $i = x,y,z$  ) corresponden a los OAs  $2s$  o  $2p_i$  respectivamente. Los valores de  $F^0$  se calculan usando STOs. Las integrales de repulsión de Slater-Condon  $F^2$  y  $G^1$  se utilizan como parámetros semiempíricos. Se los toma de los valores dados por Slater / 12 /.

### Los métodos MNDO, AM1 y PM3:

Estos esquemas se han desarrollado con el fin de reproducir propiedades moleculares como por ejemplo, calores de formación. El PM3 ( Parametrized Model 3 ) / 13 / responde a un esquema de parametrización diferente al MNDO / 14 / y al AM1 ( Austin Model 1 ) /15/. Se presentan a continuación sus diferencias básicas que se refieren al modo en que se calculan las integrales mono y bielectrónicas.

#### 1. Integrales Bielectrónicas:

##### 1.1 Monocéntricas:

En los métodos MNDO y AM1 se derivan de datos experimentales sobre átomos aislados. La mayoría fueron tomados del trabajo de Oleari / 16 / aunque algunas se introdujeron a fin de ajustar ciertas propiedades moleculares. Sus valores para el PM3 se optimizaron para reproducir datos experimentales

Para cada átomo existe un máximo de 5 integrales .Estas se denominan del siguiente modo:

$$\langle ss | ss \rangle \equiv G_{ss} \qquad \langle ss | xx \rangle \equiv G_{sp}$$

$$\begin{aligned} \langle xx|xx \rangle &\equiv G_{pp} & \langle xx|yy \rangle &\equiv G_{p2} \\ \langle sx|sx \rangle &\equiv H_{sp} \end{aligned}$$

La integral  $\langle xy | xy \rangle$  se obtiene a partir de  $G_{pp}$  y  $G_{p2}$ .

## 1.2 Bicéntricas:

Cada integral representa la energía de interacción entre dos distribuciones de densidad electrónica ( electrones 1 y 2 ). Cada distribución está representada por el producto de los dos primeros o los dos restantes orbitales atómicos. Sólo en el caso de que tanto los primeros como los últimos sean iguales entre sí, la integral será positiva pues representará la repulsión  $e^- - e^-$ . Las distribuciones de densidad electrónica se aproximan por una serie de cargas puntuales. Cada integral será el resultado de las interacciones que surgen entre pares de estas distribuciones. La más sencilla es la que representa la repulsión de dos monopolos / 17 /:

$$\langle ss|ss \rangle = 14.399 \left[ R_{AB}^2 + 1/2 \left( M_A^{-1} + M_B^{-1} \right)^2 0.5292 \right]^{-1/2}$$

donde  $R_{AB} \equiv$  distancia entre los centros A y B.

$M_{A,B} \equiv$  factor monopolar de los centros A y B.

Las otras integrales son similares a ésta.

## 2. Integrales Monoelectrónicas:

### 2.1 Monocéntricas, $H_{\mu\mu}$ :

El término  $H_{\mu\mu}$  representa la energía que tendría un electrón en el orbital atómico  $\phi_{\mu}$  si todos los otros electrones fueran removidos del sistema. Aquella se aproxima agregándole a la



energía monolectrónica del OA en el átomo ionizado completamente, el potencial debido a todos los otros núcleos del sistema. La energía monolectrónica  $U_{\mu\mu}$  se obtiene en forma paramétrica.

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_B \langle \mu\mu | BB \rangle$$

siendo,

$$\langle \mu\mu | BB \rangle = \langle \mu\mu | ss \rangle$$

## 2.2 Bicéntricas, $H_{\mu\nu}$ :

Se las suele denominar de resonancia. Esta integral no es en general despreciable y por ello se la tiene en cuenta en los cálculos aunque viole la aproximación NDO. De aquí proviene el nombre MNDO.

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} 1/2 (\beta_{\mu} + \beta_{\nu})$$

donde,  $S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$   
 $\phi_{\mu} \equiv$  STOs

## LOS ORBITALES MOLECULARES LOCALIZADOS

El estudio de los mecanismos de transmisión de la interacción ( $N-e^{-}$ ) mediante la teoría de OMs puede asociarse tanto a los OMs canónicos como a los OMs localizados OMLs. Si la FO del estado fundamental está dada por un determinante de Slater D, existe una

infinidad de OMs componentes de D. La elección del tipo de OMs dependerá del uso que se quiera dar al cálculo de la propiedad molecular de interés. Los OMs canónicos se han utilizado con éxito en la interpretación de mecanismos de reacción / 18 /, de propiedades espectroscópicas moleculares / 19 / y de ciertos aspectos de la estructura molecular / 20 /. En cuanto a los OMLs, han sido útiles para interpretar mecanismos de reacción / 21 / y aquellas propiedades relacionadas con el enlace químico; en particular las que permiten un análisis en términos de efectos locales / 22 /.

Los métodos que parten de OMs canónicos para la obtención de los OMLs mediante transformaciones unitarias ( que dejan invariante a D ), se pueden dividir en aquellos que se basan en criterios físicos o en criterios químicos. Entre los primeros se encuentra el de Edmiston y Rudenberg / 23 / que consiste en maximizar la suma parcial  $\sum \langle ii | ii \rangle$ . Se obtiene un conjunto de orbitales que resultan tan esféricos como lo permiten las restricciones impuestas por la base de orbitales iniciales. En este caso se extremiza la energía coulombiana entre los centros atómicos moleculares. Entre los métodos que se basan en criterios químicos se encuentran el de Magnasco y Perico / 24 / y el de Rajzmann, Brenier y Purcell / 25 /. En ambos se maximiza la función población orbital local  $P_i$

$$P_i = 2 \sum_{\mu \in T_i} \sum_{\nu \in T_i} C_{i\mu} C_{i\nu} S_{\mu\nu}$$

donde  $\mu$  y  $\nu$  constituyen el conjunto  $T_i$  que define la región local de interés y  $S_{\mu\nu}$  es la matriz de solapamiento atómico.

$P_i$  representa la contribución de la densidad electrónica mono- y bicéntrica del OM  $\Psi_i$  al enlace o par libre definido por el conjunto local de OAs  $T_i$ . Luego, dada una región molecular localizada, se deberá maximizar una función  $P$  que contenga los  $N$  OMLs que la definan:

$$P = \sum_{i=1}^N P_i$$

El método de RBP amplía la localización hacia los orbitales vacantes, hecho que no contemplaba el de Magnasco y Perico. Entre los métodos de esta clase se encuentra el de Engelmann que se expondrá en el capítulo 3.

El concepto de localidad se puede generalizar a fin de incluir, en los cálculos de propiedades moléculares, los efectos electrónico-estructurales que provienen de un conjunto de OMLs preseleccionado. Este conjunto se denomina "fragmento molecular" y representa al conjunto de OMs que están localizados en una región molecular preestablecida, sin importar que representen o no a enlaces o pares libres y antienlaces.

## REFERENCIAS

- /1/ M. Born y J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **84**, 457 (1927).
- /2/ P. A. M. Dirac, *Proc. Royal Soc. ( London ) A*, **117**, 610 (1928) y **118**, 351 (1928).
- /3/ F. Pilar, en "*Elementary Quantum Chemistry*". McGraw-Hill. New York. 1968. pp. 300-301.
- /4/ L. D. Landau y E. M. Lifshitz, en "*Mecánica Cuántica ( Teoría no Relativista )*". Reverté. Barcelona. 1978. pp. 539-541.
- /5/ H. S. Gutowsky y D. W. McCall, *Phys. Rev.*, **82**, 748 (1951).
- /6/ P. A. M. Dirac, en "*Principles of Quantum Mechanics*". Oxford Univ. Press. New York. 1956.
- /7/ Ref. 6, pp. 249-250.
- /8/ A. Messiah, en "*Mecánica Cuántica*". Tomo II. Tecnos. Madrid. 1975. Pag. 533.
- /9/ P. Jorgensen y J. Simons, en "*Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*". Academic Press. New York. 1981. Cap. 1.
- /10/ S. T. Epstein, en "*The Variation Method in Quantum Chemistry*". Academic Press. Londres y New York. 1974. Cap. I.
- /11/ J. A. Pople, D. P. Santry y G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, S129 (1965).
- /12/ J. C. Slater, en "*Quantum Theory of Atomic Structure*". McGraw Hill. New York. 1960. Vol. I. pp. 339-342.
- /13/ J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 209 (1989); J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **10**, 221 (1989).
- /14/ M. J. S. Dewar y W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977)
- /15/ M. J. S. Dewar, E. G. Zoebis, E. F. Healy y J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).

- /16/ L. Oleari, L. Disipio y G. DeMichelis, *Mol. Phys.*, **10**, 97 (1966).
- /17/ J. J. P. Stewart, *J. Comp. Aided Mol. Design*, **4**, 1 (199).
- /18/ N. T. Anh, en "*Les regles de Woodward-Hoffman*". Ediciences. McGraw-Hill. París. 1970.
- /19/ D. A. Dixon, D. A. Kleier y W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5681 (1978).
- /20/ B. M. Gimarc, *Acc. Chem. Res.* **7**, 384 (1974).
- /21/ C. Trindle y O. Sinanoglu, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4054 (1969).
- /22/ J. P. Daudey, J. P. Malrieu y O. Rojas, en "*Localisation and delocalisation in quantum chemistry*". Eds. O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner y J. P. Malrieu. Reidel. Dordrecht Boston. Pag. 155. 1975.
- /23/ C. Edmiston y K. Rudenberg, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 457 (1963).
- /24/ V. Magnasco y A. Perico, *J. Chem. Phys.*, **47**, 971 (1967).
- /25/ M. Rajzmann, B. Brenier y K. F. Purcell, *Theor. Chim. Acta* **72**, 13 (1987).

## CAPITULO 2:

### INTRODUCCION:

Debido a que los electrones próximos a núcleos de átomos pesados ( $Z \gg 1$ ) experimentan fuerzas electromagnéticas de atracción que les inducen velocidades próximas a  $c$ , el tratamiento de sistemas cuánticos que contengan átomos pesados debe necesariamente considerar los efectos relativistas. Estos efectos pueden ser definidos como los responsables de la variación en los resultados que se obtienen de cálculos realizados con la velocidad correcta de la luz y aquellos en los que se considera a esta como infinita.

Ya Breit en 1930 / 1 / había señalado que las correcciones relativistas del hamiltoniano de interacción hiperfina de Contacto de Fermi eran del orden de 3.9 para la capa 2s del uranio. Para la capa de valencia hidrogenoide de los átomos de Sn y Pb, encontró factores de corrección de 1.4 y 2.6 respectivamente. Estos valores dan una idea de la magnitud y de la importancia de incluir dichas correcciones en los cálculos de propiedades hiperfinas, por ejemplo.

Aunque la ecuación de Dirac fue muy estudiada desde su descubrimiento en 1928 / 2 /, el desarrollo de esquemas adecuados y los cálculos sistemáticos que demostraron la importancia de considerar los efectos relativistas sobre las distintas propiedades moleculares se realizaron recién a partir de la década

del 70 / 3 /.

El tratamiento relativista de átomos y moléculas se puede realizar según distintas aproximaciones. Soluciones exactas de la ecuación de Dirac son sólo posibles para una partícula en un campo de Coulomb. Para sistemas de dos o más electrones no se conoce aún una formulación relativista cerrada exacta / 4 /. Se dispone sin embargo de métodos que permiten la obtención de los autovalores de energía ( al menos en principio ) con cualquier grado de aproximación en la forma de una expansión en potencias de la constante de estructura fina,  $\alpha$ .

Para el cálculo de propiedades atómicas y moleculares es frecuente la utilización del esquema de Hartree Fock ( en la aproximación no relativista ) y de Dirac Fock (en la relativista).

Dentro de la aproximación del modelo de capas para la distribución electrónica en los átomos, los efectos relativistas se pueden dividir en:

a) Directo:

1) Las capas electrónicas interiores se contraen debido a que estos electrones tienen velocidades del orden de  $c$ . Esto se puede justificar reexpresando el radio clásico de Bohr en términos propios de la teoría especial de la Relatividad.

Distintos autores / 5,6 / han recurrido erróneamente a considerar este efecto como producto del "incremento de la masa" con la velocidad de los electrones próximos al núcleo. La masa es un invariante relativista / 7 /. No es justificable, por tanto, aquella argumentación para demostrar el efecto mencionado.

De acuerdo con la condición de Bohr para el momento angular  $L$ ,

$$L = r p = \hbar n \quad \text{con } n = 1, 2, \dots \quad (2.1)$$

siendo  $p$  el momento lineal de un electrón que describe una órbita circular de radio  $r$  alrededor del núcleo. Para que esta órbita sea estable, siempre según Bohr, se debe cumplir que:

$$\frac{\mu v^2}{r} = \frac{p^2}{\mu r} = \frac{Z e^2}{r^2} \quad (2.2) \quad \text{con } \mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \cong m_e = m$$

o sea que deben ser iguales la fuerza centrífuga que se ejerce sobre el electrón y la fuerza de atracción coulombiana entre el núcleo y el electrón.

De (2.1) y (2.2):

$$p = \frac{m Z e^2}{n \hbar} \quad \text{y} \quad r = \frac{n \hbar}{p} \quad (2.3)$$

Se considera a  $p$  como relativista. Se requieren entonces las expresiones:

$$E^2 - p^2 c^2 = m^2 c^4$$

$$p = v \frac{E}{c^2} \quad (2.4)$$

Reemplazando (2.4) en (2.3):

$$r = \frac{n \hbar}{p} = \frac{n \hbar c^2}{v E} = \frac{n \hbar}{m v} \left[ 1 + \frac{p^2}{m^2 c^2} \right]^{-1/2}$$

Desarrollando en serie el término entre paréntesis:

$$r = \frac{n \hbar}{m v} \left[ 1 - \frac{p^2}{2 m^2 c^2} \right] \quad (2.5)$$



Como  $p = \frac{m Z e^2}{n \hbar}$  y  $a = \frac{\hbar^2}{m e^2} \equiv$  radio de Bohr, reemplazando en la expresión ( 2.5 ):

$$r \cong \frac{n \hbar}{p} \left[ 1 - \frac{p^2}{2 m^2 c^2} \right] = \frac{n^2}{Z} a_0 \left[ 1 - \frac{p^2}{2 m^2 c^2} \right]$$

$$r \cong \frac{n^2}{Z} a_0 \left[ 1 - \frac{\beta^2}{2} \right]$$

Se observa que el radio clásico de Bohr *depende de v* de modo que para  $v \rightarrow c$ ,  $r \rightarrow 0$ . Como ejemplo se propone el átomo de Pb:

$$r \cong \frac{6^2}{82} a_0 \left[ 1 - \frac{1}{2} \left[ \frac{82}{137} \right]^2 \right] = 0.439 \left[ 1 - 0.179 \right] a_0$$

La contracción respecto de su valor no relativista es de un 17.9 % Para el Sn es de 6.7 % Esta contracción, según la aproximación usada, es idéntica para los electrones de las distintas capas. Esta conclusión es incorrecta. Sólo se puede asegurar de lo expuesto que en realidad se producen las contracciones y que éstas aumentan con Z.

Las capas ns y np exteriores también se contraerán. Este hecho se justifica por la ortonormalidad requerida para los orbitales ns y np respecto de los orbitales s y p interiores. En cuanto a los orbitales d también sufrirán una contracción.

## 2) Desdoblamiento Spin-Orbita:

Para átomos pesados resulta más conveniente en general la descripción de los electrones mediante el acoplamiento jj. El

acoplamiento del spin electrónico con su momento angular orbital ya no es despreciable frente al acoplamiento entre los momentos angulares y de spin de los electrones entre sí.

Este desdoblamiento se produce para las capas con  $l > 0$ . El momento angular electrónico total adquiere los valores,

$$j = l \pm s \quad j = l \pm 1/2$$

De aquí resulta que los niveles electrónicos p se desdoblan en  $p_{1/2}$  y  $p_{3/2}$ ; los niveles d en  $d_{3/2}$  y  $d_{5/2}$ ; etc.

Los  $e^-$  np son contraídos en una proporción menor que los ns de acuerdo con el primer efecto arriba mencionado, debido a que su momento angular los mantiene alejados del núcleo. El efecto S-O desdobla la capa p en dos subcapas y expande la de mayor valor de j. Por esta razón el efecto relativista directo se refuerza para los e de la subcapa  $np_{1/2}$  y tiende a debilitarse para la capa  $np_{3/2}$ .

b)indirecto: Expansión y desestabilización de los  $e^-$  d y f.

Por el hecho de que los  $e^-$  s, p y d interiores son contraídos por el efecto directo, apantallan de un modo más efectivo a los núcleos de los átomos pesados con lo que se incrementa tanto su energía orbital como su distancia al núcleo. Una de sus principales consecuencias es una mayor participación de los mismos en los enlaces internucleares.

Estos efectos relativistas son del mismo orden de magnitud y crecen en proporción directa con  $Z^2$ . Esto nos indica la necesidad de incluirlos al estudiar las propiedades de los átomos pesados. En particular, para los átomos de la sexta fila de la tabla

periódica los efectos relativistas son comparables a los efectos usuales de la estructura de capas.

Entre las propiedades atómicas más afectadas por las correcciones relativistas se encuentran los potenciales de ionización, las configuraciones electrónicas y los radios atómicos.

Por ser tan importantes los efectos  $R$  sobre los  $e^-$  de los átomos pesados, sus consecuencias se observarán también en las propiedades de las moléculas que los contengan. Es evidente que, si se pretende realizar cálculos teóricos que reflejen comportamientos realistas de dichas moléculas, se deberán contemplar las correcciones relativistas.

Las propiedades moleculares sujetas a corrección tienen que ver con la estructura molecular, es decir, longitudes y ángulos de enlace, etc. y con energías de disociación, constantes de fuerza, potenciales de ionización, etc. En particular, los parámetros moleculares que provee la espectroscopía de RMN requieren, para su reproducción teórica, de correcciones relativistas. Estas últimas se pueden basar en una reformulación del hamiltoniano de interacción hiperfina  $N-e^-$  y el estudio de sus elementos matriciales con funciones de onda relativistas, o, por el hecho de que los  $e^-$  de valencia se pueden tratar en forma no  $R$  si se los considera en presencia de un campo efectivo  $R$ , a partir de funciones de onda no  $R$  obtenidas con parámetros semiempíricos y el hamiltoniano de Ramsey con factores de corrección relativistas.

Se presenta en este capítulo una introducción a la teoría del  $e^-$  de Dirac y su aproximación no  $R$  de dos componentes o de Pauli.

Su objetivo es permitir el acceso al entendimiento de distintos métodos de cálculo utilizados actualmente para estudiar propiedades atómicas y moleculares. Se mencionan sólo algunos de ellos. Como es de nuestro interés el estudio de las constantes de spin nuclear, se discute con mayor detalle el método REX ( Relativistic Extended Hückel ) / 8 / que se ha utilizado para calcular Js en moléculas con átomos pesados.

#### ECUACIONES DE KLEIN-GORDON Y DE DIRAC

La ecuación de Schrödinger no contempla la existencia de la variable intrínseca de spin en forma explícita. Sus soluciones son autoestados de spin / 9 /. Además, no es un invariante de Lorentz. Por ello es necesario buscar una ecuación que describa el movimiento de una partícula con spin no nulo en forma consistente con la teoría relativista. Dirac, con su ecuación, ha resuelto parcialmente el problema ya que esta contempla el movimiento de una carga dentro de la aproximación relativista.

Se plantea inicialmente el problema del movimiento de una partícula con spin nulo en el marco relativista R. Se considera que  $\hbar = 1 = c$ .

La expresión de la energía de una partícula libre es:

$$E^2 = p^2 + m^2$$

que, en presencia de un campo exterior se transforma según:

$$E \rightarrow E - e \varphi \quad p \rightarrow p - e A \quad ( 2.6 )$$

$$( E - e \varphi )^2 = ( p - e A )^2 + m^2$$

Como para  $v \ll c$  se deben reproducir las ecuaciones clásicas de

movimiento, se pueden aplicar las reglas de correspondencia de Schrödinger:

$$E \rightarrow i \partial/\partial t \quad p \rightarrow -i \nabla$$

Se obtiene la así denominada ecuación de Klein-Gordon

$$\left[ \left( i \partial/\partial t - e \varphi \right)^2 - \left( -i \nabla - e \mathbf{A} \right)^2 \right] \Psi = m^2 \Psi$$

cuya expresión cuadridimensional es,

$$\left( D_\mu D^\mu + m^2 \right) \Psi = \left[ \left( \partial_\mu + ie A_\mu \right) \left( \partial^\mu + ie A^\mu \right) + m^2 \right] \Psi = 0$$

donde  $D_\mu$  es un operador definido por:

$$D_\mu \equiv \partial_\mu + ie A_\mu \equiv \left( \partial/\partial x^0 + ie \varphi, \nabla - ie \mathbf{A} \right)$$

$$x^\mu \equiv ( x^0, x^k ) = ( t, x^k ) \quad k = 1, 2, 3$$

La ecuación de K-G es una ecuación diferencial de segundo orden con respecto al  $t$ . Esto indica que se deben conocer  $\Psi$  y  $\partial\Psi/\partial t$  en forma simultánea en el instante inicial para que se pueda determinar  $\Psi$  en cualquier instante posterior.

Esta ecuación contiene dos inconvenientes: i) La densidad de probabilidad de presencia no es definida positiva. ii) Surgen soluciones de energía negativa.

Dirac, al postular su ecuación evita el primero de dichos inconvenientes pero mantiene el segundo por lo que su teoría se refiere a una carga y no a una partícula.

A partir de las leyes generales de la teoría cuántica, se puede

afirmar que la ecuación de ondas debe ser lineal con respecto al operador  $\partial/\partial t$ . Por esta razón se debe cumplir que:

$$i \partial\Psi/\partial t = H_D \Psi$$

donde  $H_D$  es un operador hermítico del espacio de los estados.

Siguiendo los razonamientos de Dirac /10/, se busca determinar inicialmente  $H_D$  para  $A_\mu \equiv 0$ . En este caso es

$$D_\mu \equiv \partial_\mu \equiv ( \partial/\partial x^0, \nabla )$$

y la ecuación de KG queda:

$$\left[ \left( i \partial/\partial t \right)^2 - \left( -i \nabla \right)^2 - m^2 \right] \Psi = 0 \quad ( 2.7 )$$

El problema consiste en encontrar una ecuación que sea lineal en  $\partial/\partial t$  y lo más equivalente posible a ( 2.7 ). Dirac propuso,

$$\left[ i \partial/\partial x^0 - i \alpha_k \partial/\partial x^k + \beta m \right] \Psi = 0 \quad \text{con } k = 1, 2, 3$$

Si se la multiplica a la izquierda con el operador

$$\left[ i \partial/\partial x^0 + i \alpha_k \partial/\partial x^k + \beta m \right]$$

se encuentra una ecuación semejante a ( 2.7 ). A partir de esta última se pueden determinar las relaciones que deben cumplir los operadores  $\alpha_k$  y  $\beta$  para lograr su equivalencia completa con ( 2.7 )

Luego queda:

$$H_D = \alpha \cdot p + \beta m$$

Los operadores  $\alpha \equiv ( \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 )$  y  $\beta$  son hermíticos y actúan sobre las variables de spin únicamente.

Si se introduce la carga en un campo electromagnético exterior, efectuando la sustitución ( 2.6 ), la ecuación de Dirac se

transforma en:

$$\left[ \left( i \frac{\partial}{\partial t} - e \varphi \right) - \alpha \cdot \left( -i \nabla - e \mathbf{A} \right) - \beta m \right] \Psi = 0$$

Por lo que,

$$H_D = e \varphi + \alpha \cdot ( \mathbf{p} - e \mathbf{A} ) + \beta m$$

El factor  $e$  representa la carga de la partícula, de modo que para un electrón es:

$$H_D = -e \varphi + \alpha \cdot ( \mathbf{p} + e \mathbf{A} ) + \beta m$$

$$H_D \Psi = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi = E \Psi \quad ( 2.8 )$$

En adelante se tratarán solo problemas electrónicos. Se usará entonces esta última expresión del hamiltoniano de Dirac.

El vector  $\alpha$  es un operador vectorial, denominado operador de Dirac, cuyas componentes cartesianas, junto con el operador  $\beta \equiv \alpha_4$  satisfacen las siguientes relaciones de conmutación,

$$\alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i = 2 \delta_{ik} \quad ( i, k = 1, 2, 3, 4 )$$

## REPRESENTACION DE DIRAC

La FO relativista es función tanto de la variable orbital  $r$  como de la variable de spin  $s$ . Esta  $\Psi( r, s; t )$  representa un cierto vector de estado  $|\Psi(t)\rangle$  cuyo espacio vectorial estará dado por el siguiente producto tensorial,

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{(r)} \otimes \mathcal{E}^{(s)}$$

donde  $\mathcal{E}^{(r)}$  representa al espacio de las variables orbitales y  $\mathcal{E}^{(s)}$  al espacio de las variables de spin. Los operadores del espacio

$\mathcal{E}^{(S)}$  son los cuatro operadores base  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  y  $\beta$  y todas las funciones que se puedan construir a partir de ellos. El espacio  $\mathcal{E}^{(S)}$  es irreducible con respecto a este conjunto de operadores y tiene cuatro dimensiones.

La representación de Dirac es aquella para la cual las matrices de Dirac  $\alpha_1, \alpha_2$  y  $\beta$  son diagonales y se expresan como:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^P \\ \sigma^P & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

Las matrices  $\sigma^P$  son las de Pauli:

$$\sigma_1^P = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_2^P = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_3^P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Cumplen con las siguientes relaciones entre operadores:

$$(\sigma_i^P)^2 = I; \quad \sigma_i^P \sigma_k^P = -\sigma_k^P \sigma_i^P = i \sigma_l^P$$

donde  $(i, k, l)$  son permutaciones cíclicas de las coordenadas cartesianas.

#### FORMA COVARIANTE DE LA ECUACION DE DIRAC

Se introducen los siguientes cuadvectores relativistas:

$$A_\mu = (i\varphi, \mathbf{A}) \quad (\mu = 0, 1, 2, 3)$$

$$p_\mu = -i \partial / \partial x_\mu = (-\partial / \partial t, -i\nabla) = (iE, \mathbf{p})$$

y se definen nuevos cuadvectores  $\gamma_\mu$  a partir de las matrices de Dirac:

$$\gamma_\mu = (\beta, -i\beta \alpha)$$



que satisfacen la relación  $\gamma_\mu \gamma_\nu + \gamma_\nu \gamma_\mu = 2 \delta_{\mu\nu}$ .

Con esta notación, la ecuación de Dirac ( 2.8 ) se puede reescribir, multiplicándola por  $i\beta$ , como:

$$\left[ -i\beta e \varphi + i\beta \alpha \cdot ( \mathbf{p} + e\mathbf{A} ) + i\beta^2 m \right] \Psi = i^2 \beta \partial\Psi/\partial t$$

Por ser  $i\beta \alpha = -\gamma_k$ ;  $\beta = \gamma_0$  y  $\beta^2 = 1$ , se obtiene

$$\left[ \sum \pi_\mu \gamma_\mu - i m \right] \Psi = 0 \quad ( 2.9 )$$

donde  $\pi_\mu = p_\mu + e A_\mu$ .

Resulta conveniente, para encontrar las correcciones relativistas en el límite no R, derivar una ecuación de segundo orden a partir de la ecuación anterior. Esto se consigue multiplicando la misma por  $\left[ \sum \pi_\mu \gamma_\mu + i m \right]$

$$\left[ \pi_\mu \pi_\nu \gamma^\mu \gamma^\nu + m^2 \right] \Psi = 0 \quad ( 2.10 )$$

donde se consideró que  $\sum \pi_\mu \gamma_\mu \equiv \pi_\mu \gamma^\mu$ .

Se definen luego los siguientes tensores y operadores cuadrimensionales:

$F_{\mu\nu} = ( i \mathcal{E}, \mathcal{E} ) \equiv$  tensor del campo electromagnético

$\sigma^{\mu\nu} = 1/2 ( \gamma^\mu \gamma^\nu - \gamma^\nu \gamma^\mu ) = ( -i \alpha, i \Sigma )$

$\equiv$  cuadritensor antisimétrico de componentes:

$$\sigma^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & i\alpha_1 & i\alpha_2 & i\alpha_3 \\ -i\alpha_1 & 0 & -i\Sigma_3 & \Sigma_2 \\ -i\alpha_2 & i\Sigma_3 & 0 & -\Sigma_1 \\ -i\alpha_3 & -i\Sigma_2 & \Sigma_1 & 0 \end{pmatrix}$$

$\alpha \equiv$  vectores de Dirac

$\mathfrak{E}$  y  $\mathfrak{H} \equiv$  vectores campo eléctrico y magnético respectivamente

$1/2 \Sigma \equiv$  operador vectorial tridimensional de spin.

$$1/2 \Sigma = \begin{pmatrix} \sigma^P & 0 \\ 0 & \sigma^P \end{pmatrix}$$

$$g^{\mu\nu} = 1/2 ( \gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu ) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Se puede reescribir  $\gamma^\mu \gamma^\nu$ :

$$\gamma^\mu \gamma^\nu = 1/2 ( \gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu ) + 1/2 ( \gamma^\mu \gamma^\nu - \gamma^\nu \gamma^\mu ) = g^{\mu\nu} + \sigma^{\mu\nu}$$

y como el tensor  $\sigma^{\mu\nu}$  es antisimétrico:

$$\pi_\mu \pi_\nu \sigma^{\mu\nu} = 1/2 ( \pi_\mu \pi_\nu - \pi_\nu \pi_\mu ) \sigma^{\mu\nu} = 1/2 \left\{ \pi_\mu, \pi_\nu \right\}_- \sigma^{\mu\nu}$$

$$\begin{aligned} 1/2 \left\{ \pi_\mu, \pi_\nu \right\}_- \sigma^{\mu\nu} &= ie/2 \left[ \partial A_\mu / \partial x^\nu - \partial A_\nu / \partial x^\mu \right] \sigma^{\mu\nu} \\ &= ie/2 F_{\mu\nu} \sigma^{\mu\nu} = \pi_\mu \pi_\nu \sigma^{\mu\nu} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \pi_\mu \pi_\nu g^{\mu\nu} &= ( p_0 + eA_0 )^2 + ( \mathbf{p} + e\mathbf{A} )^2 \\ &= - ( \mathbf{E} + e\phi )^2 + ( \mathbf{p} + e\mathbf{A} )^2 \end{aligned}$$

Con estas expresiones, la ecuación ( 2.10 ) se transforma en:

$$\left[ - ( \mathbf{E} + e\phi )^2 + ( \mathbf{p} + e\mathbf{A} )^2 + m^2 + ie/2 F_{\mu\nu} \sigma^{\mu\nu} \right] \Psi = 0$$

A partir de las expresiones cuadrivectoriales de  $F_{\mu\nu}$  y  $\sigma^{\mu\nu}$ :

$$F_{\mu\nu} \sigma^{\mu\nu} = \alpha \cdot \mathfrak{E} + i \Sigma \cdot \mathfrak{H}$$

Por lo que finalmente queda:

$$\left[ - ( \mathbf{E} + e\phi )^2 + ( \mathbf{p} + e\mathbf{A} )^2 + m^2 - \frac{e}{2} \Sigma \cdot \mathfrak{H} + \frac{ie}{2} \alpha \cdot \mathfrak{E} \right] \Psi = 0 \quad (2.11)$$

Los tres primeros términos corresponden a la ecuación de K-G. Los dos últimos surgen por la existencia de los operadores vectoriales de spin  $\Sigma$  y  $\alpha$ . Estos son exclusivos de la ecuación de Dirac. Su interacción con los campos electromagnéticos es característica de un momento dipolar magnético y de un momento dipolar eléctrico respectivamente.

Si se consideran campos electromagnéticos débiles, la contribución de los términos de spin a los autovalores de energía se pueden determinar mediante perturbaciones de primer orden y desarrollos en potencias de  $1/c$ .

Entre las soluciones de la ecuación de segundo orden se encontrarán algunas que no satisfacen la ecuación de primer orden de partida. En la práctica no resulta difícil determinar cuales son las correctas y cuales no.

La ecuación ( 2.11 ) se puede expresar en otra forma, de modo que se hagan evidentes las diferentes contribuciones R y no R. Desarrollando los distintos términos de ( 2.11 ) se tendrá:

$$\left[ E^2 + 2e\phi E + e^2\phi^2 - p^2 - 2e\mathbf{A}\cdot\mathbf{p} - e^2\mathbf{A}^2 - m^2 + e\Sigma\cdot\mathcal{E} - ie\alpha\cdot\mathcal{B} \right] \Psi = 0$$

Sumando y restando  $2mE$ ; reemplazando  $p \rightarrow -i\nabla$ ; reagrupando los términos y denominando  $W = E - E_0 = E - m$ , se obtiene:

$$\left[ 2m(W-e\phi) + \nabla^2 + (W+e\phi)^2 + 2ie\mathbf{A}\cdot\nabla - e^2\mathbf{A}^2 + e\sigma\cdot\mathcal{E} - ie\alpha\cdot\mathcal{B} \right] \Psi = 0$$

Si se dividen ambos miembros por  $2m$  se encuentra la expresión buscada:

$$\left[ W - e\phi + \frac{1}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2m} (W+e\phi)^2 + \frac{ie}{m} \mathbf{A}\cdot\nabla - \frac{e^2}{2m} \sigma\cdot\mathcal{E} + \frac{ie}{2m} \alpha\cdot\mathcal{B} \right] \Psi = 0$$

Se reconoce de inmediato que los primeros tres términos son los correspondientes a la teoría de Schrödinger. El cuarto, quinto y sexto, junto con los anteriores, completarían una teoría de Schrödinger relativista. Los dos últimos son exclusivos de la teoría de Dirac. El cuarto término representa la corrección R mal denominada "de variación de la masa con la velocidad". Los dos términos siguientes describen el efecto de un potencial vectorial externo sobre el electrón.

#### TEORIA DE PAULI. COMPONENTES PEQUEÑAS Y GRANDES

Por ser las matrices de Dirac de  $4 \times 4$ , la función de onda electrónica tendrá 4 componentes, es decir, la función  $\Psi$  se describirá por:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$$

En el límite no R los autovalores de energía son sólo positivos. Como las cuatro componentes de la  $\Psi$  se originan en las dos orientaciones del spin y grosso modo, en los signos ( $\pm$ ) de la energía de la partícula, se hace necesario estudiar teorías de dos componentes que sean equivalentes a la de Dirac en el límite para  $v \ll c$ . La teoría de Pauli cumple con esta equivalencia en el primer orden de aproximación de  $v/c$ . Para órdenes superiores se requieren métodos diferentes, como el de Foldy-Wouthuysen / 11 /.

Es conveniente escribir entonces / 12 /:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix}, \text{ con } \Phi \equiv \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \text{ y } \chi \equiv \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$$

De modo que,

$$1/2 ( 1 + \beta ) \Psi = \begin{pmatrix} \Phi \\ 0 \end{pmatrix}; \quad 1/2 ( 1 - \beta ) \Psi = \begin{pmatrix} 0 \\ \chi \end{pmatrix}$$

A partir del hamiltoniano  $H_D$  (2.8) y con esta notación se puede reescribir la ecuación de Dirac del siguiente modo:

$$\begin{aligned} H_D &= \pi \cdot \alpha + \beta m + e \varphi \\ &= \begin{pmatrix} 0 & \pi \cdot \sigma^P \\ \pi \cdot \sigma^P & 0 \end{pmatrix} + m \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} - e \varphi \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & I \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Para un estado estacionario será:

$$H_D \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} (m - e\varphi) \Phi + \pi \cdot \sigma^P \chi = E \Phi \\ \pi \cdot \sigma^P \Phi - (m + e\varphi) \chi = E \chi \end{cases}$$

Estas dos ecuaciones son completamente equivalentes a la ecuación (2.10). Despejando  $\chi$  de la segunda y reemplazándola en la primera,

$$\begin{cases} \chi = \pi \cdot \sigma^P / (E + m + e\varphi) \\ \left[ (\pi \cdot \sigma^P) (E + m + e\varphi)^{-1} (\pi \cdot \sigma^P) - e\varphi \right] \Phi = W \Phi \end{cases}$$

donde  $E + m + e\varphi = 2m + (W + e\varphi)$ .

En el límite no R se cumple que:

$$W, e\varphi \ll m \Rightarrow E + m + e\varphi \cong 2m$$

De aquí se obtiene:

$$\chi = \left[ \pi \cdot \sigma^P / 2m \right] \Phi \quad \text{por lo que} \quad \chi \ll \Phi \quad \text{y}$$

$$\begin{aligned} H^P \Phi &= \left[ 1/2m (\pi \cdot \sigma^P) (\pi \cdot \sigma^P) - e\varphi \right] \Phi = W \Phi \\ &= 1/2m (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2 + e/2m (\sigma^P \cdot \mathcal{H}) + e\varphi \end{aligned}$$

siendo  $\mathcal{H}$  un campo magnético externo.

En consecuencia,  $\chi$  y  $\Phi$  se denominan componentes pequeñas y grandes, respectivamente.  $H^P$  es el hamiltoniano de Pauli. Sus autovalores,  $W$ , son correctos hasta el orden  $v/c$ . Esto quiere decir que, hasta ese orden, la teoría de Dirac es equivalente a la de dos componentes de Pauli. Cuando se pretende encontrar correcciones de mayor orden se hace necesario recurrir a la transformación de Foldy-Wouthuysen /11/. Esta última realiza un cambio de representación utilizando una matriz unitaria conveniente. En la nueva representación, las componentes pequeñas y grandes están separadas completamente en la ecuación de ondas, por lo que, ignorando las componentes pequeñas se obtiene una teoría de dos componentes.

En el caso de un electrón en un potencial electrostático central  $V(r)$ , con  $\mathbf{A}(r) = 0$ , el hamiltoniano que se obtiene para las grandes componentes hasta el orden de aproximación  $v^2/c^2$  mediante el método de F-W es el siguiente:

$$H = p^2/2m + Vr) - p^4/8m^3 + 1/4m^2 r^{-1} dV/dr (\sigma \cdot \mathbf{l}) + 1/8m^2 \nabla^2 V$$

Se observa que las correcciones relativistas hasta el segundo orden en  $v/c$  son:

$$p^4/8m^3 \equiv \text{corrección a la energía cinética denominado término de variación de la masa con } v.$$

$$\frac{1}{4m^2} \frac{dV}{r dr} (\sigma \cdot l) \equiv \text{término de acoplamiento Spin-Orbita.}$$

$$\frac{1}{8m^2} \nabla^2 V(r) \equiv \text{término de Darwin.}$$

El término de Darwin es no nulo solo en aquellos puntos en los que se encuentran las cargas que generan el potencial externo V.

### EL PROBLEMA MOLECULAR RELATIVISTA

Existen diferentes esquemas que permiten el cálculo de los efectos relativistas sobre propiedades moleculares. Es evidente que aquellos que resuelven numéricamente la ecuación de cuatro componentes de Dirac (2.8) considerando todos los  $e^-$  involucrados son los más satisfactorios. Sin embargo, para los casos en que es posible encontrar una solución numérica a dicha ecuación, esto conduce a cálculos impracticables por los costos computacionales. Por ello son de gran utilidad los esquemas cuasirelativistas con pseudopotenciales y los semiempíricos. Se mencionarán rápidamente los diversos métodos implementados para el cálculo de energías y funciones de onda relativistas luego de la exposición sintética de las formulaciones de Dirac y de Pauli.

### EL HAMILTONIANO DE DIRAC-FOCK

La ecuación de Dirac para un  $e^-$  en un campo electromagnético

representado por el potencial eléctrico  $\varphi$  y el potencial vectorial magnético  $\mathbf{A}$ , se escribe según lo visto antes como,

$$H_D \Psi_D = \left[ \alpha \cdot (\mathbf{p} + e\mathbf{A}) + \beta m - e\varphi \right] \Psi_D = E \Psi_D \quad (2.12)$$

Para los electrones en un sistema molecular se tendrá que  $\mathbf{A} = 0$  y  $\varphi = \sum e Z_M r_M^{-1}$ , por lo que el hamiltoniano de Dirac será de la forma:

$$H_D = \sum_i h_D(i) + \sum_{i < j} r_{ij}^{-1}$$

A este operador se lo denomina usualmente hamiltoniano de Dirac Fock. No tiene en cuenta la interacción de Breit, es decir que los efectos relativistas monoeléctronicos se tratan exactamente mientras que la interacción  $e^- - e^-$  se considera en forma no R.

La corrección bielectrónica de Breit se origina en el retardo magnético relativista entre dos  $e^-$ . Es una energía de correlación magnética. El operador que describe esta interacción es / 13 /:

$$H_{Br} = -e^2/2r_{12} \left[ \alpha_1 \cdot \alpha_2 + (\alpha_1 \cdot r_{12}) (\alpha_2 \cdot r_{12}) r_{12}^{-2} \right]$$

donde  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  son matrices de Dirac y  $r_{12}$  es el vector distancia que une los electrones 1 y 2. Al hamiltoniano que incluye  $H_{Br}$  se lo denomina de Dirac-Breit.

La corrección que introduce  $H_{Br}$  es significativa en la región del core atómico y pequeña para las propiedades espectroscópicas en el nivel de valencia. Esto indica de que se pueden incluir las correcciones debidas a  $H_{Br}$  en forma perturbativa.

Las soluciones para la ecuación (2.12) cuando  $\varphi$  es un potencial



atómico coulombiano, se pueden expresar como:

$$\Psi_{nK_m}(r, \theta, \phi) = \begin{pmatrix} g_{nK}(r) \chi_{K_m}(\theta, \phi) \\ if_{nK}(r) \chi_{-K_m}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad ( 2.13 )$$

donde  $g(r)$  y  $f(r)$  son las funciones radiales para las componentes "grandes" y "pequeñas" respectivamente.

Las funciones  $\chi_{K_m}$  son bispinores de la forma:

$$\chi_{K_m} = \sum_{m_s = -1/2}^{1/2} C( 1 \ 1/2 \ j; \ m-m_s, \ m_s, \ m ) | 1, \ m-m_s \rangle | 1/2 \ m_s \rangle \quad (2.14)$$

donde  $K$  es el número cuántico relativista,

$$K = \begin{cases} - ( l + 1 ) & \text{si } j = l + 1/2 \\ 1 & \text{si } j = l - 1/2 \end{cases}$$

y  $C( 1 \ 1/2 \ j; \ l_z, \ m_s, \ j_z )$  son los coeficientes de Clebsh-Gordan.

Las funciones  $g_{nK}$  y  $f_{nK}$  responden a un par de ecuaciones acopladas /4/ que se resuelven numéricamente. Estas ecuaciones se reducen, en el límite  $nR$ , a la ecuación de Schrödinger si se desprecian las componentes pequeñas,  $f_{nK}$ . En este sentido, Desclaux / 14 / ha sugerido como razonable que las componentes pequeñas se pueden despreciar en los cálculos que se refieran principalmente a los electrones de valencia. Por otro lado, Schwarz /15/ ha demostrado que la contribución de las componentes pequeñas se puede ignorar en cálculos de propiedades químicas ( es decir, donde intervienen los electrones de valencia ).

## EL HAMILTONIANO DE BREIT-PAULI

En el límite  $nR$  ( $c \rightarrow \infty$ ) el hamiltoniano de Dirac-Breit se transforma, hasta términos del orden  $(v/c)^4$ , con  $A=0$ , en / 16 /:

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_j \left[ \frac{1}{2m} p_j^2 - eV(r_j) - \frac{1}{8m^3} p_j^4 + \frac{e}{2m^2} \mathbf{s}_j \cdot \left[ \mathbf{E}(r_j) \times \mathbf{p}_j \right] \right. \\
 & \left. + \pi \frac{e}{2m^2} \rho(r_j) \right] + \\
 & + \sum_{j < k} \left[ \frac{e^2}{r_{jk}} - \frac{e^2}{2m^2} \mathbf{p}_j \cdot \left[ \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{R}}{R^3} + \frac{1}{R} \right] \cdot \mathbf{p}_k \right. \\
 & - \frac{e^2}{m^2} \mathbf{s}_j \cdot \left[ \frac{3 \mathbf{R} \cdot \mathbf{R}}{R^5} - \frac{1}{R^3} \right] \cdot \mathbf{s}_k - 8\pi e^2 / 3m^2 \delta(\mathbf{R}) \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{s}_k \\
 & \left. - \pi e^2 / m^2 \delta(\mathbf{R}) \right] + \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{m^2} R^{-3} \mathbf{s}_j \cdot (\mathbf{R} \times \mathbf{p}_k) \\
 & - \sum_{j; k \neq j} \frac{e^2}{2m^2} R^{-3} \mathbf{s}_j \cdot (\mathbf{R} \times \mathbf{p}_j)
 \end{aligned}$$

donde  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$  ;  $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = - \nabla V(\mathbf{r})$

$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = - 4\pi \rho(\mathbf{r}) = - 4\pi Ze \delta(\mathbf{r})$  para un núcleo central.

Los términos de corrección del primer corchete corresponden sucesivamente a: mass-velocity ( tercer término ); Spin-Orbita y Darwin. En el segundo corchete aparecen a partir del segundo término: Orbital-Orbital; Spin-Spin y Darwin. Los últimos corresponden a la interacción del spin  $j$ -ésimo con los momentos angulares orbitales de los otros electrones.

Las correcciones  $R$  más importantes para átomos pesados corresponden a los términos de mass-velocity, Spin-Orbita y Darwin. Estas correcciones son apreciables en la zona del core

atómico casi exclusivamente. Esto induce a suponer / 17 / que una aproximación razonable consistiría en tratar a los electrones de valencia en forma no R aunque sometidos a un potencial efectivo R. Sobre esta premisa se apoyan los métodos de pseudopotenciales y en particular el método CLOPPA-MNDO que la confirma con resultados en buen acuerdo con los datos experimentales de distintos acoplamientos de Spin nuclear.

#### **METODOS DE CALCULO**

Se mencionarán en primer lugar los que permiten la solución completa del problema desde un punto de vista relativista.

#### **DF-OCE: Expansión monocéntrica de Dirac-Fock**

Este método es completamente R, autoconsistente e incorpora todo el intercambio. Ha sido utilizado en hidruros,  $M H_n$  y reproduce semicuantitativamente las longitudes de enlace M-H y las constantes de fuerza / 18 /.

Sus fundamentos son:

- Expansión de la FO y del potencial protónico alrededor del átomo pesado.
- Los estados de los  $e^-$  individuales se obtienen a partir de la ecuación de Dirac.
- La FO se expresa como determinante de Slater.
- Las FO radiales se encuentran numéricamente.

## DS-DV: Variaciones Discretas sobre DS

Este método / 19 / se denomina también de operadores de proyección. Se obtienen OMs  $R_s$  a partir de "OAs  $R_s$ ". Estos son del tipo Dirac-Slater, es decir que el potencial  $\varphi$  en la ecuación ( 2.12 ) se reemplaza por:

$$\varphi = \varphi_N + \varphi_C + \varphi_X$$

siendo,

$$\varphi_X = -3 \alpha ( 3 \rho / 8\pi )^{1/3} \equiv \text{potencial de intercambio de Slater}$$

$$\rho(r) = \Phi^* \Phi + \chi^* \chi$$

$$\varphi_C \equiv \text{potencial de Coulomb}$$

$$\varphi_N \equiv \text{potencial nuclear}$$

Los OMs  $\Psi_i = \sum C_j \phi_j$  ( con  $\phi_j \equiv \Psi_{nK_m}$ , ecuación (2.13)) surgen de la ecuación de autovalores  $( H - E_i S ) C_i = 0$ . La matriz  $H$  se construye a partir del hamiltoniano atómico de Dirac ( 2.12 ) y de los OAs  $\phi_j$ ,

$$h_{ij} = \sum_{k=1}^N w_k \phi_i^*(r_k) h_D \phi_j(r_k)$$

$w_k$  es un factor de peso y  $r_k$  son puntos de prueba en una grilla tridimensional.

## DS-Múltiple Scattering $X_\alpha$

Como es usual en los métodos de scattering múltiple / 20 / se subdivide el espacio en esferas con origen en cada átomo y una esfera que encierra la molécula completa. En cada esfera se

solucionan numéricamente las funciones radiales de D-S y entre las esferas se utilizan ondas planas.

La FO molecular se obtiene de la siguiente ecuación integral,

$$\Psi(r) = \int dr' G(r,r') [V(r') - v] \Psi(r')$$

donde  $V(r) - v = \sum_{n=0}^N v_n(r_n)$ ;  $v_n(r'_n)$  tiene simetría esférica y

$G(r,r')$  es la función de Green definida por:

$$\left[ \alpha \cdot p + \beta m \quad E + v \right] G(r,r') = - I \delta(r-r')$$

### Pseudopotenciales o potenciales efectivos

Este esquema es el más utilizado actualmente en cálculos moleculares R. La idea central del mismo es reducir el cálculo a los electrones de valencia considerando la interacción de estos con los del core atómico por medio de un potencial efectivo PE. Estos últimos pueden ser relativistas PER o no relativistas y generados a su vez en forma semiempírica o *ab initio*.

La principal dificultad en la obtención de los PE radica en que deben ser tales que se satisfaga la ortogonalidad entre las FO de los electrones de valencia y los del core. Si los PE se obtienen a partir de la resolución de la ecuación de DF o DS modificadas (PER), las  $\phi_v$  serán R. La ecuación de autovalores para  $\phi_v$  podrá responder luego a una dinámica R o no R.

Se describe en forma resumida uno de los primeros métodos de pseudopotenciales propuesto por Lee, Ermler y Pitzer /17/ como ejemplo. Para el caso de un átomo el PER se obtiene del siguiente modo:

Se representa el estado atómico por un vector unideterminantal Relativista constituido por FO monoeléctricas que son soluciones de la ecuación de D-F. Se dividen estas FO en orbitales del core y de valencia,

$$\Psi = A \left| \left( \psi_1^c \quad \psi_m^c \right) \left( \psi_1^v \quad \psi_n^v \right) \right|$$

El hamiltoniano que describe la dinámica de los electrones de valencia se puede aproximar por:

$$H_V^R = \sum_i \left[ h_D(i) + \sum_c \left[ J_c(i) - K_c(i) \right] \right] + \sum_{i < j} r_{ij}^{-1}$$

donde  $i$  y  $j$  se refieren a los electrones de valencia,  $J_c$  y  $K_c$  son los operadores usuales de Coulomb e Intercambio respectivamente.

Si se define un proyector sobre la región del core como:

$$P = \sum \left| \psi_c \right\rangle \langle \psi_c \left|$$

se puede determinar un potencial efectivo  $R$ ,

$$V^R = - \left\{ P, H_V^R \right\}_+ + P H_V^R P + E_V P$$

donde

$$\left( H_V^R + V^R \right) \chi_V^R = E_V \chi_V^R, \quad y \quad \chi_V^R = \left( 1 - P \right)^{-1} \psi_V^R$$

El potencial efectivo relativista así obtenido tiene en cuenta las componentes "grandes" y "pequeñas". Si se requiriera considerar solo las componentes grandes, se puede efectuar una transformación de F-W o simplemente no tener en cuenta las componentes pequeñas.

Para un sistema molecular,

$$V^R = \sum V_M^R$$

con  $M$  como la variable que representa los distintos átomos.

## Empíricos

Estos métodos parten de hamiltonianos modelo o efectivos que reproducen las características sobresalientes de la estructura y de los estados electrónicos moleculares de interés.

$$H = \sum_{i=1}^{2n} H_{ef}(i)$$

Se expondrá la versión relativista del modelo de Hückel por lo que se hará una introducción a este método para luego desarrollar el modelo REX ( Relativistic Extended Hückel Model ).

### a) Método de Hückel

Este es un esquema que describe esencialmente la dinámica de partículas ( electrones ) independientes en un potencial efectivo. Por tanto, los efectos de correlación electrónica no son considerados.

La ecuación a resolver por el método variacional es de la forma:

$$( H - E_i S ) C_i = 0 \quad ( 2.15 )$$

donde

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* H \chi_{\nu} dv \quad y \quad S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} dv$$

$C_i$  es un vector columna que contiene los coeficientes  $C_{\mu i}$  del desarrollo de  $\Psi_i$  en OAs.  $E_i$  es la energía orbital. La energía electrónica total  $E$  se puede obtener a partir de  $E_i$ :

$$E = 2 \sum_{i=1}^{2n} E_i$$

En este caso se establece que,

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{AB} \quad \text{con } \chi_{\mu} \in A \text{ y } \chi_{\nu} \in B.$$

$$H_{\mu\mu} = \alpha_A.$$

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta_{AB} & \text{si A y B son núcleos vecinos} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

Tanto  $\alpha_A$  como  $\beta_{AB}$  se determinan a partir de datos empíricos.

Los elementos diagonales  $H_{\mu\mu}$  pueden depender o no de la carga atómica. Los métodos que utilizan este hecho se denominan iterativos o no iterativos en la carga.

El método poblacional de Mulliken define a la carga sobre el átomo A como:

$$Q_A = \sum_{\mu \in A} P_{\mu} \quad \text{donde } P_{\mu} = p_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} p_{\mu\nu}$$

$$p_{\mu\mu} = \sum C_{\mu i}^* C_{\mu i} \quad p_{\mu\nu} = \sum C_{\mu i}^* C_{\nu i} S_{\mu\nu}$$

En los métodos que consideran la iteración de la carga /21,22 / se hace depender a  $H_{\mu\mu}$  ( potencial de ionización del orbital de valencia ) de la carga atómica

$$q_A = Z_A - Q_A \quad \text{con } Z_A \equiv \text{carga del core.}$$

$H_{\mu\mu}$  depende tanto de la carga  $q_A$  como de la configuración electrónica particular del átomo A / 23 /.

Para cada configuración, la dependencia de  $H_{\mu\nu}$  con respecto a  $q$  se representa en la forma:

$$H_{\mu\mu}(q) = A q^2 + B q + C$$

Los coeficientes A, B y C (  $A < 0$  y  $B < 0$  ) se ajustan a los espectros atómicos y como los experimentos son relativistas, se incorporan aquí los efectos energéticos relativistas.



## b) Método de Hückel Extendido, EHT:

En este caso los elementos no diagonales de H se consideran como proporcionales a  $S_{\mu\nu}$  y  $H_{\mu\nu}$ . Sus formas más comunes son /24/:

$$H_{\mu\nu} = K S_{\mu\nu} ( H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu} )/2 \quad \text{con } K = 1.75 \quad ( 2.16 )$$

y / 25 /:

$$H_{\mu\nu} = K' S_{\mu\nu} ( H_{\mu\mu} H_{\nu\nu} )^{1/2} \quad ( 2.17 )$$

Estas integrales de resonancia han sido reexpresadas recientemente como / 26 /:

$$H_{\mu\nu} = C ( S_{\mu\nu}/2 ) \left[ ( 1 + \Delta ) H_{\mu\mu} + ( 1 - \Delta ) H_{\nu\nu} \right] \quad ( 2.18 )$$

donde  $C = K - ( K - 1 ) \Delta^2$  y  $\Delta = ( H_{\mu\mu} - H_{\nu\nu} ) / ( H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu} )$ .

Las integrales de solapamiento se calculan en general a partir de orbitales atómicos tipo Slater STO.

$$\chi_{\mu} = N_{\mu} r^{n-1} \exp ( - \xi_{\mu} r ) ; N_{\mu} = \left[ ( 2\xi_{\mu} )^{2n+1} / (2n)! \right]^{1/2}$$

donde  $n \equiv$  número cuántico principal

$\xi_{\mu} \equiv$  exponente del orbital  $\chi_{\mu}$

Para los orbitales d y f se hacen necesarias las expansiones doble zeta:

$$\chi_{\mu} = C_1 \chi( \xi_1 ) + C_2 \chi( \xi_2 )$$

## c) El método REX

El esquema sobre el que se apoya este método tiene por objeto el permitir su comparación con el método de Hückel Extendido.

Tanto los elementos diagonales como los no diagonales y los factores exponenciales se podrán expresar en forma relativista o no relativista apoyados en expresiones semejantes.

En el método REX se construye y diagonaliza una matriz hamiltoniana utilizando como vectores base los orbitales atómicos con acoplamiento  $jj \mid l s j m \rangle$ . Los elementos diagonales  $H_{\mu\mu}$  se identifican con las energías de los orbitales atómicos que se obtienen a partir de cálculos *ab initio* de Dirac-Fock para átomos libres. Para un  $l$  dado se construyen dos conjuntos distintos de funciones radiales y parámetros energéticos  $H_{\mu\mu}$ . Estos corresponden a  $j = l \pm 1/2$ .

Los elementos no diagonales  $H_{\mu\nu}$  se obtienen de las aproximaciones usuales de Wolfsberg-Helmholtz, fórm.(2.16); de la media geométrica, fórm.(2.17) o de la integral de resonancia, fórm.(2.18). Los estados  $\mu$  y  $\nu$  son  $\mid n l j m \rangle$ . Entonces, como  $H_{\mu\nu}$  depende de los parámetros energéticos  $H_{\mu\mu}$  y  $H_{\nu\nu}$ , hallados según lo expresado antes, se incluyen en forma implícita los efectos del acoplamiento Spin-Orbita.

Por último, los autovectores  $C_i$  y los autovalores  $E_i$  se obtienen de la ecuación secular ( 2.15 ).

Si se deseara tener en cuenta el efecto del cambio en las poblaciones orbitales  $P_\mu$  sobre las energías orbitales atómicas dentro de un esquema iterativo,

$$E_\mu = E_\mu^0 + \sum_{\nu \in A} G_{A\mu\nu} (\delta P_\nu) + \sum_{\nu \in A} R_{A\mu\nu} (\delta P_\nu)^2$$

donde  $\delta P_\nu = P_\nu - P_\nu^0$  es el cambio de la población orbital. Los coeficientes  $G_{A\mu\nu}$  (  $< 0$  ) y  $R_{A\mu\nu}$  (  $> 0$  ) son precalculados utilizando un programa de Dirac-Slater atómico / 27 /.

También es posible incluir tanto los efectos de las cargas netas sobre los átomos vecinos como la carga que rodea a un ión molecular / 28 /, agregándole términos a  $H_{\mu\mu}$ .

El valor final de  $H_{\mu\mu}$  para la iteración (  $i + 1$  ) será

$$H_{\mu\mu}^{(i+1)} = w H_{\mu\mu}^{(i+1)} + ( 1 + w ) H_{\mu\mu}^{(i)}$$

donde  $w$  es un factor de convergencia.

## REFERENCIAS

- /1/ G. Breit, *Phys. Rev.*, **35**, 1447 (1930).
- /2/ P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **117**, 610 (1928) y **118**, 351 (1928).
- /3/ P. Pyykkö, en "*Relativistic Theory of Atoms and Molecules*". Ed. G. Berthier. Springer-Verlag. 1986.
- /4/ H. A. Bethe y E. E. Salpeter, en "*Quantum Mechanics of one- and two- electron Atoms*". Plenum. New York. 1977.
- /5/ P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **68**, 563 (1988).
- /6/ K. Balasubramanian y K. Pitzer, en "*Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*". Ed. K. Lawley. John Wiley. 1987.
- /7/ L. B. Okun, *Physics Today*. Junio de 1989. Pag. 31.
- /8/ L. L. Lohr Jr. y P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 333 (1979).
- /9/ D. Hestenes, *J. Math. Phys.*, **16**, 556 (1975).
- /10/ P. A. M. Dirac, en "*The Principles of Quantum Mechanics*". Oxford University Press. New York. Cuarta Edición. 1958.
- /11/ L. L. Foldy y S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.* **78**, 28 (1958).
- /12/ A. Messiah, en "*Mecánica Cuántica*". Tecnos. Madrid. 1975. Tomo II. Pag.878.
- /13/ G. Breit, *Phys. Rev.*, **34**, 553 (1929).
- /14/ J. P. Desclaux y Y. K. Kim, *J. Phys. B*, **8**, 1177 (1975).
- /15/ W. H. E. Schwarz, en "*Relativistic Effects in Atoms, Molecules and Solids*". Ed. G. Malli. Plenum. New York. 1982.
- /16/ T. Itoh, *Rev. Mod. Phys.*, **37**, 157 (1965).
- /17/ Y. S. Lee, W. C. Ermler y K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **67**, 5861 (1977).
- /18/ J. P. Desclaux y P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 534

- (1974).
- /19/ A. Rosén y D. E. Ellis., Chem. Phys. Lett., 27, 595 (1974) y J. Chem. Phys., 62, 3039 (1975).
- /20/ B. G. Cartling y D. M. Whitemore, Chem. Phys. Lett., 35, 51 (1975); C. Y. Yang y S. Rabii, Phys. Rev. A 12, 362 (1975); D. A. Case y J. P. Lopez, J. Chem. Phys., 80, 3270 (1984).
- /21/ H. Basch, A. Viste y H. B. Gray, Theor. Chim. Acta 3, 458 (1965).
- /22/ M. Zerner y M. Gouterman, Theor. Chim. Acta 4, 44 (1966).
- /23/ A. Viste y H. B. Gray, Inorg. Chem., 3, 1113 (1964).
- /24/ M. Wolfsberg y L. Helmholz, J. Chem. Phys., 20, 837 (1952).
- /25/ R. Hoffmann y W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 36, 2179 (1962) y 37, 2872 (1962).
- /26/ J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault y R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 100, 3686 (1978).
- /27/ D. A. Liberman, D. T. Cromer y J. T. Waber, Comp. Phys. Commun. 2, 107 (1971).
- /28/ P. Pyykkö, en "*Methods in Computational Chemistry*". Vol. 2. Ed. S. Wilson. Plenum. New York. 1988.

## SEGUNDA PARTE

### CAPITULO 3: *La teoría del acoplamiento de spin nuclear*

#### EL ACOPLAMIENTO ENTRE ESPINES NUCLEARES

Desde los orígenes de la RMN se encontró, en forma empírica, que para interpretar el desdoblamiento de las líneas espectrales en fluidos se debía considerar a la energía de interacción entre espines nucleares como

$$E_{NN'} = h J_{NN'} I_N \cdot I_{N'}$$

donde  $J_{NN'}$  es la constante de acoplamiento de spin nuclear.

La energía  $E_{NN'}$  desdobra los niveles nucleares correspondientes a los núcleos N y N'.

En el estudio de la espectroscopía de RMN se produce un hecho curioso: se determinan las constantes J mediante la aplicación de teoría de perturbaciones sobre los estados electrónicos ; siendo que los términos perturbativos desdoblan tanto los niveles de energía nuclear como los electrónicos. La  $J_{NN'}$  es la constante que evalúa el grado de interacción indirecta ( vía electrones ) entre los núcleos N y N'. Como esta interacción se transmite a través de los electrones se produce una perturbación sobre sus niveles energéticos que coincide con la que afecta los niveles energéticos de cada núcleo. Se viola, en cierto modo, la independencia entre

los movimientos nuclear y electrónico requeridos en la aproximación de Born-Hoppenheimer. Pero se puede incluir en este esquema la perturbación N-e<sup>-</sup> ya que, para cada configuración nuclear ( núcleos fijos ), los electrones interactúan con los núcleos en la misma forma. Dicha interacción se transmite exclusivamente a través de los electrones, que por tanto, se pueden considerar como moviéndose en el potencial usual. La interacción con los núcleos será factible de calcular mediante teoría de perturbaciones.

Por lo anterior se concluye que el acoplamiento dipolar directo entre los espines nucleares no se puede calcular a partir de niveles energéticos electrónicos y sí mediante el desdoblamiento de los niveles energéticos nucleares. Este acoplamiento es mucho mayor, en magnitud, que el indirecto. Para sistemas moleculares en fase líquida o gaseosa, su contribución se promedia a cero por lo que sólo se puede observar la contribución isotrópica del acoplamiento indirecto.

La interacción entre el spin nuclear y los spins electrónicos desdobra los niveles de energía electrónica según varios mecanismos. La formulación no relativista de estas interacciones fue propuesta originalmente por Norman Ramsey / 1 / y la relativista por Pekka Pyykkö / 2 /.

La energía de interacción entre los espines nucleares  $I_N$  e  $I_{N'}$  se puede expresar como:

$$E_{NN'} = h I_N \cdot ( D + J ) \cdot I_{N'}$$

$$+ h J I_N \cdot I_{N'} + h I_N \cdot ( D + J_T ) \cdot I_{N'}$$

donde  $D$  y  $J_T$  son tensores de segundo rango que representan a la interacción directa y a la parte tensorial de la interacción indirecta respectivamente.  $D$  es simétrico, tiene traza nula y depende de la distancia entre los núcleos. Ambos tensores contribuyen al espectro de RMN cuando la muestra posee una dirección preferencial ( fase líquida con solvente de cristales líquidos ) o se encuentra en fase sólida. Para muestras líquidas isotropas sus contribuciones se promedian a cero.

El desdoblamiento Zeeman nuclear es muy pequeño comparado con las diferencias entre los niveles electrostáticos electrónicos  $E_n$ . Se puede aplicar entonces la teoría de perturbaciones al cálculo de las  $J_s$ . Se deben incluir sólo los términos bilineales en  $I_N$ .

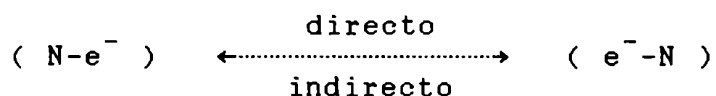
Ramsey propuso cuatro mecanismos de interacción electrón-núcleo, tres de los cuales dan una contribución de segundo orden mientras que el restante contribuye en un primer orden. Sus expresiones se pueden derivar en una forma natural a partir de la ecuación de Dirac para un electrón en un campo exterior, si se toma al potencial vectorial magnético del núcleo como el producido por un dipolo puntual / 3 /. En años recientes Kutzelnigg / 4 / ha demostrado que el término de Contacto de Fermi FC se produce como consecuencia de transformar una ecuación ondas de cuatro componentes en otra de dos. Su origen no sería relativista como muchos autores proponen / 5,6 /. Este término se puede derivar de la ecuación de ondas no relativista de Lévy-Leblond que se expresa en función de un espinor de cuatro componentes.

En el acoplamiento entre espines nucleares pueden distinguirse dos procesos relacionados entre sí aunque de naturaleza diferente:



i) la interacción núcleo-electrón ( $N-e^-$ ), ii) la transmisión de esta perturbación, que puede ser directa ó indirecta vía electrones. Tanto la interacción ( $N-e^-$ ), como la transmisión de ésta, se puede tratar en forma relativista o no relativista. Si en el tratamiento perturbativo se incluye el hamiltoniano relativista  $H_{rel}$ , las FO utilizadas para el cálculo de las Js deben ser relativistas.

Un esquema gráfico ilustrativo del acoplamiento entre los espines nucleares de los núcleos N y N' es:



El estudio teórico de ambos procesos involucra necesariamente aproximaciones. Con gran énfasis se han desarrollado métodos de cálculo de valores totales de J. Sin embargo, el estudio tanto de los mecanismos electrónicos de transmisión como los de la perturbación ( $N-e^-$ ) han merecido menor atención. El grupo de investigación en el que se ha desarrollado esta tesis ha formulado varios métodos de análisis siguiendo el segundo camino.

Se describen a continuación los mecanismos básicos de transmisión del acoplamiento y algunos métodos desarrollados para estudiarlos. En segundo lugar se expone el cálculo de J mediante la técnica del Propagador de Polarización (PP) y los métodos anteriores implementados en nuestro laboratorio. Por último se describe un método nuevo desarrollado por el autor de esta tesis que amplía el cálculo y el análisis de J hacia moléculas que contienen átomos pesados.

## LAS INTERACCIONES ( N-e<sup>-</sup> )

El hamiltoniano de interacción magnética no relativista núcleo-electrón propuesto por Ramsey es de la forma:

$$H = H^{1a} + H^{1b} + H^2 + H^3$$

donde  $H^1$  representa la interacción del momento magnético nuclear  $\mu_N$  con el momento magnético producido por el movimiento orbital de los electrones próximos al núcleo N. Consta de dos términos:

$$H^{1a} = e \hbar \mu_B \sum_{N, N'} \gamma_N \gamma_{N'} \sum_k r_{kN}^{-3} r_{kN'}^{-3} \\ \times \left[ (\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_{N'}) (\mathbf{r}_{kN} \cdot \mathbf{r}_{kN'}) - (\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{r}_{kN'}) (\mathbf{I}_{N'} \cdot \mathbf{r}_{kN}) \right]$$

$$H^{1b} = -2 i \mu_B \hbar \sum_N \gamma_N \mathbf{I}_N \cdot \sum_k r_{kN}^{-3} (\mathbf{r}_{kN} \times \nabla_k)$$

El primero se denomina Spin-Orbital Diamagnético (DSO) y su contribución a J es de primer orden ya que este término lleva a una expresión bilineal en  $\mathbf{I}_N$  e  $\mathbf{I}_{N'}$ . El segundo es el término Spin-Orbital Paramagnético PSO y es lineal, como los dos restantes, en  $\mathbf{I}_N$ . Su contribución a J proviene de la teoría de perturbaciones de segundo orden.

$$H^2 = 2 \mu_B \hbar \sum_N \gamma_N \sum_k \left[ 3 (\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{kN}) (\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{r}_{kN}) r_{kN}^{-5} \right. \\ \left. - (\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{I}_N) r_{kN}^{-3} \right]$$

Este término, denominado Spin-Dipolar (SD) representa la interacción entre los momentos magnéticos dipolares nuclear y electrónico. Por último  $H^3$ , el término de Contacto de Fermi FC, representa la interacción del Spin nuclear con los espines electrónicos en la región ocupada por el núcleo.

$$H^3 = 16/3 \pi \mu_B \hbar \sum_N \gamma_N \sum_k \delta(r_{kN}) S_k \cdot I_N$$

Ambos términos,  $H^2$  y  $H^3$ , contribuyen con un término de segundo orden a la constante J.

Los símbolos utilizados significan:

$\mu_B \equiv$  magnetón de Bohr

$\hbar \equiv$  constante de Planck reducida

$\gamma_N \equiv$  relación giromagnética del núcleo N

$S_k \equiv$  spin electrónico

$r_{kN} \equiv$  distancia electrón-núcleo

A partir de la teoría de perturbaciones, la contribución al acoplamiento entre espines nucleares de c/u de los términos de interacción se expresa:

$$J_{NN'} = J_{NN'}^{FC} + J_{NN'}^{SD} + J_{NN'}^{PSO} + J_{NN'}^{DSO}$$

Los términos FC, SD y PSO contribuyen según la expresión:

$$J_{NN'} = 1/3 \text{Tr} \sum \frac{\langle 0 | H_N^\alpha | n \rangle \langle n' | H_N^\beta | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (3.1)$$

donde  $\alpha, \beta \equiv$  FC, SD ó PSO.

Para  $\alpha \equiv$  FC sólo sobreviven los términos con  $\beta \equiv$  FC o SD. Lo

mismo ocurre para  $\alpha \equiv SD$ . Su traza es nula. Por último, si  $\alpha \equiv PSO$  sólo será no nulo el término con  $\beta \equiv PSO$ .

En cuanto al último término:

$$J_{NN'}^{DSO} = 1/3 \text{ Tr} \langle 0 | H_N^{DSO} | 0 \rangle$$

donde  $| 0 \rangle$  representa al estado fundamental electrónico del sistema estudiado y  $| n \rangle$  representa a los estados excitados.

Sólo el término FC es puramente isotrópico y sólo el término cruzado FC-SD es puramente anisotrópico. Los otros son intermedios. Debido a que en los hamiltonianos  $H^{FC}$  y  $H^{SD}$  aparece el operador de spin  $S_k$  y en  $H^{PSO}$  no, la suma sobre los estados excitados de  $J_{NN'}^\alpha$ , se debe realizar sobre los estados tripletes para  $\alpha \equiv FC$  y SD y sobre los estados singuletes para  $\alpha \equiv PSO$ .

A partir del hecho de que, para moléculas que contienen átomos pesados, es factible que no se cumpla que los electrones moleculares respondan a un acoplamiento LS, Pekka Pyykkö formuló un esquema alternativo al de Ramsey para calcular  $J / 2 /$ .

En este esquema:

a) Los términos  $H^{1b}$ ,  $H^2$  y  $H^3$  de la interacción (  $N-e^-$  ) se reemplazan por un único hamiltoniano hiperfino relativista  $H^R$ :

$$H^R = \text{cte } \alpha \cdot I \times r_N / r_N^3$$

donde  $\alpha \equiv$  matriz de Dirac.

El término  $H^{1a}$  produce una contribución de segundo orden a partir de estados intermedios positrónicos.

b) Se define un operador tensorial hamiltoniano hiperfino hermítico del núcleo A de modo que,

$$H_A^R = \sum_{\nu=-1}^1 \mu_{A\nu} (v_\nu^A)^\dagger \quad g_A \beta_n \sum_{\nu=-1}^1 I_\nu^A (v_\nu^A)^\dagger$$

siendo,

$$I_0 = I_z$$

$$I_\pm = \mp 2^{-1/2} (I_x \pm i I_y)$$

$g$   $\equiv$  factor  $g$  del núcleo A

$\beta_n$   $\equiv$  magnetón nuclear =  $5.0596 \cdot 10^{-27}$  J/T

c) Como la energía del acoplamiento entre los espines nucleares  $I_A$  e  $I_B$  se puede escribir,

$$E_{AB} = g_A g_B \beta^2 \sum_{\mu, \nu=-1}^1 I_\mu^A K_{\mu\nu}^{AB} I_\nu^B = \sum K_{\mu\nu}^{AB} \mu_\mu^A \mu_\nu^B$$

y por teoría de perturbaciones es,

$$E_{AB} = 2 \operatorname{Re} \left[ \sum \langle 0 | H_A | n \rangle \langle n | H_B | 0 \rangle / (E_0 - E_n) \right]$$

luego,

$$K_{\mu\nu}^{AB} = 2 \sum \langle 0 | (v_\mu^A)^\dagger | n \rangle \langle n | (v_\nu^B)^\dagger | 0 \rangle (E_0 - E_n)^{-1} \quad (3.2)$$

El problema se reduce a encontrar la forma explícita de los elementos matriciales de  $v_\mu^A$  y las diferencias de energía  $E_0 - E_n$ .

Para que su formulación sea coherente, Pyykkö propuso que las  $F_0 | 0 \rangle$  y  $| n \rangle$  consideren el acoplamiento  $jj$  electrónico.

En la base de orbitales atómicos:

$$\chi_K^m | K m \rangle = \begin{pmatrix} | g_K ; l j m \rangle \\ | f_{-K} ; l' j m \rangle \end{pmatrix}$$

donde  $g$  y  $f$  son las funciones radiales de las componentes grandes y pequeñas, respectivamente;

$$K = 1, \quad j = 1 - 1/2,$$

$$K = -(l + 1) \quad j = 1 + 1/2 \quad \text{y} \quad l' = l \pm 1 \quad \text{para} \quad j = 1 \pm 1/2$$

Los elementos matriciales del operador V se expresan como / 7 /:

$$\begin{aligned} \langle K m | v_{\mu}^{\dagger} | K' m' \rangle &= (-)^{l+j-m'} \left[ 2 (2j+1) (2j'+1) \right]^{1/2} \\ &\times \begin{pmatrix} j & 1 & j' \\ 1/2 & -1 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & 1 & j' \\ m & \mu & -m' \end{pmatrix} v_{KK'} \quad \text{para } l + l' \\ & \quad \text{impar} \\ &= 0 \quad \text{para } l + l' \text{ par.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{con } v_{KK'} &= \int_0^{\infty} (g_K^* f_{K'} + g_{K'} f_K) dr \\ &\equiv \text{integral hiperfina radial} \end{aligned}$$

Si se considera que:

$$i) \quad \Psi_r = \sum C_{ri} \chi_{K_i}^{m_i}$$

ii) Se aproxima a  $E_0 - E_n$  con la diferencia entre las energías orbitales.

iii) Las integrales  $\langle 0 | (v_{\mu}^A)^{\dagger} | n \rangle$  se refieren a los elementos matriciales monocéntricos sobre los núcleos acoplados.

Luego:

$$\begin{aligned} K_{AB}^{\mu\nu} &= 2 \sum_r^{\text{oc.}} \sum_s^{\text{vac.}} \left[ \sum_{i,j \in A} C_{ri}^* C_{sj} \langle \chi_i | (v_A^{\mu})^{\dagger} | \chi_j \rangle \right] \\ &\quad \left[ \sum_{k,l \in B} C_{sk}^* C_{rl} \langle \chi_k | (v_B^{\nu})^{\dagger} | \chi_l \rangle \right] / (E_r - E_s) \quad (3.3) \end{aligned}$$

Esta es la formulación final de Pyykkö para el cálculo de  $K_{AB}$ .

Los valores de las relaciones giromagnéticas relacionan el spin nuclear  $\vec{I}_N$  con su momento magnético asociado  $\vec{\mu}_N$ . Por tanto,  $\gamma_N$  será diferente para los diferentes isótopos de una misma especie nuclear, aunque el entorno electrónico de ambos no varíe apreciablemente para una molécula dada. Conviene luego escribir la energía de interacción magnética en función de los momentos magnéticos nucleares para eliminar la dependencia con  $\gamma_N$ .

#### MECANISMOS ELECTRONICOS DE TRANSMISION DE LA PERTURBACION ( N-e<sup>-</sup> )

Aunque en forma experimental se observa únicamente el valor total de J, las características particulares que poseen determinados acoplamientos son indicadoras de que los mismos se producen merced a algunos factores electrónico-estructurales específicos de los ordenamientos moleculares estudiados.

En términos generales, se puede dividir la transmisión de la perturbación magnética ( N-e<sup>-</sup> ) en:

- a) A través de los enlaces ( Through-Bond, TB )
  - por la estructura electrónica  $\sigma$
  - por la estructura electrónica  $\pi$
  
- b) A través del espacio ( Through-Space, TS )
  - por cercanía espacial de los átomos involucrados
  - mediante el solapamiento de sus pares libres
  - a través de los lóbulos traseros de los enlaces que contienen a los átomos acoplados

- mediante un enlace intermedio

c) Por caminos múltiples. Este mecanismo puede derivarse de los anteriores para compuestos multicíclicos.

El mecanismo de transmisión TB vía electrones moleculares  $\pi$  se considera como el responsable de los acoplamientos de largo alcance ( más de tres enlaces ) en moléculas no saturadas. Se han estudiado casos notables de acoplamientos entre átomos de hidrógeno / 8 / y entre átomos de F / 9 /. Por otro lado, cuando la magnitud de los acoplamientos disminuye a medida que aumenta el número de enlaces que separan los núcleos acoplados, se puede suponer que la transmisión se realiza vía electrones  $\sigma$ .

En los casos en que se obtienen grandes valores para acoplamientos de largo alcance entre núcleos próximos espacialmente, se considera que el mecanismo de transmisión subyacente es el TS. Esta cercanía espacial puede hacer referencia tanto a los núcleos mismos como a orbitales moleculares que los contienen o que están unidos a estos. Dichos casos están contemplados en el esquema anterior.

Para compuestos cíclicos o multicíclicos se han detectado acoplamientos superiores a los esperables de acuerdo con sus valores usuales en compuestos lineales. Esto indica que cuando la transmisión del acoplamiento se puede realizar por varios caminos a la vez ( TS o TB ), el rendimiento es mayor.

Por lo expuesto resulta claro que un análisis teórico de los mecanismos electrónicos subyacentes en todo acoplamiento entre espines nucleares permite una mayor comprensión de las características y propiedades de los ordenamientos moleculares.



Existe una fuerte correlación entre los parámetros electrónicos moleculares y los parámetros espectroscópicos.

Finalmente, el análisis de esta correlación se ha dado históricamente teniendo en cuenta sólo la magnitud del  $J$  isotrópico. Sin embargo, un análisis de los signos y de los términos anisotrópicos de  $J$  conduce a conocimientos más detallados de las conformaciones y configuraciones moleculares.

#### DESCRIPCION DE ALGUNOS METODOS TEORICOS DE ANALISIS

Por el hecho de que se ha de presentar un nuevo método teórico de análisis de los mecanismos electrónicos de transmisión, se considera oportuno comentar algunas de las ideas que subyacen en los principales métodos desarrollados con este fin dentro de la teoría de OMs.

Los primeros pasos estuvieron orientados hacia la separación  $\sigma$ - $\pi$  de la transmisión. McConnell /10/ fue el primero en formular un método adecuado. El consideró que la componente  $\pi$  proviene de una interacción de intercambio  $\sigma$ - $\pi$  entre los orbitales  $\sigma$  que contienen los átomos acoplados y el sistema  $\pi$ -electrónico molecular.

Uno de los métodos más utilizados para diferenciar las contribuciones  $\sigma$ - $\pi$  es el de Perturbaciones Finitas (FPT), desarrollado por J.A.Pople y colaboradores / 11 /. La aproximación FPT es equivalente a las de Hartree-Fock Acoplado (CHF)/ 12 / y de fases aleatorias (RPA)/13/. La separación de las contribuciones se

consigue mediante restricciones aplicadas en las partes perturbativas y en algunos de los pasos de los ciclos SCF del cálculo /14/. Se producen aquí alteraciones sobre el operador de Fock. Esto conduce a resultados poco confiables ya que se modifica la función de onda del estado fundamental en forma impredecible.

Los métodos de Yoshida /15/ y de Engelmann, Contreras y Facelli /16/ evitan estas dificultades considerando las diferencias entre los cálculos perturbativos que parten de la misma función de onda no perturbada. Las restricciones se imponen sobre los elementos de la matriz densidad  $P$ . En el método PRMO ( Partially Restricted Molecular Orbital ) de Engelmann y otros, si se desea conocer la contribución  $\sigma$  se restringe el cálculo sobre el subespacio de los electrones  $\pi$  moleculares. Los elementos de la matriz densidad  $P_{\mu\nu}^{\alpha}$  y  $P_{\mu\nu}^{\beta}$  que se obtienen en cada ciclo SCF se tratan de modo diferente según que  $\mu, \nu$  sean ambos orbitales atómicos que pertenecen al sistema  $\pi$ -molecular o alguno de ellos no pertenezca a dicho sistema. En el primer caso, se promedian aritméticamente los valores de  $P^{\alpha}$  y  $P^{\beta}$ . En el segundo caso no se alteran las matrices correspondientes a  $P$ . Es de notar que ya con este método es posible diferenciar y calcular las contribuciones TB y TS mediante una selección adecuada del subespacio molecular a ser restringido.

En años recientes Barfield propuso un método denominado NNBI ( Neglect of Non Bonded Interactions ) / 17 / para estudiar la transmisión TS. Lo ha implementado dentro del esquema FPT-INDO. Consiste en anular los elementos no diagonales de la matriz de Fock cuando sus componentes pertenecen a los átomos acoplados no enlazados. La matriz de Fock ,

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu}^C + \sum_{\lambda\sigma} \left[ P_{\lambda\sigma} ( \mu\nu | \lambda\sigma ) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} ( \mu\sigma | \lambda\sigma ) \right]$$

se reemplaza por,

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = 1/2 S_{\mu\nu} ( \beta_N^{\circ} + \beta_{N'}^{\circ} ) P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{NN'}$$

donde

$$S_{\mu\nu} \equiv \langle \mu | \nu \rangle$$

$$\beta_N^{\circ} \equiv \text{parámetros de enlace atómico.}$$

$$\gamma_{NN'} \equiv \langle S_N S_N | S_{N'} S_{N'} \rangle = \text{integral de Coulomb bielectrónica entre los átomos N y N' .}$$

Entonces, para estudiar la interacción TS entre dos átomos se restringen los elementos no diagonales  $F_{\mu\nu}^{\alpha}$  y  $F_{\mu\nu}^{\beta}$  correspondientes a sus orbitales atómicos. Como el cálculo FPT-INDO da los valores totales, su diferencia con uno NNBI da la contribución TS. Es evidente que en los casos en que la transmisión TS involucre OAs que no estén contemplados entre los  $\mu, \nu$  mencionados, el método NNBI no da resultados satisfactorios.

La aparición de los métodos IPPP ( Inner Projections of the Polarization Propagator ) / 18 / y CLOPPA ( Contribution from Localized Orbitals within the Polarization Propagator Approach ) / 19 / ha permitido saltos cualitativos en el análisis de los mecanismos de transmisión. Como se verá con mayor detalle en la próxima sección, en ellos se consideran los fragmentos moleculares involucrados en la transmisión en lugar de "un conjunto apropiado de orbitales atómicos". Esto conduce a una visión más intuitiva y realista del problema. Ambos métodos se han implementado en el

nivel INDO de aproximación, aunque se han presentado versiones *ab initio* del IPPP / 20 /.

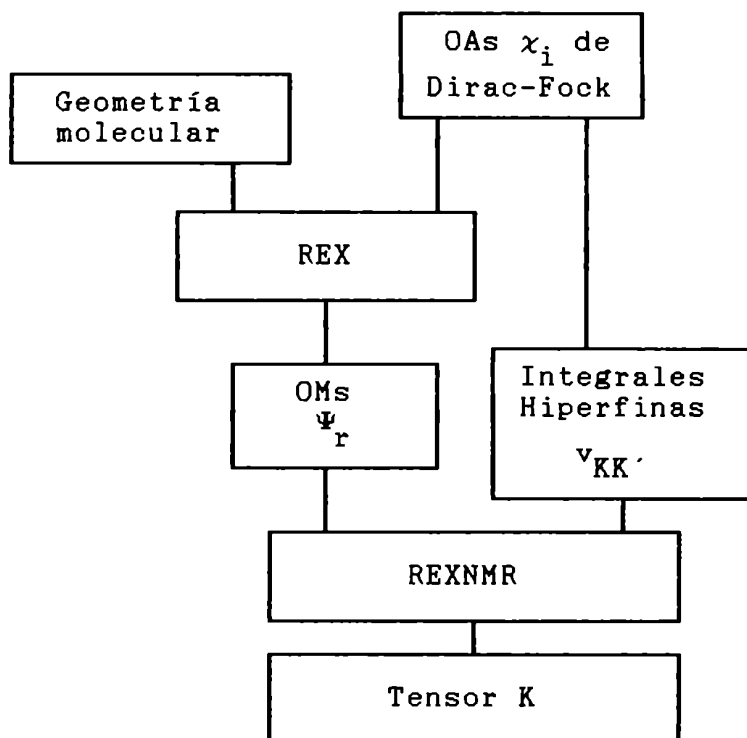
### EL METODO REX-NMR

De acuerdo con la expresión final de  $K_{AB}$  para la formulación de Pyykkö ( ver expresión 3.3 ):

$$K_{AB} = \sum_{\mu, \nu=-1}^1 K_{AB}^{\mu\nu}$$

La implementación del cálculo de  $K_{AB}$  se puede realizar con distintos grados de aproximación.

El método REX-NMR / 21 / responde al siguiente esquema:



El cálculo se inicia a partir del conocimiento de la geometría experimental y de un cálculo de Hartree-Fock previo de OAs ( R o nR ). En años recientes se ha mejorado la eficiencia de estos cálculos mediante el uso del álgebra cuaterniónica / 22 /.

### CALCULO DE $J_{NN}$ , CON PROPAGADORES DE POLARIZACION

En la representación de energía o espacio de Lehman el Propagador de Polarización electrónico se puede definir como:

$$\langle\langle A ; B \rangle\rangle = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_n \frac{\langle 0 | A | n \rangle \langle n | B | 0 \rangle}{E - E_n + E_0 + i\eta} + C.C.$$

Esto permite observar que si A y B son operadores vectoriales que representan la interacción núcleo-electrón, y dependen cada uno linealmente de  $I_N$ , se puede relacionar este propagador con las constantes de spin nuclear.

En la fórmula ( 3.1 ) se ha visto que:

$$J_{NN}^{\delta} = 1/3 \text{ Tr} \sum \frac{\langle 0 | H^{\alpha} | n \rangle \langle n | H^{\beta} | 0 \rangle}{E_n - E_0}$$

Para el caso isotrópico es  $\alpha \equiv \beta \equiv \delta$ .

Es evidente que si  $H_N^{\alpha} \propto A$ ,  $H_N^{\beta} \propto B$  y  $E=0$ , se tendrá la relación buscada. Dada esta relación, la dificultad principal estriba en el cálculo del Propagador, es decir, su expresión explícita para cada uno de los hamiltonianos de interacción que contribuyen a  $J_{NN}$ .

## El Propagador de Polarización en la aproximación RPA

El Propagador se puede determinar en forma relativamente sencilla si se introducen el álgebra de superoperadores / 23 / y la técnica de Proyecciones Internas de Löwdin / 24 /.

En forma sintética, ya que en la bibliografía se encuentran desarrollos amplios de estos aspectos / 25,26 /, se define un producto binario

$$( A | B ) \equiv \langle 0 | [ A^\dagger, B ] | 0 \rangle$$

donde  $|0\rangle$  representa el estado de referencia. Se define también una función propagador:

$$\langle\langle A;B \rangle\rangle = \langle A^\dagger | ( E \hat{I} - \hat{H} )^{-1} | B \rangle \quad ( 3.4 )$$

donde  $R \equiv ( E \hat{I} - \hat{H} )^{-1}$  es la resolvente del superoperador  $\hat{H}$ .

La técnica de las Proyecciones Internas nos permite reemplazar la inversa de un operador dado por la inversa de una matriz. La fórmula ( 3.4 ) se puede reexpresar entonces como:

$$\langle\langle A;B \rangle\rangle = \langle A^\dagger | \tilde{h} \rangle \langle h | E \hat{I} - \hat{H} | \tilde{h} \rangle^{-1} \langle h | B \rangle$$

El espacio vectorial  $h$  es un manifold de operadores de proyección completo. Está agrupado como un vector columna. Se obtienen entonces expresiones aproximadas del PP truncando este manifold y aproximando el estado de referencia con respecto al cual se hallan indicados los productos binarios.

La ecuación anterior se puede escribir en forma matricial:

$$\langle\langle A;B \rangle\rangle_E = ( A_a^\dagger, A_b^\dagger, \dots ) \begin{bmatrix} C_{aa} & C_{ab} \\ C_{ba} & C_{bb} \\ \vdots & \vdots \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} B_a \\ B_b \\ \vdots \end{bmatrix}$$

donde

$$A_a = ( A | \tilde{h}_a )$$

$$C_{ab} = ( \tilde{h}_a | E \hat{I} - \hat{H} | \tilde{h}_b )$$

En la aproximación RPA ( Random Phase Aproximation ), que es la más simple de todas, se asume el estado de referencia como el de Hartree-Fock y se trunca al manifold  $h$  tal que:

$$\{ h \} = \{ a_m^\dagger a_\alpha, a_\alpha^\dagger a_m \} \equiv \{ Q^\dagger, Q \} = \{ Q_{m\alpha}^\dagger, Q_{m\alpha} \}$$

Se considera a los orbitales de Slater subindicados con letras romanas como vacantes y a los subindicados con letras griegas como ocupados.

En esta aproximación / 26 /:

$$\langle\langle A;B \rangle\rangle_E = \left[ ( A^\dagger | \tilde{Q}^\dagger ), ( A^\dagger | \tilde{Q} ) \right] \\ \times \begin{bmatrix} E I - A & - B^* \\ - B & - E I - A^* \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} ( \tilde{Q}^\dagger | B ) \\ ( \tilde{Q} | B ) \end{bmatrix}$$

donde

$$A = ( Q | \hat{H} | \tilde{Q} ) \quad ( 3.5 )$$

$$B = ( \tilde{Q}^\dagger | \hat{H} | \tilde{Q}^\dagger )$$

y

$$( A^\dagger | Q_{m\alpha}^\dagger ) = A_{\alpha m}$$

Si se reemplazan los operadores  $A$  y  $B$  por los operadores partícula agujero ( p-h )  $Q$  y  $Q^\dagger$  según todas las combinaciones

posibles, se encuentra que el PP se expresa como producto de 3 supermatrices.

A modo de ejemplo se construyen dos bloques del PP:

a) Sea  $A \equiv \tilde{Q}$  y  $B \equiv Q^\dagger$

con  $(\tilde{Q}^\dagger | \tilde{Q}^\dagger) = 1 = - (Q | \tilde{Q})^*$  y  $(\tilde{Q}^\dagger | \tilde{Q}) = 0$

$$\langle\langle \tilde{Q} ; Q^\dagger \rangle\rangle = \left[ (\tilde{Q}^\dagger | \tilde{Q}^\dagger) (\tilde{Q}^\dagger | \tilde{Q}) \right] \begin{bmatrix} EI-A & -B^* \\ -B & -EI-A^* \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} (Q^\dagger | Q^\dagger) \\ (Q | Q^\dagger) \end{bmatrix}$$

luego:

$$\langle\langle \tilde{Q} ; Q^\dagger \rangle\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} EI-A & -B^* \\ -B & -EI-A^* \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

b) Sea  $A \equiv \tilde{Q}^\dagger$  y  $B \equiv Q$

con  $(Q | \tilde{Q}^\dagger) = 0 = (Q^\dagger | Q)$

$$\langle\langle \tilde{Q}^\dagger ; Q \rangle\rangle = \left[ (Q | \tilde{Q}^\dagger) (Q | \tilde{Q}) \right] \begin{bmatrix} EI-A & -B^* \\ -B & -EI-A^* \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} (Q^\dagger | Q) \\ (Q | Q) \end{bmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & -1^* \end{pmatrix} \begin{bmatrix} EI-A & -B^* \\ -B & -EI-A^* \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 0 \\ -1^* \end{bmatrix}$$

Entonces, el PP en la aproximación RPA, definido por:

$$P(E) = \begin{bmatrix} \langle\langle \tilde{Q} ; Q^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle \tilde{Q} ; Q \rangle\rangle \\ \langle\langle \tilde{Q}^\dagger ; Q^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle \tilde{Q}^\dagger ; Q \rangle\rangle \end{bmatrix}$$

se expresa como

$$P(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} EI - A & -B^* \\ -B^* & -EI^* - A^* \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1^* \end{bmatrix}$$



$$P(E) = \begin{bmatrix} E I - A & B \\ B^* & -E I - A^* \end{bmatrix}^{-1}$$

Se puede identificar a los hamiltonianos H con una perturbación W. De este modo la corrección de segundo orden a la energía que surge por la teoría de perturbaciones de Railey-Schrödinger es:

$$E^{(2)} = 1/2 \operatorname{Re} \langle\langle W;W \rangle\rangle |_{E=0} \quad (3.6)$$

La perturbación W incluye sólo términos lineales en  $I_N$ .

$$W = \sum_N v_N I_N + \sum_{N,i} v_N^i I_N \quad \text{con } i = \text{FC, PSO, SD}$$

Reemplazando en (3.6)

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= 1/2 \operatorname{Re} \left\{ \langle\langle \sum_{N,i} v_N^i I_N ; \sum_{M,j} v_M^j I_M \rangle\rangle |_{E=0} \right\} \\ &= 1/2 \sum \left\{ \operatorname{Re} \langle\langle v_N^i I_N ; v_M^j I_M \rangle\rangle |_{E=0} \right\} \end{aligned}$$

En los acoplamientos indirectos sólo interesan los términos con  $N \neq M$ .

$$E^{(2)} = \sum_{\substack{N>M \\ i,j}} I_{N\alpha} I_{M\beta} \operatorname{Re} \langle\langle v_{N\alpha}^i ; v_{M\beta}^j \rangle\rangle |_{E=0}$$

Luego, de acuerdo con la expresión empírica para las constantes de acoplamiento isotrópico:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= h \sum_{N>M} J_{NM} I_N \cdot I_M \\ &\quad \sum_{\substack{N>M \\ i,j}} \operatorname{Re} \langle\langle v_N^i ; v_M^j \rangle\rangle |_{E=0} I_N \cdot I_M \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$J_{NM} = 1/h \sum_{i,j} \text{Re} \langle\langle v_N^i ; v_M^j \rangle\rangle |_{E=0} \quad (3.7)$$

El problema se reduce a encontrar las expresiones correspondientes a las siguientes funciones:

$$\langle\langle v_N^{FC} ; v_M^{FC} \rangle\rangle \quad \langle\langle v_N^{PSO} ; v_M^{PSO} \rangle\rangle \quad \langle\langle v_N^{SD} ; v_M^{SD} \rangle\rangle$$

Los otros términos o son nulos o son puramente anisotrópicos /27/.

En la aproximación RPA las perturbaciones  $W$  se pueden escribir

$$W = \sum_{m,\alpha} \left( q_{m\alpha} W_{m\alpha}^* + q_{m\alpha}^\dagger W_{m\alpha} \right)$$

$$W = \sqrt{2} \begin{pmatrix} W^* & W \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{Q} \\ \tilde{Q}^\dagger \end{pmatrix} = \sqrt{2} \begin{pmatrix} Q^\dagger & Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{W} \\ \tilde{W}^* \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Las matrices columna  $Q^\dagger$  y  $Q$ , que representan a los operadores tensoriales  $Q^\dagger$  y  $Q$ , pueden ser tripletes o singuletes según  $W$  represente a la perturbación FC y SD ó PSO respectivamente. Esto quedará claro más adelante cuando expresemos estos operadores en el lenguaje de la segunda cuantificación.

$$\langle\langle W ; W \rangle\rangle = 2 \begin{pmatrix} W^* & W \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle\langle \tilde{Q} ; Q^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle \tilde{Q} ; Q \rangle\rangle \\ \langle\langle \tilde{Q}^\dagger ; Q^\dagger \rangle\rangle & \langle\langle \tilde{Q}^\dagger ; Q \rangle\rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{W} \\ \tilde{W}^* \end{pmatrix}$$

Se consideran sólo excitaciones propias. Luego,

$$\langle\langle W ; W \rangle\rangle = 2 \begin{pmatrix} W^* & W \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E I - A & B \\ B^* & -E I - A^* \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \tilde{W} \\ \tilde{W}^* \end{pmatrix}$$

$$\langle\langle W ; W \rangle\rangle|_{E=0} = -2 \langle W^* W \rangle \begin{pmatrix} A & -B \\ -B^* & A^* \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \tilde{W} \\ \tilde{W}^* \end{pmatrix}$$

Se tratará sólo con matrices reales. Por lo tanto,

$$A = A^* \quad \text{y} \quad B = B^*$$

A partir de la identidad

$$\begin{pmatrix} A & -B \\ -B & A \end{pmatrix}^{-1} = 1/2 \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A - B & 0 \\ 0 & A + B \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

se obtiene

$$\begin{aligned} \langle\langle W ; W \rangle\rangle|_{E=0} &= - \langle W^* W \rangle \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (A-B)^{-1} & 0 \\ 0 & (A+B)^{-1} \end{pmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{W} \\ \tilde{W}^* \end{pmatrix} \quad ( 3.9 ) \end{aligned}$$

De esta expresión se puede observar que:

- a) Si  $W = W^*$ , es decir que  $W$  es real, la única matriz inversa que aparece en la expresión final es  $(A - B)^{-1}$ .
- b) Si  $W = -W^*$ , es decir que  $W$  es imaginario puro, la matriz inversa es la de  $(A + B)^{-1}$ .

En ambos casos, tanto  $A$  como  $B$  son singuletes o tripletes de acuerdo con lo operadores  $q_{m\alpha}$  que definen a  $W$ .

El problema del cálculo de las Js, dentro del formalismo del PP y en la aproximación RPA, se reduce a determinar las matrices  $W$  en el lenguaje de la segunda cuantificación y los elementos matriciales de  $A$  y  $B$  definidos en ( 3.5 ).

Los operadores  $V_N^{FC, PSO, SD}$  en la segunda cuantificación

En este lenguaje, como se vió en el capítulo 1, los operadores representativos de las magnitudes físicas se expresan en función de operadores de creación y aniquilación. Como los hamiltonianos de interacción dependen del operador de spin nuclear, sólo ciertas combinaciones entre los operadores de creación y aniquilación son permitidas para cada tipo de hamiltoniano perturbativo.

a) El Perturbador  $V_N^{FC}$ :

En el lenguaje mecano-cuántico tradicional:

$$H_N^{FC} = \sum_i 8\pi/3 g \beta \gamma_N S_i \cdot I_N \delta(r_i - R_N)$$

donde  $g \cong 2$ . En el lenguaje de la segunda cuantificación:

$$H_N^{FC} = \sum_{r,s} \langle r | H_N^{FC} | s \rangle a_r^\dagger a_r \quad ( 3.10 )$$

donde

$$\begin{aligned} \langle r | H_N^{FC} | s \rangle &\equiv \langle \psi_r | H_N^{FC} | \psi_s \rangle \\ &= 8\pi/3 g \beta \gamma_N \langle \psi_r | S \cdot I_N \delta(r - R_N) | \psi_s \rangle \\ &= 8\pi/3 g \beta \gamma_N \langle \psi_r | \left[ 1/2 \left[ S_+ + S_- \right] I_{Nx} + 1/2i \left[ S_+ - S_- \right] I_{Ny} \right. \\ &\quad \left. + S_z I_{Nz} \right] \delta(r_i - R_N) | \psi_s \rangle \end{aligned}$$

Los OM  $\{ \psi_r \}$  contienen un producto de funciones espaciales por funciones de spin:

$$\psi_r = \chi(\sigma) \varphi_r(\mathbf{r}) \quad \chi(1/2) = \alpha$$

$$\chi(-1/2) = \beta$$

Reemplazando los operadores  $S_{\pm}$  y  $S_z$  por sus expresiones segundocuantizadas:

$$i) \langle \varphi_r \chi_r(\sigma) | 1/2 ( S_+ + S_- ) I_{Nx} \delta(r_i - R_N) | \varphi_s \chi_s(\sigma) \rangle a_r^\dagger a_r:$$

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_r \chi_r(\sigma) | S_{\pm} \delta(r_i - R_N) | \varphi_s \chi_s(\sigma) \rangle a_r^\dagger a_s \\ &= \langle \varphi_r | \delta(r_i - R_N) | \varphi_s \rangle \langle \chi_r(\sigma) | S_{\pm} | \chi_s(\sigma) \rangle a_r^\dagger a_s \\ &= \varphi_r^*(R_N) \varphi_s(R_N) \hbar \begin{matrix} a_{r\alpha}^\dagger & a_{s\beta} \\ \beta & \alpha \end{matrix} \end{aligned}$$

$$ii) \langle \varphi_r \chi(\sigma) | S_z I_{Nz} \delta(r_i - R_N) | \varphi_s \chi(\sigma) \rangle a_r^\dagger a_s:$$

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_r | \delta(r_i - R_N) | \varphi_s \rangle \langle \chi_r(\sigma) | S_z | \chi_s(\sigma) \rangle a_r^\dagger a_s \\ &= \varphi_r^*(R_N) \varphi_s(R_N) \hbar ( a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} - a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} ) \end{aligned}$$

Reemplazando luego estas expresiones en ( 3.10 )

$$H_N^{FC} = \sum 8\pi/3 g \beta \hbar \gamma_N \varphi_r^*(R_N) \varphi_s(R_N) \left[ \frac{ ( a_{r\alpha}^\dagger a_{s\beta} + a_{r\beta}^\dagger a_{s\alpha} ) }{2} I_{Nx} \right. \\ \left. + 1/2i ( a_{r\alpha}^\dagger a_{s\beta} - a_{r\beta}^\dagger a_{s\alpha} ) I_{Ny} + 1/2 ( a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} - a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} ) I_{Nz} \right]$$

$$H_N^{FC} = 4\pi/3 \hbar g \beta \gamma_N \sum \varphi_r^*(R_N) \varphi_s(R_N) \left[ -q_{rs}^\dagger(1,1) \left( I_{Nx} - iI_{Ny} \right) + q_{rs}^\dagger(1,-1) \left( I_{Nx} + iI_{Ny} \right) + \sqrt{2} q_{rs}^\dagger(1,0) I_{Nz} \right]$$

Si se define  $b_{rs}^N \equiv 4\pi/3 \sqrt{2} g \beta \hbar \gamma_N \varphi_r^*(R_N) \varphi_s(R_N)$

entonces

$$H_N^{FC} = \sum b_{rs}^N \quad {}^3Q_{rs}^\dagger \quad I_N$$

donde  ${}^3Q_{rs}^\dagger$  es un operador tensorial triplete cuyas componentes son las  $q_{rs}^\dagger(1,i)$  con  $i = -1,0,1$ .

A partir de esta expresión se construye ( ver fórmula 3.8):

$$V_N^{FC} = \sqrt{2} \sum_{\alpha, m} ( b_{\alpha m}^N \quad {}^3Q_{\alpha m}^\dagger + b_{\alpha m}^{N*} \quad {}^3Q_{\alpha m} )$$

y por ser  $b_{\alpha m}^N = b_{\alpha m}^{N*}$

$$V_N^{FC} = \sqrt{2} ( b^N \quad b^N ) \begin{bmatrix} {}^3\tilde{Q} \\ {}^3\tilde{Q}^\dagger \end{bmatrix} = \sqrt{2} ( {}^3Q^\dagger \quad {}^3Q ) \begin{bmatrix} \tilde{b}^N \\ \tilde{b}^N \end{bmatrix}$$

donde  $b^N$  es una matriz fila que agrupa los  $b_{\alpha m}^N$  y los  ${}^3Q$  son operadores tensoriales triplete de partícula-agujero.

b) El Perturbador  $V_N^{PSO}$ :

Siguiendo un procedimiento enteramente similar al anterior:

$$H_N^{PSO} = - 2 \beta \sum \gamma_N \quad L \cdot I_N \quad | r_i - R_N |^{-3}$$

donde  $L = i\hbar r_{iN} \times \nabla_i = i L^R$ .

En el lenguaje de la segunda cuantificación es:

$$\begin{aligned}
 H_N^{\text{PSO}} &= -2\beta \sum \gamma_N \langle \psi_r | (L \cdot I_N |r - R_N|^{-3}) | \psi_s \rangle a_r^\dagger a_s \\
 &= -2\beta \sum \gamma_N \langle \psi_r | \sum_p L_p I_{Np} |r - R_N|^{-3} | \psi_s \rangle a_r^\dagger a_s
 \end{aligned}$$

con  $p = x, y, z$ .

Las integrales son equivalentes a la siguiente:

$$\begin{aligned}
 &\langle \psi_r | L_p |r - R_N|^{-3} | \psi_s \rangle a_r^\dagger a_s = \langle \psi_r | L_p r_N^{-3} | \psi_s \rangle a_r^\dagger a_s \\
 &= \langle \varphi_r | L_p r_N^{-3} | \varphi_s \rangle \langle \chi_r | \chi_s \rangle a_r^\dagger a_s \\
 &= \langle \varphi_r | L_p r_N^{-3} | \varphi_s \rangle (a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} + a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta})
 \end{aligned}$$

Reemplazando  $L_p$  por  $i L_p^R$  y el operador tensorial ( p-h ) singlete,  $1_{qrs}^\dagger$  por la suma del último factor:

$$\langle \psi_r | L_p r_N^{-3} | \psi_s \rangle = i \langle \varphi_r | L_p^R r_N^{-3} | \varphi_s \rangle 1_{qrs}^\dagger$$

Entonces,

$$V_N^{\text{PSO}} = -2 \sqrt{2} \beta \hbar i \gamma_N \sum \langle \varphi_r | L^R r_N^{-3} | \varphi_s \rangle 1_{qrs}^\dagger$$

Si se define  $L_{rs,p} = -2\sqrt{2} i \beta \hbar \gamma_N \langle \varphi_r | L_p r_N^{-3} | \varphi_s \rangle$

$$\text{y} \quad V_{N,p}^{\text{PSO}} = \sum L_{rs,p} 1_{qrs}^\dagger$$

Luego,

$$V_{N,p}^{\text{PSO}} = \sqrt{2} \sum ( L_{\alpha m, p}^N 1_{Q_{\alpha m}}^\dagger + L_{\alpha m, p}^{N*} 1_{Q_{\alpha m}} )$$

y por ser  $L_{\alpha m, p}^{N*} = -L_{\alpha m, p}^N$

$$V_{N,p}^{PSO} = \sqrt{2} \begin{pmatrix} -L_p^N & L_p^N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1_{\tilde{Q}} \\ 1_{\tilde{Q}^\dagger} \end{pmatrix} = \sqrt{2} \begin{pmatrix} 1_{\tilde{Q}^\dagger} & 1_{\tilde{Q}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{L}_p^N \\ -\tilde{L}_p^N \end{pmatrix}$$

con  $p = x, y, z$

c) El Perturbador  $V_N^{SD}$ :

$$H_N^{SD} = -2\beta \gamma_N \sum \left[ 3 \langle S_i \cdot r_N \rangle \langle I_N \cdot r_N \rangle r_N^{-5} - \langle S_i \cdot I_N \rangle r_N^{-3} \right]$$

$$= -2\beta \gamma_N \sum_{r,s} \langle \phi_r | r_N^{-5} \sum_{\sigma,\lambda}^{x,y,z} (3r_\sigma r_\lambda - r^2 \delta_{\sigma\lambda}) I_{N\lambda} S_\sigma | \phi_s \rangle a_r^\dagger a_s \quad (3.11)$$

Se divide la integral en dos partes de modo que se lea:

$$\langle \phi_r | r_N^{-5} \sum_{\sigma,\lambda} (3r_\sigma r_\lambda - r^2 \delta_{\sigma\lambda}) | \phi_s \rangle \langle \chi_r | S_\sigma | \chi_s \rangle a_r^\dagger a_s$$

Se define:

$$D_{rs}^{N,\sigma,\lambda} = -\beta \gamma_N \langle \phi_r | (3r_\sigma r_\lambda - r^2 \delta_{\sigma\lambda}) r_N | \phi_s \rangle$$

Entonces:

$$H_N^{SD} = \sum_{r,s} 2 \sum_{\sigma,\lambda}^{x,y,z} D_{rs}^{N,\sigma,\lambda} \langle \chi_r | S_\sigma | \chi_s \rangle a_r^\dagger a_s I_{N,\lambda}$$

Analizando la suma sobre indices griegos:

$$\sum D_{rs}^{N,\sigma,\lambda} \langle \chi_r | S_\sigma | \chi_s \rangle a_r^\dagger a_s I_{N,\lambda}$$

$$= \sum \left[ D_{rs}^{N,x,\lambda} \langle \chi_r | S_x | \chi_s \rangle a_r^\dagger a_s + D_{rs}^{N,y,\lambda} \langle \chi_r | S_y | \chi_s \rangle a_r^\dagger a_s \right. \\ \left. + D_{rs}^{N,z,\lambda} \langle \chi_r | S_z | \chi_s \rangle a_r^\dagger a_s \right] I_{N,\lambda} \quad (3.12)$$

Por ser

$$\langle \chi_r | S_x | \chi_s \rangle a_r^\dagger a_s = \hbar/2 ( a_{r\alpha}^\dagger a_{s\beta} + a_{r\beta}^\dagger a_{s\alpha} ),$$



$$\begin{aligned} \langle \chi_r | S_y | \chi_s \rangle a_r^\dagger a_s &= -i \hbar/2 ( a_{r\alpha}^\dagger a_{s\beta} - a_{r\beta}^\dagger a_{s\alpha} ), \\ \langle \chi_r | S_z | \chi_s \rangle a_r^\dagger a_s &= \hbar 1/\sqrt{2} ( a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} - a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} ), \end{aligned}$$

reemplazando en ( 3.12 ) queda:

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda} \hbar/2 \left\{ \left[ D_{rs}^{N,x,\lambda} - i D_{rs}^{N,y,\lambda} \right] a_{r\alpha}^\dagger a_{s\beta} + \left[ D_{rs}^{N,x,\lambda} + i D_{rs}^{N,y,\lambda} \right] a_{r\beta}^\dagger a_{s\alpha} \right. \\ \left. + D_{rs}^{N,z,\lambda} \left[ a_{r\alpha}^\dagger a_{s\alpha} - a_{r\beta}^\dagger a_{s\beta} \right] \right\} I_{N,\lambda} \\ \hbar/\sqrt{2} \sum \left[ - D_{rs}^{N,\lambda} (1,-1) {}^3q_{rs}^\dagger(1,1) - D_{rs}^{N,\lambda} (1,1) {}^3q_{rs}^\dagger(1,-1) \right. \\ \left. + D_{rs}^{N,\lambda} (1,0) {}^3q_{rs}^\dagger(1,0) \right] I_{N,\lambda} \end{aligned}$$

donde  $D_{rs}^{N,\lambda} (1,i)$  y  ${}^3q_{rs}^\dagger(1,i)$  (  $i = -1,0,1$  ) son operadores tensoriales triplete.

Por último, a partir de la definición de producto escalar entre tensores de igual orden / 27 /:

$$H_N^{SD} = \sum_{r,s} \hbar \sqrt{2} \sum_{\lambda} {}^3q_{rs}^\dagger \cdot D_{rs}^{N,\lambda} I_{N,\lambda} = \sqrt{2} \sum_{r,s} {}^3q_{rs}^\dagger D_{rs}^N \cdot I_N$$

De estas expresiones:

$$V_N^{SD} = \sqrt{2} \sum \left( D_{\alpha m}^N {}^3Q_{\alpha m}^\dagger + D_{\alpha m}^{N*} {}^3Q_{\alpha m} \right)$$

y por ser  $D_{\alpha m}^{N*} = D_{\alpha m}^N$ ,

$$V_N^{SD} = \sqrt{2} ( D^N \ D^N ) \begin{pmatrix} {}^3\tilde{Q} \\ {}^3\tilde{Q}^\dagger \end{pmatrix} \quad \sqrt{2} ( {}^3Q^\dagger \ {}^3Q ) \begin{pmatrix} \tilde{D}^N \\ \tilde{D}^N \end{pmatrix}$$

## Las componentes de J

Obtenidas las expresiones para las perturbaciones  $V_N$  y de acuerdo con ( 3.7 ) y ( 3.9 ):

$$\begin{aligned} J_{NM}^{\alpha} &= 1/h \operatorname{Re} \langle\langle V_N^{\alpha} ; V_M^{\alpha} \rangle\rangle |_{E=0} \quad \text{con } \alpha = \text{FC, PSO, SD} \\ J_{NM}^{\text{FC}} &= 2/h \mathbf{b}_N \mathbf{^3P}(E=0) \tilde{\mathbf{b}}_M = 2/h \mathbf{b}_N (\mathbf{^3A} - \mathbf{^3B})^{-1} \tilde{\mathbf{b}}_M \\ J_{NM}^{\text{PSO}} &= 2/3h \mathbf{L}_N \mathbf{^1P}(E=0) \tilde{\mathbf{L}}_M = 2/3h \mathbf{L}_N (\mathbf{^1A} + \mathbf{^1B})^{-1} \tilde{\mathbf{L}}_M \quad ( 3.13 ) \\ J_{NM}^{\text{SD}} &= 2/3h \mathbf{D}_N \mathbf{^3P}(E=0) \tilde{\mathbf{D}}_M = 2/3h \mathbf{D}_N (\mathbf{^3A} - \mathbf{^3B})^{-1} \tilde{\mathbf{D}}_M \end{aligned}$$

donde las matrices  $( \mathbf{^3A} - \mathbf{^3B} )$  y  $( \mathbf{^1A} + \mathbf{^1B} )$  representan los Propagadores triplete y singulete, respectivamente.

## LA LOCALIZACION DE ORBITALES MOLECULARES

Los electrones moleculares transmiten de un modo "indirecto" la perturbación  $( N-e^- )$ . En la aproximación de Hartree-Fock el "mapa electrónico" de una molécula se consigue mediante orbitales moleculares monoeléctronicos. Los orbitales canónicos están completamente deslocalizados y abarcan, en general, gran parte de la molécula. Si se pretende estudiar los efectos *locales* entendidos como los representados por los electrones de una cierta

región espacial o que responden a ciertas condiciones dinámicas particulares; por ejemplo, los electrones  $\pi$  ) sobre determinada propiedad molecular, es conveniente trabajar con OM Localizados.

Si el estado fundamental está representado por una FO unideterminantal tipo determinante de Slater, sus OMs componentes pueden modificarse mediante una transformación unitaria que deja invariante el determinante D. De las infinitas transformaciones posibles se seleccionan las que responden a ciertos criterios de "localidad" predeterminados. En la literatura existe una gran variedad de metodos / 28-30 /. En este trabajo se utiliza el desarrollado por Engelmann / 18 / que es una modificación del de Verwoerd / 31 /.

Los orbitales atómicos moleculares subtienden un espacio determinado que se puede dividir en dos subespacios S y  $\bar{S}$  El proyector sobre el subespacio S se define como / 32 /:

$$P_S = | \phi_S \rangle \langle \phi_S |$$

donde el subíndice S indica la dimensión y  $| \phi_S \rangle$  representa el vector fila que contiene los OAs incluidos en S.

La función de onda del estado fundamental se puede expresar como combinación lineal de OAs:

$$| \Psi \rangle = | \phi \rangle C$$

donde C es la matriz de los coeficientes y  $| \Psi \rangle$  es el vector fila que contiene los OMs canónicos. Los OMs  $\Psi_i$  se pueden localizar a través de una transformación unitaria:

$$| \Psi_L \rangle = | \Psi \rangle U$$

El método de Engelmann consiste en buscar los OMLs,

representados por  $|\Psi_L\rangle$ , cuya proyección sobre S sea máxima. Es decir que,

$$|\Psi_L\rangle = |\Psi_L^S\rangle + |\Psi_L^{\bar{S}}\rangle$$

$$W |\Psi_L\rangle = |\Psi_L^S\rangle \quad \text{y} \quad (1 - W) |\Psi_L\rangle = |\Psi_L^{\bar{S}}\rangle$$

Se define el proyector T para seleccionar s de los n orbitales atómicos:

$$T = \begin{pmatrix} 1_s & \\ & 0_{n-s} \end{pmatrix}$$

y se construye de aquí el proyector n-dimensional

$$W = T P_S T$$

Los elementos matriciales de este proyector, en la base de OMLs son:

$$\langle \Psi_L | W | \Psi_L \rangle = U^\dagger \langle \Psi | W | \Psi \rangle U = U^\dagger \tilde{C} \langle \phi | T P_S T | \phi \rangle C U$$

$$= U^\dagger \tilde{C} N C U$$

donde  $T | \phi \rangle = | \phi_S \rangle$  y  $N = T T$

$$\langle \Psi_L | W | \Psi_L \rangle = U^\dagger \tilde{C} T T C U = U^\dagger \tilde{C}_S C_S U = \langle \Psi_L^S | \Psi_L^S \rangle$$

donde  $|\Psi_L^S\rangle \equiv$  vector fila que contiene s OMLs.

$$\langle \Psi_L | W | \Psi_L \rangle = \langle \Psi_L^S | \Psi_L^S \rangle = \langle \Psi_L | N | \Psi_L \rangle$$

luego,

$$W |\Psi_L\rangle = N |\Psi_L\rangle$$

Dado el proyector W, los autovectores cuyos autovalores sean próximos a 1 corresponden al espacio S. Estos forman el conjunto de OMLs buscado.

## LOS METODOS CLOPPA e IPPP

De acuerdo con las expresiones ( 3.13 ), dentro del formalismo del Propagador de Polarización:

$$J_{NN'} = \sum_{\alpha_m, \beta_n} J_{\alpha_m, \beta_n}$$

A su vez, cada uno de sus elementos se descompone en

$$J_{\alpha_m, \beta_n} = J_{\alpha_m, \beta_n}^{FC} + J_{\alpha_m, \beta_n}^{PSO} + J_{\alpha_m, \beta_n}^{SD}$$

Las componentes FC, PSO y SD se obtienen a partir de las expresiones ( 3.13 ); que en forma desarrollada quedan:

$$J_{\alpha_m, \beta_n}^{FC} = \frac{2}{h} \mathbf{b}_{\alpha_m, N}^{FC} \mathbf{3P}_{\alpha_m, \beta_n} \mathbf{b}_{\beta_n, N'}^{FC}$$

$$J_{\alpha_m, \beta_n}^{PSO, \sigma} = \frac{2}{3h} \mathbf{L}_{\alpha_m, N}^{PSO, \sigma} \mathbf{1P}_{\alpha_m, \beta_n} \mathbf{L}_{\beta_n, N'}^{PSO, \sigma}$$

$$J_{\alpha_m, \beta_n}^{SD, \sigma, \lambda} = \frac{2}{3h} \mathbf{D}_{\alpha_m, N}^{SD, \sigma, \lambda} \mathbf{3P}_{\alpha_m, \beta_n} \mathbf{D}_{\beta_n, N'}^{SD, \sigma, \lambda}$$

donde  $\sigma$  y  $\lambda$  representan coordenadas cartesianas.

En los métodos CLOPPA e IPPP Los Propagadores triplete singulete se calculan dentro de la aproximación RPA. Las contribuciones FC, PSO y SD anteriores son exactamente las mismas que las que se obtienen por medio de los cálculos FPT /11 / y SCPT /33/ correspondientes a la formulación CHF.

Los Perturbadores correspondientes a cada uno de los tres mecanismos de interacción (  $N-e^-$  ) se determinan mediante la aproximación monocéntrica:

$$\begin{aligned}
b_{\alpha m, N} &= 4\pi\sqrt{2}/3 g \beta \hbar \gamma_N \langle \alpha | \delta(r-R_N) | m \rangle \\
&= h/2 k^{FC} \langle \alpha | \delta(r-R_N) | m \rangle \\
&= h/2 k^{FC} \sum C_{p\alpha}^* C_{qm} \phi_p^*(R_N) \phi_q(R_N) \\
&= h/2 k^{FC} \begin{cases} C_{SN, \alpha}^* C_{SN, m} S_N^2(0) & \text{si } p = q \equiv \text{OA nS} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}
\end{aligned}$$

Las constantes incluídas en  $k^{FC}$  conservan su significado físico habitual. Los coeficientes  $C_{SN, \alpha}$  y  $C_{SN, m}$  son los coeficientes atómicos tipo S de los OMs  $\alpha$  y  $m$  respectivamente.

$$\begin{aligned}
L_{\alpha m, N}^{PSO, \sigma} &= -2 \sqrt{2} i \beta \hbar \gamma_N \langle \alpha | L_N^\sigma r_N^{-3} | m \rangle \\
&= 3/2 h k^{PSO} \langle \alpha | L_N^\sigma r_N^{-3} | m \rangle \\
&= 3/2 h k^{PSO} i \langle r_N^{-3} \rangle \left[ C_{\alpha N, \alpha} C_{\nu N, m} - C_{\nu N, \alpha} C_{\lambda N, m} \right] \epsilon_{\sigma\lambda\nu}
\end{aligned}$$

donde  $C_{\lambda N, \alpha}$  es el coeficiente atómico  $np_\lambda$  del OM  $\alpha$  y  $\epsilon_{\sigma\lambda\nu}$  es el tensor completamente antisimétrico.

$$\begin{aligned}
D_{\alpha m, N}^{SD, \sigma, \lambda} &= -\beta \gamma_N \langle \alpha | (3 r_\sigma r_\lambda - r^2 \delta_{\sigma\lambda}) r_N^{-5} | m \rangle \\
&= 3h/2 k^{SD} \langle \alpha | (3 r_\sigma r_\lambda - r^2 \delta_{\sigma\lambda}) r_N^{-5} | m \rangle \\
&= 3h/2 k^{SD} 1/5 \langle r_N^{-3} \rangle f(C_{xj}, C_{yj}, C_{zj}) \text{ con } j = \alpha, m
\end{aligned}$$

donde  $f$  es una función de los coeficientes atómicos tipo  $np_\sigma$  de los OMs  $\alpha$  y  $m$ .

Finalmente, en forma más compacta:

$$J_{\alpha m, \beta n}^{FC} = k^{FC} U_{\alpha m, N}^{FC} {}^3P_{\alpha m, \beta n} {}^3P_{\beta n, N}^{FC}$$

$$J_{\alpha m, \beta n}^{\text{PSO}, \sigma} = k^{\text{PSO}} U_{\alpha m, N}^{\text{PSO}, \sigma} {}^1 P_{\alpha m, \beta n} U_{\beta n, N'}^{\text{PSO}, \sigma} \quad ( 3.14 )$$

$$J_{\alpha m, \beta n}^{\text{SD}, \sigma, \lambda} = k^{\text{SD}} U_{\alpha m, N}^{\text{SD}, \sigma, \lambda} {}^3 P_{\alpha m, \beta n} U_{\beta n, N'}^{\text{SD}, \sigma, \lambda}$$

En lo que sigue no se tienen en cuenta las contribuciones  $J^{\text{DSO}}$  por considerarlas despreciables en los casos concretos que se estudiarán en los próximos capítulos.

Cada par único de excitaciones propias (  $\alpha \rightarrow m, \beta \rightarrow n$  ) forma un "camino de acoplamiento" CA. El valor  $J_{\alpha m, \beta n}$  revela su participación en el acoplamiento estudiado. Los OMs  $\alpha, \beta$  y  $m, n$  pueden ser localizados o no.

Se define como "local" L al subconjunto de OMs que pertenecen a una cierta región espacial o que reproducen determinadas características electrónicas del sistema molecular, por ejemplo, los OMs del esqueleto  $\sigma$  o  $\pi$ . Luego, es posible seleccionar un determinado subconjunto de OMs que posean características de localidad adecuadas. Si los OMLs representan funciones químicas bien definidas, es decir, enlaces o pares libres y antienlaces, se podrá determinar la contribución de un conjunto cualquiera de ellos:

$$J_{NN'}^L = \sum_{\alpha m, \beta n}^L J_{\alpha m, \beta n}$$

donde  $\sum^L$  significa que la suma se realiza sobre los CA que componen el subespacio local.

Si bien los Perturbadores dependen exclusivamente del par de OMs que lo definen, los PP tienen una dependencia indirecta con todos los OM por estar definidos a partir de la inversa de la matriz (  ${}^3,1 A \pm {}^3,1 B$  ). Por lo tanto, si se desea conocer la

contribución específica de un conjunto particular de OMs que forman un dado fragmento molecular, se debe realizar una proyección del PP. Para ello se adoptó la técnica de las Proyecciones Internas de Löwdin / 24 /. Se puede realizar dicha proyección sobre un subespacio de OMs seleccionado como local o sobre un subconjunto de OMs completamente localizados que componen el fragmento molecular de interés.

A partir de estas ideas es posible definir tres esquemas alternativos:

- a) La contribución local se obtiene de sumar los términos de acoplamiento TA,  $J_{\alpha_m, \beta_n}$ , sobre un subconjunto de OMLs que representen funciones químicas bien definidas. Este esquema se denomina CLOPPA.
- b) Se divide a priori al conjunto de OMs en dos subconjuntos: uno local ( L ) y otro no local. En este caso no se requiere que los OMs representen en sí funciones químicas conocidas. La contribución local se obtiene como:

$$J_{NN}^L = \text{cte} \sum_{\alpha_m, \beta_n} U_{\alpha_m, N} W_{\alpha_m, \beta_n} U_{\beta_n, N}$$

siendo  $W_{\alpha_m, \beta_n}$  el PP proyectado internamente sobre el subespacio local. Este es el esquema IPPP.

- c) Se procede como en a) pero la contribución local se obtiene proyectando internamente al PP sobre los OMLs que forman el fragmento molecular de interés. Este esquema se denominará CLOPPA-IPPP.

El uso de cualquiera de estas alternativas está determinado por el problema particular del que se trate. Siempre que se requiera



averiguar el grado de participación de algún CA, se podrán utilizar las alternativas a) o c). En los casos donde sólo interese determinar las contribuciones TS, TB o  $\sigma$ - $\pi$ , el esquema IPPP es el adecuado. A su vez, si se pretende saber cuales son los OMLs más importantes en dichas transmisiones, el esquema CLOPPA-IPPP es el apropiado. Es decir, los esquemas a) y d) permiten un análisis más profundo de los mecanismos electrónicos subyacentes en un dado acoplamiento entre espines nucleares.

Como los esquemas a) y c) se diferencian tanto en el "grado de resolución" de los fragmentos moleculares elegidos, como en la participación o no en el cálculo, por parte de los OMLs no incluidos en dichos fragmentos, es conveniente mostrar estas diferencias con un ejemplo. Se elige como modelo la molécula  $H_2PHC=CHMe$ . Se supone que se pretende estudiar la transmisión TS para el acoplamiento  $^3J(P-C)$ .

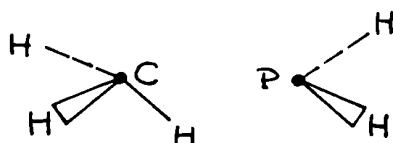
Alternativa a): Se localizan todos los OMs ocupados y vacantes de modo que se puedan identificar con claridad: el par libre del P y los OMs enlazantes y antienlazantes P-H y C-H correspondientes al Me. Luego,

$$J^{TS}(P-C) = \sum J_{\alpha m, \beta n}$$

donde  $\alpha, \beta$  y  $m, n$  son los OMLs mencionados arriba. Los otros OMLs participarán indirectamente en estos valores de  $J_{\alpha m, \beta n}$  a través del PP.

Por otro lado, si se desea conocer la participación del par libre del P, LP, en el acoplamiento de interés, la suma se debe realizar sobre todos los CA que lo contengan.

Alternativa b): Se seleccionan los OAs que con seguridad intervienen en la formación de los fragmentos moleculares de interés; en la figura siguiente se presentan los que corresponden en este caso:



El subespacio de OAs estará formado por los OAs 1s de los átomos de H, y los OAs 2s, 2px, 2py y 2pz de los átomos de P y C. En total 13 OAs.

$$J^{TS}_{(P-C)} = k \sum ( U_{\alpha m, P} U_{\beta n, C} + U_{\beta n, P} U_{\alpha m, C} ) W_{\alpha m, \beta n}$$

donde  $W_{\alpha m, \beta n}$  representa a los elementos del PP proyectado internamente sobre la base local definida por los 13 OAs. Los autovectores  $\alpha, \beta, m$  y  $n$  serán aquellos 6 ocupados y 5 vacantes cuyos autovalores, en el proceso de localización (sección anterior) son del orden de 1. Solo interesa aquí que su ubicación espacial sea la correcta.

Alternativa c): Se localizan, como en la alternativa a), todos los OMs. Como se desea conocer la contribución TS del acoplamiento en forma independiente de la TB, se proyecta el PP sobre los OMLs mencionados para a). Nuevamente,

$$J^{TS}_{(P-C)} = k \sum ( U_{\alpha m, P} U_{\beta n, C} + U_{\beta n, P} U_{\alpha m, C} ) W'_{\alpha m, \beta n}$$

siendo  $W'$  el PP proyectado sobre la base de OMLs cuya contribución se requiere conocer.

Los métodos mencionados han sido implementados en el nivel INDO de aproximación para una función de onda unideterminantal del estado fundamental.

Con los esquemas a)-c) se pueden estudiar:

- 1) Transmisión TS-TB de los acoplamientos de spin nuclear.
- 2) Transmisión por caminos múltiples.
- 3) Efecto de los pares libres sobre los acoplamientos de spin.
- 4) Transmisión  $\sigma$ - $\pi$ .
- 5) Transmisión TS vía un enlace intermedio.

#### Interpretación Física de los elementos matriciales $(P^{\alpha\beta})_{\alpha m, \beta n}$

Los "caminos de acoplamiento"  $J_{\alpha m, \beta n}$  se obtienen de las energías y coeficientes de dos pares de OM's. Sus expresiones contraídas son las ( 3.14 ). Cada camino representa la contribución al valor total de J de cada par de excitaciones propias (  $\alpha \rightarrow m$  ,  $\beta \rightarrow n$  ).

Los Perturbadores representan las probabilidades de cada excitación única  $\alpha \rightarrow m$  o  $\beta \rightarrow n$ , para las distintas interacciones FC, PSO ó SD, en la región ocupada por uno de los núcleos. Los Propagadores de Polarización (PP) tienen en cuenta la transmisión de dichas excitaciones.

Resulta entonces de particular interés, para la comprensión de los cálculos que se expondrán en los próximos capítulos, conocer con mayor profundidad el significado físico de cada elemento de la matriz del PP.

Como la matriz del PP resulta de invertir la expresión  $(A+B)$ , sus elementos están determinados por las reglas de inversión de matrices.

Si  $A$  es una matriz definida positiva,  $A^{-1}$  se define por:

$$A^{-1} = \frac{\tilde{C}}{\det A} \quad (3.15)$$

donde  $C$  es la matriz de cofactores de  $A$ :

$$C_{\alpha m} = (-1)^{\alpha+m} M_{\alpha m} \quad \text{y} \quad M_{\alpha m} = \det(C')_{\alpha m}$$

$(C')_{\alpha m}$  es el determinante de la matriz reducida de  $A$  en la que se han eliminado la fila  $\alpha$ -ésima y la columna  $m$ -ésima.

Luego,

$$(C)_{\alpha m} = (-1)^{\alpha+m} \det(C')_{\alpha m}$$

por lo que

$$(A^{-1})_{\alpha m} = (-1)^{\alpha+m} \frac{\det(C')_{\alpha m}}{\det A}$$

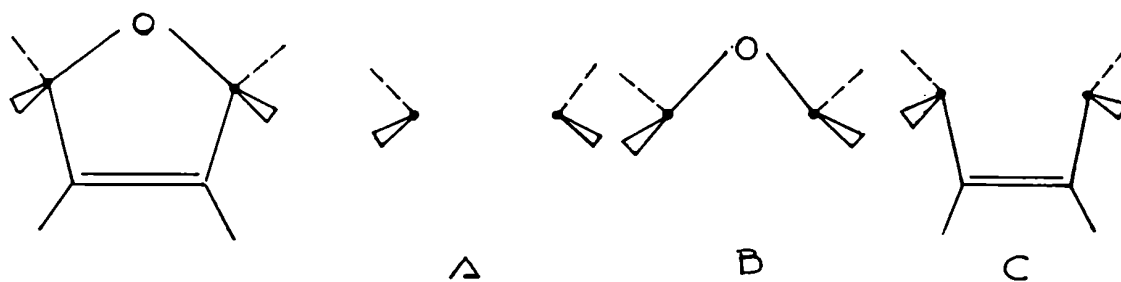
De aquí es evidente que cada elemento del PP contiene un factor de peso que toma la forma:

$$\frac{\det A'_{\alpha m, \beta n}}{\det A}$$

de cuyo numerador se han excluido justamente los caminos de acoplamiento" en que participan los OML's  $\alpha, \beta, m, n$ . Luego, este cociente de determinantes indica la influencia sobre el camino  $\alpha \rightarrow m, \beta \rightarrow n$  del resto de los caminos complementarios contenidos en la base local seleccionada previamente. Si en este resto se encuentran algunos caminos que son importantes en la construcción

del cociente de determinantes, su ausencia hace disminuir sensiblemente dicho factor. Por lo tanto, si no estuvieran incluidos en el determinante del numerador algunos caminos importantes y luego se los incluyera, en ambos casos se obtendrían valores de  $J_{\alpha m, \beta n}$  muy diferentes.

Este razonamiento nos conduce a sospechar que el análisis del propagador podría darnos una idea más clara de la influencia de determinados OML's sobre ciertos "caminos de acoplamiento" prefijados. El valor del PP que se debe considerar como el que contempla la influencia del conjunto completo de CA's complementario del  $\alpha \rightarrow m, \beta \rightarrow n$  es el que se obtiene a partir de un cálculo CLOPPA en el que la base local es toda la molécula. Si luego se modificara esta base, la diferencia de sus resultados con el anterior indicará la importancia de los fragmentos no incluidos en la nueva base, sobre los caminos de interés. Por ejemplo, si se estudia el acoplamiento entre los átomos de C 2 y 5 en compuestos derivados del 2,5 dihidrofurano, se pueden formar tres fragmentos moleculares básicos para la transmisión del acoplamiento. El esquema molecular completo y el de los tres caminos es como el de las figuras:



Para determinar la influencia del camino C sobre el B se deben comparar sendos cálculos CLOPPA-IPPP hechos con molécula completa y sólo con el fragmento molecular B; determinando en ambos casos la contribución de todos los CA correspondientes a B. Si las diferencias no resultan despreciables, no se encuentra aditividad, es decir que

$$J^{\text{total}} \neq J^B + J^C - J^A$$

Los caminos que contienen interferencias, es decir los compuestos por algunos OML's que pertenecen a B y por otros que pertenecen a C, se consideran únicamente en el primer cálculo. Se debe tener presente que si realizamos un cálculo CLOPPA-IPPP del fragmento B, se eliminan de la matriz designada aquí como A a todos los OMLs correspondientes al fragmento C. Luego, la matriz de cofactores de A se relaciona con una nueva matriz que no incluye ninguno de los OMLs pertenecientes al fragmento C.

Continuando con el análisis del PP surgen las siguientes preguntas:

¿Cuál es el camino de acoplamiento más probable con independencia de la intensidad de la perturbación sobre los núcleos ?

¿ Contienen algún tipo de interferencia estos caminos más probables ?

Para responder a estas preguntas utilizamos conceptos elementales de mecánica estadística y la definición de la inversa de una matriz

De acuerdo con la expresión ( 3.15 ):

$$(A^{-1})_{\alpha m} = \frac{(\tilde{C})_{\alpha m}}{\det A} = \frac{(\tilde{C})_{\alpha m}}{\sum_{\beta, n} a_{\beta n} (C)_{\beta n}}$$

siendo  $a_{\beta n}$  los elementos matriciales de  $A$ , y  $C$  la matriz formada con sus cofactores.

A partir de la definición usual de la función densidad de probabilidad estadística / 34 / esta expresión puede reescribirse de un modo tal que se evidencien las probabilidades de ocurrencia del suceso indicado con los subíndices  $(\alpha, m)$ .

$$\text{Si } P_{\alpha m} = \frac{(\tilde{C})_{\alpha m}}{\sum a_{\beta n} (C)_{\beta n}} \Rightarrow (\tilde{P})_{\alpha m} = \frac{(C)_{\alpha m}}{\sum a_{\beta n} (C)_{\beta n}}$$

y se puede definir:

$$f_{\alpha m} = a_{\alpha m} (\tilde{P})_{\alpha m} = \frac{a_{\alpha m} (C)_{\alpha m}}{\sum a_{\beta n} (C)_{\beta n}}$$

donde  $f_{\alpha m}$  es la frecuencia relativa de ocurrencia o probabilidad del suceso  $(\alpha, m)$ .

En nuestro caso se tienen cuatro subíndices, con lo que:

$$f_{\alpha m, \beta n} = a_{\alpha m, \beta n} (\tilde{P})_{\alpha m, \beta n} = \frac{a_{\alpha m, \beta n} (C)_{\alpha m, \beta n}}{\sum a_{\delta p, \gamma q} (C)_{\delta p, \gamma q}}$$

y de aquí,

$$\sum f_{\alpha m, \beta n} = 1$$

El elemento  $f_{\alpha m, \beta n}$  representa la probabilidad relativa para la transmisión del acoplamiento de espín nuclear por el camino ( $\alpha \rightarrow m$ ,  $\beta \rightarrow n$ ), es decir, la probabilidad con la que se transmite, por el CA mencionado, una perturbación unitaria producida en los núcleos acoplados N y N'.

Se observan dos factores: uno intrínseco ( $a_{\alpha m, \beta n}$ ) y otro extrínseco ( $(C)_{\alpha m, \beta n}$ ). El primero es el coeficiente que representa la contribución propia del camino ( $\alpha \rightarrow m$ ,  $\beta \rightarrow n$ ). El segundo es un factor de peso de las contribuciones provenientes de todos los CA que no incluyen a ninguno de los OMs  $\alpha, \beta, m, n$ .

Es evidente que el PP está relacionado directamente con la probabilidad de transmisión de la interacción ( $N \rightarrow e^-$ ). El análisis de la función  $f_{\alpha m, \beta n}$  permite determinar la influencia de los distintos factores estructurales moleculares sobre cualquiera de los CA o fragmentos moleculares de interés. Por ejemplo, sumando los valores de  $f_{\alpha m, \beta n}$  correspondientes a un fragmento molecular dado, para una molécula con sustituyentes, se puede determinar en qué medida modifican estos el entorno electrónico del fragmento de interés.

#### **Relación del esquema CLOPPA con el modelo de Pople-Santry**

El modelo más simple que no utiliza la aproximación de promediar la energía en el denominador de (3.1) es el de Pople-Santry/ 35 /.



En este modelo el término FC de la constante de acoplamiento se expresa como:

$$J^{FC} = \left(\frac{\mu}{3\pi}\right) \mu_B^2 h \gamma_N \gamma_{N'} S_N^2(0) S_{N'}^2(0) \Pi_{NN'}$$

donde  $\Pi_{NN'}$  es la polarizabilidad mutua de los orbitales sobre los núcleos N y N'. Está definida por:

$$\Pi_{NN'} = -4 \sum_{\alpha} \sum_{m} c_{\alpha N} c_{mN} c_{\alpha N'} c_{mN'} / (\epsilon_m - \epsilon_{\alpha})$$

donde  $\epsilon_m$  y  $\epsilon_{\alpha}$  son las energías de los orbitales moleculares,  $\alpha$  y  $m$  son OMs ocupados y vacantes respectivamente y  $c_{\alpha N}$  y  $c_{mN}$  corresponden a los coeficientes de los OAs ns pertenecientes al átomo N.

Es evidente que con este modelo se pueden determinar los valores de las contribuciones de cada excitación  $\alpha \rightarrow m$ ; por lo tanto se pueden conocer los signos y las magnitudes de las mismas.

Por otro lado, dentro del esquema CLOPPA,

$$J_{NN'}^{FC} = k^{FC} S_N^2(0) S_{N'}^2(0) \sum_{\alpha, \beta} \sum_{m, n} \frac{c_{\alpha N} c_{mN} c_{\beta N'} c_{nN'}}{(\epsilon_m - \epsilon_{\alpha}) \delta_{\alpha\beta} \delta_{mn} - (mn | \beta\alpha) - (m\beta | n\alpha)}$$

Dejando de lado los factores constantes,  $J_{NN'}^{FC}$  es proporcional a

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha(=\beta)} \sum_{m(=n)} \frac{c_{\alpha N} c_{mN} c_{\alpha N'} c_{mN'}}{(\epsilon_m - \epsilon_{\alpha}) - i(mm | \alpha\alpha) + (m\alpha | m\alpha)}; \\ & - \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{m \neq n} \frac{c_{\alpha N} c_{mN} c_{\beta N'} c_{nN'}}{(mn | \alpha\beta) + (m\beta | n\alpha)} \end{aligned}$$

Luego, teniendo en cuenta que

$$\frac{1}{(\epsilon_m - \epsilon_\alpha) - [(\text{mm}|\alpha\alpha) + (\text{m}\alpha|\text{m}\alpha)]} = \frac{1}{(\epsilon_m - \epsilon_\alpha)} \frac{1}{\left\{ 1 - \frac{[(\text{mm}|\alpha\alpha) + (\text{m}\alpha|\text{m}\alpha)]}{\epsilon_m - \epsilon_\alpha} \right\}}$$

$$\cong \frac{1}{(\epsilon_m - \epsilon_\alpha)} \left[ 1 + \frac{(\text{mm}|\alpha\alpha) + (\text{m}\alpha|\text{m}\alpha)}{\epsilon_m - \epsilon_\alpha} \right]$$

donde se considera que  $[(\text{mm}|\alpha\alpha) + (\text{m}\alpha|\text{m}\alpha)] \ll (\epsilon_m - \epsilon_\alpha)$ ,

se puede reescribir:

$$J_{NN'}^{\text{FC}} \cong k^{\text{FC}} S_N^2(0) S_{N'}^2(0) \left\{ \sum_{\alpha, m} \frac{c_{\alpha N} c_{mN} c_{\alpha N'} c_{mN'}}{\epsilon_m - \epsilon_\alpha} \left[ 1 + \frac{(\text{mm}|\alpha\alpha) + (\text{m}\alpha|\text{m}\alpha)}{\epsilon_m - \epsilon_\alpha} \right] - \sum_{\substack{\alpha \neq \beta \\ m \neq n}} \frac{c_{\alpha N} c_{mN} c_{\beta N'} c_{nN'}}{(\text{mn}|\beta\alpha) + (\text{m}\beta|n\alpha)} \right\}$$

Se observa de inmediato que este esquema contiene al modelo de Pople-Santry, el que puede considerarse como una aproximación adicional. Las correcciones se refieren al hecho de que, por ser necesaria la excitación de dos electrones para la transmisión de la interacción ( $N-e^-$ ), se deben considerar tanto los efectos de repulsión electrostática entre ambos electrones que ocupan por separado los mismos OMs enlazantes o no enlazantes y antienlazantes como la probabilidad cierta de que se produzcan excitaciones diferentes a  $\alpha \rightarrow m$ . El primero de estos efectos se contempla en el segundo factor de la primera sumatoria. Incluye tanto la repulsión electrostática pura, que se produce cuando uno de los electrones está en el OM enlazante o no enlazante  $\alpha$  y el otro en el OM antienlazante  $m$ , como la repulsión electrostática

mixta debida al intercambio o "repulsión por intercambio". El segundo efecto se considera en el último término.

Se puede reescribir luego a  $J_{NN}^{FC}$ , descompuesta en una suma sobre "caminos de acoplamiento":

$$J_{NN}^{FC} = \sum_{\alpha, m} J_{\alpha m, \alpha m} + \sum_{\substack{\alpha m, \beta n \\ \beta \neq \alpha \\ m \neq n}} J_{\alpha m, \beta n}$$

donde,

$$J_{\alpha m, \alpha m} = \text{Cte} \frac{c_{\alpha N} c_{mN} c_{\alpha N'} c_{mN'}}{\epsilon_m - \epsilon_\alpha} \left[ 1 + \frac{(mn | \alpha \alpha) + (m \alpha | m \alpha)}{\epsilon_m - \epsilon_\alpha} \right]$$

$$J_{\alpha m, \beta n} = - \text{Cte} \frac{c_{\alpha N} c_{mN} c_{\beta N'} c_{nN'}}{(mn | \beta \alpha) + (m \beta | n \alpha)}$$

De estas expresiones se pueden identificar los elementos matriciales del propagador de polarización:

$$P_{\alpha m, \alpha m} = \frac{1}{\epsilon_m - \epsilon_\alpha} \left[ 1 + \frac{(mn | \alpha \alpha) + (m \alpha | m \alpha)}{\epsilon_m - \epsilon_\alpha} \right]$$

$$P_{\alpha m, \beta n} = \frac{1}{(mn | \beta \alpha) + (m \beta | n \alpha)}$$

Se pueden sacar algunas conclusiones:

- El signo de  $P_{\alpha m, \alpha m}$  es siempre positivo y el signo y magnitud de  $P_{\alpha m, \beta n}$  depende de las integrales bielectrónicas  $(mn | \beta \alpha)$  y  $(m \beta | n \alpha)$ .

- La diferencia de energías orbitales ( $\epsilon_m - \epsilon_\alpha$ ) es determinante de los valores de  $P_{\alpha m, \alpha m}$ . Luego, si  $m$  y  $\alpha$  son los orbitales de frontera LUMO y HOMO respectivamente, el valor de  $P_{\alpha m, \alpha m}$  es el máximo posible. Esta conclusión es coherente con la interpretación física dada en la sección anterior para el PP.

Se debe tener presente que, aunque los elementos  $P_{\alpha m, \alpha m}$  sean mucho mayores que el resto, puede ocurrir, y de hecho ocurre en muchos casos concretos, que el término de acoplamiento  $J_{\alpha m, \alpha m}$  no sea el más importante. En estos casos las excitaciones  $\alpha \rightarrow m$  sobre los núcleos  $N$  y  $N'$  no son muy eficientes. Su interpretación es: aunque el CA es muy eficiente en la transmisión del acoplamiento, los perturbadores sobre los núcleos son despreciables. Luego, el valor final de  $J_{\alpha m, \alpha m}$  puede no tener importancia al ser comparado con otros términos de acoplamiento.

## INESTABILIDADES

Las FO del estado fundamental elegidas darán valores estables o mínimos locales para la energía si la matriz

$$\Delta \begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} > 0$$

Mediante una transformación unitaria se puede reescribir  $\Delta$

$$U = 1/\sqrt{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$$

$$U \Delta U^\dagger = \begin{bmatrix} A + B & 0 \\ 0 & A - B \end{bmatrix} > 0$$

Los autovalores de  $A \pm B$  deben ser todos mayores que cero para que tenga sustento físico los cálculos perturbativos de propiedades moleculares como los nuestros. De acuerdo con lo visto en secciones anteriores, los propagadores que intervienen en el cálculo de los distintos términos de  $J$  son  ${}^3A - {}^3B$  y  ${}^1A + {}^1B$ . Es posible que uno de ellos sea definido positivo y el otro no. En este caso sólo es calculable, en la aproximación RPA, el primero.

En este trabajo se presentan resultados de cálculos que utilizan FOs CS-RHF (Hartree Fock Restringido con FOs de capa cerrada, es decir, un único orbital espacial para cada par de electrones  $\alpha$  y  $\beta$ ). El siguiente esquema muestra la relación entre la denominación de la singularidad y la restricción que la provoca

	singularidad	restricción
${}^1A - {}^1B < 0$	singulete	espacial
${}^3A - {}^3B < 0$	no singulete	de spin
${}^1A + {}^1B < 0$	no real	de SO reales

Cada una de estas inestabilidades se superan de un modo diferente. Si es del tipo singulete se requieren SO no adaptados a la simetría espacial. Si es no singulete se pueden utilizar, por ejemplo, SOs distintos para los electrones  $\alpha$  y  $\beta$ . Si es no real, hay que ampliar la base de OAs hacia funciones complejas.

En este grupo de investigación se han realizado estudios de las inestabilidades no singulete que aparecen en cálculos de  $J$  con los métodos INDO/S / 36 / y MNDO / 37 / en moléculas no saturadas. Se determinó que las inestabilidades se originan en el sistema

$\pi$ -electrónico, por lo que aún dentro de la aproximación RPA, es posible calcular las contribuciones del esqueleto  $\sigma$ . Para obtener resultados totales aceptables en estos casos se requiere utilizar esquemas que incluyan una mayor correlación electrónica. El problema de las inestabilidades se presenta relacionado con la calidad de las FOs utilizadas / 38,39 /.

## EL METODO CLOPPA - MNDO

### Formulación

Los efectos relativistas son importantes para los acoplamientos indirectos entre espines nucleares que pertenecen a átomos pesados. Por esta razón, se deben modificar las expresiones desarrolladas para su cálculo en moléculas que contienen sólo átomos livianos con el objeto de incluirlos.

El máximo valor experimental encontrado para acoplamientos en fase líquida corresponde al de un enlace  $^{199}\text{Hg} - ^{199}\text{Hg}$  en el ión  $\text{Hg}_3^+$ : 139600 Hz /40/. Este valor es tres órdenes de magnitud mayor que los valores usuales para átomos livianos.

Como el método CLOPPA ( o el IPPP )-INDO dió buenos resultados en el análisis del origen electrónico de acoplamientos entre núcleos pertenecientes a átomos livianos, es de suponer que sus ideas básicas se puedan extender de modo que se incluyan los

efectos relativistas en el análisis.

En esta sección se presenta la formulación del método denominado CLOPPA - MNDO

Se supone que:

- a) La transmisión del acoplamiento indirecto entre espines nucleares involucra de forma preferencial a los electrones moleculares de la región de valencia.
- b) Los efectos relativistas modifican en forma apreciable las funciones de onda monoeléctricas y por tanto, las densidades electrónicas en las regiones próximas a los núcleos que pertenecen a átomos pesados.
- c) Los parámetros atómicos  $S_N^2(0)$  y  $\langle r_N^{-3} \rangle$  dependen de la naturaleza del átomo considerado, es decir, se desprecia la influencia del entorno electrónico molecular sobre ellos.
- d) Se considera que los electrones de la región de valencia se pueden representar mediante funciones de onda que obedecen a los acoplamientos de Russell-Saunders o LS. El efecto del acoplamiento Spin-Orbita se puede obtener en forma perturbativa.

Dentro del esquema CLOPPA, los efectos relativistas modifican los perturbadores en forma directa a través de los parámetros atómicos mencionados en c), y en forma indirecta a través de los OML's. También es indirecta su influencia sobre los propagadores de polarización.

Es de esperar que en aquellos casos donde no se cumplan las suposiciones a)-d), los valores calculados con este método no logren una concordancia razonable con los valores experimentales.

En esencia el método CLOPPA-MNDO consiste en:

- Optimizar en forma teórica la estructura molecular con el método MNDO. De ser requerido se puede introducir la estructura experimental.
- Aplicar transformaciones unitarias adecuadas sobre los OM's canónicos ocupados y virtuales por separado, a fin de obtener funciones químicas bien definidas, es decir, enlaces, pares libres y antienlaces.
- Utilizar el formalismo del propagador de polarización para el cálculo de las constantes de acoplamiento, de acuerdo con el esquema CLOPPA.
- Incluir en el cálculo de los propagadores, las integrales bielectrónicas bicéntricas en forma similar al CLOPPA-INDO.

Su efecto se incluye en forma promediada:

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle} \quad \text{con } \mu, \nu (\lambda, \sigma) \equiv \text{con los OA's } nS \text{ del átomo } N (N') \\ 0 \quad \text{en cualquier otro caso} \end{array} \right.$$

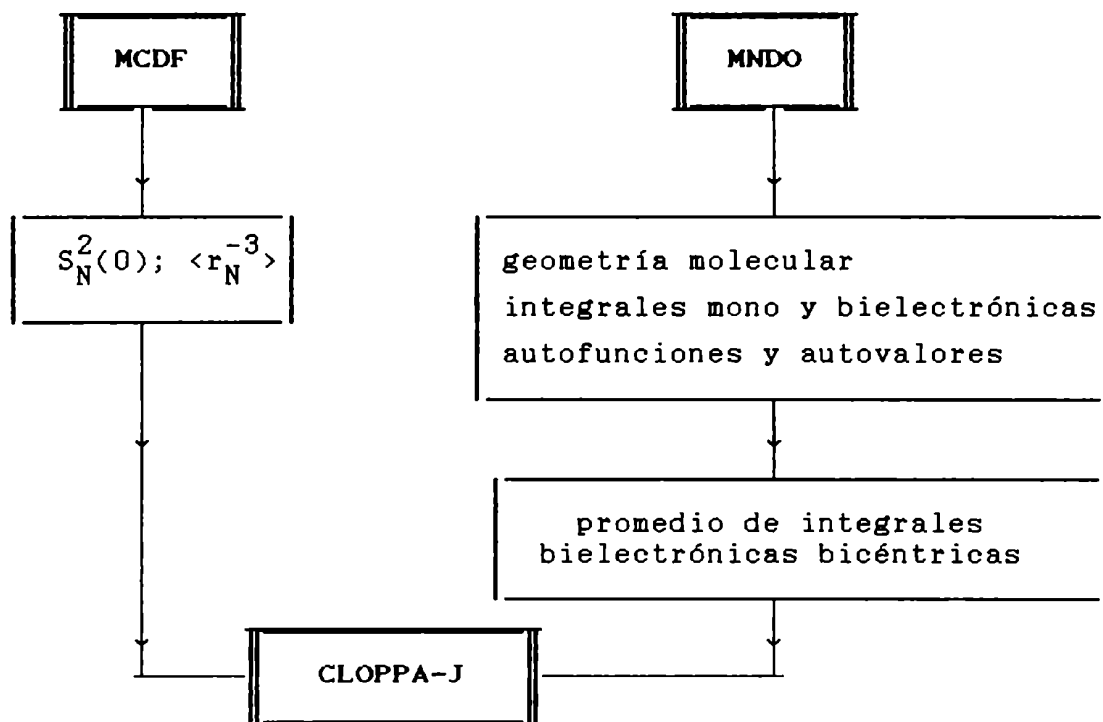
- Considerar la aproximación monocéntrica en el cálculo de los Perturbadores.
- Adoptar los parámetros atómicos  $S_N^2(0)$  y  $\langle r_N^{-3} \rangle$  calculados en forma *ab initio* con el método de Dirac-Fock con Múltiples



Configuraciones (MCDF) desarrollado por J.P.Desclaux / 41 /.

- Incluir el análisis de las anisotropías de J adaptando el programa desarrollado por M.C.Ruiz de Azúa / 42 /.

En forma diagramática:



Deben ser Relativistas los parámetros  $S_N^2(0)$  y  $\langle r_N^{-3} \rangle$  ?

De ambos parámetros,  $S_N^2(0)$  es el que variará más por los efectos relativistas. Ello se debe a que tiene en cuenta la

densidad electrónica "en la zona del núcleo", y es justamente en esa zona donde predominan los efectos relativistas denominados directos. Pople / 43 / los ha ajustado de modo que mejor reproduzcan los valores empíricos de  $J$ . Sin embargo es más propio tomarlos directamente de cálculos atómicos *ab initio*.

Siguiendo la propuesta de Pitzer y colaboradores / 44 / y para ser consistentes con el hecho de que el hamiltoniano usado en el método MNDO tiene en cuenta los efectos relativistas por estar parametrizado con valores experimentales, en el cálculo de los perturbadores se deben incluir los parámetros  $S_N^2(0)$  y  $\langle r_N^{-3} \rangle$  relativistas *ab initio*.

Como se ha visto en la sección anterior, los PP se relacionan con la transmisión de la perturbación producida en la zona de los núcleos. Por ello representan un efecto que se produce en la región de valencia molecular y su dinámica se puede tratar en forma no relativista. Por otro lado, los perturbadores representan el efecto de la interacción específica ( es decir, FC, PSO, SD ) en la región espacial ocupada por los núcleos. De aquí que se deba aplicarles las correcciones relativistas directas. Dichas correcciones se apoyan en el hecho de que al aumentar la carga nuclear ( pasando de átomos livianos hacia los más pesados ) los electrones más internos sufren una atracción mayor. Luego sus velocidades no son despreciables respecto de la de la luz .La densidad electrónica sobre los núcleos aumenta. Por lo tanto en el cálculo de dicha densidad se deben incluir las correcciones relativistas: términos de mass-velocity, Darwin y Spin-Orbita en la ecuación de Pauli. De este modo se trabaja consistentemente con la sugerencia de Pitzer: la dinámica de los electrones de valencia se trata en forma no relativista aunque considerando los efectos

relativistas de las capas más internas mediante los parámetros empíricos del método MNDO y en los perturbadores se los incluye a través de los parámetros  $S_N^2(0)$  y  $\langle r_N^{-3} \rangle$  calculados *ab initio*.

Finalmente, si nuestros resultados, que no incluyen los efectos Spin-Orbita, reproducen los valores experimentales, será índice de que dichos efectos no son importantes o están compensados de alguna forma en los acoplamientos estudiados. Por el contrario, si la reproducción no es buena esto puede indicar que los efectos S-O son importantes.

## BIBLIOGRAFIA

- /1/ N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **91**, 303 (1953).
- /2/ P. Pyykkö, *Chem. Phys.* **22**, 289 (1977).
- /3/ S. M. Blinder, en "*Advances in Quantum Chemistry*". Ed. P. O. Löwdin. Academic Press. New York. 1965. Vol.2. pp 47-91.
- /4/ W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* **73**, 173 (1988).
- /5/ D. W. Davies, en "*The theory of the electronic and magnetic properties of molecules*". John Wiley. 1967.
- /6/ J. E. Harriman, en "*Theoretical foundation of electron spin resonance*". Academic Press. New York. 1978.
- /7/ P. O. Lipas, P. Pyykkö y E. Pajanne, *J. Chem. Phys.* **58**, 3248 (1973).
- /8/ J. C. Facelli , R. H. Contreras, D. G. de Kowalewski, V. J. Kowalewski y R. N. Piegaiia, *J. Molec. Struct. (Theochem.)* **94**, 163 (1983).
- /9/ N. M. Peruchena, G. A. Aucar y R. H. Contreras, *J. Mol. Struct.* **69**, 205 (1990).
- /10/ H. M. McConell, *J. Mol. Spectrosc.* **1**, 11 (1957).
- /11/ J. A. Pople, J. W. McIver y N. S. Ostlund, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 465 (1967).
- /12/ R. M. Stevens, R. M. Pitzer y W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **38**, 550 (1963).
- /13/ J. Oddershede, en "*Ab Initio methods in quantum chemistry-II*". Ed. K. P. Lawley. 1987. John Wiley. Pag. 220.
- /14/ M. Bacon y G. E. Maciel, *Mol. Phys.* **21**, 257 (1971);  
T. Steiger, E. Grey y R. Radeglia, *Mol. Phys.* **30**, 1729 (1975).
- /15/ K. Yoshida, *Chem. Phys.* **21**, 317 (1977).

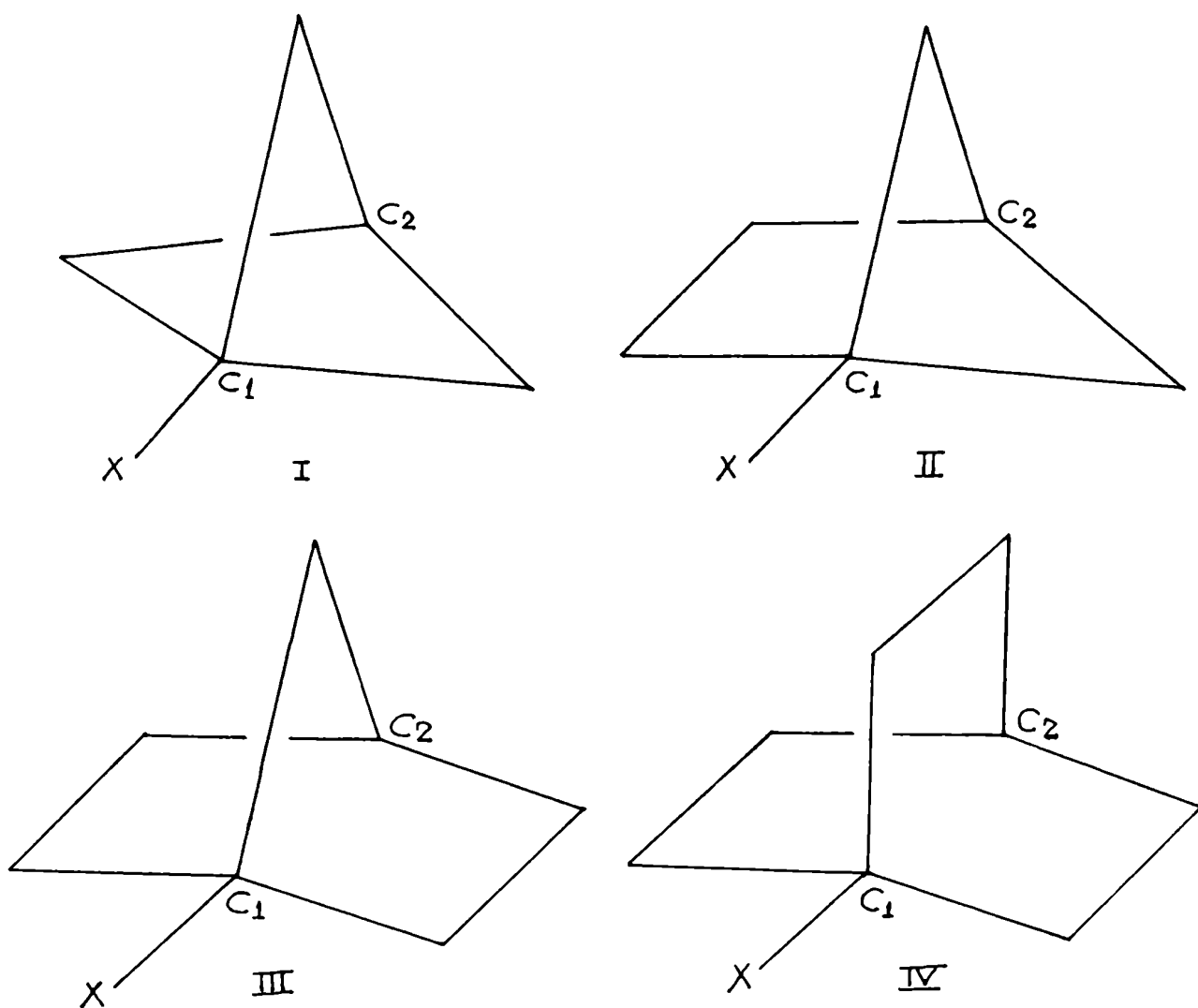
- /16/ A. R. Engelmann, R. H. Contreras y J. C. Facelli, *Theor. Chim. Acta* **59**, 17 (1981).
- /17/ M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1 (1980).
- /18/ A. R. Engelmann y R. H. Contreras, *Int. J. Quantum Chem.*, **23**, 1033 (1983).
- /19/ M. C. Ruiz de Azúa, A. C. Diz, C. G. Giribet, R. H. Contreras y I. D. Rae, *Int. J. Quantum Chem.* **S20**, 585 (1986).
- /20/ G. Scuseria ; E. Catarineu, no publicado.
- /21/ P. Pyykkö y L. Wiesenfeld, *Mol. Phys.* **43**, 557 (1981).
- /22/ N. Rösch y P. Pyykkö, *Mol. Phys.* **57**, 193 (1986).
- /23/ B. T. Pickup y O. Goscinski, *Mol. Phys.*, **26**, 149 (1973);  
O. Goscinski y B. Lukman, *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 573 (1970).
- /24/ P. O. Löwdin, *Phys. Rev. A*, **139**, 357 (1965).
- /25/ J. Linderberg y Y. Ohrn, en "*Propagators in Quantum Chemistry*"  
Academic Press, London. 1973.
- /26/ J. Oddershede, en "*Ab Initio Methods in Quantum Chemistry - II*". Ed. K. P. Lawley. John Wiley. 1987. pp 201-239.
- /27/ C. J. Jameson, en "*Multinuclear NMR*". Ed. J. Mason. Cap.IV.  
pp 89-91.
- /28/ D. Caldwell y H. Eyring, en "*Advances in Quantum Chemistry*".  
Vol 11. Ed. P. O. Löwdin. Academic Press. New York. 1978.  
pp 93-113.
- /29/ S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 300 (1960).
- /30/ M. Rajzmann, B. Brenier y K. F. Purcell, *Theor. Chim. Acta*,  
**72**, 13 (1987).
- /31/ W. S. Verwoerd, *Chem. Phys.*, **44**, 151 (1979).
- /32/ A. Messiah, en "*Mecánica Cuántica*". Tecnos. Madrid. 1973.  
Vol. I, pp 238-244.

- /33/ A. C. Blizzard y D. P. Santry, J. Chem. Phys., **55**, 950(1971);  
ibid, **58**, 4714 (1973).
- /34/ M. Toda, R. Kubo y N. Saitô, en "*Statistical Physics I, Equilibrium Statistical Mechanics*". Springer Ser. Solid-State Sci. Vol 30. Pag. 53.
- /35/ J. A. Pople y D. P. Santry, Mol. Phys. **8**, 1, 1964.
- /36/ G. E. Scuseria y R. H. Contreras, Theor. Chim. Acta, **59**, 437 (1981).
- /37/ G. E. Scuseria, A. R. Engelmann y R. H. Contreras, Theor. Chim. Acta, **61**, 49 (1982).
- /38/ J. Cizek y J. Paldus. J. Chem. Phys., **47**, 3976 (1967); ibid, **53**, 821 (1970).
- /39/ G. Chambaud, B. Levy y P. Millie, Theor. Chim. Acta, **48**, 104 (1978).
- /40/ R. J. Gilliespie, P. Granger, K. R. Morgan y G. Schrobilgen, J. Inorg. Chem. **23**, 887 (1984).
- /41/ J. P. Desclaux, Int. J. Quantum Chem. **56**, 25 (1972).
- /42/ Tesis Doctoral de M. C. Ruiz de Azúa, Universidad de Buenos Aires. 1990.
- /43/ J. A. Pople y D. L. Beveridge, en "*Aproximate MO Theory*". McGraw-Hill. New York. 1970.
- /44/ Y. S. Lee, W. C. Ermler y K. S. Pitzer, J. Chem. Phys., **67**, 5861, (1977).

**CAPITULO 4: Acoplamientos de spin nuclear en moléculas que contienen sólo átomos livianos.**

**LOS MECANISMOS DE TRANSMISION EN BICICLOALCANOS SUSTITUIDOS**

Existen algunos sistemas moleculares cuyas características geométricas los hacen especiales para el análisis de algunos mecanismos de transmisión del acoplamiento entre espines nucleares. Este es el caso de los bicicloalcanos sustituidos I-IV.



Estos son compuestos multicíclicos cuyos átomos de carbono cabeza de puente están separados por distancias que se incrementan en forma notable del I al IV. Por otro lado, los mismos átomos en toda la serie pueden unirse a través de  $n$  y  $n-1$  enlaces ( $n=2,3,4,5$ ). Por ejemplo, el sustituyente X y el C cabeza de puente no ligado a aquel, se pueden unir con 3 enlaces en el compuesto I, con 3 y 4 en el II, lo mismo en el III y solo con 4 enlaces en el IV. El número de estos enlaces varía también del I al IV. Además, por los detalles de esta estructura ya mencionados, es evidente que la geometría del mismo conjunto de enlaces varía apreciablemente en esta serie. Por ejemplo, la disposición geométrica de los 3 enlaces que unen X con C en I es muy diferente a la de esos mismos enlaces en III. Por último, es posible que los distintos sustituyentes modifiquen la estructura de la caja de modo diverso o que produzcan efectos electrónicos apreciables para los parámetros espectroscópicos de RMN.

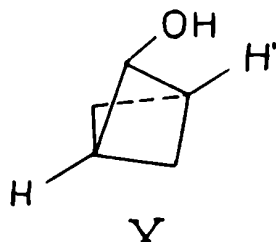
Estas características hacen que un estudio teórico sobre los mecanismos de acoplamiento en estos compuestos aporte nuevos elementos para la comprensión de los mismos.

Se presenta a continuación un análisis tanto de la transmisión TS como de la aditividad en la transmisión, para acoplamientos entre átomos que componen los enlaces en cuyos extremos se encuentra un C cabeza de puente.



### La transmisión Through-Space vía los C cabeza de puente.

Este mecanismo de transmisión se ha propuesto siempre que se han encontrado grandes valores de  $J$  para núcleos separados por muchos enlaces aunque próximos espacialmente. En compuestos multicíclicos se ha considerado también un mecanismo de acoplamiento TS vía los lóbulos traseros de los OMs involucrados en la transmisión. Padua y otros / 1 / han estudiado la 2-hidroxi-2-fenilbiciclo-[1.1.1]-pentanona V. Ellos encontraron que  $J(H-H') = 18$  Hz. Siendo la



distancia entre los C cabeza de puente de 1.98 Å concluyeron que este resultado se podía explicar suponiendo la superposición de los lóbulos traseros de los enlaces C-H y C-H'. Entre los acoplamientos medidos más recientes que sostienen esta idea se encuentran los reportados por Adcock y otros / 2,3 / sobre  $^5J(\text{Sn-Sn})$ ,  $^5J(\text{Sn-F})$  y  $^5J(\text{Pb-F})$  en bicicloalcanos sustituidos. Barfield y colaboradores han analizado la importancia de las interacciones "no ligadas" asociadas con los C cabeza de puente en una serie de bicicloalcanos sustituidos, desde ambos puntos de vista: teórico y experimental /4-6/. Los cálculos teóricos fueron hechos con la aproximación NNBI; se utilizó la siguiente notación para identificar a los C cabeza de puente y a los átomos unidos a

ellos:



donde  $X_1$  representa al átomo de un sustituyente que está unido directamente a  $C_1$ . Barfield y sus colaboradores encontraron que las contribuciones no ligadas eran importantes para  $J(\text{H}_2\text{-X}_1)$  y  $J(\text{C}_2\text{-X}_1)$ ; sin embargo eran inesperadamente pequeñas para  $J(\text{C}_1\text{-C}_2)$ . Este resultado requiere recordar algunos aspectos del procedimiento NNBI. En primer lugar, la anulación de algunos elementos matriciales del operador de Fock conduce a modificaciones de la FO del estado fundamental molecular. Es bien sabido /7/ que los cálculos de constantes de acoplamiento son muy sensibles a las pequeñas alteraciones de la FO del estado fundamental. Por lo tanto, dentro del esquema NNBI son posibles resultados espurios en determinadas circunstancias. En segundo lugar las interacciones no ligadas, entre dos partes diferentes de una molécula dada, se describen mediante índices de OAs del operador de Fock. Esto resulta inadecuado en el presente caso debido a que el fragmento molecular sobre el cual se originan las interacciones no ligadas está compuesto por los lóbulos traseros de los orbitales ligantes y antiligantes C-H y por el fragmento C-H.

El análisis CLOPPA-IPPP de los acoplamientos  $J(\text{C}_1\text{-H}_2)$ ,  $J(\text{X}_1\text{-H}_2)$ ,  $J(\text{C}_1\text{-C}_2)$  y  $J(\text{X}_1\text{-C}_2)$  para la serie I-IV con distintos sustituyentes permite conocer: la variación en la transmisión TS a lo largo de la serie, la influencia de los sustituyentes y el modo en el que los orbitales moleculares localizados enlazantes y antienlazantes son modificados por la presencia de un sustituyente

muy electronegativo como lo es el F.

Los cálculos se han realizado para X = H, F y CH<sub>3</sub> /8/. Se utilizó la misma geometría experimental correspondiente a X = H / 9 / para los otros casos. De este modo el énfasis de este estudio se ha puesto sobre los efectos electrónicos de los sustituyentes y no sobre los geométricos, para cada uno de los 1-X-bicicloalcanos. La geometría de los sustituyentes X se construyó a partir del modelo estandar de Pople y Gordon /10/. La interacción FC es la principal en los acoplamientos estudiados, por lo que solo se considera para el análisis la transmisión TS de la interacción FC.

Los fragmentos que a priori se considera son los que transmiten la componente TS, se forman con los enlaces C<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> y C<sub>1</sub>-X<sub>1</sub>, todos los OML enlazantes o pares libres que pertenecen al sustituyente X y todos los correspondientes OML antienlazantes.

En la tabla 1 se muestran los acoplamientos TS calculados; algunos de ellos se comparan con los reportados por Barfield y colaboradores / 6 /.

Tabla 1: La transmisión TS-IPPP-INDO del término FC de J(C<sub>1</sub>-H<sub>2</sub>), J(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), J(X<sub>1</sub>-H<sub>2</sub>) y J(X<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) en la serie de bicicloalcanos sustituidos I a IV ( todos los valores se dan en Hz ).

X=H	J(C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> )		J(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	J(H <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> )	
	IPPP	NBI <sup>a</sup>		IPPP	NBI <sup>a</sup>
I	3.05	-30.31	-12.59	4.39	28.52
II	2.87	-7.52	-9.45	2.15	7.95
III	1.81	-3.46	-4.40	0.51	1.88
IV	0.32	-0.45	-0.58	0.01	-2.65

Tabla 1: continuación.

X=F	J(C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> )	J(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	J(F-H <sub>2</sub> )		J(C <sub>2</sub> -F)	
	IPPP	IPPP	IPPP	NBI <sup>b</sup>	IPPP	NBI <sup>b</sup>
I	7.95	-13.27	11.39	64.24	-37.78	23.13
II	5.02	-9.38	2.00	10.61	-17.24	16.66
III	2.54	-4.02	0.89	2.12	-5.45	9.76
IV	0.27	-0.43	0.10	-11.90	-0.30	8.68

X=CH <sub>3</sub>	J(C <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> )	J(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	J(C <sub>x</sub> -H <sub>2</sub> )		J(C <sub>x</sub> -C <sub>2</sub> )	
	IPPP	IPPP	IPPP	NBI <sup>a</sup>	IPPP	NBI <sup>a</sup>
I	2.30	-10.51	1.94	10.70	0.38	-13.10
II	2.70	-8.50	0.78	2.91	0.59	-2.33
III	1.72	-3.88	0.15	0.59	0.58	-1.31
IV	0.38	-0.63	0.02	-1.45	0.11	0.03

<sup>a</sup>Tomado de referencia / 6 /      <sup>b</sup>Tomado de referencia / 5 / .

Se observa que la mayoría de las componentes TS decrecen monótonamente, en valor absoluto, en la serie de I a IV, aunque se encuentra una excepción para X=CH<sub>3</sub>; esta será analizada más adelante. Este comportamiento general está en completo acuerdo con los modelos intuitivos ya que las distancias entre los C cabeza de puente se incrementan a lo largo de la serie. De acuerdo con los datos geométricos usados para estos cálculos, las distancias son ( en Å ):

I	1.844	III	2.316
II	2.172	IV	2.589

en forma independiente de los sustituyentes. Sólo los compuestos I y IV tienen colineales los enlaces  $C_2-H_2$  y  $C_1-X_1$  y el efecto orientacional de estos enlaces sería también importante en II y III.

No se dispone de los datos NNBI para todos los acoplamientos estudiados aquí, pero en general, los valores NBI son muy diferentes de los TS-CLOPPA-IPPP. Por ejemplo, las componentes NBI de  $J(C_1-H_2)$  en I a IV (  $X=H$  ) son grandes y negativas, y decrecen drásticamente a lo largo de la serie, mientras que solo pequeñas componentes positivas TS se encuentran con el método CLOPPA-IPPP. Por otro lado, grandes valores TS-CLOPPA-IPPP se observan para acoplamientos entre átomos de C cabeza de puente,  $J(C_1-C_2)$ , con magnitud decreciente a lo largo de la serie I a IV. Los cálculos NNBI producen sólo pequeñas contribuciones NBI a este acoplamiento en 1-CO<sub>2</sub>H-bicicloalcanos /4/. Las componentes NBI y TS son también muy distintas para  $J(X_1-H_2)$  y  $J(X_1-C_2)$ . Como se ha mencionado antes, estas diferencias provienen de los distintos criterios usados en cada caso. En el método NNBI las interacciones no ligadas entre los átomos de C cabeza de puente son despreciadas haciendo cero los elementos del operador de Fock que conectan un OA de uno de los C cabeza de puente y otro OA del C restante. La restricción se realiza sobre los OAs por lo que la FO del estado fundamental del sistema es alterada con consecuencias impredecibles sobre los cálculos de acoplamientos de espín. Por otro lado, dentro del método CLOPPA los OMLs que definen la transmisión TS se pueden asociar a los enlaces y antienlaces  $C_2-H_2$  y  $C_1-X_1$ . Los OAs de los átomos de C cabeza de puente están también incluidos en los OMLs que describen el puente. Por esta razón, en

este contexto, no se puede realizar la separación de una componente transmitida TS y otra transmitida TB en términos de los OAs. Es esta una diferencia fundamental entre las dos aproximaciones. Además, en el método CLOPPA-IPPP la proyección sobre los fragmentos de interés se introduce en el tratamiento perturbativo de la corrección a la energía dejando invariante a la FO del estado fundamental.

Con el objeto de entender en profundidad el mecanismo de transmisión TS a través de los lóbulos traseros de los C cabeza de puente, se discuten a continuación los CA más importantes. Se podrá ver cómo son afectados estos CA por el incremento en las distancias C-C en las series I a IV, y por la electronegatividad del sustituyente X.

Los casos más simples de analizar son aquellos de los compuestos I a IV con X=H. Para éstos, la componente TS se obtiene proyectando internamente al PP sobre un subespacio formado por sólo dos OMLs ocupados y dos OMLs vacantes. Con un subespacio tan pequeño hay en total sólo 10 términos que entran en la expresión

$$J_{NN}^L = \sum_{\alpha_m, \beta_n} J_{\alpha_m, \beta_n}$$

Esto significa que en estos casos el acoplamiento TS se produce a partir de 10 CAs diferentes. Debido a la simetría molecular cuando X=H, hay sólo 5 CA independientes para los acoplamientos  $J(C_1-C_2)$  y  $J(C_1-H_2)$ . En estos acoplamientos una de sus contribuciones es muy superior a las demás. Este "Término de Acoplamiento TA" corresponde a un  $J_{\alpha_m, \beta_n}$  compuesto por un único

enlace y su correspondiente antienlace. En la tabla 2 se muestran los principales términos  $J_{\alpha m, \beta n}$ . Como se puede esperar intuitivamente, las contribuciones de estos CA decrece al pasar del I al IV, es decir, a medida que se incrementan las distancias  $C_1-C_2$ .

Tabla 2: Valores del CA principal,  $J_{B2, B2}$ , que contribuye a la componente TS de  $J(C_1-H_2)$  y  $J(C_1-C_2)$  en los compuestos I-IV dados en la Tabla 1.

X=H	$J_{B2, B2}(C_1-H_2)^a$	$J_{B2, B2}(C_1-C_2)^b$
I	5.87	-4.04
II	4.36	-3.36
III	2.37	-1.62
IV	0.34	-0.21

<sup>a</sup>Los OMLs se designan como sigue. OM ocupados: A, enlace  $C_1-H_1$ ; B, enlace  $C_2-H_2$ . OM vacantes: 1, antienlace  $C_1-H_1$ ; 2, antienlace  $C_2-H_2$

<sup>b</sup>Debido a la simetría molecular  $J_{A1, A1} = J_{B2, B2}$ .

De acuerdo con la expresión desarrollada de la contribución local a J:

$$J_{NN'}^L = \sum_{\substack{\alpha \leq \beta \\ m \leq n}} W_{\alpha m, \beta n} V_{\alpha m, \beta n}$$

donde

$$V_{\alpha m, \beta n} = k ( U_{\alpha m, N} U_{\beta n, N'} \quad U_{\beta n, N} U_{\alpha m, N'} ) \quad \text{para } \alpha m \neq \beta n$$

$$V_{\alpha m, \alpha m} = k U_{\alpha m, N} U_{\alpha m, N'}$$

La contribución que se origina en cada CA se puede expresar como el producto del elemento matricial correspondiente al PP proyectado,  $W_{\alpha m, \beta m}$ , y los perturbadores  $U_{\alpha m, N}$  y  $U_{\beta m, N'}$  para los cuales el término FC se puede interpretar como el solapamiento entre los OMLs  $\alpha$  y  $m$  o  $\beta$  y  $n$  en los sitios de los núcleos  $N$  y  $N'$  respectivamente.

$$U_{\alpha m, N}^{FC} = k^{FC} S_N^2(0) C_{\alpha, S_N} C_{m, S_N}$$

En la tabla 3 se listan los tres factores que componen el camino principal de acoplamiento  $J_{B_2, B_2}(C_1-H_2)$  en los compuestos I a IV con  $X=H$ . El OML A corresponde al OM ligante  $C_2-H_2$  y el OML 1 a su antiligante. Los otros dos OMLs serán el OM ligante  $C_1-H_1$  y su antiligante. En esta tabla se observa que la reducción en  $J_{B_1, B_1}$  de  $J^{TS}(C_1-H_2)$  a lo largo de la serie I a IV ( $X=H$ ) se origina en la disminución de  $U_{B_2, C_1}$ , es decir que se reduce el overlap entre el OML enlazante  $C_2-H_2$  y su antienlazante en el sitio del núcleo  $C_1$ , al pasar de I a IV. Se observan tendencias muy similares para los CA principales de las transmisiones TS de  $J(C_1-C_2)$  y  $J(H_1-H_2)$  en los mismos compuestos.

Para los compuestos sustituidos, los OM enlazantes y antienlazantes  $C_1-X_1$  ejercen un rol similar a aquel del  $C_1-H_1$  en I a IV con  $X=H$ . En la mayoría de los acoplamientos TS se encuentra también un CA dominante. En la tabla 3 se muestran los efectos del sustituyente F sobre el CA principal del acoplamiento TS  $J(C_1-H_2)$  para la serie de I a IV. Este CA es nuevamente el que contiene al



Tabla 3: Los elementos de matriz del PP proyectado,  $W_{B2,B2}$ , y los "perturbadores"  $U_{B2,C_1}$  y  $U_{B2,H_2}$  para el CA  $J_{B2,B2}$  de la componente TS de  $J(C-H)$  en los compuestos I a IV.

	$J_{B2,B2}$	$W_{B2,B2}$	$U_{B2,H_2}$	$U_{B2,C_1}$
<u>X=H</u>				
I	5.87	1.81	-0.480	0.00592
II	4.36	1.97	-0.492	0.00395
III	2.37	2.01	-0.493	0.00208
IV	0.34	1.99	-0.493	0.00031
<u>X=F</u>				
I	8.64	1.86	-0.486	0.00835
II	5.37	1.98	-0.493	0.00481
III	2.67	2.02	-0.494	0.00235
IV	0.29	1.99	-0.493	0.00026
<u>X=CH<sub>3</sub></u>				
I	4.88	1.79	-0.478	0.00498
II	4.14	1.96	-0.491	0.00375
III	2.28	2.01	-0.493	0.00201
IV	0.37	1.99	-0.493	0.00033

enlace  $C_2-H_2$  y a su antienlace correspondiente. Se puede observar que el mayor valor del acoplamiento TS de I a III para X=F respecto de X=H se debe al perturbador en  $C_1$ , o sea,  $U_{B2,C_1}$ . Este resultado se puede racionalizar de la siguiente manera: un sustituyente X electronegativo ( como el F ) atrae el enlace  $C_1-X_1$  hacia él. Su efecto se manifiesta a través de una disminución de las contribuciones de los OAs de  $C_1$  y  $C_2$  en el OML enlazante

$C_1-X_1$ . La polarización del enlace  $C_1-H_1$  debida a la presencia de X define un dipolo eléctrico que apunta hacia el centro atómico más positivo. El enlace  $C_2-H_2$  es especialmente afectado por este campo dipolar. Para X=F el OM enlazante  $C_2-H_2$  se desplaza hacia el átomo  $C_1$  incrementando entonces su solapamiento con el OM antienlazante  $C_2-H_2$  ( que es levemente afectado por la presencia del F ) en el sitio del carbono  $C_1$ . Siendo un efecto del campo dipolar eléctrico, este disminuye con el incremento de la distancia entre  $C_1$  y  $C_2$ ; con lo que disminuyen las diferencias de los acoplamientos TS a lo largo de la serie I a III con X=H, F. Este efecto es tan dependiente de la distancia  $C_1-C_2$  que en el compuesto IV ( X=F ) ya no se lo observa. En la figura 1 se muestran gráficos de los OM enlazante y antienlazante  $C_2-H_2$  para el compuesto I con X=F. Se observan en ellos las distintas amplitudes orbitales. Ver página siguiente.

Se puede lograr una descripción cuantitativa de este efecto a través de los coeficientes de los OAs 2s del carbono  $C_1$  en los OMLs. Estos coeficientes se listan en la tabla 4 para I y II con X= H, F y  $CH_3$ .

Tabla 4: Amplitudes de los OMLs enlazantes y antienlazantes  $C_2-H_2$  en el sitio  $C_1$  para I y II con X= H, F y  $CH_3$ .

	Orbital	X		
		H	F	$CH_3$
I	OML ocupado B	0.0349	0.0509	0.0294
	OML vacante 2	0.1698	0.1641	0.1695
II	OML ocupado B	-0.0411	0.0512	0.0393
	OML vacante 2	-0.0959	0.0939	-0.0955

Figura 1a: OML enlazante C2-H2 para I con X = F.

Y

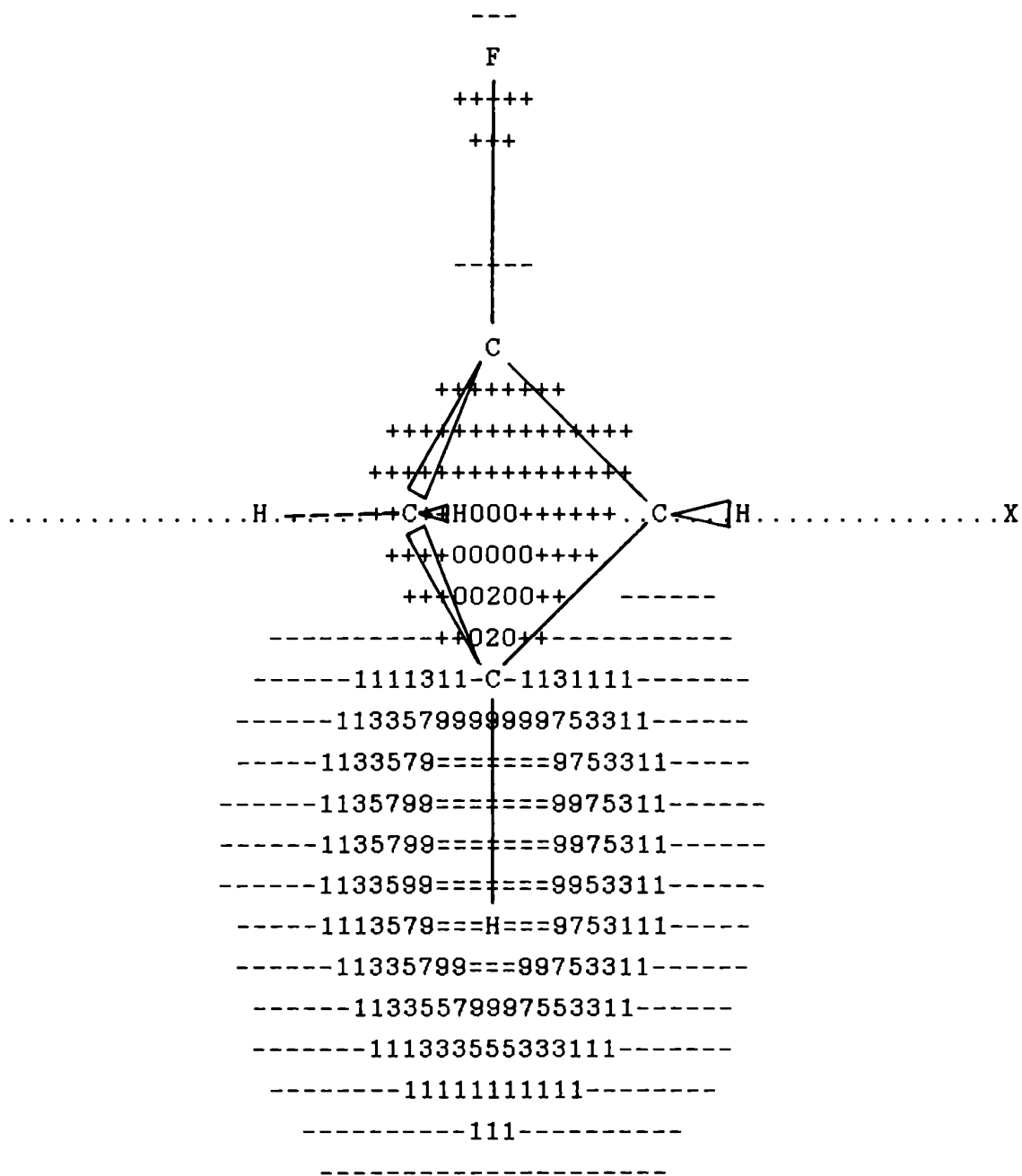
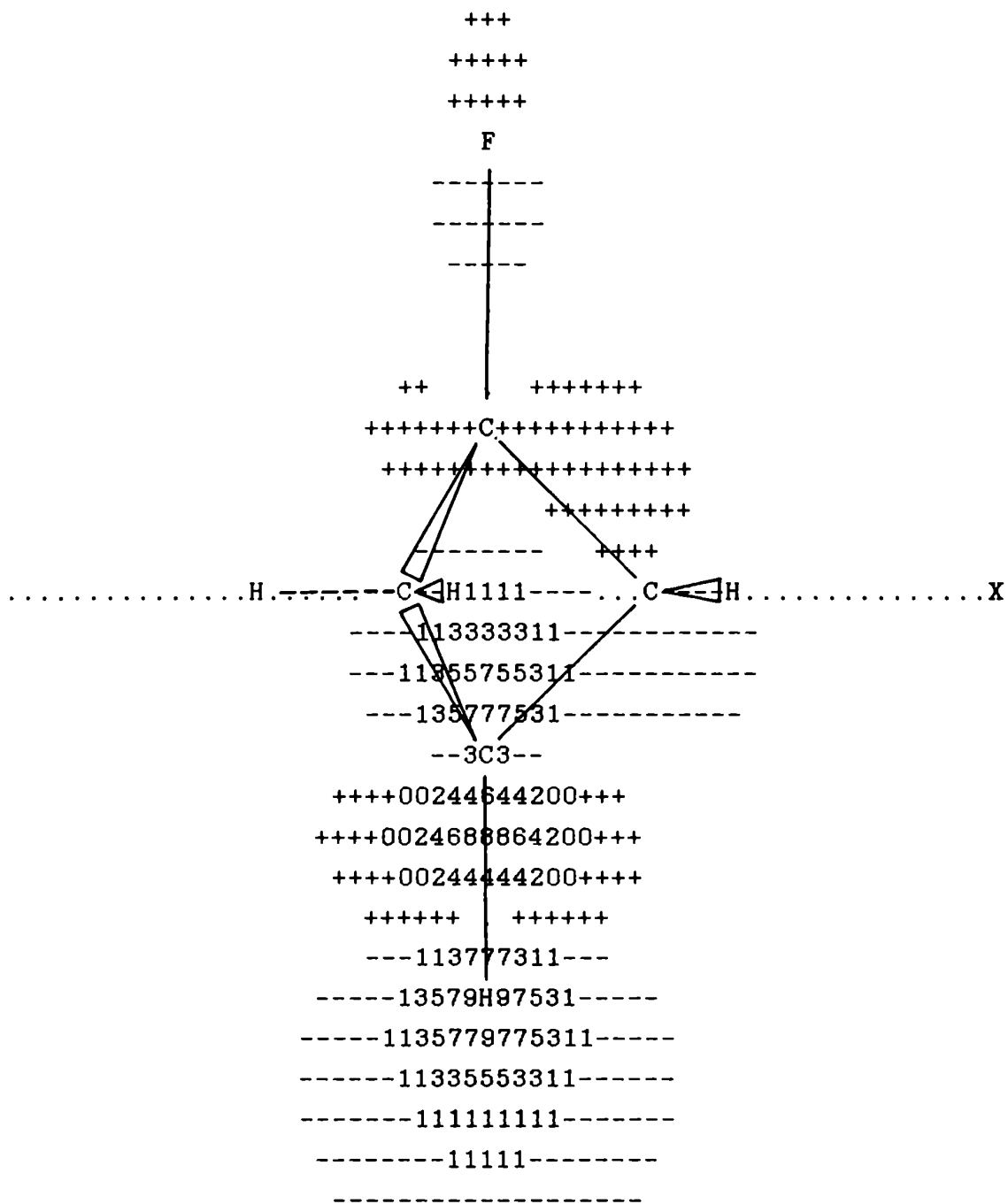


Figura 1b: OML antienlazante C-H para I con X = F.

Y



En la tabla 4 se puede ver que el orbital antienlazante  $C_2-H_2$  es empujado hacia afuera del centro electronegativo. Esta acción se manifiesta en un incremento de las contribuciones del OM antienlazante para  $X=H, CH_3$ . Por otro lado, el OM enlazante  $C_2-H_2$  es muy afectado por la presencia de X.

Los valores del acoplamiento TS  $J(C_1-H_2)$  y  $J(C_x-C_2)$  son más pequeños en el compuesto I respecto del II para  $X=CH_3$  ( ver tabla 1 ). Su origen se encuentra en el diferente comportamiento de los caminos de acoplamiento cuyas contribuciones son negativas. Por otro lado, la contribución principal  $J_{B2,B2}$  tiene una tendencia monótona a lo largo de la serie I-IV con  $X=CH_3$ , como se ve en la tabla 3 para  $J(C_1-H_2)$ .

En la tabla 5 se listan los valores experimentales y teóricos correspondientes a los acoplamientos TS analizados más arriba.

Tabla 5: Valores totales FC calculados para  $J(C_1-H_2)$ ,  $J(C_1-C_2)$ ,  $J(X_1-C_2)$  y  $J(X_1-H_2)$  en las series I a IV; los valores experimentales disponibles se dan entre paréntesis en Hz.

Compuesto	$J(C_1-H_2)$	$J(C_1-C_2)$	$J(X_1-H_2)$	$J(X_1-C_2)$
<u>X=H</u>				
I	17.55 (12.1) <sup>a</sup>	-25.46	28.53 (18.2) <sup>a</sup>	17.55
II	13.74 (12.7) <sup>a</sup>	-4.03	7.94 (6.23) <sup>a</sup>	13.74
III	8.56 (8.75) <sup>b</sup>	2.50	1.2 (1.0-1.6) <sup>d</sup>	8.56
IV	0.13 ( <1 ) <sup>c</sup>	13.73	1.14 (- <sup>h</sup> )	0.13
<u>X=F</u>				
I	36.50	-26.56	72.14 (70.6) <sup>e</sup>	41.06 (42.5) <sup>f</sup>
II	20.30	0.09	6.25 (20.5) <sup>e</sup>	17.45 (23.6) <sup>f</sup>
III	10.43	5.76	1.93 (1.9) <sup>e</sup>	14.25 (7.9) <sup>f</sup>
IV	-0.26	15.13	5.75 (5.6) <sup>e</sup>	-2.94 (3.3) <sup>f</sup>

Tabla 5: continuación.

Compuesto	$J(C_1-H_2)$	$J(C_1-C_2)$	$J(X_1-H_2)$	$J(X_1-C_2)$
X=CH <sub>3</sub>				
I	14.21	-24.75	12.69 (11.7) <sup>d</sup>	9.41 (9.71) <sup>c</sup>
II	13.09	-3.51	2.82 (3.2) <sup>d</sup>	5.71 (7.50) <sup>c</sup>
III	8.31	2.63 (6.8) <sup>g</sup>	0.19 ( - <sup>h</sup> )	4.13 (3.96) <sup>c</sup>
IV	0.58	13.32 (12.9) <sup>g</sup>	0.82 ( - <sup>h</sup> )	-0.29 (0.31) <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Ref./6/. <sup>b</sup>Ref./11/. <sup>c</sup>Ref./12/. <sup>d</sup>Ref./13/. <sup>e</sup>Ref./5/. <sup>f</sup>Ref./14/.

<sup>g</sup>Ref./15/. <sup>h</sup>El valor buscado fue muy pequeño y no detectado /6/.

Se puede ver que la aproximación CHF-INDO funciona muy bien, en general, para compuestos I-IV ( X= H, F, CH<sub>3</sub> ). Se debe mencionar que las componentes Through-Bond TB, definidas aquí mediante la expresión  $J^{TB} = J - J^{TS}$ , son las principales para la mayoría de los acoplamientos estudiados. Esto se cumple especialmente para el compuesto I, aunque la componente TB disminuye drásticamente a lo largo de la serie I a IV en  $J(C_1-H_2)$  y  $J(X_1-H_2)$ . Se lo puede racionalizar considerando la ausencia de caminos de acoplamiento con 3 enlaces en  $J(C_1-H_2)$  y con 4 enlaces en  $J(X_1-H_2)$ ; lo que se ha mencionado como la principal razón para que sus valores sean tan pequeños /4/. La única excepción se produce con  $J(C_1-C_2)$  para el cual la componente TB ( en valor absoluto ) es grande para I y IV ( negativa para el primero y positiva para el otro ) e intermedia para II y III. En este último caso el número de CAs con dos enlaces decrece de tres para el pentano (I) a ninguno para el octano (IV); mientras que el número de CAs con tres enlaces se incrementa desde ninguno hasta 3 en los mismos casos. Este hecho sugiere una explicación para las tendencias observadas, si se

acepta que los CAs de 2 y 3 enlaces dan contribuciones negativas y positivas para  $J(C_1-C_2)$  respectivamente.

#### **Aditividad de los caminos de acoplamiento**

Los compuestos I a IV permiten una comparación de los esquemas alternativos IPPP, CLOPPA y CLOPPA-IPPP.

El mecanismo de transmisión del acoplamiento de spin nuclear por caminos múltiples fue sugerida por diversos autores /16-18/ para explicar valores inusualmente elevados de acoplamientos a 2, 3, 4, enlaces en compuestos multicíclicos. Se considera que cada conjunto único de enlaces que intervienen en la transmisión puede o no ser independiente de los demás. Se sabe que el entorno electrónico vecino a los núcleos acoplados influye sobre los acoplamientos. Luego, en compuestos multicíclicos, donde la unión entre dos átomos se consigue segúndistintos enlaces, es factible que cada fragmento molecular se pueda considerar como independiente ? O de otro modo: en qué compuestos multicíclicos o para qué par de átomos de dichos compuestos se cumple la independencia de caminos ?.

Desde un punto de vista experimental, Martin Klessinger y colaboradores presentaron un conjunto de valores de acoplamientos geminales ( a dos enlaces ) y vecinales ( a tres enlaces ) en hidrocarburos cíclicos, eters cíclicos y compuestos carbonílicos / 19 /. Por el hecho de que las variaciones estructurales para átomos unidos por un mismo número de enlaces produce variaciones apreciables en los acoplamientos, Klessinger propuso también un

conjunto de reglas que las tienen en cuenta. La tabla 6 sintetiza los valores propuestos por Klessinger para los siguientes caminos de acoplamiento:

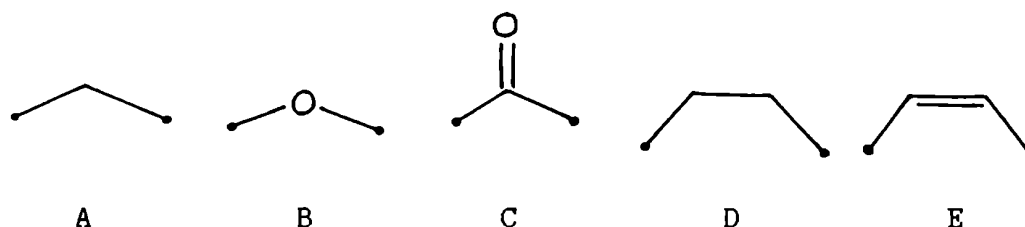


Tabla 6: Valores básicos de acoplamientos C-C geminales y vecinales.

Estructura	J ;Hz¿	Estructura	J ;Hz¿
A	${}^2J = -1.8$	D	${}^3J = 4.3^{(a)}$
B	${}^2J = -2.3$	E	${}^3J = 3-5^{(a)}$
C	${}^2J = + 12$		

a) Válido para ángulos diedros de  $0^\circ$  y  $180^\circ$ . Para ángulos de  $60^\circ$  y  $90^\circ$  estos valores se deben reducir 3 y 4 Hz respectivamente.

Otro grupo que ha trabajado sobre acoplamientos vecinales en compuestos bicíclicos es el de Michael Barfield. En este caso, desde un punto de vista teórico, a partir del método NNBI desarrollado dentro de este mismo grupo / 20 /.

En un estudio sobre la importancia de las interacciones entre los átomos de C cabezas de puente para los acoplamientos H-H, H-C y C-C en bicicloalcanos, Barfield, Della y Pigou / 6 / postularon que al recorrer la serie de I a IV, la magnitud de los acoplamientos disminuía de tal modo que no se los podía considerar según la aditividad simple de las contribuciones debidas a caminos



equivalentes sobre 2 ó 3 enlaces. Estos autores consideraron que las variaciones eran producidas principalmente por interacciones transmitidas a través de los átomos de C cabezas de puente ( NBI  $\equiv$  Non Bonded Interactions ). Uno de los aspectos más débiles de estas hipótesis es el hecho de considerar valores iguales para caminos que contienen el mismo número de átomos. Los valores experimentales de Klessinger / 19 / confirman la inconsistencia de esta hipótesis.

Por otro lado, Ernest Della y colaboradores estudiaron en forma experimental los acoplamientos vecinales  $^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$  en la serie I a IV con  $X = \text{F}$  / 14 /. Determinaron un notable incremento en  $J(\text{C}-\text{F})$  al pasar del 1F-biciclooctano al 1F-biciclopentano. Lo atribuyeron al aumento en el número de caminos de tres enlaces y a una fuerte influencia de la transmisión Through-Space. Las conclusiones de Della muestran una clara influencia de los trabajos anteriores de Barfield y colaboradores / 4 /.

Dentro de los esquemas CLOPPA e IPPP se distingue con claridad que no se puede asegurar la existencia de aditividad algebraica en todos los casos donde se plantee el mecanismo de transmisión por caminos múltiples:

$$J = \sum J_{\alpha_m, \beta_n}$$

y ( 4.1 )

$$J^L = \sum J_{\alpha_m, \beta_n}^L$$

donde  $J^L$  se refiere a la contribución del fragmento molecular local, que se descompone en una suma de contribuciones parciales locales  $J_{\alpha_m, \beta_n}^L$ . En el caso de contar con  $r$  fragmentos moleculares

locales:

$$J = \sum_r J^{Lr} + J^R$$

siendo  $J^{Lr}$  la contribución del fragmento local  $r$ -ésimo y  $J^R$  la contribución que contiene caminos de acoplamiento formados con OMLs pertenecientes a distintos fragmentos simultáneamente.  $J^R$  representa el grado de interferencia que se produce entre los distintos caminos al llevar esta información de las interacciones ( $N-e^-$ ). Si esta interferencia es despreciable para los casos estudiados, se encuentra aditividad en forma teórica.

En los esquemas CLOPPA y CLOPPA-IPPP ( cap. 3 ) la suma ( 4.1 ) contiene OMLs que representan enlaces ó pares libres y antienlaces. Estos OMLs pueden estar contenidos en el fragmento  $L_1$  por ejemplo, con lo que la suma sobre todos los TAs que los contengan dará la  $J^{L1}$ . Lo mismo para  $J^{L2}$ , etc. También aparecen términos donde los OMLs no pertenecen todos al mismo fragmento. Su contribución total se colecta luego en  $J^R$ .

En el esquema IPPP es menos clara la identificación de  $J^R$ . Si se divide el conjunto de enlaces que se encuentran entre dos átomos acoplados dados, en dos fragmentos  $L_1$  y  $L_2$ :

$$J(\sum) = J^{L1} + J^{L2}$$

donde

$$J^{Li} = \sum_{\alpha, \beta, m, n \in Li} U_{\alpha m} W_{\alpha m, \beta n} U_{\beta n} \quad i = 1, 2$$

$W$  es la matriz del propagador de polarización proyectada sobre el subespacio  $Li$ . Esta matriz restringe el estudio de la eficiencia en la transmisión al subespacio  $Li$ , es decir, contempla la respuesta exclusiva de ese fragmento molecular a la transmisión de la interacción  $N-e^-$ .

Por el hecho de que,

$$J = \sum U_{\alpha m} P_{\alpha m, \beta n} U_{\beta n}$$

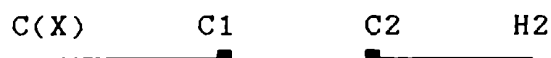
si se cumple que

$$J \cong J(\sum)$$

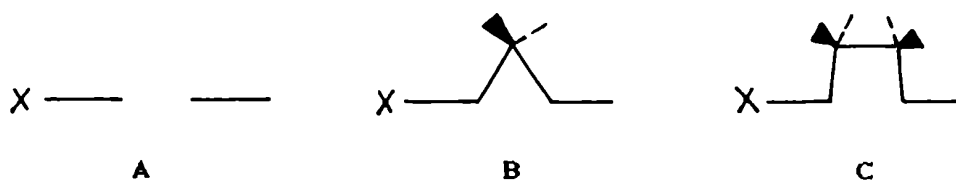
cada fragmento Li actúa en forma independiente a los otros en lo que se refiere a la transmisión del acoplamiento de spin nuclear. En caso contrario, no tiene sentido analizar cada fragmento por separado sin considerar a los demás.

En términos de probabilidad, los CA que representen excitaciones locales, en el sentido de que sus OMLs están contenidos todos en un Li, serán mucho más probables que los CA que representan excitaciones mixtas o de interferencia, cuando se comprueba aditividad en forma teórica. O también, se encontrará aditividad en los casos en que la probabilidad de los CA de interferencia sea prácticamente despreciable.

En un trabajo anterior / 21 / con el método IPPP se encontró aditividad de caminos para la transmisión del término FC en acoplamientos C-H de bicicloalcanos. Este hecho sugiere la posibilidad de que se encuentre aditividad para acoplamientos entre otros átomos en bicicloalcanos sustituidos. Esta verificación / 22 / se presenta a continuación para los sustituyentes  $X = CH_3, CH_2OH, CO_2H$  y F; y para los acoplamientos  $J_{iC2-C(X)}$ ,  $J(C1-C2)$  y  $J(C1-H2)$ , donde se considera que C1 y C2 son los carbonos cabeza de puente y C(X) y H2 son los átomos unidos a C1 y C2 respectivamente.



Dentro del esquema IPPP se pueden definir tres caminos de acoplamiento diferentes designados como A, B y C:



El camino A corresponde a la transmisión TS. Los caminos B y C se refieren a aquellos en los que los átomos de C cabezas de puente están separados por dos o tres enlaces respectivamente.

Según se observa en el esquema anterior, los caminos B y C incluyen al camino A. Luego, la contribución específica de B ó C es aquella en la que está descontada la contribución propia de A. Se define entonces a estas contribuciones como  $B' = B - A$  y  $C' = C - A$ . De este modo, para determinar el valor total que surge del mecanismo de caminos múltiples, se realizan los siguientes cálculos para cada uno de los bicicloalcanos sustituidos I a IV:

$$\begin{array}{ll}
 \text{I} & \sum \quad A + 3 B' \\
 \text{II} & \sum \quad A + 2 B' + C' \\
 \text{III} & \sum \quad A + B' + 2 C' \\
 \text{IV} & \sum \quad A + 3 C'
 \end{array}$$

Los cálculos se realizaron en el nivel INDO de aproximación para la FO del estado fundamental. El PP se calculó en el nivel RPA de aproximación. Las estructuras geométricas de los bicicloalcanos se tomaron de datos experimentales / 23 / y las estructuras de los sustituyentes se construyeron a partir de valores geométricos estandar / 10 /.

Por el hecho de que la interacción FC es muy superior a las

otras dos, PSO y SD, en estos casos considerados, sólo se tendrá en cuenta en este análisis la componente FC de J.

En primer lugar se presentan los acoplamientos entre un C cabeza de puente y C(X) ó H2. En la tabla 7 se muestran los Tabla 7: Componentes transmitidas por diferentes caminos de acoplamiento A, B' y C'; valores de sumas sobre estos CA y valores totales calculados para el J;C2-C(X)¿. Todos los valores se dan en Hz.

	A	B'	C'	$\Sigma$	Total	Exp.
Ia <sup>a</sup>	0.38	3.42		10.64	9.41	9.71 <sup>b</sup>
Ib	0.35	3.44 <sup>d</sup>		11.43	9.91	
		3.82				
Ic	0.85	4.81 <sup>d</sup>		14.80	12.64	
		4.57				
IIa	0.59	1.87	1.77	6.10	5.71	7.50 <sup>b</sup>
IIb	0.73	2.00	2.23	6.96	6.50	7.81 <sup>c</sup>
IIc	1.25	2.70	2.97	9.62	9.06	8.49 <sup>c</sup>
IIIa	0.58	2.46	0.63	4.30	4.13	3.96 <sup>b</sup>
IIIb	0.55	1.88	0.68	3.79	3.69	4.15 <sup>c</sup>
IIIc	0.97	2.91	1.00	5.88	5.74	5.42 <sup>c</sup>
IVa	0.11		0.00	0.11	-0.29	0.31 <sup>b</sup>
IVb	0.14		0.04 <sup>d</sup>	0.25	-0.21	0.22 <sup>c</sup>
			0.04			
IVc	0.23		0.15 <sup>d</sup>	0.77	0.06	0.29 <sup>c</sup>
			0.19			

<sup>a</sup>a, X=CH<sub>3</sub>; <sup>b</sup>b, X=CH<sub>2</sub>OH; <sup>c</sup>c, X=CO<sub>2</sub>H. <sup>b</sup>De ref. 6 <sup>c</sup>De ref. 4 <sup>d</sup>El primer valor corresponde al CA contenido en el plano de simetría molecular, el segundo corresponde al CA equivalente que queda.

resultados de los cálculos realizados para  $J;C_2-C(X)_2$  con  $X = CH_3$ ,  $CH_2OH$  y  $CO_2H$  en la serie I a IV.

Se comprueba, en términos generales, la aditividad de estos acoplamientos. Los resultados más relevantes se verifican para las series de los compuestos II y III. Es probable que se deba a la similitud en las estructuras geométricas de sus caminos B' y C'. En el compuesto I el camino B' posee un ángulo de valencia inferior a sus homólogos de los compuestos II y III. Esto provoca una compresión estérica que puede influir disminuyendo la independencia de los caminos. El mayor efecto se produce para  $X = CO_2H$ . Con este sustituyente el valor de la componente de J sobre B' difiere apreciablemente de los correspondientes a las otras componentes. Se observa también que las contribuciones A, B' y C' son positivas y tienen una dependencia fuerte con el compuesto bicíclico considerado. Luego, no se pueden establecer valores fijos para ningún de los caminos de la serie I a IV. Esto se opone a los presupuestos establecidos por Barfield y colaboradores en un análisis de compuestos y acoplamientos similares / 4 , 5 /. Por otro lado, estos autores proponen que la falta de aditividad que ellos encuentran se debe a la existencia de una componente negativa debida a las interacciones no enlazadas que se incrementa en la serie de IV a I. En la tabla 7 se observa que, dentro del esquema IPPP, por un lado la componente TS resulta positiva, y por otro, los caminos B' y C' son mucho mayores que A. Los acoplamientos se pueden interpretar como que son transmitidos en forma independiente por los distintos caminos de acoplamiento.

En cuanto a los caminos individuales, el camino a tres enlaces B' no decrece monótonamente de I a III. Esto se puede originar en

la falta de planaridad del fragmento B en II, donde el enlace C2-C(X) no se encuentra en el plano definido por los dos enlaces que se intersectan en los átomos de carbono cabeza de puente. Este hecho fue notado por Klessinger y colaboradores quienes asignaron un valor de 4.3 Hz para los casos en que el ángulo diedro sea de 0° o 180°. Para un ángulo diedro de 60° este valor se reduce en 3 Hz. Los resultados con el método IPPP tienen una concordancia cualitativa con estos valores. Por otro lado, la dependencia de la contribución de B' con la hibridación del átomo C(X) es similar a la obtenida por Klessinger / 19 /: en I ( X = CH<sub>3</sub> ) B' = 3.42 Hz y en I ( X = CO<sub>2</sub>H ) B' = 4.57 Hz.

La conclusión más trascendente que se logra a partir de estos resultados es la de que por primera vez, según nuestro conocimiento, se encontró aditividad en forma teórica para acoplamientos C-C. Es notable además, el acuerdo de estos valores teóricos con las tendencias empíricas encontradas por Klessinger.

En la tabla 8 se presentan los resultados de cálculos IPPP para acoplamientos J(C1-H2). Estos acoplamientos fueron discutidos parcialmente en un trabajo anterior / 24 / de Rubén Contreras y Gustavo Scuseria, para X = H y X = F. Se observa nuevamente un comportamiento aditivo de la mayoría de estos acoplamientos.

Como ya se señaló para J<sub>i</sub>C2-C(X)<sub>j</sub>, los resultados que muestran una aditividad sorprendente corresponden a los compuestos II y III. Contreras y Scuseria encontraron características similares para X = H / 24 /. No se encuentra aditividad evidente en los compuestos que contienen exclusivamente caminos tipo B o tipo C.

**Tabla 8:** Componentes transmitidas por los CA, A, B' y C', valores de la suma sobre estos CA y valores totales calculados para J(C1-H2). Todos los valores se dan en Hz.

	A	B'	C'	$\Sigma$	Total
Ia <sup>a</sup>	2.28	4.75		16.55	14.21
Ib	2.36	4.53 <sup>b</sup>		16.38	14.49
		4.74			
Ic	2.23	4.06 <sup>b</sup>		15.30	14.29
		4.00			
Id	7.95	9.21		35.58	36.50
IIa	2.70	3.44	3.63	13.21	13.09
IIb	2.62	3.34	3.56	12.86	12.90
IIc	2.34	2.87	3.56	11.64	11.96
IId	5.02	5.50	4.27	20.29	20.30
IIIa	1.72	3.63	1.50	8.35	8.31
IIIb	1.70	3.49	1.47	8.13	8.19
IIIc	1.59	2.29	1.42	7.64	7.88
IIId	2.54	5.17	1.59	10.89	10.43
IVa	0.38		0.30	1.27	0.58
IVb	0.36		0.28 <sup>b</sup>	1.20	0.51
			0.28		
IVc	0.38		0.28 <sup>b</sup>	1.19	0.54
			0.27		
IVd	0.28		0.26	1.06	-0.26

<sup>a</sup>a, CH<sub>3</sub>; b, CH<sub>2</sub>OH; c, CO<sub>2</sub>H; d, F. <sup>b</sup> El primer valor corresponde al CA contenido en el plano de simetría molecular, el segundo corresponde a los dos CA equivalentes que quedan.



En el análisis de los caminos A se observa que, aunque para  $J;C-C(X)$  los valores de I a III son muy similares, este comportamiento no se reproduce para  $J(C1-H2)$  en los compuestos III. Esto indica un efecto particular de la estructura y no de los sustituyentes ( para  $X=H$  se obtiene un comportamiento similar ). Las características de los caminos B y C son análogas en ambos tipos de acoplamiento. En todos los casos las magnitudes de las contribuciones transmitidas por A, B ó C son semejantes.

Es de destacar que los acoplamientos  $C-C(X)$  y  $C1-H2$  tienen comportamientos similares. En estos dos casos uno de los átomos acoplados se encuentra enlazado a un átomo C cabeza de puente. Los caminos A, B y C poseen las mismas características estructurales por construcción. Se puede inferir luego que la aditividad en estos casos no es restrictiva a la naturaleza de los átomos acoplados y sí es dependiente de las características geométricas de los caminos de acoplamiento. Es evidente también que los enlaces  $C1,C2 - Y$  (  $Y = C(X)$  ó  $Y = H$  ) son importantes para la aditividad.

En cuanto a la posible aditividad para los acoplamientos  $J(C1-C2)$ , en la tabla 9 se presentan los resultados de los cálculos IPPP. Es evidente de estos resultados que, en estos casos, no se cumple la aditividad de caminos. Los valores de  $\sum$  son muy diferentes a los totales. Nuevamente las diferencias más acentuadas se producen en los compuestos I y IV.

Una característica particular de estos acoplamientos es la gran variación que se observa para los diferentes caminos. Para el compuesto I los valores de A son mucho mayores que los de B' y en el compuesto IV ocurre lo contrario, los valores de C' son muy

superiores a los de A. En ambos casos las contribuciones tienen signos opuestos. En el compuesto III las magnitudes de A, B' y C' son semejantes; en estos compuestos se obtiene una regular aditividad. En la familia II las variaciones de A y C' respecto de B' son muy pronunciadas; en esta familia no se encuentra aditividad.

Desde un punto de vista experimental, a partir de los valores y reglas propuestas por Klessinger y colaboradores, tampoco se encuentra aditividad. Estos autores tomaron al compuesto III con X = Me como modelo de referencia para obtener los valores de  ${}^{2,3}J(C-C)$ . Como es obvio, sólo en este caso se cumple la aditividad. Para el compuesto II con X = Me se debe considerar un valor de  ${}^2J(C-C)$  mayor que en el caso anterior. Según las reglas de Klessinger, el valor de  ${}^2J(C-C)$  para un ángulo de valencia de  $90^\circ$  debe ser de -5.8 Hz. Tomando los valores extremos:

$$J(\sum) = 2 \times (-5.8) + 4.3 = -7.3 \text{ Hz} \quad \text{con } \phi = 90^\circ$$

$$J(\sum) = 2 \times (-1.8) + 4.3 = +0.7 \text{ Hz}$$

El rango de variación incluye al valor experimental. Sin embargo, no se propone un modo preciso de determinar el valor para  ${}^2J(C-C)$ . En cuanto al compuesto I:

$$J(\sum) = 3 \times (-5.8) = -17.4 \text{ Hz} \quad \text{con } \phi = 90^\circ$$

$$J(\sum) = 3 \times (-1.8) = -5.4 \text{ Hz}$$

En estos casos el valor experimental es más negativo que el correspondiente a  $\phi = 90^\circ$ . Por último, para el compuesto de estructura IV:

$$J(\sum) = 3 \times 4.3 = +12.9 \text{ Hz}$$

Este valor es próximo al experimental. De acuerdo con Klessinger se obtiene aditividad aproximada en los casos arriba

señalados. Restaría establecer reglas más precisas para determinar la variación de  $^2J(C-C)$  con el ángulo de valencia.

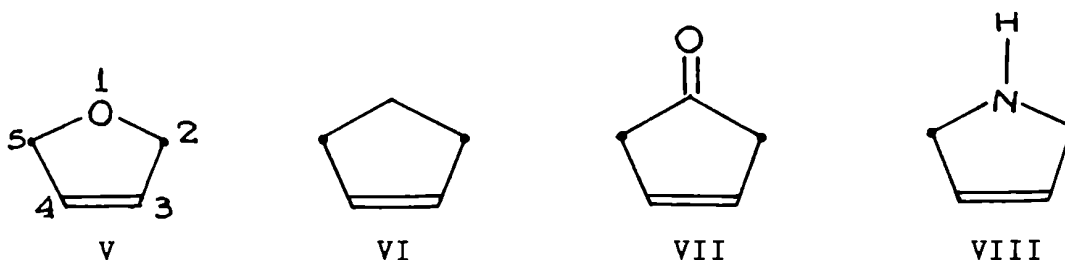
Es razonable suponer que en estos casos la definición de  $\sum$  no resulta adecuada ya que incluye a los caminos A; estos se deben redefinir para adaptarlos al estudio de estos acoplamientos.

Es esta la primera vez que se demuestra aditividad de acoplamientos C-C en forma teórica. Sin embargo, no se puede asegurar que la aditividad sea una característica general de los acoplamientos C-C a partir del método IPPP. Esto se manifiesta en los distintos comportamientos de  $J[C2-C(X)]$  y  $J(C1-C2)$ . Por otro lado, las conductas similares de los acoplamientos  $^3J(C1-H2)$  y  $^3J[C-C(X)]$  sugieren que la aditividad no está definida primariamente por la naturaleza de los núcleos acoplados, sino por otros factores relativos a la estructura molecular y a la interacción específica que domina el acoplamiento ( en los casos anteriores era la FC ).

Se mantendrá la falta de aditividad de los acoplamientos tipo  $J(C1-C2)$  con el método IPPP en otros compuestos bicíclicos?

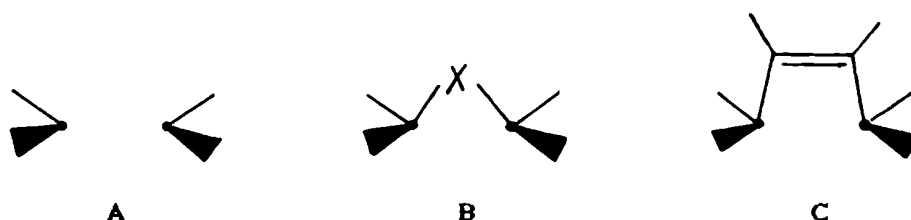
Qué importancia tendrán sustituyentes ubicados en distintas posiciones del camino B, por ejemplo?

Para responder a estas preguntas se estudiaron los compuestos bicíclicos V, VI, VII y VIII.



En todos los casos se analizó el acoplamiento J(C2-C5). Se utilizó la estructura geométrica básica ( C2-C3-C4-C5 ) del 2,5 Dihidrofurano / 25 /. La estructura de la parte superior ( C2-X1-C5 ) se construyó a partir de sus valores estandar / 10 /.

En la tabla 9 se presentan los valores teóricos para los siguientes fragmentos moleculares en los que se descompone la transmisión:



En estos casos será:

$$\sum A + B' + C'$$

donde  $B' = B - A$  y  $C' = C - A$ .

Tabla 9: Componentes transmitidas por los fragmentos A, B' y C', valor total de la suma ( $\sum$ ) y valor total calculado para los acoplamientos J(C2-C5); se agregan también los valores experimentales disponibles. Los J se dan en Hz.

Compuesto	Caminos			$\sum$	total	Exp.
	A	B'	C'			
V	-4.82	-1.48	8.72	2.42	0.56	2.7(a)
VI	-5.18	-0.60	10.00	4.21	0.51	(+)2.8 <sup>(b)</sup>
VII	-5.15	10.35	10.88	16.08	15.82	16.1 <sup>(a)</sup>
VIII	-4.67	0.94	9.27	5.55	4.80	---

(a) con Me unido al C3; Ref./ 4 /.

(b) Ref./ 25 /.

Se observa que no se encuentra aditividad en los compuestos V y

VI, aunque en VII y VIII la aditividad es buena. Esto quiere decir que los sustituyentes en B son determinantes del efecto aditivo. Se ve con nitidez la enorme variación en los valores de B' para los distintos sustituyentes. Mientras que en V y VI la componente B' es negativa, en VII y VIII es positiva. Los fragmentos A y C', por otro lado, no presentan grandes diferencias.

Es útil comparar estos resultados con los que se obtienen a partir de las reglas de Klessinger. Según lo indica la tabla 6:

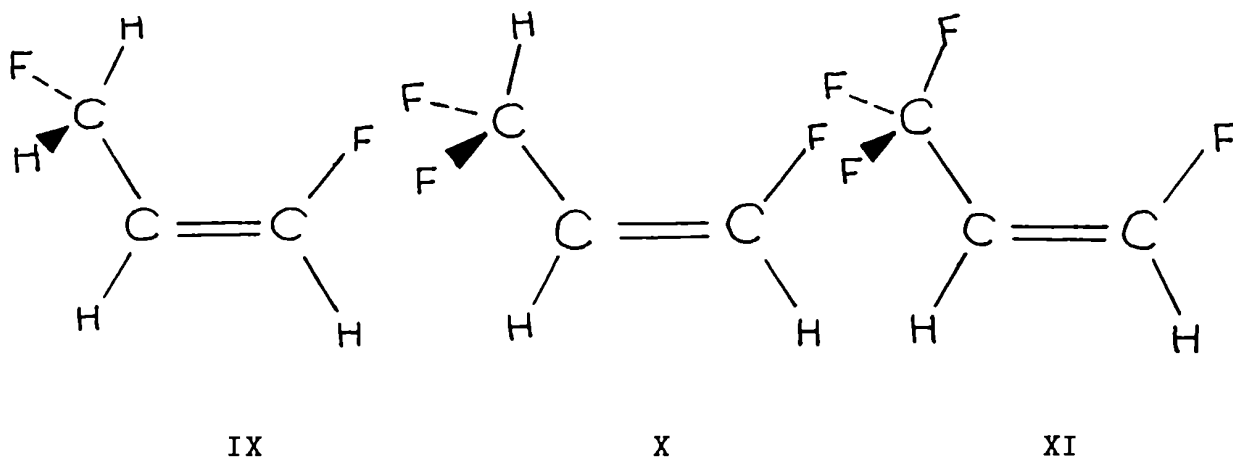
V	$\sum$	-2.3	+	4.0		1.7
VI	$\sum$	-1.8	+	4.0		2.2
VII	$\sum$	12.0	+	4.0	=	16.0

Comparando estos resultados con los valores experimentales se encuentra una excelente aditividad para el compuesto VII y una aditividad no tan buena para los compuestos V y VI. Lo mismo ocurre con los resultados presentados para el IPPP en estos casos.

Se puede concluir que la aditividad, para acoplamientos entre átomos de carbono cabezas de puente es un fenómeno abierto aún a la discusión. El efecto de sustituyentes es importante en los compuestos cíclicos V y VIII para  $^2J(C-C)$ . En algunos casos la aditividad está ligada a un efecto inductivo de los sustituyentes que producen una disminución casi total de la interferencia entre los caminos de transmisión posibles. Un estudio CLOPPA-IPPP permitirá profundizar en estos análisis. Con este método se consigue una relación más directa entre los caminos de acoplamiento definidos por Klessinger y los utilizados en el análisis teórico.

LA TRANSMISION TS VIA UN ENLACE INTERMEDIO EN ALQUENOS SUSTITUIDOS CON FOSFORO

Entre los mecanismos de transmisión más estudiados en nuestro grupo de investigación se encuentra la transmisión TS vía un enlace intermedio. El primer modelo analizado por Natiello y Contreras /27/ con el método IPPP fue el del cis-1,3-difluor-(IX), cis-1,3-trifluor- ( X ) y el cis-1,3-tetrafluor-propeno ( XI ). Se pudo determinar que para la transmisión TS del acoplamiento  $^3J(C-F)$  entre los átomos de F vinílico y de C metílico el enlace



C-H es mucho más eficiente que el C-F. Por otro lado, la interacción entre los pares libres del F es responsable de la inhibición en la transmisión C-F·····F. Además, los mecanismos de interacción que no son de contacto contribuyen en forma despreciable.

Con el objeto de profundizar el análisis teórico de este mecanismo de transmisión para acoplamientos entre átomos diferentes al C y F, se estudiaron compuestos con Se y P. En todos los casos (XII-XIV) se encontró que existe un efecto orientacional



necesario reemplazar los grupos fenilo por átomos de H para que fueran computacionalmente accesibles los cálculos necesarios.

#### XV

#### XVI

Se pretendió determinar la importancia relativa del par libre del P y los enlaces y antienlaces P-X y C-H en la transmisión del acoplamiento P···C en las conformaciones *cis* y *trans*. Para ello se calcularon los acoplamientos TS y total para la conformación *cis* y el valor total de J para la conformación *trans*.

La geometría utilizada para XV y XVI se obtuvo del siguiente modo: el fragmento vinílico se construyó a partir del modelo estandar de Pople y Gordon / 32 /. Los ángulos C-P-H y H-P-H se tomaron iguales a los de la fosfina, es decir,  $93.4^\circ$  y las longitudes de los enlaces C-P y P-H se igualaron a las distancias típicas dadas en las tablas de Sutton / 33 /.

El subespacio de OMLs considerado como el que define la componente TS está compuesto por 6 orbitales ocupados y 5 vacantes. Su esquema es el siguiente:



Se compone de los OMLs ocupados: ambos P-H, los tres C-H metálicos y el par libre del P. Los 5 vacantes son los dos antiligantes P-H y los tres C-H.

Como se pretendía conocer la influencia de las orientaciones relativas entre el par libre del P y cualquiera de los OMLs C-H sobre la transmisión TS en la conformación *cis*, se rotó al grupo metilo alrededor del enlace C-C en intervalos de  $15^\circ$  entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$ . La conformación *all-cis* entre un enlace C-H y el par libre del P se consigue para  $\theta = 60^\circ$ . No se consideró la rotación del grupo fosfina por ser esto altamente improbable en el compuesto estudiado en forma experimental, es decir, con R = Ph.

El valor FC total para la conformación *cis* varía entre 11.21 y 27.31 Hz al ser rotado el grupo metilo. Los valores de la contribución SO varían entre 0.13 y 0.08 Hz mientras que los SD lo hacen entre -0.02 y 0.16 Hz. Por lo tanto el término FC es por lejos el más importante y se justifica el análisis del mismo excluyendo los otros dos.

En la figura 2 se pueden observar los valores FC totales y TS para la conformación *cis* con valores del ángulo  $\theta$  comprendidos entre  $0^\circ$  y  $60^\circ$ . De aquí se puede concluir que la variación en el acoplamiento total se produce a partir de las grandes variaciones en la transmisión TS. En cuanto al acoplamiento TB sus valores cambian tan sólo en 2 Hz. Este hecho permite suponer que estas variaciones se deben al efecto de orientación de los enlaces C-H.

Si se considera que el grupo Me tiene rotación libre, el valor total del acoplamiento P-C es cercano a 19 Hz; si no se considera la rotación como libre su valor es de unos 17 Hz. El valor experimental encontrado fue 22.9 Hz. Un estudio INDO de la barrera

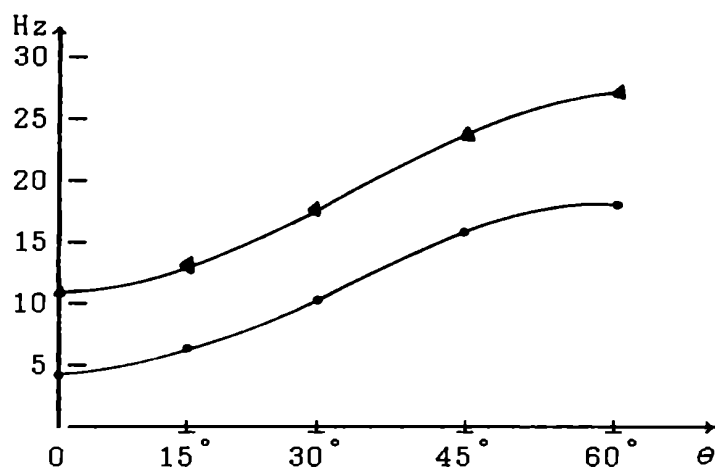


Figura 2: Acoplamientos TS (●) y total (▲) vs  $\theta$ , que es el ángulo rotación del grupo metilo en la conformación *cis*.

de rotación del grupo Me da  $3.4 \text{ KJ mol}^{-1}$ . Sin embargo los valores INDO de las barreras de rotación se deben tomar con cierto cuidado. En cuanto a la conformación *trans*, el resultado de los cálculos teóricos para el valor total  $J(\text{P-C})$  es de  $14.1 \text{ Hz}$ , el cual es muy próximo al valor experimental de  $13.8 \text{ Hz}$ .

Los resultados anteriores indican que se reproducen en estos cálculos los mecanismos de transmisión más importantes. Luego, un análisis más profundo de los CA que intervienen en el acoplamiento TS permitirá un mejor entendimiento de aquellos mecanismos.

Para  $\theta = 0^\circ$ , la componente TS contiene más de 400 términos de acoplamiento  $\text{TA } J_{\alpha_m, \beta_n}$ . Los 18 mayores dan cuenta de  $4.8 \text{ Hz}$  respecto de los  $4.4 \text{ Hz}$  de la componente TS total. Sin embargo, estos 18 términos contribuyen con valores que oscilan entre  $1.1$  y  $1.9 \text{ Hz}$  con signos positivos y negativos. De ellos no se puede deducir con claridad ningún mecanismo de transmisión. De todos modos, el par libre del P participa en cada uno de los 18 CA lo que indica su gran importancia para este acoplamiento. Son también importantes los tres orbitales enlazantes C-H. En cuanto a los

vacantes, se destacan los dos P-H y el antienlazante C-H que se encuentra en el plano vinílico con el par libre del P. Para los compuestos medidos por Duncan y Gallagher /31/ se mantendrían los mismos resultados aunque se reemplazarían los enlaces P-H por P-C. Esto podría justificar la diferencia que se encuentra entre los valores calculados y los experimentales.

Para  $\theta = 60^\circ$  el análisis de los CA resulta mucho más productivo. En este caso tan solo 6 TA computan 21.90 de los 18.45 Hz correspondientes al acoplamiento total TS. En la tabla 10 se muestran los valores de los TA junto con los Propagadores y Perturbadores correspondientes a cada CA.

Tabla 10: Valores para los TA, Propagadores y Perturbadores correspondientes a los CA más importantes de la conformación *cis* y  $\theta = 60^\circ$ .

$\alpha$	m	$\beta$	n	$U_{\alpha m, P}$	$U_{\beta n, C}$	$U_{\alpha m, C}$	$U_{\beta n, P}$	$P_{\alpha m, \beta n}$	$J_{\alpha m, \beta n}$
A	4	B	4	-0.1770	0.0078	0.0006	0.0022	0.5202	5.03
A	5	B	5	-0.1787	0.0081	0.0006	0.0022	0.5195	5.27
A	4	A	4	-0.1770		0.0006		5.3195	3.77
A	5	A	5	-0.1787		0.0006		5.3118	3.95
A	4	B	3	-0.1770	-0.1209	0.0006	-0.0001	-0.0128	1.92
A	5	B	3	-0.1787	-0.1209	0.0006	-0.0001	-0.0130	1.96
Subtotal ( el TS total es 18.45 )									21.90

Los valores de  $J_{\alpha m, \beta n}$  expuestos contribuyen en más del 10 % del acoplamiento TS total. Se observa que los únicos OMLs ocupados que participan de estos CA son el par libre del P ( designado como A ) y el OML enlazante correspondiente al enlace C-H que se encuentra en el plano vinílico ( se lo ha denominado B ). En cuanto a los

OML vacantes, son 3 los importantes: el antienlazante C-H correspondiente al enlace C-H mencionado arriba y los dos antienlazantes P-H. Al vacante C-H se lo designó con el número 3 y a los P-H con los números 4 y 5. Resulta apropiado, para tener una mayor comprensión intuitiva de estos CA, visualizar los OMLs más importantes. Por ello se muestran en las figuras 3-6 las amplitudes de estos OMLs.

Figura 3: OML correspondiente enlazante C-H

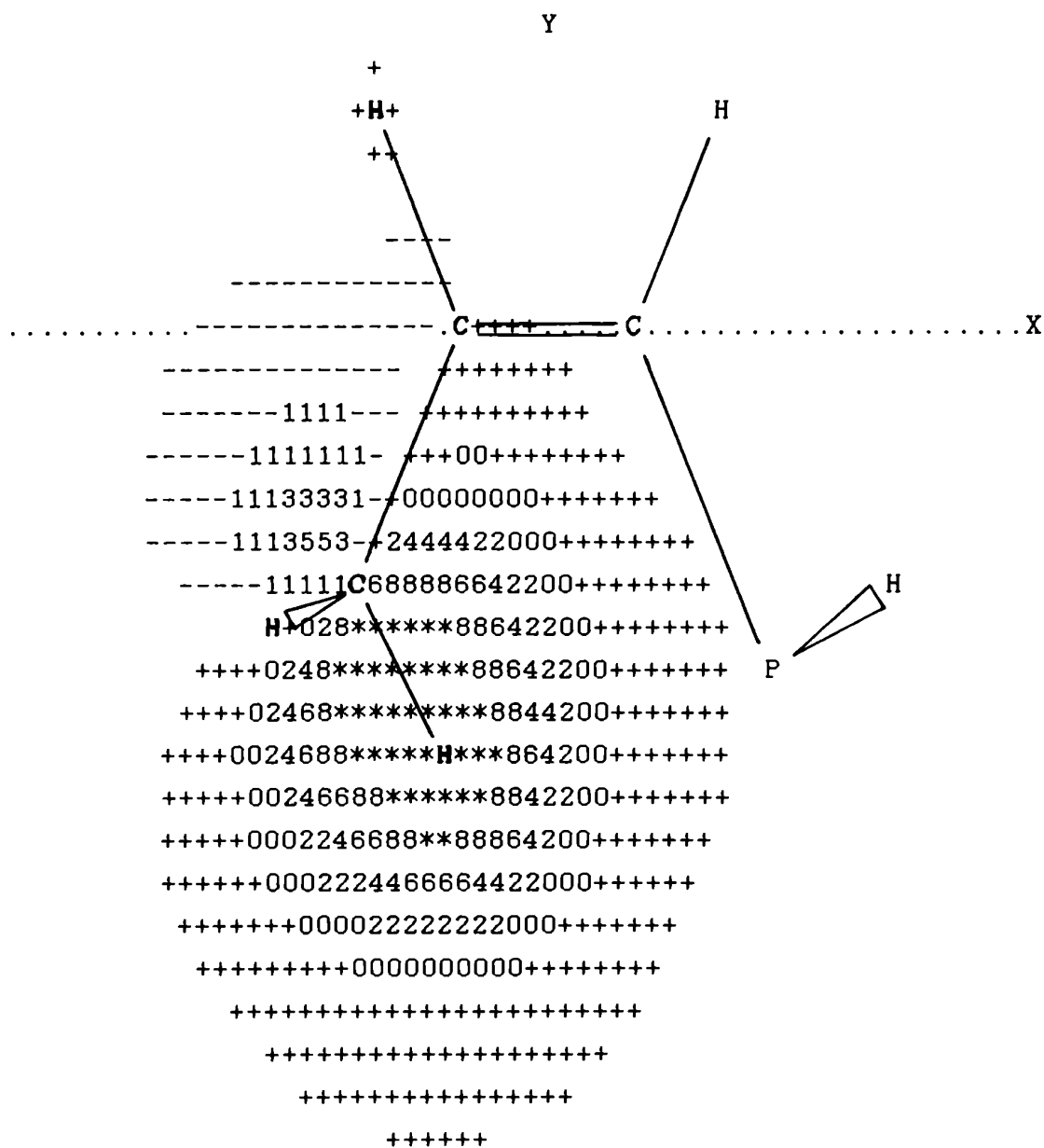
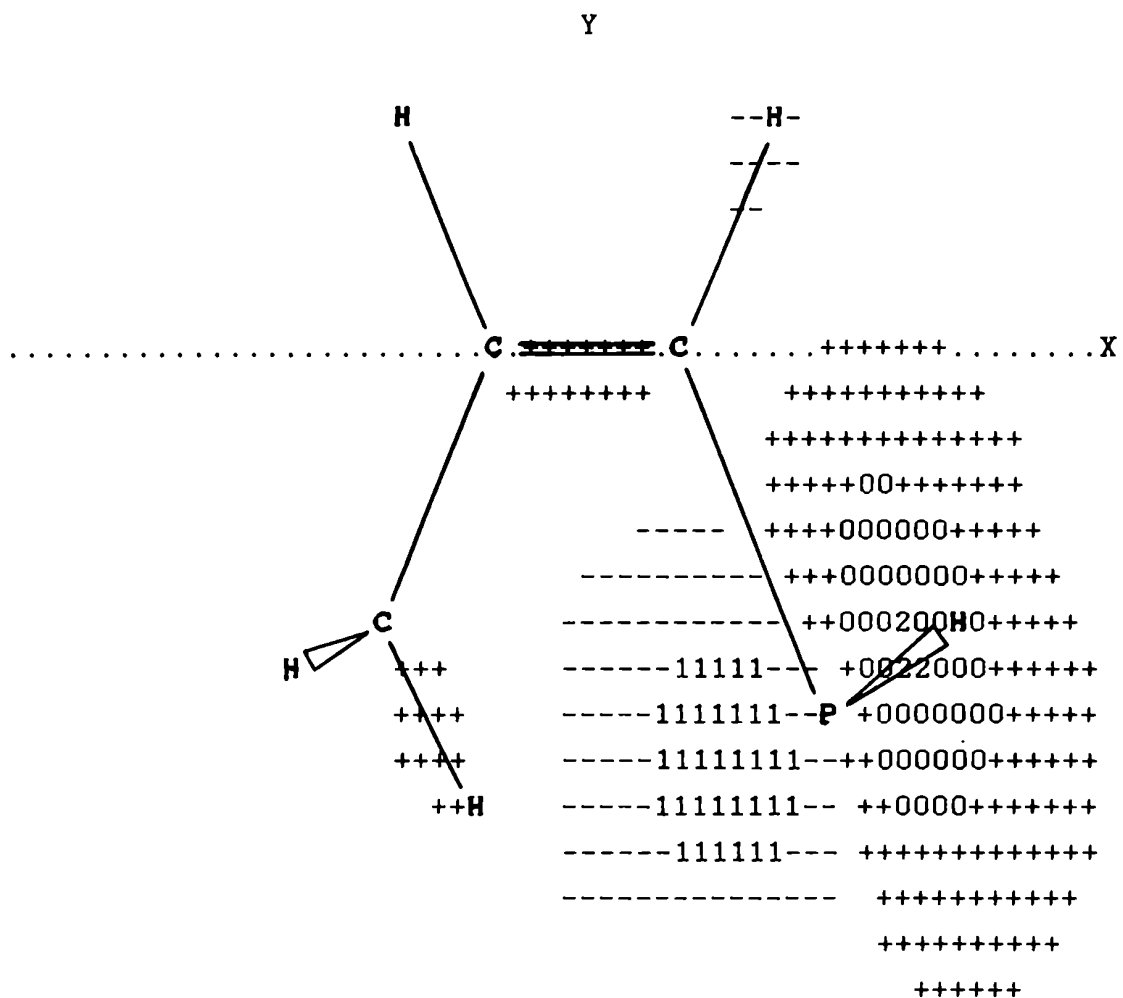






Figura 6: OML correspondiente al antienlazante P-H.



Del análisis de la tabla 10 se pueden sacar las siguientes conclusiones:

1. El par libre del P interviene en todos los CA.
2. Los CA más eficientes son aquellos en los cuales se excita un electrón desde el par libre del P ( A ) y desde el OML enlazante C-H ( B ) hacia uno cualquiera de los OML antiligantes P-H ( 1,2 ). Se demuestra de este modo la importancia del par libre del P y la existencia del acoplamiento vía un enlace intermedio C-H. Si se rotara el enlace C-C de modo que el enlace C-H saliera del plano vinílico debería disminuir el valor de los términos de acoplamiento debidos a los CA principales mencionados arriba. En efecto, si se rota  $60^\circ$  el grupo metilo, el TA disminuye de 5 a 1.7 Hz.
3. Inesperadamente el OML antiligante C-H ( 3 ) no es tan importante como los otros OML antiligantes mencionados arriba ( es decir, 1 y 2 ). Esto se puede deber a su orientación, lo que provoca un muy pequeño valor del PP para los CA A→1, B→3, A→2, B→3. Este efecto orientacional de los OMLs antiligantes ya ha sido observado en otros trabajos / 34 / y mencionado como posible causa de que ciertos cálculos de J den valores incorrectos cuando se usa un conjunto minimal de OAs de valencia para describir los OMLs.
4. Hay dos CA dados por dos excitaciones de la forma (  $\alpha \rightarrow m, \alpha \rightarrow m$  ). Sus términos se denominan diagonales. Como se ha demostrado en el capítulo 3, los valores de sus PP son grandes comparados con los de otros CA. En este caso el único OML ocupado es el par libre lo que muestra la importancia del mismo.



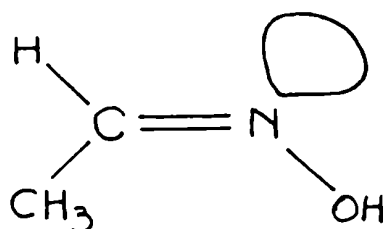
A medida que se rota el grupo Me desde  $\theta = 0^\circ$ , de entre los innumerables TA pequeños que tienden a cancelarse unos con otros, comienza a sobresalir uno que contiene al OML enlazante del enlace C-H más próximo al P junto con el par libre. Esto incrementa apreciablemente la componente TS del acoplamiento total y hace que  $^3J(P-C)$  *cis* sea mayor que  $^3J(P-C)$  *trans*. Si se elimina de estos cálculos el par libre, es evidente que el acoplamiento para la conformación *cis* se reduciría. Esto es lo que ocurre cuando se une al P un átomo de O o S o algún grupo funcional. En estos casos se tendría que  $J(trans) > J(cis)$ .

En cuanto a la variación de 2 Hz en la componente TB producida al rotar el grupo Me, se ha notado un efecto similar en selenoimidatos /29/. Se puede suponer que se debe a una compresión estérica que induce un incremento en la densidad electrónica alrededor de los átomos de P y C.

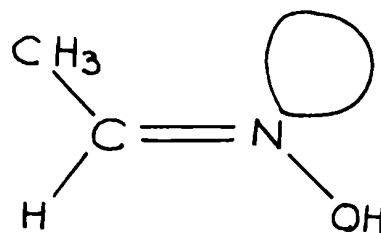
#### EFFECTO DE LOS PARES LIBRES SOBRE ACOPLAMIENTOS A 1 Y 2 ENLACES

Una de las opciones del método CLOPPA permite sumar sobre todos los términos  $J_{\alpha_m, \beta_n}$  que contienen un dado OML ocupado o vacante. De este modo se puede obtener la influencia de un par libre sobre una constante de acoplamiento determinada sumando sobre todos los términos  $J_{\alpha_m, \beta_n}$  donde  $\alpha$  ó  $\beta$  corresponden al par libre de interés. En adelante tal suma será indicada por  $\sum_{LP}$

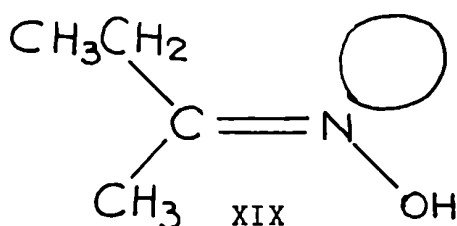
Acoplamiento  $^2J(^{15}\text{N}-\text{Y})$  en XVII a XX ( Y =  $^1\text{H}$  o  $^{13}\text{C}$  )



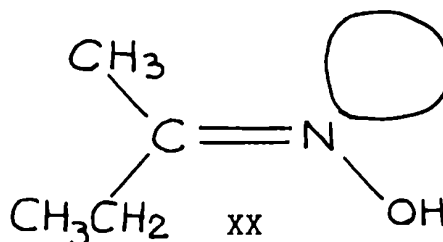
XVII



XVIII



XIX



XX

En la tabla 11 se muestran los acoplamiento totales  $^2J(^{15}\text{N}-^1\text{H})$  como también  $\sum_{\text{LP}}$  para los compuestos XVII y XVIII / 35 /. Es importante recordar que dentro de la aproximación monocéntrica los

Tabla 11: Acoplamiento  $J(^{15}\text{N}-^1\text{H})$  en los compuestos XVII (cis) y XVIII (trans). Todos los valores se dan en Hz.

Compuesto	Total teórico	Exp. <sup>a</sup>	$\sum_{\text{PL}}$	$\sum_{\text{(C-H)}}$
XVII(cis)	-16.51	-15.50	-28.99 <sup>b</sup>	-15.60 <sup>b</sup>
XVIII(trans)	0.95	3.00	-11.54 <sup>b</sup>	1.89 <sup>b</sup>
$\Delta(\text{trans-cis})$	17.46	18.50	17.45	17.49

<sup>a</sup>Tomado de ref./ 36 /.

<sup>b</sup>Tomado de ref./ 37 /.

términos PSO y SD son nulos. Se muestran también los valores experimentales tomados de la literatura. Se observa un acuerdo razonable entre los valores calculados y los experimentales. Este acuerdo sustenta la utilización del método CLOPPA para obtener una mayor idea de los factores electrónicos que definen los efectos de los pares libres. Es importante recordar que  $\gamma$  para el isótopo de

$^{15}\text{N}$  es negativo por lo que se debe tener cuidado al comparar otros acoplamientos con los de este isótopo.

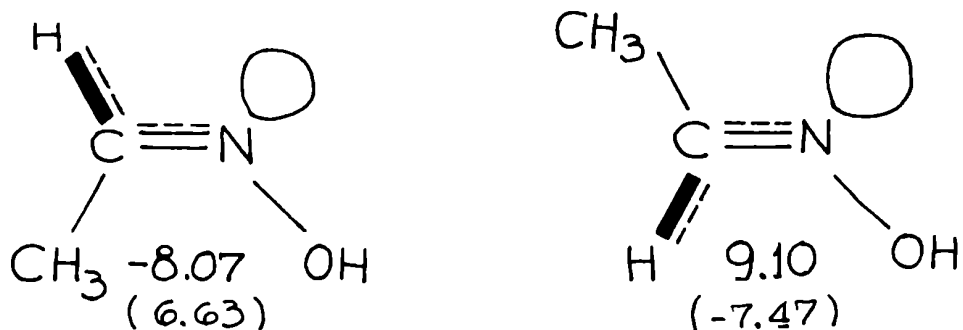
Los resultados que se muestran en la tabla 11 indican que la suma de los términos  $J_{\alpha_m, \beta_n}$  que involucran al par libre del  $^{15}\text{N}$  da cuentas de la diferencia trans-cis. La orientación del par libre puede afectar ciertos factores. Por ejemplo: i) la distribución electrónica sobre los núcleos vecinos. Esto se referirá como un efecto sobre la función de onda del estado fundamental. ii) términos  $J_{\alpha_m, \beta_n}$  donde  $\alpha$  ó  $\beta$  correspondan al PL.

Un ejemplo de efectos del tipo ii) es el de los compuestos XVII y XVIII según se ve en la tabla 11. Efectos del tipo i) se encontraron en los acoplamientos  $^1\text{J}(\text{C-H})$  para el protón en posición orto respecto de un grupo metoxilo en veratrol, metilendioxibenceno y otros compuestos relacionados / 38 /.

Es interesante comparar  $\sum_{LP}$  en XVII con el valor correspondiente para  $^2\text{J}(\text{N-H})$  en piridina. Mientras que en XVIII  $\sum_{LP}$  es de -28.99 Hz, en piridina es de -23.42 Hz. Este valor absoluto menor para la piridina se supone que se origina en la mayor distancia del enlace N-C en XVII. Esto indica que las contribuciones a partir de excitaciones que involucran al par libre del N se incrementan cuando disminuye la distancia entre el N y el H acoplados.

En la figura 7a se muestran las excitaciones que producen las contribuciones mayores a la diferencia trans-cis en XVII y XVIII. Los OMLs que participan además del PL se muestran con trazos gruesos para los enlazantes y con trazos discontinuos para los antienlazantes.

Fig 7a:



En la figura 7b se muestran las contribuciones análogas a los acoplamientos anteriores para  ${}^2J({}^{15}\text{N}-\text{CH}_2)$  en los compuestos XIX y XX, mientras que en la figura 7c se encuentran los valores para  ${}^2J({}^{15}\text{N}-\text{CH}_3)$  en los mismos compuestos. Es interesante observar la similitud entre esos términos para los distintos tipos de acoplamiento. Entre paréntesis se muestran los valores correspondientes de  $K_{\alpha m, \beta n}$ .

Fig 7b:

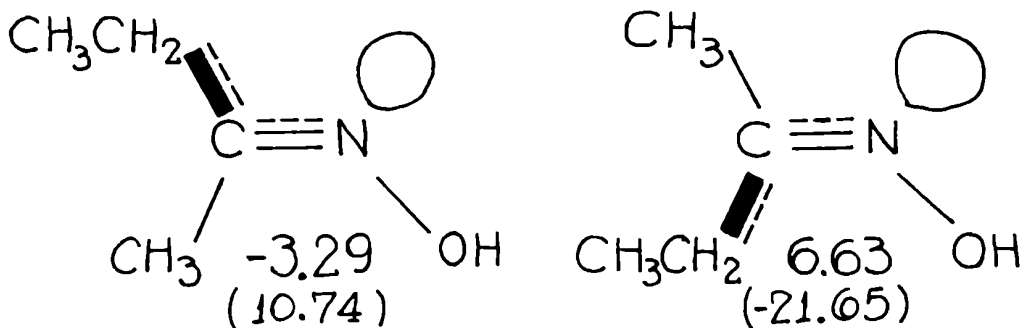
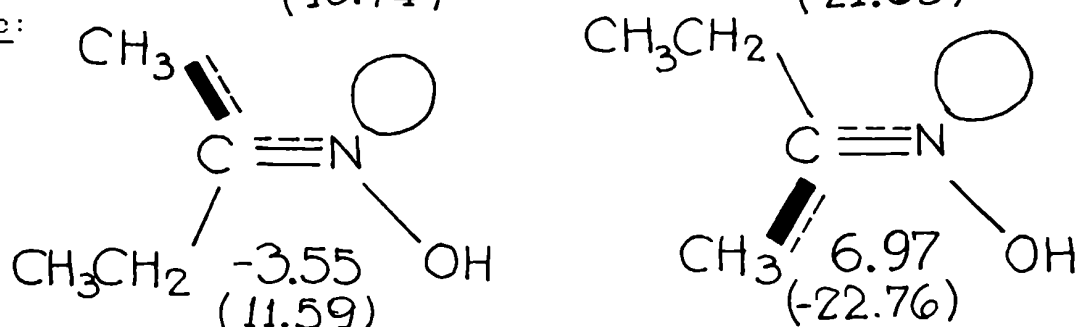


Fig 7c:



Al comparar los valores de  $K$  se eliminan las diferencias entre las distintas relaciones giromagnéticas del H y del C. Se observa que la magnitud  $\Delta(\text{trans-cis})$  es mucho mayor para el  ${}^2J(\text{N}-\text{C})$  que para el análogo  ${}^2J(\text{N}-\text{H})$ . Esto significa que el efecto electrónico estudiado es mayor para los compuestos XIX y XX.

Por último se puede señalar que la diferencia entre la suma de

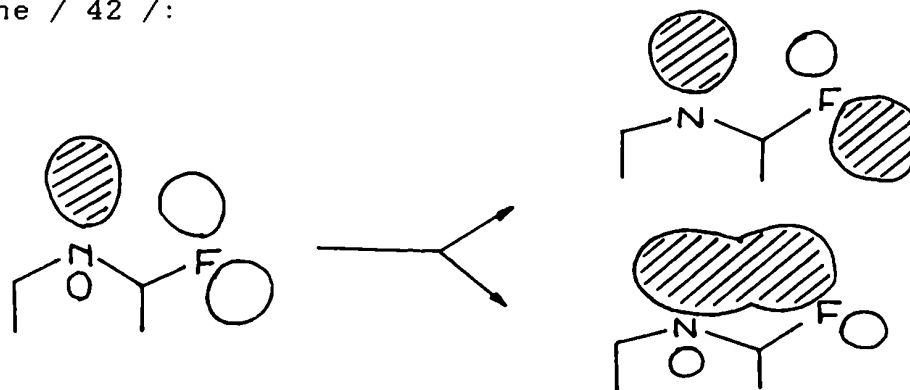
la contribuciones de las excitaciones  $\alpha$ -m, donde  $\alpha$  es el OML correspondiente al enlace C-H y m el OML correspondiente al antienlace C-H de los compuestos XVII y XVIII, es prácticamente idéntica a la diferencia de la sumas  $\sum_{LP}$ . De este modo se debe tener presente que la importancia del enlace C-H es muy similar a la del PL del N en la generación de las diferencias señaladas. Es evidente que la presencia del PL afecta la distribución electrónica del enlace C-H de modos distintos según el PL esté en posición cis ó trans respecto de este enlace. En un trabajo anterior se comprobó este efecto sobre acoplamiento  $^1J(C-C)$  en acetoximas / 39 /.

#### Acoplamiento $^2J(C^{15}N - ^{19}F)$ en 2F piridinas.

El estudio de este tipo de acoplamiento resulta de interés por el hecho de que ambos núcleos acoplados poseen pares libres. Los resultados que se presentan a continuación son los primeros que, en forma cuantitativa, permiten evaluar en forma cuantitativa si la transmisión del mismo es TS y/o TB / 40 /. En este sentido, Contreras, Natiello y Scuseria / 7 / sugirieron que la transmisión TS era la más importante.

Se propusieron diversos mecanismos para explicar la transmisión TS del acoplamiento de spin entre núcleos que poseen pares libres. Uno de ellos / 41 / se basa en una extensión de la regla de Hund. Frank Mallory considera que, para acoplamiento  $J(F-F)$ , el solapamiento de dos pares libres nominales monocéntricos tipo  $2p_F$  generan dos orbitales bicéntricos nominales: uno enlazante  $\alpha_{FF}$  y

otro enlazante  $\sigma_{FF}^*$ . El solapamiento de los orbitales  $2p_F$  no produce un enlace químico neto pero facilita la transmisión de la información de spin entre los átomos acoplados. Mallory propuso que se puede aplicar también este razonamiento para acoplamientos N-F u otros donde ambos átomos acoplados posean pares libres. En forma esquemática, para el acoplamiento  $^2J(N-F)$  en la 2F piridina se tiene / 42 /:



Se presentan a continuación sendos estudios IPPP y CLOPPA que permiten determinar: 1) el porcentaje de contribución al acoplamiento N-F de los mecanismos TS y TB. 2) los OMLs más importantes para ambos mecanismos. 3) si es posible, según el esquema CLOPPA, una transmisión TS del acoplamiento que esté de acuerdo con el planteamiento de Mallory.

Los cálculos se realizaron con la estructura geométrica del anillo de la 2F piridina / 43 /. Los ángulos exteriores CCH y CCF se optimizaron con el método MNDO / 44 /.

En la tabla 12 se muestran las contribuciones FC, PSO y SD para la estructura geométrica optimizada con MNDO y otra en la que se redujo en  $3^\circ$  el ángulo NCF.

Tabla 12: Valores teóricos totales de los términos FC, PSO y SD para dos estructuras geométricas diferentes<sup>a</sup>.

Término	Estructura 1 <sup>b</sup>	Estructura 2 <sup>c</sup>
FC	-54.14	-60.98
PSO	17.37	17.18
SD	- 2.38	- 2.13
Total INDO	-39.15	-45.94
Valor experimental <sup>d</sup>	-52.40	

<sup>a</sup>Todos los valores se dan en Hz.

<sup>b</sup>Optimizada con el método MNDO

<sup>c</sup>El ángulo NCF se rotó 3° respecto de la estructura 1.

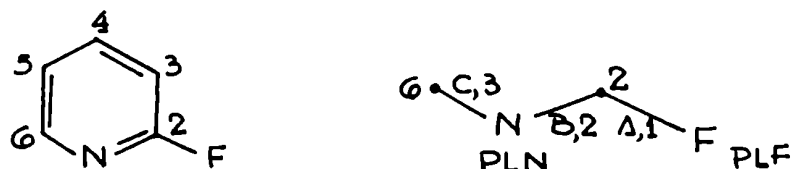
<sup>d</sup>Tomado de ref./ 45 /.

Las variaciones de los términos PSO y SD son despreciables frente a las del término FC. El valor total calculado para la segunda conformación es el que más se aproxima al valor experimental. Por esta razón se utilizó esta geometría en los cálculos. Se analizó la componente FC ya que esta resulta ser del mismo orden de magnitud que el valor experimental y muy superior a las otras dos. También se debe notar los signos contrarios para las contribuciones FC y PSO.

Al aproximar los átomos de N y F se incrementa sólo la componente Fermi, lo que indica su fuerte dependencia con la distancia entre dichos átomos.

En términos de la formulación de Mallory, se produce con mayor eficiencia la formación de los orbitales de dos centros ( $2p_F + 2p_N$ ) y ( $2p_F - 2p_N$ ) al acercar los núcleos de N y F. Más adelante se demostrará que es inexacta esta formulación al aplicarla al caso particular aquí estudiado.

Mediante el método CLOPPA se establecieron los principales caminos de acoplamiento a los efectos de conocer la participación de cada OML en el acoplamiento FC total. En la figura 8 se presenta el esquema de la 2F piridina:



En la tabla 13 se muestran los caminos de acoplamiento, CA, que

Tabla 13: Contribuciones de los principales CA para la transmisión TS y TB<sup>a</sup>.

Transmisión TB					Transmisión TS				
$\alpha$	m	$\beta$	n	Contribución	$\alpha$	m	$\beta$	n	Contribución
A	1	PN	3	-93.31	A	1	C	2	35.88
A	1	B	1	-13.39	A	1	PN	2	-44.36
PF	1	PN	3	79.03	A	1	C	1	16.45
PN	1	PN	3	-13.76	PF	1	C	2	-33.70
				<u>-41.43</u>	PF	1	PN	2	40.21
					PF	1	C	1	12.41
					PN	1	A	1	-31.50
					PN	1	PF	1	22.85
					PN	1	PN	1	-12.49
									<u>-19.17</u>
Total IPPP:				-37.13	Total IPPP:				-19.64

<sup>a</sup>Denominaciones:  $\alpha, \beta \equiv$  OML enlazantes: A  $\equiv$  C-F; B  $\equiv$  N-C2; C  $\equiv$  N-C6  
 PN  $\equiv$  Par Libre del N; PF  $\equiv$  Par Libre tipo s del F. m, n  $\equiv$  OML antienlazantes: 1  $\equiv$  C-F; 2  $\equiv$  N-C2; 3  $\equiv$  N-C6.



contribuyen por encima del 10% del valor total INDO.

Se observa que el OML antiligante correspondiente al enlace C-F participa en todos los CA. El átomo de F posee tres pares libres de los cuales sólo uno, el de tipo s, participa en las contribuciones que se presentan en la tabla 13. Este PL se forma a partir de los OAs del siguiente modo:

$$PL_F = -0.895 (2s_F) - 0.165 (2p_{xF}) + 0.415 (2p_{yF})$$

Esta descomposición indica que, en la transmisión TS del acoplamiento, el orbital atómico 2s del F no solo participa, sino que es el más importante. De este modo, el modelo de interacción de Mallory se debe reformular a fin de incluir los orbitales 2s o bien, explicar la interacción en términos de OMs contruídos a partir de todos los orbitales atómicos de valencia.

Un hecho destacable es que el OML antiligante C-F participa en todos los CA que se presentan en la tabla 13. Esto quiere decir que es el OML más importante para la transmisión de la interacción entre espines nucleares. El otro OML que se destaca es el que corresponde al PL del N.

A partir de un análisis CLOPPA de los CA no es posible determinar, en forma precisa, las contribuciones TS ó TB debido a la participación del "resto" de los OMLs en el PP correspondiente a los OMLs que forman un CA dado. Por este motivo se realizó un cálculo IPPP-INDO para determinar ambas contribuciones. La componente transmitida a través del espacio se determinó a partir de la siguiente base local: Los dos pares de OMLs ligante y antiligante correspondientes a los enlaces C-F y N-C(6); el par

libre del N y los pares libres del F. Para la transmisión TB se reemplazaron los OMLs ligante y antiligante del enlace N-C(6) por los del enlace N-C(2). En la tabla 13 se observan los resultados. Las contribuciones obtenidas mediante el método CLOPPA son muy similares a las que surgen de cálculos IPPP. Esto permite asegurar que la transmisión a través de los enlaces, o TB, es más del doble de la que se transmite a través del espacio, o TS.

Las conclusiones más importantes de este trabajo son:

- a) La componente FC del acoplamiento de spin nuclear transmitida a través de los enlaces es mayor que la transmitida a través del espacio.
- b) El par libre del F que más contribuye a la transmisión de la interacción es fundamentalmente de tipo s y no de tipo p como se propone en otros trabajos anteriores.
- c) El OML más importante es el antiligante que corresponde al enlace C-F.

**Acoplamientos  $^1J(C-X)$ ; X=F, H en 2, 3 y 4 Fluoropiridinas, Piridinas y N-óxido de piridinas.**

Otro conjunto de acoplamientos interesante para el estudio de la influencia de los PL sobre las Js es el de  $^1J(C2-X2)$ ,  $^1J(C3-X3)$  y  $^1J(C4-X4)$  en piridinas, F-piridinas y N óxido de piridinas, con X = H y X = F.

Se sabe, a partir de datos experimentales, que la orientación del PL del N afecta en forma apreciable los acoplamientos con N y

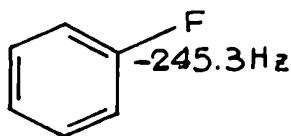
aquellos que se producen entre átomos de distinta proximidad relativa al PL / 46,47 /.

Respecto de los acoplamientos  $^1J(C-F)$ , se pueden formular varias preguntas orientadas a descubrir la causa de las variaciones en los mismos:

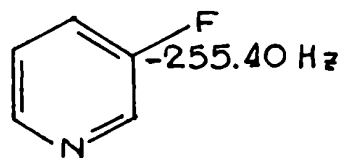
- Cuál o cuales de los términos FC, PSO ó SD son importantes en estos efectos ?
- Se puede demostrar que es el PL del N el único responsable o se pueden encontrar otras causas adicionales ?
- El efecto del PL se debe a su posición relativa en la estructura molecular ?

Lichter y Wasylishen / 47 / suponen que:

a) Para la 3F piridina no se tiene observa una interacción conjugativa entre el N y el F. Sin embargo se observa un efecto inductivo importante que se manifiesta en la diferencia  $^1J(C-F)$  en XXI y XXII.

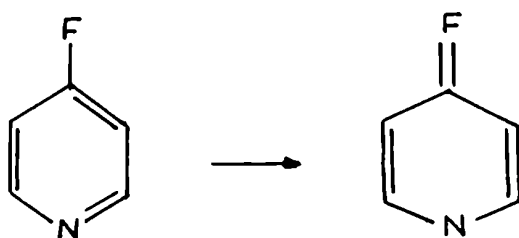


XXI



XXII

b) En la 4F piridina el efecto inductivo es menor que en las otras fluoropiridinas. La "back-donation" de los electrones  $\pi$  del F incrementan el orden del enlace C-F con lo que aumenta el acoplamiento  $^1J(C-F)$ .



c) La diferencia en los acoplamientos  $^1J(C-F)$  entre la 3F piridina y su ión piridinium correspondiente:



se puede interpretar por un mayor efecto electrónico conjugativo en XXIV.

A partir de estos elementos de análisis se debería esperar que  $^1J(C-F)$  en la 2F piridina fuera mayor que en el fluorobenceno XXI. Esto no ocurre. Por lo tanto, lo que puede ocurrir es que la proximidad espacial del PL juegue un papel importante en la transmisión de la información del spin.

El método CLOPPA reúne las condiciones como para dar respuesta a los cuestionamientos anteriores. En el análisis que se presenta a continuación se establece tanto la participación del PL del N en cada uno de los acoplamientos  $^1J(C-F)$ , como las variaciones y las contribuciones de c/u de los términos FC, PSO y SD.

En la tabla 14 se muestran los valores teóricos totales FC, PSO y SD junto con los valores experimentales de los acoplamientos analizados.

Tabla 14: Contribuciones FC, PSO, SD, Totales teóricos y valores experimentales para  $^1J(C-F)$  en fluoropiridinas. Todos los valores se dan en Hz.

Compuesto	FC	PSO	SD	Total teórico	Exp.
2F piridina	-206.02	-27.60	9.31	-224.31	-236.3
3F piridina	-239.16	-16.62	13.24	-242.54	-255.40
4F piridina	-237.44	-24.18	11.54	-250.08	-261.80

Se observa que se reproduce la tendencia de los valores experimentales. Al pasar de la 2 a la 3 fluoropiridina las variaciones de los términos FC son contrarias a las del PSO y SD. Lo mismo ocurre entre los compuestos XXI y XXIII.

La variación del término FC es la determinante de la variación total de  $^1J(C-F)$  entre la 2F y 3F piridinas.

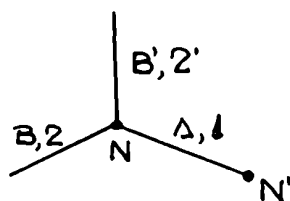
El método CLOPPA permite evaluar la contribución de un dado OML al acoplamiento en estudio. En la tabla 14 se observa que el PL del N contribuye al acoplamiento  $^1J^{FC}(C-F)$  con magnitudes similares y signos opuestos para las 2F y 3F piridinas. Para la 2F piridina,  $\sum_{LP} = + 14.42$  Hz. Con su protonación se elimina esta contribución al  $J(C-F)$ . De todos modos el valor que se obtiene: - 238.73 Hz es menor que el esperado según su valor experimental. En la tabla 15 se presenta la variación teórica y experimental de estos acoplamientos.

Tabla 15: Variación en los valores teóricos y experimentales de los acoplamientos  $^1J(C-F)$  en fluoropiridinas.

	$\Delta J(\text{teór.})$	$\Delta J(\text{exp.})$	$\Delta J^{FC}$	$\Delta \sum_{PL}^{FC}$
( 3F-2F )Pir.	-18.23	-19.10	-33.14	-26.56
( 4F-3F )Pir.	- 7.54	- 6.40	+ 1.72	+12.28

Se observa que los valores teóricos reproducen las diferencias experimentales. Sin embargo,  $\Delta J^{FC}$  es casi el doble, entre los compuestos 2F y 3F piridina, de los  $\Delta$  teóricos totales o experimentales. Además, el  $\Delta \sum_{LP}^{FC}$  es menor que el  $\Delta J^{FC}$ . Se encuentran comportamientos similares para los compuestos 3F y 4F piridina. De lo anterior se puede inferir que, aunque el PL contribuye a los acoplamientos  $J(C-F)$  con los signos esperados, la magnitud de esta contribución es inferior a la requerida para justificar los efectos observados. Por lo tanto, es de esperar un efecto importante de la geometría local o de otra causa sobre estos Js.

A fin de estudiar efectos locales se desarrolló un nuevo modo particular de agrupar los CA. En el siguiente esquema se muestra la terminología utilizada:



Los OMLs ocupados se designan con letras mayúsculas y los vacantes con números romanos. Las contribuciones de los TA se han clasificado en función del número de OMLs no pertenecientes al enlace N-N' y de la proximidad de aquellos respecto de la unión considerada. La contribución de los OMLs enlazantes y antienlazantes del enlace N-N' se designa como de orden cero. A continuación se muestran los CA y el orden de su contribución:

CA				orden	CA				orden
$\alpha$	m	$\beta$	n		$\alpha$	m	$\beta$	n	
A	1	A	1	0	A	1	B	2	
					A	1	B	2	
A	1	B	1		A	1	B	2	
A	1	B'	1	1	A	1	B	2	
A	1	A	2		A	2	A	2	2
A	1	A	2'		A	2	A	2	
					A	2	A	2	
					B	1	B	1	
					B	1	B	1	
					B	1	B	1	

En las fluoropiridinas el  $J(C-F)$  contiene contribuciones importantes de los términos PSO y SD. Como se pretende diferenciar el efecto de los PL respecto de los efectos de la geometría local se estudiaron los acoplamientos  $^1J(C-H)$  en piridinas y N óxido de piridina. En esta última molécula se analizó la contribución del enlace N-O para los acoplamientos mencionados. En la tabla 16 se muestran los valores calculados para las distintas contribuciones en piridina y N óxido de piridina. Se observa que las magnitudes de las distintas contribuciones son similares para los órdenes 0, 1 y 2. En el orden 0 los valores son mayores que el J teórico total en magnitud. En los órdenes 1 y 2 las contribuciones son negativas. Las variaciones en las contribuciones de los distintos órdenes son apreciables.

Tabla 16: Contribuciones de los CA correspondientes a los distintos órdenes para el  $^1J(C-H)$  en piridina y N óxido de piridina.

orden	Piridina			N óxido de Piridina		
	J2 <sup>a</sup>	J3	J4	J2	J3	J4
0	205.90	189.15	187.30	208.51	190.76	203.39
1	-42.11	-29.41	-30.55	-26.68	-41.06	-37.10
2	- 8.45	- 8.82	-10.00	- 3.03	- 3.19	- 1.12
	155.34	150.92	146.75	178.80	146.51	165.17

<sup>a</sup> J2  $\equiv$  J(C2-H2); J3  $\equiv$  J(C3-H3); J4  $\equiv$  J(C4-H4).

En la tabla 17 se muestran las diferencias entre contribuciones del mismo orden para los diferentes J(C-H). Se observa que estos

Tabla 17: Contribuciones y variaciones para  $\sum PL$ ,  $\sum N-O$  y para los distintos órdenes en los acoplamientos  $^1J(C-H)$  de piridina y N óxido de piridina.

	Piridina			N óxido de Piridina		
	J1 <sup>a</sup>	J2	J3	J1	J2	J3
$\sum PL$	2.95	-2.13	0.15			
$\Delta\sum PL$		5.08	-2.28			
$\sum N-O$				2.19	-0.73	0.02
$\Delta\sum N-O$				2.92	-0.75	
orden	$\Delta J_{12}^b$	$\Delta J_{23}$		$\Delta J_{12}$	$\Delta J_{23}$	
0	16.75	1.85		17.75	-12.65	
1	-12.70	1.14		14.38	- 3.96	
2	0.37	0.35		0.16	- 2.07	
	4.42	3.34		32.29	-18.68	

<sup>a</sup> J1  $\equiv$  J(C2-H2); J2  $\equiv$  J(C3-H3); J3  $\equiv$  J(C4-H4).

<sup>b</sup> J12  $\equiv$  J1 - J2; J23  $\equiv$  J2 - J3.



valores para la N óxido de piridina son muy superiores a los de la piridina. Se presentan también los valores correspondientes a  $\sum_{LP}$  y  $\sum_{N-O}$ . En ambos compuestos la magnitud de las contribuciones son semejantes. Esto quiere decir que el efecto depende de la posición y que son equivalentes el PL del N y el enlace N-O. Los signos son también los mismos. En el caso de J(C2-H2) Gil y von Philipsborn predicen una contribución positiva, tal como se verifica con nuestros cálculos.

Por último, en la tabla 18 se presentan los valores de los acoplamientos experimentales y teóricos totales junto con sus variaciones. Se discriminan además las contribuciones de PL ó N-O a las variaciones correspondientes a los efectos locales. Se comparan las variaciones entre los valores teóricos totales y en la suma de los efectos antes mencionados. Se observa que los

Tabla 18: Valores totales calculados y experimentales de  $^1J(C-H)$ ; sus variaciones y contribuciones parciales a los mismos en piridina y N óxido de piridina.

	Piridina			N óxido de Piridina		
	J1 <sup>a</sup>	J2	J3	J1	J2	J3
Teórico	154.95	143.78	140.02	178.36	147.95	160.49
$\Delta(\text{teór.})$	11.17	3.76		30.41	-12.54	
Exp.	177.63	163.04	152.41	187.42	167.16	169.58
$\Delta(\text{Exp.})$	14.59	0.63		20.26	-2.42	
$\Delta(\text{suma orden})$	4.42	3.34		32.29	-18.68	
$\Delta(\sum_{PL} \text{ ó } \sum_{N-O})$	5.08	-2.28		2.92	-0.75	
	9.50	1.06		35.21	-19.43	

<sup>a</sup> J1  $\equiv$  J(C2-H2); J2  $\equiv$  J(C3-H3); J3  $\equiv$  J(C4-H4).

cálculos totales reproducen las tendencias experimentales. Al diferenciar la contribución directa del PL o del enlace N-O respecto de los enlaces vecinos a los átomos acoplados, se ve que:

A) Para la piridina:

a) La magnitud de la variación en las contribuciones de ambos son del mismo orden.

b) La suma de dichas variaciones reproducen las correspondientes a los totales teóricos.

c) Si no se considera la variación en la contribución del efecto local, no se reproducen los valores teóricos para los acoplamientos  $^1J(C3-H3) - ^1J(C4-H4)$ .

B) Para la N óxido de piridina:

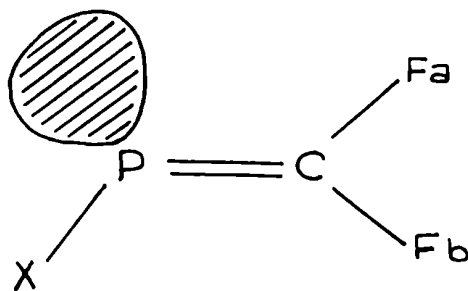
a) La magnitud de la variación en las contribuciones de ambos efectos son de distinto orden. El efecto local es muy superior al del enlace N-O.

b) La suma de estas contribuciones reproduce la tendencia en los valores teóricos totales.

Se puede concluir que el efecto del PL, por ser similar al efecto local en la piridina, es mucho más importante que el efecto del enlace N-O aunque sus magnitudes sean similares. Por otro lado, la variación en la estructura geométrica local de la N óxido de piridina es mucho más importante que la variación correspondiente a la piridina.

Acoplamiento  $^2J(^{31}\text{P} - ^{19}\text{F})$  en el compuesto  $\text{XPCF}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{CF}_3$ ).

Se ha demostrado, en los análisis precedentes, que el efecto orientacional de los PL se manifiestan en esos casos a través de la interacción FC. Se puede preguntar si dicho efecto es exclusivo de la interacción FC o aparece también en las otras interacciones PSO y SD. En los casos donde el mecanismo de contacto es el principal, la estructura molecular presenta fuertes características de planaridad en la distribución de los OMLs. Este hecho beneficia el solapamiento del OML PL con los otros OMLs antiligantes que se encuentran en el mismo plano molecular. Por ello los perturbadores FC son mucho mayores que los correspondientes a las interacciones PSO y SD; luego, la contribución a la interacción FC del PL será muy superior a la de las interacciones que no son de contacto. Los perturbadores PSO se construyen a partir de operadores de rotación sobre OMLs vacantes u ocupados. Esto indica que sus valores serán apreciables en aquellos casos donde los OMLs vacantes y ocupados posean planos de simetría perpendiculares entre sí. Uno de los ejemplos que reflejan este comportamiento es el de la estructura XXV:



En esta molécula el PL del P se ubica en el plano de simetría molecular. Los átomos de flúor  $\text{F}_a$  y  $\text{F}_b$  poseen PLs perpendiculares

a dicho plano; por eso se conocen como tipo  $\pi$ . También el enlace P-C está compuesto de un OML tipo  $\pi$ . Estas características hacen que en la estructura XXV los acoplamientos  ${}^2J_{\text{P-F}}$  presenten una asimetría producida principalmente por la interacción PSO, tal como se ve en la tabla 19 / 35 /. Se observa que para todas las

Tabla 19: Valores teóricos ( X = F ) y experimentales ( X = CF<sub>3</sub> ) para el compuesto XXV.

	${}^2J_{\text{PF}}(\text{cis})$	${}^2J_{\text{PF}}(\text{trans})$	$\Delta(\text{trans-cis})$
FC	157.02	145.02	-12.00
PSO	- 30.14	- 99.20	-69.06
SD	68.60	62.26	- 6.36
Total	195.48	108.06	-87.42
Exp. <sup>a</sup>	191	104	-87

<sup>a</sup> Tomado de ref. / 49 /.

interacciones, el acoplamiento  ${}^2J_{\text{PF}}(\text{cis})$  es más positivo que el  ${}^2J_{\text{PF}}(\text{trans})$ . Se reproduce correctamente la  $\Delta(\text{trans-cis})$  experimental en forma teórica. El efecto asimétrico de la interacción PSO es por lejos el más importante.

Los cálculos se realizaron para el compuesto XXV con X = F ya que para X = CF<sub>3</sub> se encontró una cuasi-inestabilidad non singulete de Hartree-Fock. Esta cuasi-inestabilidad se manifiesta a través de un autovalor cercano a cero del propagador de polarización triplete / 48 /. En estas condiciones el esquema RPA falla para la descripción de los términos FC y SD. Sin embargo, el término PSO no es afectado y puede ser tenido en cuenta con propiedad dentro del esquema RPA. Como en compuesto XXV con X = F no aparece la inestabilidad mencionada, se lo eligió para realizar en él un análisis CLOPPA. Cabe mencionar que en dicho compuesto los valores

calculados para el término PSO RPA es prácticamente el mismo con independencia de si  $X = F$  o  $X = CF_3$ .

El esquema CLOPPA permite conocer el valor de la contribución al J total de un OML cualquiera, realizando la suma  $\sum J_{\alpha m, \beta n}$  sobre todos los términos de acoplamiento, TA, que contengan a dicho OML.

En la tabla 20 se muestran algunas sumas de contribuciones para el término PSO de los acoplamientos  ${}^2J(P-F)$  cis y trans.

Tabla 20: Suma de contribuciones para los acoplamientos  $J(P-F)$  cis y trans del compuesto  $XXV^a$ . Los valores se dan en Hz.

	cis- ${}^2J(P-F)$	trans- ${}^2J(P-F)$	$\Delta(\text{trans-cis})$
$\sum$ PSO			
PL (P)	+ 0.99	-29.25	-30.24
$\sum$ PSO			
B (P-X)	+ 16.30	+ 3.84	-12.46
$\sum$ PSO			
PL ( $\pi$ -F)	- 3.08	-48.56	-45.48
$\sum$ PSO			
B (C-F)	- 10.78	-63.96	-53.18
$\sum$ PSO			
( $\sigma$ -PC)	- 45.24	-61.75	-16.51
$\sum$ PSO			
( $\pi$ -PC)	- 26.60	-89.44	-62.84
$\sum$ PSO			
Total	- 30.14	-99.20	-69.06

<sup>a</sup>  $\sum_{(1)} \text{PSO}$  (1) indica el OML que está involucrado en todos los  $J_{\alpha m, \beta n}$  sumados. PL (P) es el par libre del P; B (P-X) es un orbital enlazante P-X; PL ( $\pi$ -F) es el PL tipo  $\pi$  del F acoplado; ( $\sigma, \pi$ -PC) es el par de orbitales  $\sigma$  ó  $\pi$  (enlazante y antienlazante) del enlace PC.

Se observa que la diferencia  $\Delta(\text{trans-cis})$  correspondiente al OML enlazante tipo  $\pi$  del enlace P-C es la que más se aproxima a la  $\Delta(\text{trans-cis})$  teórica. Le siguen en importancia: las del OML enlazante del enlace C-F; luego la de los PLs tipo  $\pi$  de los átomos

de F acoplados y a continuación las del PL del átomo de fósforo.

Es evidente de aquí que no es el PL del P el principal responsable de la variación en los acoplamientos cis y trans  $^2J(P-F)$  del compuesto XXV. En este sentido la existencia de PL tipo  $\pi$  en los átomos de F acoplados produce un efecto más apreciable que el PL del P. Lo mismo se puede decir del OML enlazante correspondiente al enlace C-F.

Es interesante observar la conducta diferente de los OMLs ocupados relacionados con el enlace P-X y con el PL del P: para el acoplamiento que involucra al núcleo de F colocado en posición cis respecto del PL del P,  $\sum_B^{PSO}(P-X)$  es positiva, mientras que  $\sum_{PL}^{PSO}(P)$  es negativa para el acoplamiento que involucra al núcleo de F colocado en posición trans respecto del PL del P.

Se puede concluir que:

- El término PSO es el principal responsable de la asimetría en el acoplamiento  $^2J(P-F)$  para el compuesto XXV.
- El OML tipo  $\pi$  representativo del enlace P-C es el que más contribuye a la asimetría arriba señalada. De los dos OMLs que conforman el enlace  $\pi$  mencionado, el antiligante es el que produce una contribución mayor. Esto se debe a un efecto puramente electrónico.

## BIBLIOGRAFIA

- / 1 / A. Padua, E. Shefter y E. Alexander, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3717 (1968).
- / 2 / W. Adcock y V. S. Iyer, J. Org. Chem. **50**, 1538 (1985).
- / 3 / W. Adcock, G. B. Kok, A. N. Abeywickrema, W. Kitching, G. M. Drew, H. A. Olszowy y I. Schott, J. Chem. Soc. **105**, 290 (1983).
- / 4 / M. Barfield, S. E. Brown, E. D. Canada, Jr., N. D. Ledford, J. L. Marshall, S. R. Walter y E. Yakali, J. Am. Chem. Soc., **102**, 3355 (1980).
- / 5 / M. Barfield, E. W. Della, P. E. Pigou y S. R. Walter, J. Am. Chem. Soc., **104**, 3549 (1982).
- / 6 / M. Barfield, E. W. Della y P. E. Pigou, J. Am. Chem. Soc., **106**, 5051 (1984).
- / 7 / R. H. Contreras, M. A. Natiello y G. E. Scuseria, Magn. Reson. Rev., **9**, 239 (1985).
- / 8 / G. A. Aucar, V. Zunino, M. B. Ferraro, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa y R. H. Contreras, J. Molec. Struct. (Theochem) **205**, 63 (1990).
- / 9 / J. F. Chiang, C. F. Wilcox, Jr. y S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3149 (1968); J. F. Chiang y S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1614 (1970); *ibid* **93**, 5044 (1971).
- / 10 / J. A. Pople y D. L. Beveridge, en "*Approximate Molecular Orbital Theory*". McGraw-Hill. New York. 1970.
- / 11 / R. Aydin, J. P. Loux y H. Gunther, Angew. Chem., **94**, 451 (1982).
- / 12 / S. R. Walter, Ph. D. Tesis, Univ. de Arizona, 1982.

- / 13 / K. C. Ramey, D. C. Lini, R. M. Moriarty, H. Gopal y H. G. Welsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2401 (1967).
- / 14 / E. W. Della, E. Cotsaris y P. T. Hine, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4131 (1981).
- / 15 / J. H. Cho, M. Klessinger, U. Tecklenborg y K. Wilhelm, *Magn. Reson. Chem.*, **23**, 95 (1985).
- / 16 / J. L. Marshall, L. G. Faehl y R. Kattner, *Org. Magn. Reson.*, **12**, 163 (1979).
- / 17 / H. Günther y W. Herrig, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5594 (1975).
- / 18 / M. Stöcker y M. Klesinger, *Org. Magn. Reson.* **17**, 97 (1981).
- / 19 / J. Cho, M. Klessinger, U. Tecklenborg y K. Wilhelm, *Magn. Reson. Chem.*, **23**, 95 (1985).
- / 20 / M. Barfield, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1 (1980).
- / 21 / G. E. Scuseria, J. C. Facelli, R. H. Contreras y A. R. Engelmann, *Chem. Phys. Lett.* **96**, 560 (1983).
- / 22 / G. A. Aucar, M. C. Ruiz de Azúa, C. G. Giribet y R. H. Contreras, *J. Molec. Struct. (theochem)* **205**, 79 (1990).
- / 23 / J. F. Chiang, C. F. Wilcox, Jr. y S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3149 (1968); J. F. Chiang y S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1614 (1970); J. F. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5044 (1971).
- / 24 / R. H. Contreras y G. E. Scuseria, *Org. Magn. Reson.*, **22**, 411 (1984).
- / 25 / M. Klessinger, H. van Megen y K. Wilhelm, *Chem. Ber.* **115**, 50 (1982).
- / 26 / K. Tanagawa y R. L. Hilderbrandt, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 20 (1984).
- / 27 / M. A. Natiello y R. H. Contreras, *Chem. Phys. Letters*, **104**,



568 ( 1984).

- / 28 / R. H. Contreras y M. A. Natiello, *Comput. Chem.*, **8**, 265 (1987).
- / 29 / R. H. Contreras, M. C. Ruiz de Azúa y C. G. Giribet, *Magn. Reson. Chem.*, **24**, 675 (1986).
- / 30 / A. C. Diz, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa, R. H. Contreras y G. A. Aucar, *Magn. Reson. Chem.*, **25**, 883 (1987)
- / 31 / M. Duncan y M. J. Gallagher, *Org. Magn. Reson.* **15**, 37 (1981).
- / 32 / J. A. Pople y M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4253 (1967)
- / 33 / L. E. Sutton, en "*Table of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*". Chemical Society. London. 1959. Supplement, 1965.
- / 34 / M. C. Ruiz de Azúa, A. C. Diz, C. G. Giribet, R. H. Contreras y I. D. Rae, *Int. J. Quantum Chem.* **S20**, 585 (1986).
- / 35 / R. H. Contreras, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa, C. N. Cavasotto, G. A. Aucar y L. B. Krivdin, *J. Molec. Struct. (Theochem)* **69**, 211 (1990).
- / 36 / D. Crépeaux, J. M. Lehn y R. R. Dean, *Mol. Phys.*, **16**, 225 (1969).
- / 37 / J. A. Gonzalez, comunicación privada.
- / 38 / R. R. Biekofsky, A. B. Pomilio y R. H. Contreras, *J. Molec. Struct. (Theochem)* **69**, (1990).
- / 39 / L. B. Krivdin, S. V. Zinchenko, V. V. Shcherbakov, G. A. Kalabin, R. H. Contreras, M. F. Tufró, M. C. Ruiz de Azúa y C. G. Giribet, *J. Magn. Reson.*, **84**, 1 (1989).
- / 40 / G. A. Aucar, S. Gomez y R. H. Contreras, *FACENA*, **8**, 167

- (1990).
- / 41 / F. B. Mallory, J. Am. Chem. Soc., **95**, 7747 (1973).
- / 42 / F. B. Mallory y C. W. Mallory, J. Am. Chem. Soc., **107**, 4816 (1985).
- / 43 / P. George, C. W. Bock y M. Trachtman, J. Molec. Struct. (Theochem) **152**, 191 (1987).
- / 44 / M. J. S. Dewar y W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., **99**, 4899 (1977).
- / 45 / H. J. Jackobsen y W. S. Brey, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 478 (1979).
- / 46 / V. M. S. Gil y W. von Philipsborn, Magn. Reson. Chem., **27**, 409 (1989).
- / 47 / R. L. Lichter y R. E. Wasylshen, J. Am. Chem. Soc., **97**, 1808 (1975).
- / 48 / G. E. Scuseria y R. H. Contreras, Theoret. Chim. Acta **59**, 437 (1981). G. E. Scuseria, A. R. Engelmann y R. H. Contreras, Theoret. Chim. Acta, **61**, 49 (1982).
- / 49 / H. E. Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon y O. Ohashi, J. Organomet. Chem. **296**, 351 (1985).

## CAPITULO 5: Acoplamientos en moléculas con átomos pesados

### INTRODUCCION:

En artículos recientes de revisión / 1,2,3 / se presentan estudios sistemáticos para acoplamientos de spin nuclear en los que participa al menos un átomo pesado. Aunque se mantienen algunas reglas determinadas previamente para átomos livianos, se encuentran otros comportamientos nuevos para los cuales sólo se han ensayado algunas hipótesis iniciales. Este es el caso, por ejemplo, del acoplamiento anormalmente pequeño  $^1K(^{207}\text{Pb}-^{207}\text{Pb})$  en la molécula "hexametildilead". La ausencia casi total de modelos teóricos de análisis ( en general se han intentado explicaciones basadas en el modelo de Pople-Santry o en el de Pyykkö ) impide un entendimiento más profundo de los mecanismos electrónicos subyacentes en este tipo de acoplamientos.

Aunque las determinaciones experimentales de los parámetros de RMN para ambos sistemas moleculares ( es decir, que contienen átomos livianos o pesados ) se han iniciado contemporáneamente/4/, los primeros cálculos teóricos de los mismos para sistemas con átomos pesados han tenido una aparición muy reciente. Esto se debe a los enormes costos computacionales requeridos en ellos y a la ausencia de formalismos que contemplen los efectos relativistas.

En general se presenta la correlación de los acoplamientos a  $n$  enlaces (  $n = 1, 2, \dots$  ) con los distintos parámetros

estructurales que condicionan los valores de  $J$  los más estudiados y sistematizados son los correspondientes a  $n = 1$ . Para estos casos Pyykkö ha realizado cálculos teóricos en compuestos específicos. Fronzoni y Galasso han presentado también cálculos con  $\text{Si} / 5 /$ . Para  $n > 1$  los estudios son menos amplios y no se encuentran en la literatura resultados de cálculos teóricos.

Uno de los objetivos principales de este trabajo de tesis ha sido desarrollar un método de análisis que permitiera iniciar el estudio teórico de estos acoplamientos. Por lo tanto no se seguirá el esquema tradicional de presentar los resultados a partir del número de enlaces que separan los átomos acoplados. Se expondrán resultados que se relacionan con ciertos parámetros estructurales de interés particular ( por ejemplo, los efectos de los pares libres ) o sobre determinados acoplamientos cuyos comportamientos aparecen extraños respecto de los correspondientes en moléculas con átomos livianos. En todos los casos se presenta un análisis de los mecanismos electrónicos que los gobiernan como también probables reglas generales.

## **RESULTADOS GENERALES**

Los cálculos de propiedades moleculares se realizan básicamente a partir de métodos de primeros principios o *ab initio* o de métodos empíricos o semiempíricos, es decir, aquellos que incluyen parámetros externos en alguna de las etapas del cálculo. Es

indudable que la comprensión completa de un fenómeno, en forma teórica, se dará a partir de métodos que sean *ab initio*. Sin embargo será siempre posible una comprensión semicuantitativa de los mismos a partir de métodos empíricos o semiempíricos. Se podría decir que estos últimos se utilizan para el estudio de fenómenos que aún no se pueden encarar con métodos formalmente más puros por costos computacionales excesivos /6/. Los métodos que no son *ab initio* sacrifican la exactitud en los resultados a cambio de comprender las características más sobresalientes del fenómeno. Un criterio útil para evaluar la aceptabilidad de cualquier tipo de cálculos es su grado de correlación con los valores experimentales disponibles para una familia dada de compuestos de características similares.

En esta sección se pretende dar una idea global del grado de reproducción teórica de determinados acoplamientos mediante el método CLOPPA-MNDO. El análisis de estos valores se hará en las secciones subsiguientes.

En la tabla 1a se presentan los resultados totales (FC+PSO+SD) para acoplamientos a un enlace XH, XY y XC con X,Y = Si, Ge, Sn, Pb; y para acoplamientos SnX con X = Cl, Br. Se observa una aceptable reproducción de las tendencias y valores experimentales. En la familia de aniones  $\text{XH}_3^-$ , con X = Si, Sn, Pb ; y  $\text{Sn}(\text{XH}_3)_3^-$  con X = C y Sn, los resultados con nuestro método superan ampliamente los anteriores del REX-J. Lo mismo ocurre con el anómalo  $^1\text{K}(\text{X}-\text{Y})$ ; X,Y = Sn, Pb ) en la familia de compuestos  $\text{H}_3\text{XYH}_3$  y  $\text{Me}_3\text{XYH}_3$ . En

ambos casos el método de Pyykkö presenta serias diferencias, tanto en signo como en magnitud, con los valores experimentales. Los acoplamientos de Sn con algunos alógenos son aceptables con excepción del Sn-I. Se supone que en este último caso no se cumple uno de los requisitos básicos del CLOPPA-MNDO: el que se refiere a que el acoplamiento Spin-Orbita debe ser despreciable en el compuesto de interés.

Tabla 1a: Resultados generales. (1)(2)

Molécula	Acoplamiento	CLOPPA-MNDO	Exp.	REX-J
CH <sub>4</sub>	<sup>1</sup> K(X-H)	47.29	41.3	23.2
SiH <sub>4</sub>		86.70	80.8	53.1
GeH <sub>4</sub>		452.46	232	142.4
SnH <sub>4</sub>		545.18	430	289
PbH <sub>4</sub>		929.83	938 <sup>(3)</sup>	844
SiH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<sup>1</sup> K(X-H)	30.83		
SnH <sub>3</sub> <sup>-</sup>		-20.70	± 24	102
PbH <sub>3</sub> <sup>-</sup>		-280.70		-267
SnMe <sub>4</sub>	<sup>1</sup> K(X-C)	288.41 <sup>(b)</sup>	300	143
PbMe <sub>4</sub>		344.94 <sup>(c)</sup>	396	465
SnMe <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<sup>1</sup> K(X-C)	-68.83	-137	18
Sn(SnH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<sup>1</sup> K(X-X)	-759.12	-2965 <sup>(a)</sup>	

Tabla 1a: Continuación.

Molécula	Acoplamiento	CLOPPA-MNDO	Exp.	REX-J
H <sub>3</sub> SnSnH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> K(X-X)	2487.10	2645 <sup>(a)</sup>	1734
H <sub>3</sub> SnPbH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> K(X-Y)	2520.16	3830	
H <sub>3</sub> PbPbH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> K(X-X)	2190.82		9826
Me <sub>3</sub> PbPbH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> K(X-X)	753.38 <sup>(c)</sup>	553 <sup>(a)</sup>	27529 <sup>(a)</sup>
Me <sub>3</sub> SnSnH <sub>3</sub>		1870.63 <sup>(c)</sup>	2645 <sup>(a)</sup>	
Me <sub>3</sub> PbPbH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> K(X-C)	293.47	44 <sup>(d)</sup>	312
Me <sub>3</sub> SnSiMe <sub>3</sub>			217 <sup>(e)</sup>	
Me <sub>3</sub> SnSnH <sub>3</sub>		283.71 <sup>(c)</sup>		
SnCl <sub>4</sub>	<sup>1</sup> J(Sn-X)	226.04	375	
SnBr <sub>4</sub>		1312.26	920	---

(1) Los valores para los métodos CLOPPA-MNDO y REX son totales.

(2) La unidad de K es [ 10<sup>19</sup> J<sup>-1</sup> T<sup>2</sup> ↓ ] y la de J es [ Hz ↓ ].

(3) Medido en PbHMe<sub>3</sub>.

a. Corresponde al compuesto en el que los H se reemplazan por Me.

b. Sólo el mecanismo FC.

c. Valores para los mecanismos FC + SD.

d. Ref./ 7 /.

e. Ref./ 8 /.

Los primeros cálculos teóricos para acoplamientos a 2 o más enlaces se presentan en la tabla 2. Aunque no se conocen los valores experimentales de algunos de ellos, sí se conocen las tendencias que son reproducidas correctamente por nuestro método. Se observa, por ejemplo, el efecto del grupo Me sobre el enlace

Pb-Pb para el compuesto  $\text{Me}_3\text{Pb}^*\text{PbH}^*_3$ . En este caso, el valor de  $^2J(\text{Pb}^*-\text{H}^*)$  es menor que para el compuesto  $\text{H}_3\text{PbPbH}_3$ .

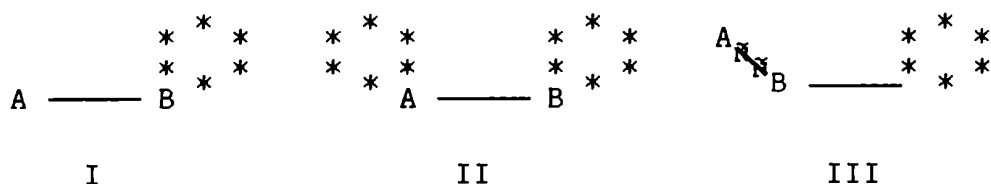
Tabla 2: Valores teóricos para  $^2K(\text{X-C})$  y  $^2K(\text{X-H})$ . (\*)

Molécula	Acoplamiento	CLOPPA-MNDO
$\text{Me}_3\text{Pb}^*\text{PbH}^*_3$	$\text{Pb}^*-\text{H}^*$	42.83
id.	Pb-C	12.59
$\text{H}_3\text{PbPbH}_3$	Pb-H	94.88
$\text{H}_3\text{SnSnH}_3$	Sn-H	31.66

#### A. El efecto de los pares libres sobre J

En moléculas que poseen átomos con pares libres, el efecto de éstos sobre los distintos acoplamientos entre átomos que los contienen o no, depende de su orientación relativa. Esto permite que los valores de J sean un medio importante para la determinación de la conformación y configuración molecular.

Gil y von Philipsborn / 1 / presentaron un estudio sistemático de estos efectos. Para acoplamientos a un enlace analizaron, entre otros, sistemas moleculares con las siguientes características:

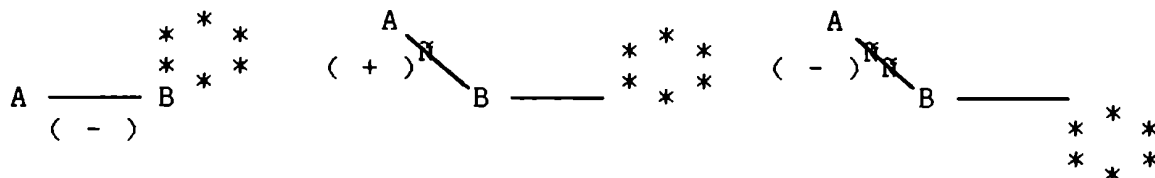


Una de sus conclusiones es que el signo del efecto del par libre es en general independiente de la naturaleza de los núcleos acoplados. Esto sugiere que el par libre PL afecta en especial al



mecanismo de interacción FC.

Para los arreglos moleculares de nuestro interés, los efectos tienen los siguientes signos:



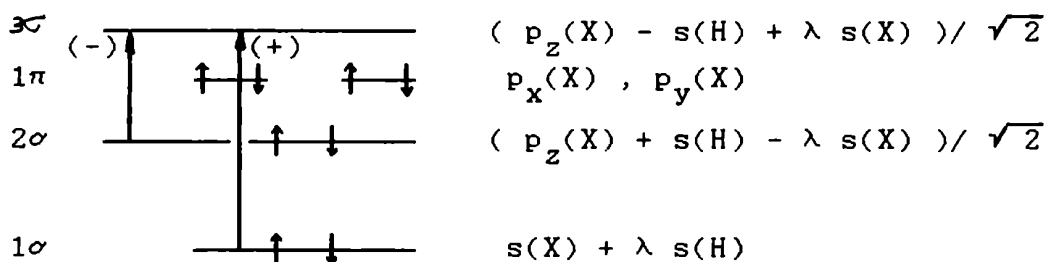
Si estos pares libres son reemplazados con sustituyentes electronegativos, los signos de los efectos son contrarios.

Un modelo simple que permite el análisis de las contribuciones de los pares libres a los acoplamientos a un enlace es el de Pople y Santry / 9 /. Según este modelo, explicado en la sección 3 la constante reducida K es:

$$K_{NN'} = \text{cte } S_N^2(0) S_{N'}^2(0) \pi_{NN'}$$

donde  $\pi_{NN'} = -4 \sum C_{iN} C_{aN} C_{iN'} C_{aN'} (\epsilon_a - \epsilon_i)^{-1}$ , es la polarizabilidad entre los núcleos N y N'.

Cada excitación  $i \rightarrow a$  contribuye con un signo que depende de los signos de los pares de coeficientes correspondientes a cada núcleo acoplado. Su magnitud dependerá de dichos coeficientes y principalmente del salto energético  $(\epsilon_a - \epsilon_i)$ . Lo anterior se puede ilustrar mediante un diagrama reducido de OM's para moléculas tipo HX / 10 /



Para  $i = 1\sigma$  y  $a = 3\sigma$  se tendrá que  $-4(\lambda)(-1)(1)(\lambda)/(\epsilon_{3\sigma} - \epsilon_{1\sigma}) > 0$ . Por otro lado, para  $i = 2\sigma \equiv$  par libre y  $a = 3\sigma$ , la contribución será  $-4(1)(-1)(-\lambda)(\lambda)/(\epsilon_{3\sigma} - \epsilon_{2\sigma}) < 0$ . Es evidente que las magnitudes de las excitaciones  $(1\sigma \rightarrow 3\sigma)$  y  $(2\sigma \rightarrow 3\sigma)$  pueden variar con  $X$ . Por lo tanto los valores de  $K_{NN}$  resultarán positivos o negativos. En general su valor es negativo.

Pyykkö y Wiesenfeld /10/ observaron también que a medida que descendemos en un grupo de átomos con pares libres ( o sea que aumentamos de número atómico ) *decrece* la participación de los OAs  $s(X)$  del OM enlazante  $1\sigma$  y *aumenta* la del par libre  $2\sigma$  ( u otro ). Luego, la contribución negativa del par libre para átomos pesados se hará dominante ya que el salto de energía orbital entre el OM  $2\sigma$  y el virtual es menor que entre el OM  $1\sigma$  y el virtual.

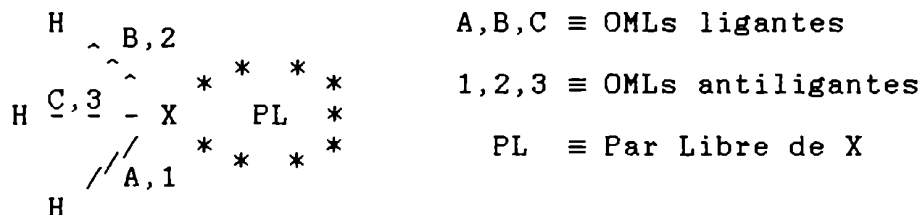
Este tipo de análisis, con el modelo de Pople-Santry, es posible sólo para moléculas sencillas. Dentro del esquema CLOPPA IPPP, por analogía con el análisis anterior se infiere que será el producto de los Perturbadores el que determinará el signo y la variación de la influencia de los pares libres con el número atómico. En este caso el Propagador de Polarización se relaciona con la inversa de los saltos energéticos orbitales.

En moléculas complejas el diagrama de energías orbitales será más complicado pero se mantendrá, en general, la predominancia de ciertas excitaciones más importantes sobre el resto.

A.1 Acoplamiento  ${}^1K(X-H)$  ; X = Si, Sn, Pb ) en aniones  $XH_3^-$

En compuestos tetracoordinados se relaciona  ${}^1K(X-H)$  tanto con el carácter s de los orbitales atómicos del enlace X-H como con la carga nuclear efectiva del átomo X / 11 /. Los pares libres disminuyen el carácter s de los enlaces vecinos por lo que provocan la disminución de la magnitud del acoplamiento X-H.

El método CLOPPA-MNDO permite analizar estos efectos a partir de las variaciones de las contribuciones de caminos de acoplamiento CA semejantes para compuestos diferentes. En el esquema siguiente se muestran los OMLs que conforman la estructura electrónica molecular.



Esquema 1: Denominación de OMLs correspondientes a los aniones  $XH_3^-$

En la tabla 3 se presentan los CAs principales para los aniones  $XH_3^-$  con X = Si, Sn y Pb. Se observa cómo varía la importancia relativa del camino en el que participa el par libre respecto del CA diagonal  $A \rightarrow 1, A \rightarrow 1$  que consiste en la doble excitación del electrón localizado en el OM enlazante X-H hacia su antienlazante.

A medida que se incrementa Z, se hace más importante el efecto del par libre, lo que produce un valor de  $K(XH)$  cada vez más negativo. Los valores pequeños de K para X=Si y Sn se deben a que

las dos contribuciones principales son muy similares. Para el Pb el efecto del par~~x~~ libre es el predominante. Se confirma aquí una regla expresada por Wrackmeyer y Horchler / 3 /:" ...muchos efectos que son pequeños en el caso del  $^{119}\text{Sn}$  se transforman en grandes y significativos para el  $^{209}\text{Pb}$  También se observa que la suma de los dos CA principales reproduce las diferencias entre los valores teóricos totales.

Tabla 3: Caminos de Acoplamiento más importantes y sus variaciones para  $^1\text{K}(\text{XH})$  en los aniones  $\text{XH}_3^-$  con X = Si, Sn, Pb. (1)

CA				$^1\text{K}(\text{X-H})$					
$\alpha$	m	$\beta$	n	X = Si	X = Sn	X = Sn	X = Pb		
PL	1	A	1	8.56	-81.19	-43.5	-167.47	-308.09	-718.19
A	1	A	1						
B	2	A	1	14.07	13.00				
B	3	A	1	14.08	12.66		---		
Suma				36.71	-17.88		-308.70		
Total CLOPPA-MNDO				30.83	-20.70		-270.80		
				( Sn-Si )	( Pb-Sn )				
$\delta$ ; (PL,A)+1, A+1 ;				52.10	264.55				
$\delta$ ; CLOPPA-MNDO ;				51.53	260.00				

(1) Las unidades de K son ;  $10^{-19} \text{ N A}^{-2} \text{ m}^{-3}$  ;

## A.2 Efecto de la protonación de $\text{XH}_3^-$ ( X=Si, Sn, Pb ) sobre $^1\text{K(XH)}$

La geometría molecular de los compuestos  $\text{XH}_3^-$  para X = C, Si, Sn y Pb, es muy diferente de la de  $\text{XH}_4$  y  $\text{XH}_3^+$ . La forma de esta última es planar y las dos anteriores son tetrahédricas. Pyykkö y Wiesenfeld han reproducido satisfactoriamente las variaciones en  $^1\text{K}$ . Sin embargo, aunque se reconoce que el efecto del par libre es el determinante principal de estas variaciones, no se lo ha cuantificado teóricamente. Este efecto es similar para los compuestos que contienen átomos livianos ( X=C ) como para aquellos que contienen átomos pesados del mismo grupo ( X = Si, Sn, Pb ). Según se observa en la tabla 1a, al pasar de los compuestos  $\text{XH}_3^-$  a los  $\text{XH}_4$  las constantes reducidas se hacen más positivas. Este efecto es mayor para Z mayores. Se observa que para X = Sn y Pb se produce un cambio de signo, mientras que para X = Si se mantiene el mismo signo pero con la misma tendencia que en los casos anteriores. Un análisis CLOPPA-MNDO será adecuado para comprender estas propiedades particulares de  $^1\text{K(XH)}$ .

En la tabla 4a se muestran los dos principales CA para los compuestos con Si, Sn y Pb. Su contribución parcial reproduce más del 80% del valor total con excepción del  $\text{SnH}_3^-$ .

Tabla 4a: Términos principales de acoplamiento para X= Si, Sn, Pb.

CA <sup>(*)</sup>	PbH <sub>4</sub>		PbH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	TA (Hz)	PP	TA (Hz)	PP
A 1 A 1	3842.80	6.0917	1020.16	7.1500
B 1 A 1	-907.97	-0.8139	-1786.55	-1.4330
	<u>2934.83</u>		<u>- 766.39</u>	
	SnH <sub>4</sub>		SnH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
A 1 A 1	-2589.77	5.2473	-558.26	5.1806
B 1 A 1	237.46	-0.3581	754.38	-0.9310
	<u>-2352.31</u>		<u>196.12</u>	
	SiH <sub>4</sub>		SiH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
A 1 A 1	-199.61	3.7297	-225.46	4.8394
B 1 A 1	23.81	0.3818	162.00	1.5638
	<u>-175.80</u>		<u>- 63.46</u>	

\* El CA ( B→1, A→1 ) para los aniones es en realidad ( PL→1, A, 1 ).

-

Se observan dos características bien definidas:

i) Los caminos semejantes que difieren en la presencia o no del par libre, poseen signos iguales, pero sus magnitudes son muy diferentes.

ii) Los caminos que contienen al par libre ( PL→1, A→1 ) dan una contribución negativa.

Surge de aquí la pregunta sobre cual es la razón por la que los en los compuestos con Si no se produce el cambio de signo, o de otro modo, porque <sup>1</sup>K(XH) cambia su signo para X=Sn y Pb. En principio existen dos factores de naturaleza diferente: uno geométrico y el otro electrónico. El primero afecta al segundo.

Resulta interesante entender cuales son los factores que modifican el peso relativo de ambos caminos en los distintos pares de compuestos.

En la tabla 4b se muestran los Perturbadores y en la 4c los coeficientes de los OML involucrados en los dos CA de la tabla 4a.

Tabla 4b: Perturbadores sobre los núcleos X y H de los CA principales para los compuestos  $XH_4$  y  $XH_3^-$  ( X=Si,Sn,Pb )

Excitación:  $\alpha \rightarrow m \equiv A \rightarrow 1$

Atomo	Molécula					
	$PbH_4$	$PbH_3^-$	$SnH_4$	$SnH_3^-$	$SiH_4$	$SiH_3^-$
X	3.8789	0.8652	-1.6687	-0.3695	-0.3777	-0.3157
H	-0.2566	-0.2602	0.2619	0.2583	0.2354	0.2452

Excitación:  $\alpha \rightarrow m \equiv B \rightarrow 1$  (\*)

X	6.8590	7.5629	-2.2418	-2.7780	0.4402	0.7019
H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

\* Para los aniones la excitación B $\rightarrow$ 1 es, en realidad, PL $\rightarrow$ 1.

La forma explícita de los Perturbadores es  $U_{\alpha m, N}^{FC} = S_N^2(0) C_{\alpha N} C_{mN}$ . Se observa que tanto para el Sn como para el Pb, las variaciones de  $U_{\alpha m, X}$  son similares al pasar de  $XH_4$  a  $XH_3^-$  en ambos CA. Sin embargo, para el Si el orden de estas variaciones es muy inferior en la excitación A $\rightarrow$ 1. En cuanto a las variaciones en  $U_{B1, X}$  no son significativas. Lo mismo ocurre con la correspondiente a  $U_{A1, H}$ . Por otro lado, en la tabla anterior, 4a, se observa que las

variaciones en los valores de los PP para cada uno de los CA analizados [ es decir, considerando los PP del camino A→1,A→1 ( o de B→1,A→1), para  $XH_4$  y  $XH_3^-$  ] no resultan de peso. De este modo, la variación en  $U_{A1, Si}$  es el factor determinante de que se produzca la inversión del signo de  ${}^1K(XH)$  entre el Si y el Sn. Para el Si, la variación en el camino A→1,A→1 es despreciable comparada con lo que ocurre para el Sn o el Pb.

En la tabla 4c, se puede distinguir con claridad que el coeficiente  $C_{AX}$  del Si ( donde A  $\equiv$  OML Si-H ) varía sólo levemente del compuesto  $XH_4$  al  $XH_3^-$ , cosa que no ocurre para X=Sn o Pb. Los

Tabla 4c: Coeficientes de los OMLs en los principales CA. (\*)

OML: Ligante B

Atomo	Molécula					
	$PbH_4$	$PbH_3^-$	$SnH_4$	$SnH_3^-$	$SiH_4$	$SiH_3^-$
X	0.6625	-0.9538	0.5465	-0.9321	0.4203	-0.6649

OML: Ligante A

X	0.3746	-0.1091	0.4068	-0.1240	-0.3606	0.2990
H	0.6936	-0.8104	0.7136	-0.8188	-0.8298	0.8278

OML: Antiligante 1

X	0.1704	-0.1305	-0.2269	0.1656	0.2751	-0.2773
H	-0.6726	0.5838	0.6674	-0.5736	-0.5159	0.5386

(\*) El OML Ligante B para los aniones es el PL. otros coeficientes no aportan variaciones significativas. Además, el valor absoluto del coeficiente s del OML ligante es mayor que el del antiligante sólo para X=Si en los compuestos  $XH_3^-$ . Entonces, este análisis nos permite concluir que el par libre del  $SiH_3^-$  tiene



un efecto de igual sentido al de los otros aniones ( cambia el signo del CA ) pero de una magnitud muy inferior. El caracter s del enlace Si-H no se modifica sustancialmente al pasar del  $\text{SiH}_3^-$  al  $\text{SiH}_4$ .

### A.3 Análisis de $^1\text{K}(^{119}\text{Sn}-\text{X} ; \text{X} = \text{C}, \text{Sn} )$ para $\text{Sn}(\text{XH}_3)_3^-$

El estudio de estos acoplamientos resulta muy útil ya que permite correlacionar el efecto de los sustituyentes sobre el pará libre del Sn central.

En primer lugar se debe considerar cuales son los mecanismos que predominan en estos acoplamientos. En los casos anteriores, dentro de la aproximación monocéntrica, sólo sobrevive el término FC. En la tabla 5 se presentan los valores con los que contribuye cada mecanismo de interacción. Es claro que el principal es el FC. Los otros dos tienen magnitudes similares y signos opuestos. El

Tabla 5: Valores calculados y experimentales para el acoplamiento  $^1\text{J}(\text{Sn}-\text{X})$  en los compuestos  $\text{Sn}(\text{XH}_3)_3^-$  con  $\text{X}=\text{C},\text{Sn}$ .

X	FC	PSO	SD	Total	Exp.
C	81.53	7.25	-10.92	77.86	155 <sup>(a)</sup>
Sn	-1277.75	-27.77	25.40	-1270.12	-5000 <sup>(b,c)</sup>

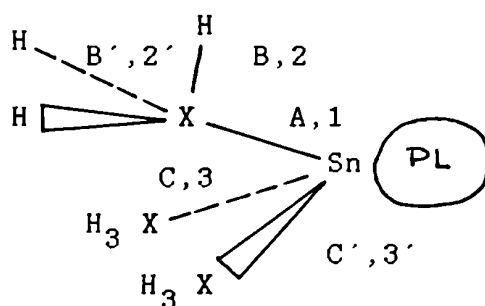
(a) Tomado de Ref./ 12 /.

(b) Valores tomados del compuesto  $\text{Sn}(\text{SnMe}_3)_3^-$ .

(c) Tomado de Ref./ 13 /.

método CLOPPA-MNDO reproduce la tendencia experimental teniendo presente que los compuestos modelo difieren de la moléculas utilizadas como contrapartida experimental de este análisis, en los H que se han reemplazado por grupos Me.

En el esquema siguiente se visualizan los OMLs de los modelos.



En la tabla 6a se presentan los principales términos de acoplamiento TA para la perturbación FC. De aquí es evidente que resulta imposible realizar un análisis exhaustivo teniéndolos a todos en cuenta. Por esta razón se adoptó un criterio de selección

Tabla 6a: Términos de Acoplamiento principales para  ${}^1J(\text{Sn-X})^{(a,b)}$

TA				X	
$\alpha$	m	$\beta$	n	C	Sn
PL	1	A	1	330.06	-1406.67
A	1	A	1	-210.10	229.48
PL	1	PL	1	-17.24	-119.54
PL	1	A	2'	-16.41	-503.02
PL	1	A	2''	-16.41	-502.76
PL	1	A	2	-23.08	-345.71

Tabla 6a: Continuación

$\alpha$	m	$\beta$	n	C	Sn
PL	2'	A	2'	10.79	152.13
PL	2''	A	2''	10.79	152.04
PL	1	B'	1	-35.72	136.27
PL	1	B''	1	-35.63	136.18
PL	3	A	3	< 10	130.65
PL	3'	A	3'	< 10	130.39

(a) Todos los valores están en Hz.

(b) Los OML ocupados van en letras y los vacantes en números.

que consistió en lo siguiente:

Si se considera, por un lado la contribución de aquellos caminos que contengan a los OMLs correspondientes al enlace Sn-X y/o al par libre del Sn central, y por otro lado la contribución total del resto de los CA construidos a partir de ( A+1, A+1 ) o ( PL+1, A+1 ) mediante el reemplazo de uno, dos o tres de estos OMLs por cualquiera de los otros, se encuentra que:

	X = C	X = Sn
$\sum$ contribuciones CA $\equiv$ ( A/PL+1, A/PL+1 )	102.72	-1296.72
$\sum$ contribuciones de los otros CA	-3.11	246.26

Se puede interpretar este resultado suponiendo que los efectos producidos por los otros enlaces ( distintos de A, PL y 1 ) se cancelan entre sí, quedando CA tomados de referencia como los responsables del efecto neto.

Por el hecho de comparar acoplamientos de Sn-Sn con Sn-C es más conveniente hacerlo en términos de la constante de acoplamiento reducida efectiva  $K'_{NN'} = K_{NN'} / S_N^2(0)S_{N'}^2(0)$ . Esta última es útil sólo cuando el mecanismo dominante es el FC ( como en nuestro caso ) y no hay además un cambio significativo de  $S_N^2(0)$  al pasar de una molécula a otra. En estas circunstancias  $K'_{NN'}$  será función sólo de la estructura electrónica que transporta la información de la perturbación  $H'$  entre los núcleos N y N', que es alterada por la conjugación con el par libre.

En la tabla 6b se muestran los tres CA que se analizarán en detalle en ambos compuestos. Se observa que los PP son muy similares para cada par de CA semejantes. Como los valores finales de las  $K'_{\alpha m, \beta n}$  son muy diferentes, la mayor variación se deberá producir en los perturbadores.

Al comparar las relaciones entre las constantes reducidas K y

Tabla 6b: Contribuciones más importantes del término FC. Valores de los Propagadores y de las constantes reducidas.

CA				Propagador		$K_i; 10^{-19} NA^{-2} m^{-3} \zeta$		$K'_i; 10^{-44} NA^{-2} m^{-3} \zeta$	
$\alpha$	m	$\beta$	n	C	Sn	C	Sn	C	Sn
A	1	A	1	4.5001	3.6980	185.73	136.08	81.75	9.21
PL	1	A	1	-1.0239	-0.7700	-291.77	-834.16	-128.42	-56.44
PL	1	PL	1	3.2654	3.4242	15.24	-70.88	6.71	-4.80
						-90.80	-768.96	-39.96	-52.02
Total CLOPPA-MNDO						-72.07	-757.71	-31.72	-51.26

las constantes reducidas efectivas  $K'$  resulta un hecho curioso. En el CA diagonal  $A \rightarrow 1$ ,  $A \rightarrow 1$  se mantiene lo que parecería natural: si  $|K(Sn-C(X))| > |K(Sn-Sn(X))|$  luego será  $|K'(Sn-C(X))| > |K'(Sn-Sn(X))|$ . Sin embargo, esto no se cumple para los caminos  $PL \rightarrow 1$ ,  $A \rightarrow 1$  y  $PL \rightarrow 1$ ,  $PL \rightarrow 1$ .

En forma explícita  $K$  y  $K'$  estarán dadas por:

$$K_{PL1,A1}(SN-X) = cte \left[ U_{PL1,Sn} U_{A1,X} + U_{A1,Sn} U_{PL1,X} \right] W_{PL1,A1}$$

Para  $K'$  se tiene la misma expresión formal que para  $K$  pero con  $U'$  en lugar de  $U$ . El Propagador continúa siendo el mismo.

En la tabla 6c se presentan los perturbadores que aparecen en estas fórmulas. Se distingue con claridad que los segundos términos de las sumas interiores a los corchetes son despreciables frente a los primeros.

Los perturbadores efectivos  $U'_{A \rightarrow 1, X}$  son muy similares para ambos sustituyentes. Por tanto la variación en  $K'$  depende de  $U'_{PL \rightarrow 1, Sn}$  y de los propagadores. Pero los PP son los mismos tanto para  $K$  como para  $K'$ . Luego, no los consideraremos en este análisis.

Ahora bien, el perturbador  $U_{A \rightarrow 1, X}$  difiere de su correspondiente efectivo en la densidad electrónica sobre el núcleo  $X$ . De aquí que  $U_{A \rightarrow 1, Sn}$  es seis veces superior a  $U_{A \rightarrow 1, C}$ . Por otro lado, la variación entre los perturbadores  $U'_{PL \rightarrow 1, Sn}$  se mantendrá la misma que para los perturbadores  $U_{PL \rightarrow 1, Sn}$  son mayores, en valor absoluto, cuando  $X = c$ . Esta relación es opuesta a la de los

Tabla 6c: Valores de Perturbadores y coeficientes atómicos de los OML PL, A y 1 para los átomos de Sn y X. (a,b)

Excitac.	$U_{\alpha m, Sn}$		$U'_{\alpha m, Sn}$	
	X = C	X = Sn	X = C	X = Sn
$\alpha \rightarrow m$				
A $\rightarrow$ 1	-0.4098	0.0623	-0.0228	0.0035
PL $\rightarrow$ 1	-2.8223	1.8338	-0.1568	0.1019

	$U_{\alpha m, X}$		$U'_{\alpha m, X}$	
	X = C	X = Sn	X = C	X = Sn
A $\rightarrow$ 1	0.4013	-2.3682	0.1450	-0.1315
PL $\rightarrow$ 1	0.0066	0.0452	0.0024	0.0025

i	$C_{i, Sn}$		$C_{i, X}$	
	X = C	X = Sn	X = C	X = Sn
A	-0.1339	0.0334	-0.5250	0.7947
PL	-0.9222	0.9831	-0.0086	-0.0152
1	0.1700	0.1036	-0.2762	-0.1656

a)  $U'_{\alpha m, N} = C_{\alpha, N} C_{m, N}$

b)  $S_C^2(0) = 2.7671$  ; a.u.¿.

$S_{Sn}^2(0) = 18.0043$  ; a.u.¿.

perturbadores  $U_{A \rightarrow 1, X}$ . Se explica de este modo el hecho curioso que se observa en la misma tabla ,y señalado antes, en cuanto a las relaciones inversas entre K y K'.

El significado físico que se desprende de este análisis es que el par libre del Sn afecta en mayor medida la estructura de transmisión del acoplamiento Sn-X cuando X = C. Pero por ser la densidad electrónica del Sn mucho mayor que la del C, el efecto observable es contrario.

A partir de los perturbadores  $U'_{\beta n, X}$  se encuentra que las excitaciones son muy semejantes sobre el núcleo X para ambos sustituyentes. Se deduce nuevamente que el efecto más importante se origina sobre el Sn central. En realidad, sobre los sustituyentes se produce una compensación si bien es mayor el valor del coeficiente s cuando  $X = \text{Sn}$ , por ejemplo para el OML ligante, ocurre lo contrario para el OML antiligante.

Es de notar la diferencia entre los coeficientes s del Sn central tanto para el par libre como para el OML antiligante 1. Los gráficos 1a y 1b muestran las diferencias en las densidades electrónicas de los pares libres correspondientes a los átomos de Sn centrales.

Gráfico 1a: Par libre del Sn central en el anión  $\text{SnMe}_3^-$ .

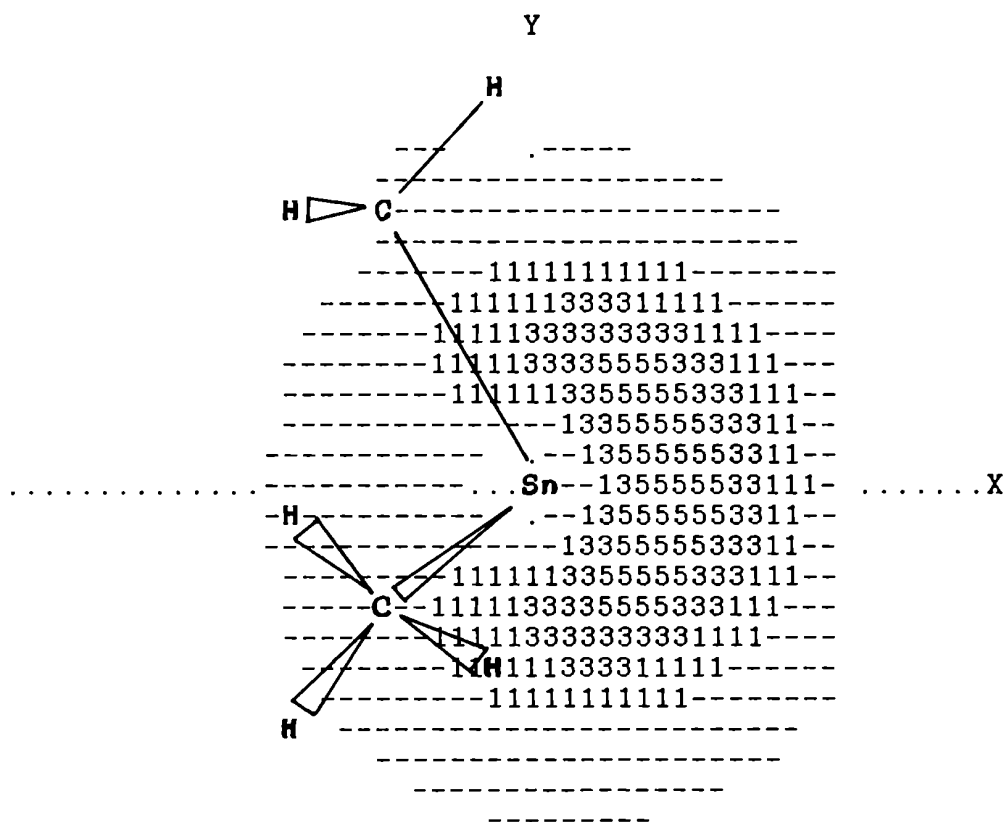
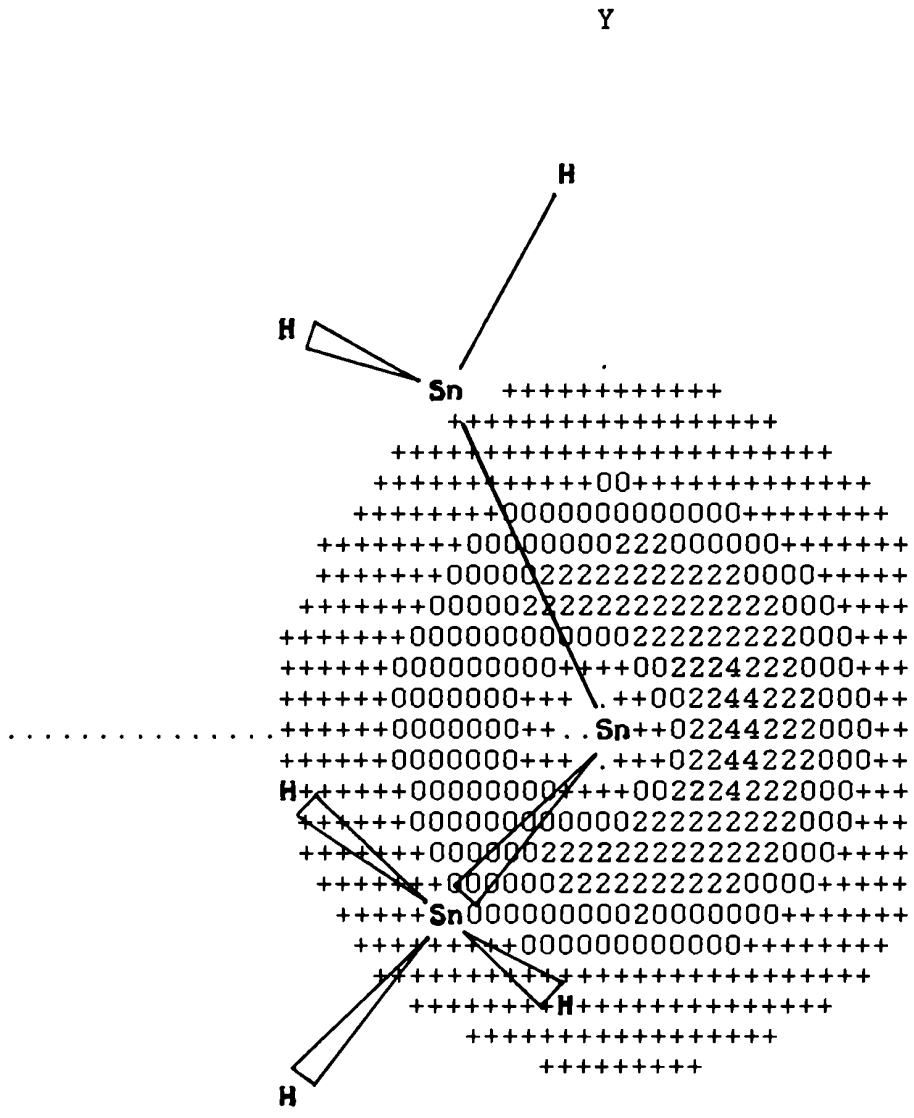


Gráfico 1b: Par Libre del Sn central en el anión  $\text{Sn}(\text{SnH}_3)_3^-$ .





Del análisis precedente se pueden extraer dos conclusiones:

i) El grupo funcional  $\text{SnH}_3$  es un atractor de electrones más fuerte que el Me para este tipo de moléculas. Esto provoca un incremento en la probabilidad de excitación para los pares de OMLs (ligantes y antiligantes) de los enlaces en  $\text{XH}_3$  cuando  $\text{X}=\text{Sn}$ . Esta sería la causa de que se observen, en la tabla 6a, pesos relativos tan diferentes para los caminos en los que aparecen los OMLs correspondientes al enlace X-H. Se puede inferir de aquí que el solapamiento entre el OML ligante del enlace X-Sn y el OML antiligante X-H será mayor para  $\text{X}=\text{Sn}$  que para  $\text{X}=\text{C}$ . Esto es exactamente lo que se observa:

$\alpha$	m	$U'_{\alpha m, \text{Sn}(X)}$	$U'_{\alpha m, \text{C}(X)}$
A	2'	0.2033	0.1699
A	2	0.1618	0.1498

ii) El efecto neto del PL sobre el acoplamiento X-Sn es mayor para  $\text{X} = \text{Sn}$   $\left[ | K_{\text{PL1}, \text{A1}}(\text{Sn-Sn}) | > | K_{\text{PL1}, \text{A1}}(\text{Sn-C}) | \right]$ . Sin embargo esta relación se invierte cuando se consideran las constantes reducidas efectivas. De todos modos, tanto para  $K(\text{X-Sn})$  como para  $K'(\text{X-Sn})$ , se mantiene que la contribución debida al PL es más negativa cuando  $\text{X} = \text{Sn}$ .

**Series  $\text{XMe}_4$  y  $\text{X}_2\text{Me}_3\text{H}_3$  con  $\text{X} = \text{Sn}$  y  $\text{Pb}$**

En estas series los acoplamientos de interés son los anómalos  ${}^1K(\text{XC})$  y  ${}^1K(\text{XX})$ . En forma experimental se ha encontrado que para X

= Pb se produce una disminución drástica en ellos / 14,20 /. Wrackmeyer y Horchler / 3 / han mostrado que muchos efectos pequeños para el  $^{119}\text{Sn}$  se transforman en grandes y significativos para el  $^{209}\text{Pb}$ .

Para los acoplamientos X-C se han presentado dos argumentos que tratan de explicar este fenómeno:

a) Empíricamente / 16 / se ha demostrado que existe una buena correlación entre la constante de acoplamiento y el carácter s y/o la carga nuclear efectiva del átomo central, con algunas excepciones. Los acoplamientos  $^1K(\text{Sn-C})$  son pequeños cuando el Sn está unido a átomos electropositivos ( como por ejemplo el compuesto  $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$  ) / 8 / y son en general grandes cuando los sustituyentes son electronegativos o de gran tamaño.

b) Pekka Pyykkö ha atribuido su origen a un efecto tipo orbitales de frontera / 15 /. El OM ocupado de mayor energía sería el que domina la tendencia del acoplamiento y contiene un carácter s definido.

En la tabla 7a se presentan los resultados de cálculos para algunos compuestos donde el átomo central está unido a sustituyentes electropositivos y/o electronegativos. Se observa que el método CLOPPA-MNDO reproduce las tendencias experimentales aunque en forma atenuada. Así,  $^1K(\text{Pb-C})$  para la molécula  $\text{Me}_3\text{PbPbH}_3$  es menor que para  $\text{PbMe}_4$  pero en una proporción muy pequeña respecto de sus valores empíricos. En cuanto al acoplamiento Sn-H, en la tabla 7b ( página siguiente ) se pueden comparar los efectos de los grupos  $\text{Me}_3\text{Sn}$  y  $\text{H}_3\text{Sn}$ . Se desprende de aquí que el primero de

estos grupos es más electropositivo que el segundo.

Tabla 7a: Valores teóricos y experimentales para  ${}^1K(X-C)$

Compuesto	$K(X-C)^{(a)}$		
	CLOPPA-MNDO <sup>(b)</sup>	Exp.	REX-K
Me <sub>4</sub> Sn	288.41	300	
Me <sub>3</sub> SnCl	293.67	342	
Me <sub>3</sub> SnSnH <sub>3</sub>	275.49	217 <sup>(b)</sup>	
Me <sub>4</sub> Pb	344.94	396	
Me <sub>3</sub> PbPbH <sub>3</sub>	279.66	44	

a) En unidades de ;  $10^{-19} \text{ N A}^{-2} \text{ m}^{-3} \text{ } \dot{\text{z}}$

b) Sólo FC.

c) Ref. / 17 /.

Tabla 7b: Valores teóricos y experimentales para  ${}^1K(X-H)$ .

Compuesto	$K(X-H)^{(a)}$		
	CLOPPA-MNDO <sup>(b)</sup>	Exp.	REX-K
Me <sub>3</sub> SnSnH <sub>3</sub>	455.24	---	
H <sub>3</sub> SnSnH <sub>3</sub>	499.77	---	247
Me <sub>3</sub> SnH		390 <sup>(c)</sup>	
H <sub>3</sub> SnH	545.18	430 <sup>(d)</sup>	
Me <sub>3</sub> PbPbH <sub>3</sub>	720.89		

a) En unidades ;  $10^{-19} \text{ N A}^{-2} \text{ m}^{-3} \text{ } \dot{\text{z}}$ .

b) Valores promediados sobre las tres posiciones de X-H.

c) Tomado de Ref./ 3 /.

d) Tomado de Ref./ 18 /.

Estudio de las series  $H_6X_2$  y  $Me_3XYH_3$  con  $X, Y = {}^{119}Sn$  y  ${}^{207}Pb$

De nuestro interés son los acoplamientos a uno, dos y tres enlaces. En particular, responder a las siguientes preguntas:

- Cuáles son los factores electrónico-estructurales que producen valores tan pequeños para  ${}^1J(Pb-C)$  y  ${}^1J(Pb-Pb)$  en la molécula "hexametildilead" ?.
- Se puede responder en forma teórica al interrogante sobre si  ${}^2J(Pb-C)$  es mayor que  ${}^1J(Pb-C)$  en la misma molécula ?. Es esta una excepción a la regla general  ${}^1K(NN') \gg {}^2K(NN')$  ?.
- Se mantiene la regla de Karplus para acoplamientos a tres enlaces cuando intervienen átomos pesados ?.
- Se reproducen teóricamente las relaciones empíricas de los acoplamientos X-H y X-C ?.

Se conoce / 3 / que la química de los elementos más pesados de los grupos principales difiere considerablemente respecto de la correspondiente a sus congéneres más livianos. Los estudios experimentales sobre las características de los parámetros de RMN para compuestos con Sn tratan siempre de relacionarlos con los otros elementos del grupo IV. En especial con el Pb. Resulta atractivo y útil comparar las propiedades físicas de ambas familias de compuestos.

Se presentan primeramente los cálculos de  ${}^nJ(X-H)$  y  ${}^nJ(X-C)$  a fin de responder algunas de las preguntas iniciales y preparar al lector para el entendimiento de los mecanismos electrónicos determinantes de las  ${}^1J(X-Y)$ .

Consideraciones previas a este trabajo / 18 / han asumido al mecanismo de FC como el más importante para los acoplamientos en los que intervienen átomos de Sn o Pb.

A partir de una aproximación severa para el cálculo de Js, denominada aproximación de energía promediada /19/, Pople y Santry demostraron que los términos que no son de contacto son importantes sólo cuando hay enlaces múltiples entre los átomos acoplados. Es bien sabido que los átomos pesados son poco propensos a la formación de dichos enlaces. Por otro lado, Pyykkö y Wiesenfeld /10/ han mostrado que, en compuestos similares a los que nos ocupan en esta sección, es el mecanismo de Fermi el dominante. Finalmente, cálculos realizados con el método CLOPPA MNDO demuestran que las contribuciones PSO ySD son menores en un 10% respecto de las FC. Por lo anterior se presentan, en todos los casos, los valores del término FC únicamente.

Un fenómeno curioso se produce para el acoplamiento  $^1J(\text{Pb-C})$  en la molécula de "hexametildilead". En un primer trabajo W. McFarlane y colaboradores / 22 / determinaron que la magnitud de  $^1J(\text{Pb-C})$  es menor que  $^2J(\text{Pb-C})$ . Sorprendidos por este hecho dejaron abierta la posibilidad de que la desigualdad correcta sea la opuesta. Al mismo tiempo sostuvieron que  $|^2J(\text{PbH})| > |^3J(\text{PbH})|$ . En un trabajo posterior McFarlane y otros / 7 / encuentran que también el acoplamiento  $^1J(\text{Pb-Pb})$  es demasiado pequeño si se tienen en cuenta las características de los otros acoplamientos entre átomos del grupo IV.

Se podría pensar, a partir de similitudes entre los comportamientos de  $^1J(\text{X-H})$  respecto de  $^1J(\text{X-C})$ , que si el

acoplamiento  $^1J(\text{Pb-C})$  es inusual en un compuesto dado, ocurriría un efecto similar sobre el  $^1J(\text{Pb-H})$  si se reemplaza un grupo Me por H en el mismo compuesto. Se debería, además, poder confrontar estos resultados con los valores encontrados para acoplamientos Sn-C y Sn-H en idénticas moléculas donde se reemplaza al Pb por Sn. Por último, / 11 / sostiene que, en general, para acoplamientos con los elementos más electropositivos, se cumple la siguiente relación

$$^1K(\text{Si-X}) < ^1K(\text{Sn-X}) < ^1K(\text{Pb-X})$$

En las tablas 8a,8b se muestran los valores teóricos de los acoplamientos a uno y dos enlaces del tipo X-H y X-C, con X=Sn,Pb.

Tabla 8a: Valores teóricos y experimentales para  $^nJ(\text{XH})$ , n=1,2,3.<sup>1</sup>

Compuesto	$^1J(\text{X-H})$	$^2J(\text{X-H})$	$^2J(\text{XH}_{\text{Me}})$	$^3J(\text{XH}_{\text{Me}})$
$\text{Me}_3\text{PbPbH}_3$	1793.26 ; 720.89; ;	106.37 (127.0) <sup>a</sup> ; 42.76; ;	-83.30 (-42.1) <sup>b</sup> ; -33.49; ; ; -16.92; ;	12.91 (22.9) <sup>c</sup> ; 5.19; ; ; 9.21; ;
$\text{H}_3\text{PbPbH}_3$	1775.7 ; 713.83; ;	233.27 ; 93.77; ;		
$\text{PbH}_4$	2313.01 ; 929.83; ;			
$\text{Me}_3\text{SnSnH}_3$	-2050.63 ; 455.24; ;	-146.30 ; 32.48; ;	101.52 (48.3) <sup>d</sup> ; -22.54; ;	-14.86 ; 3.30; ;
$\text{H}_3\text{SnSnH}_3$	-2251.23 ; 499.77; ;	-141.08 ; 31.32; ;		
$\text{SnH}_4$	-2455.77 ; 545.18; ;			

<sup>1</sup> Los valores de J en Hz. Entre ( ) los datos exp. y entre ; ; K.

a.  $^2J(\text{PbH}_{\text{Et}})$  (en  $\text{Me}_3\text{PbEt}$ ) = 127.0 Hz. Ref. / 20 /.

b.  ${}^2J(\text{PbH}_{\text{Me}})$  (en  $\text{PbMe}_4$ ) = -60.5 Hz. Ref. / 21 , 22 /.

c. Ref. / 22 /.

d. Se reemplaza H por Me. Ref. / 23 /.

Tabla 8b: Valores teóricos y experimentales para  ${}^nJ(\text{X-C})$ ,  $n=1,2$ .<sup>1</sup>

Compuesto	${}^1J(\text{X-C})$		${}^2J(\text{X-C})$	
$\text{M}_3\text{PbPbH}_3$	182.16	( 92 ) <sup>a</sup>	7.88	( 28 ) <sup>a</sup>
	¡288.18¿	¡145.54¿	¡12.47¿	¡44.3¿
$\text{Me}_3\text{PbCH}_3$	200.44	(250.32)		
	¡317.06¿	¡396¿ <sup>b</sup>		
$\text{Me}_3\text{SnSNH}_3$	-310.94	-245.80 <sup>c</sup>	-11.56	
	¡276.11¿	¡217.29¿	¡10.22¿	
$\text{SnMe}_4$	-324.79	(-337.84) <sup>b</sup>		
	¡288.41¿	¡300¿		

(1) J se da en ¡Hz¿. Entre ( ) los valores exp. y entre ¡¿ K.

a) Estos valores están invertidos en la literatura: Ref./ 22 /.

b) Ref./ 24 /.

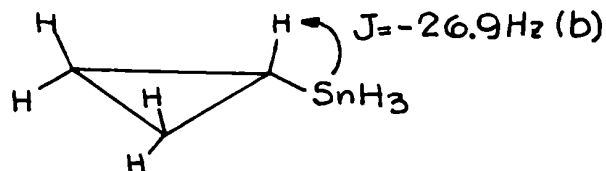
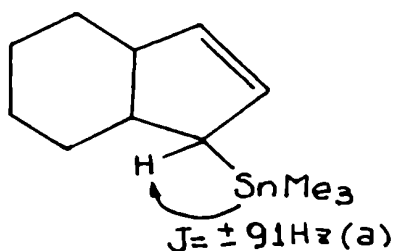
c) Valor para  $\text{Me}_3\text{SnSiMe}_3$  de Ref./ 8 /.

De acuerdo con los resultados generales presentados en la tabla 1, el método CLOPPA-MNDO reproduce en forma aceptable los  $J(\text{X-H})$  y  $J(\text{X-C})$ . En las moléculas aquí analizadas se verifica la siguiente regla bien establecida "cuando los sustituyentes son más electropositivos los acoplamientos disminuyen su magnitud". Al confrontar los valores para  $\text{X} = \text{Sn}$  o  $\text{Pb}$  se puede considerar que se reemplaza un H por  $\text{H}_3\text{X}$  o  $\text{Me}_3\text{X}$ , los que son de electropositividad creciente en ese orden. En ambos casos ( es decir,  $\text{X}=\text{Sn}$  o  $\text{Pb}$  ) se cumple con la regla anterior.

Por otro lado, se satisface también con la desigualdad enunciada más arriba. Sin violar lo anterior,  $^1K(\text{Pb-C})$  podría valer 28 o 92  $[10^{-19} \text{ N A}^{-2} \text{ m}^{-3}]$ . Pero los valores calculados para  $^2J(\text{X-C})$  y  $^2J(\text{X-H})$  indican que estarían invertidos en la bibliografía los acoplamientos  $^1,^2J(\text{Pb-C})$  en el "hexametildilead". Con estas consideraciones el acoplamiento  $^1J(\text{Pb-C})$ , aunque resulta más pequeño que lo esperable, no es tan anormal.

Como la molécula  $\text{Me}_3\text{PbPbMe}_3$  posee una energía de disociación de aproximadamente la mitad respecto de  $\text{Me}_3\text{SnSnMe}_3$  ( lo que indica un enlace Pb-Pb mucho más débil que el Sn-Sn ) parece evidente que los efectos de cualquiera de los grupos  $\text{PbMe}_3$  sobre el otro, serán menores que en el caso del  $\text{SnMe}_3$ , con lo que las características del acoplamiento  $^1J(\text{Pb-C})$  deberán ser similares a las obtenidas para el  $\text{PbMe}_4$ .

Un tratamiento separado merece el estudio de  $^2J(\text{X-H})$  y  $^3J(\text{X-H}_{\text{Me}})$ . En el caso de  $^2J(\text{X-H}_{\text{Me}})$  su signo es contrario y su magnitud es menor que  $^2J(\text{X-H})$ . En la bibliografía no se han encontrado valores experimentales de estos últimos. Sin embargo, existen al menos dos casos para los que  $^2J(\text{Sn-H})$  es negativo



a) Ref. / 25 /.

b) Ref. / 26 /.



El valor de  $^2J(\text{Pb-H})$  es positivo para los protones etilénicos del compuesto  $\text{Me}_3\text{PbEt}$  / 20 /. Esto demuestra que el método CLOPPA MNDO reproduce este tipo de acoplamientos al menos en forma cualitativa. De aquí se puede proponer, extrapolando estos resultados, que nuestro método reproducirá también los acoplamientos  $^2J(\text{X-C})$  en arreglos moleculares análogos a los mencionados para X-H. Por tanto se refuerza el argumento teórico que establece, para la molécula  $\text{Me}_3\text{PbPbH}_3$ , la relación

$$^1J(\text{Pb-C}) \gg ^2J(\text{Pb-C})$$

En la tabla 8a se observa que se cumple también:

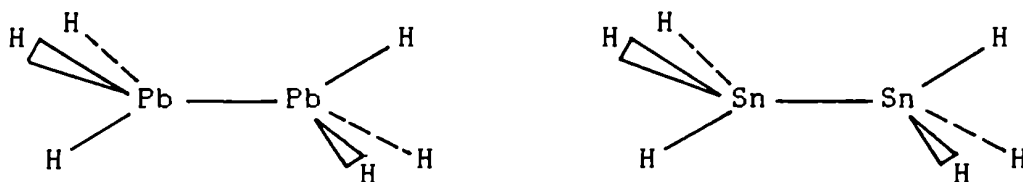
$$| ^2K(\text{Pb-H}) | > | ^2K(\text{Sn-H}) |$$

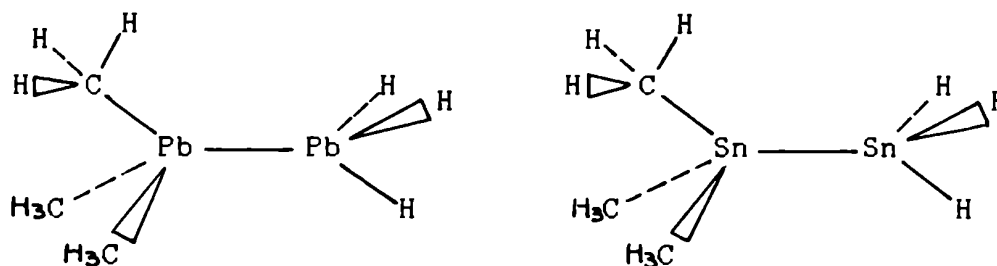
y para los hidrógenos metilénicos:

$$| ^2K(\text{Pb-H}) | > | ^2K(\text{Sn-H}) |$$

Cabe mencionar que se reproducen correctamente las asignaciones de  $^2J(\text{Pb-H}_{\text{Me}})$  y  $^3J(\text{Pb-H})$  del trabajo de McFarlane / 22 /.

En cuanto a la dependencia de los acoplamientos a tres enlaces con el ángulo diedro, en el esquema siguiente se muestran los valores de J ( en Hz ) obtenidos con nuestro método.





Estos valores se corresponden con las tendencias y signos experimentales encontrados en compuestos similares. Por ejemplo, el hecho de que para átomos en una conformación *trans* el acoplamiento es máximo y que los acoplamientos reducidos del H con Pb o Sn son usualmente positivos / 27 , 28 /.

McFarlane ha encontrado /29/ un acoplamiento  ${}^3J(\text{SnSnCH}) = -17.3\text{Hz}$  en compuestos similares al del esquema superior para el cual  ${}^3J(\text{Sn-H}) = -14.98\text{ Hz}$ .

#### ESTUDIO DE LOS ACOPLAMIENTOS ${}^1J(\text{XX})$ para $\text{Me}_3\text{XXMe}_3$ con X = Sn, Pb.

Si se pretende conocer el mecanismo electrónico que produce un valor tan pequeño para  ${}^1J(\text{Pb-Pb})$  en la molécula "hexametildilead", conviene relacionarlo con los valores encontrados para compuestos similares. Las siguientes son causas posibles del efecto señalado: i) influencia particular de los sustituyentes, ii) factores propios del enlace Pb-Pb, iii) ambas cosas a la vez.

La molécula de  $\text{Pb}_2$  ha sido ampliamente estudiada teórica y experimentalmente por sus particulares características respecto

del Sn<sub>2</sub>. Cálculos *ab initio* / 30 / y energías de disociación experimentales / 31 / demuestran que el enlace Pb-Pb es, en este caso, mucho más débil que el correspondiente al Sn-Sn

	Energía de disociación [eV]	
	Exp.	Teor.
Pb <sub>2</sub>	0.88	0.88
Sn <sub>2</sub>	1.86	1.94

Sin embargo, el enlace Pb-Pb del Pb<sub>2</sub> puede diferir en mucho respecto del de los compuestos R<sub>3</sub>PbPbR'<sub>3</sub> ( R,R' = H, Me ). Se justifica entonces plenamente un cálculo CLOPPA-MNDO ya que, por un lado reproduce los valores experimentales encontrados para <sup>1</sup>J(Pb-Pb) ( ver tabla 1a ); y por otro lado, se podría determinar si este método puede brindar información adicional sobre estas cuestiones planteadas.

En la tabla 9a se presentan los valores teórico-experimentales de los cuatro compuestos seleccionados para este análisis

Tabla 9a: Valores del acoplamiento X-X en las familias estudiadas.

Compuesto	R	R'	X	J(Teor.)	J(Exp)
1a	H	H	Pb	1130	---
1b	Me	H	Pb	389	+290 <sup>(a)</sup>
2a	H	H	Sn	4193	---
2b	Me	H	Sn	3154	+4460 <sup>(b)</sup>

a) Ref. /14/ ; R' ≡ Me.

b) Ref. /3/ ; R' ≡ Me.

Se observa de inmediato que los grupos funcionales metilénicos hacen disminuir sensiblemente el valor de J. Sus efectos sobre los

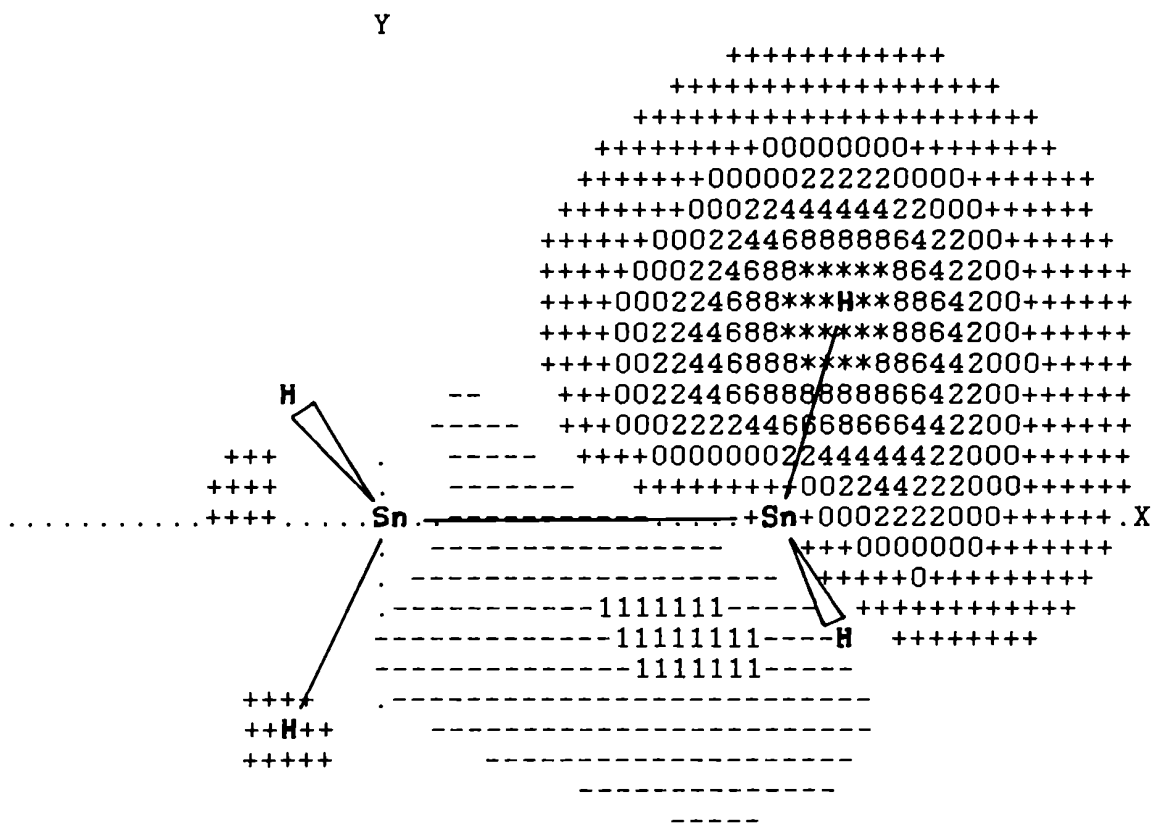
compuestos tipo 1 es mucho mayor que sobre los del tipo 2.

Por otro lado, el valor de J para el compuesto 1a es pequeño respecto de 2a. Estas observaciones hacen suponer que en este caso se suman los dos efectos mencionados i) y ii): uno intrínseco al enlace Pb-Pb y otro derivado de los sustituyentes.

El método de localización de Engelmann / 32 / permite comparar las características de los OMLs enlazantes y antienlazantes del enlace X-X. Los gráficos siguientes muestran algunas de ellas.

A) Gráficos de OMLs enlazantes y antienlazantes para  $H_3SnSnH_3$

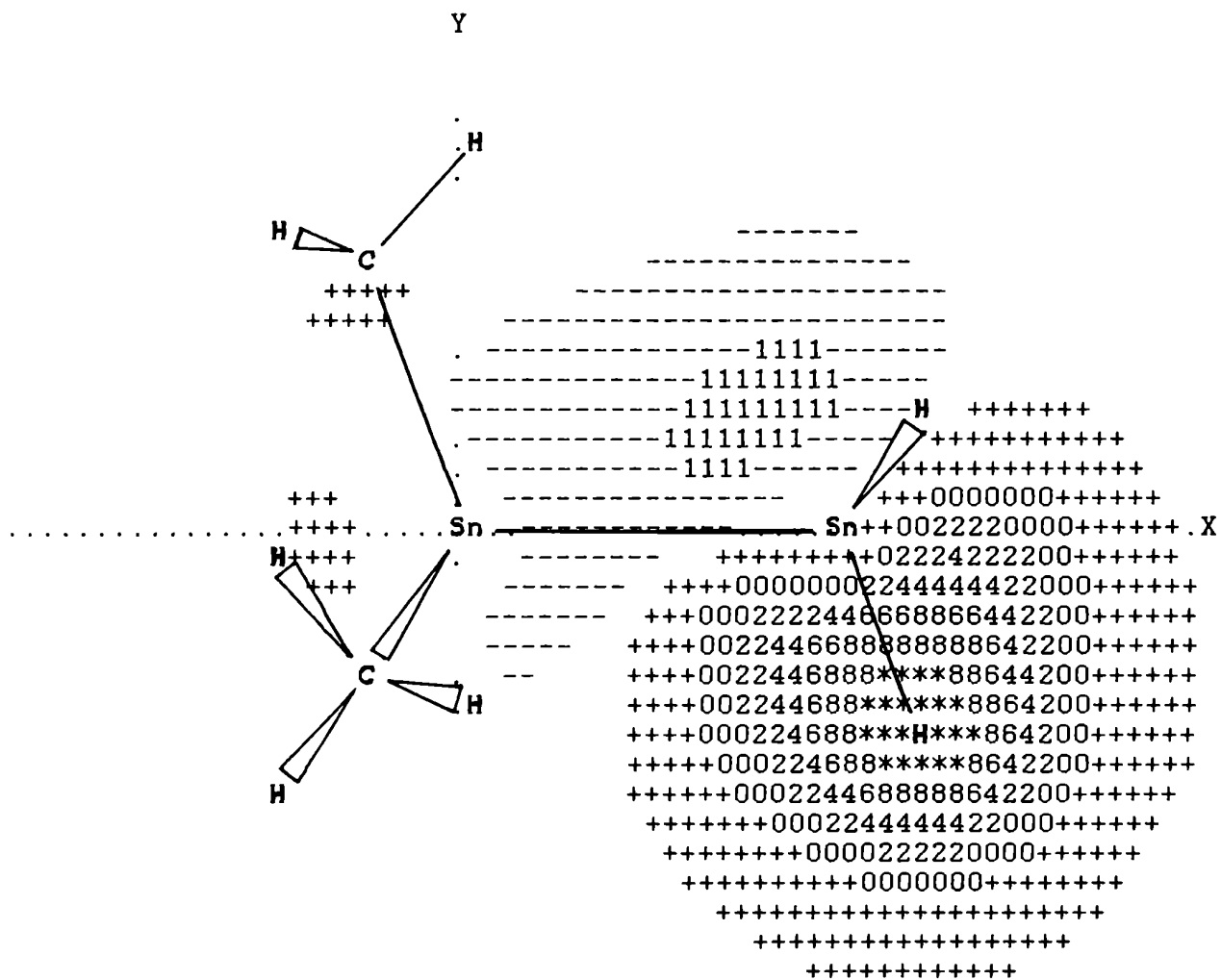
1. OML enlazante Sn-H





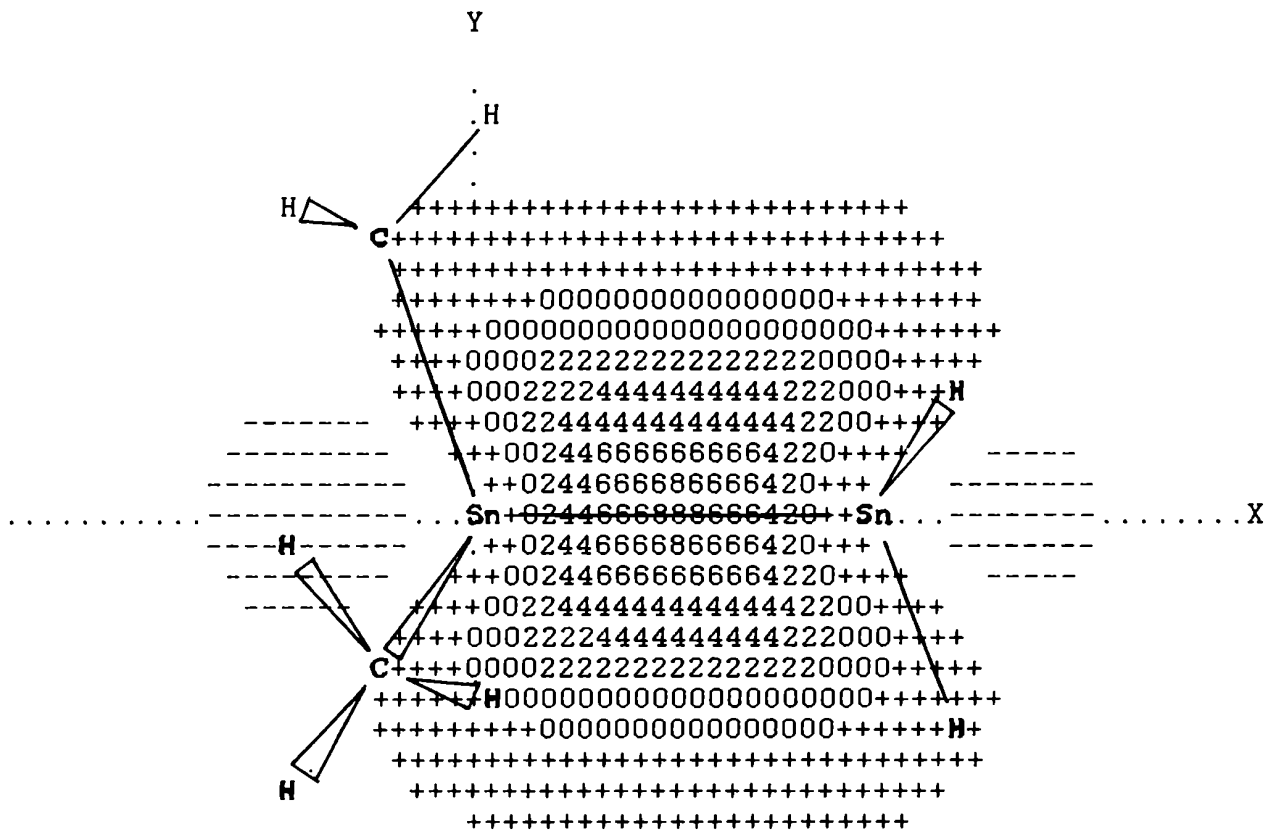
B) Gráficos para  $\text{Me}_3\text{SnSnH}_3$

1. OML enlazante Sn-H





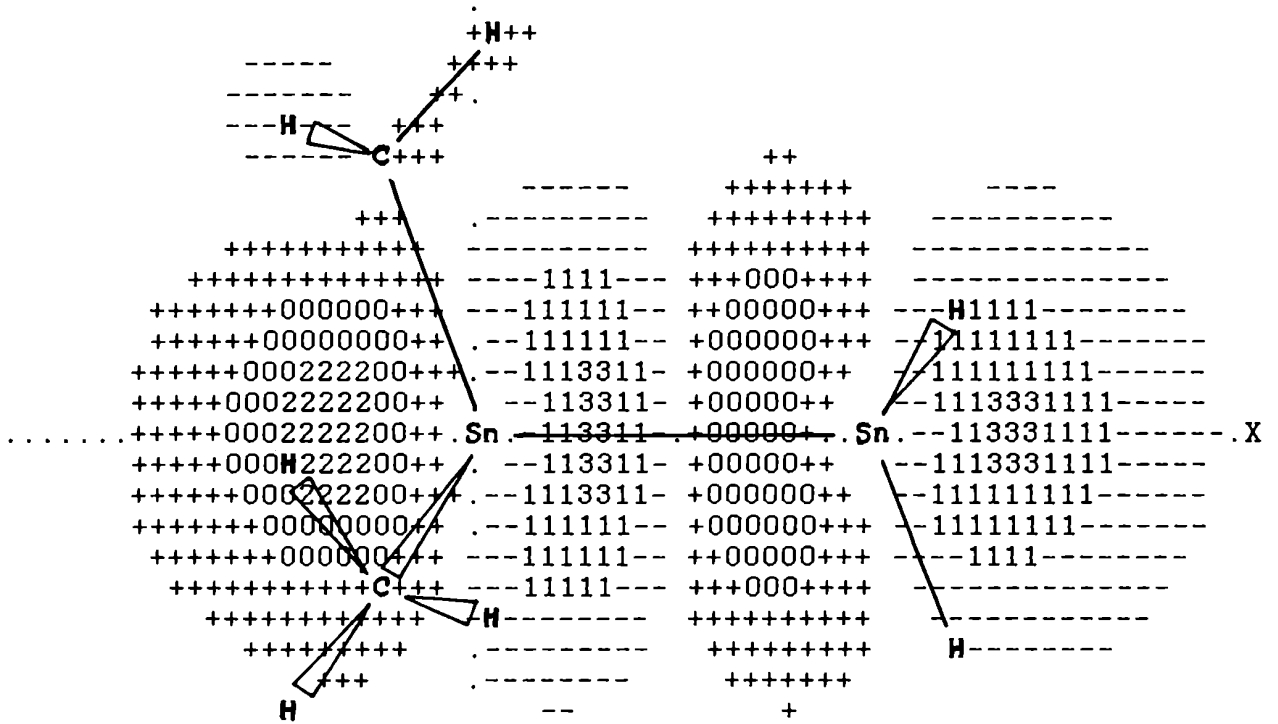
3. OML enlazante Sn-Sn





4. OML antienlazante Sn-Sn

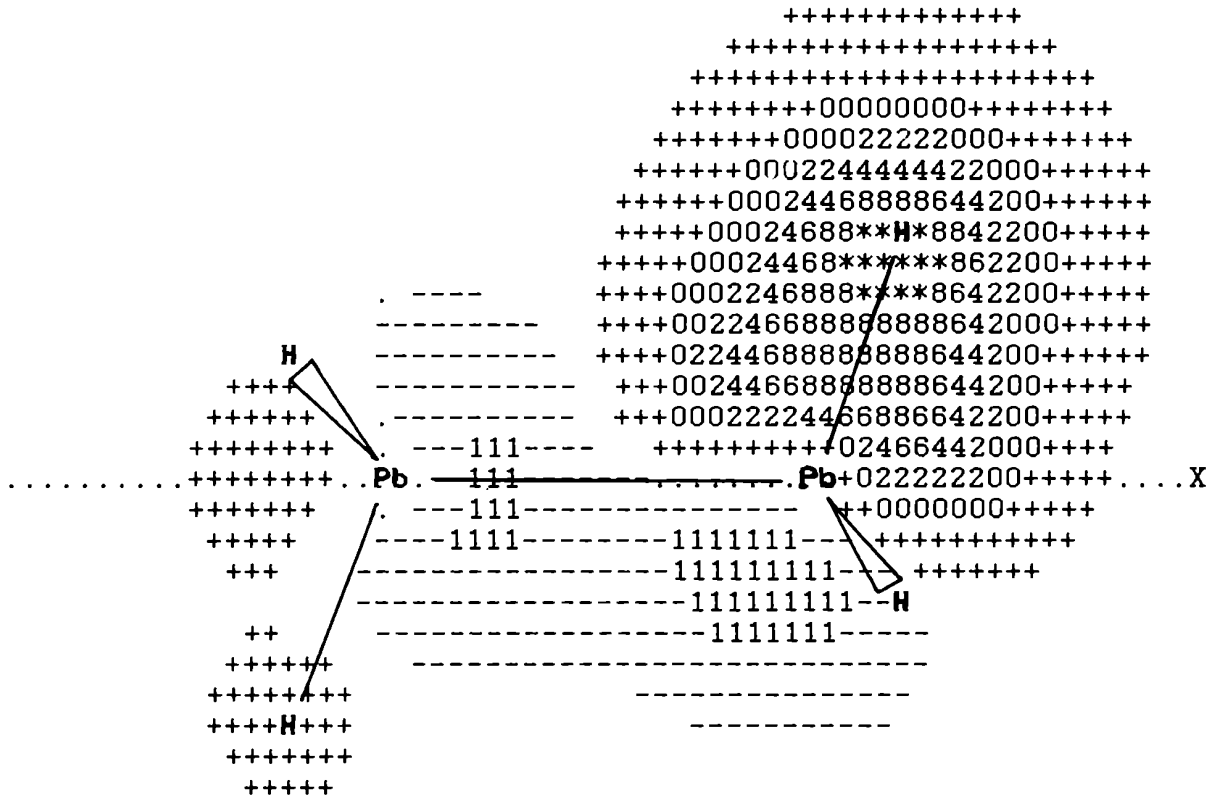
Y



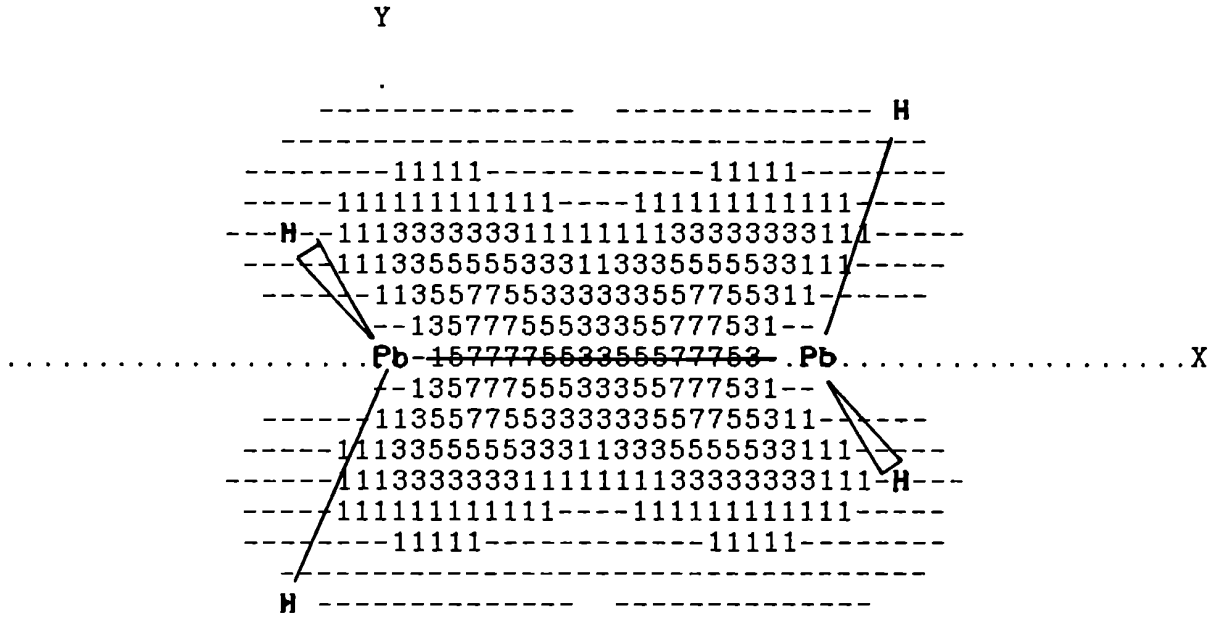
C) Gráficos para el compuesto  $H_3PbPbH_3$

1. OML enlazante Pb-H

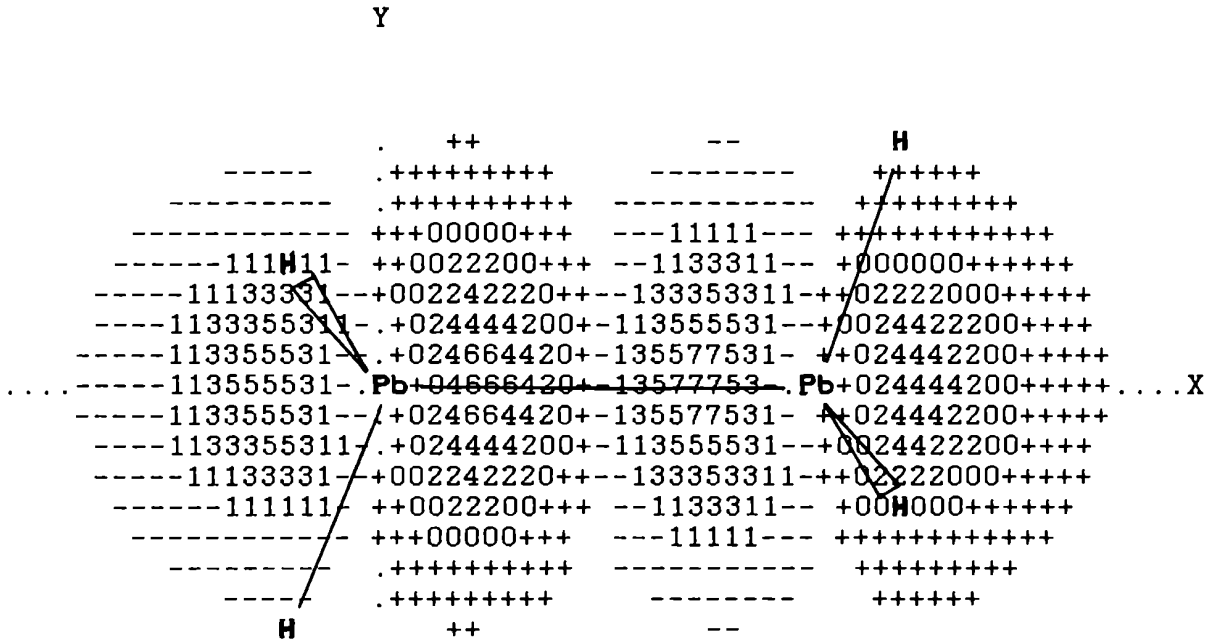
Y



2. OML enlazante Pb-Pb

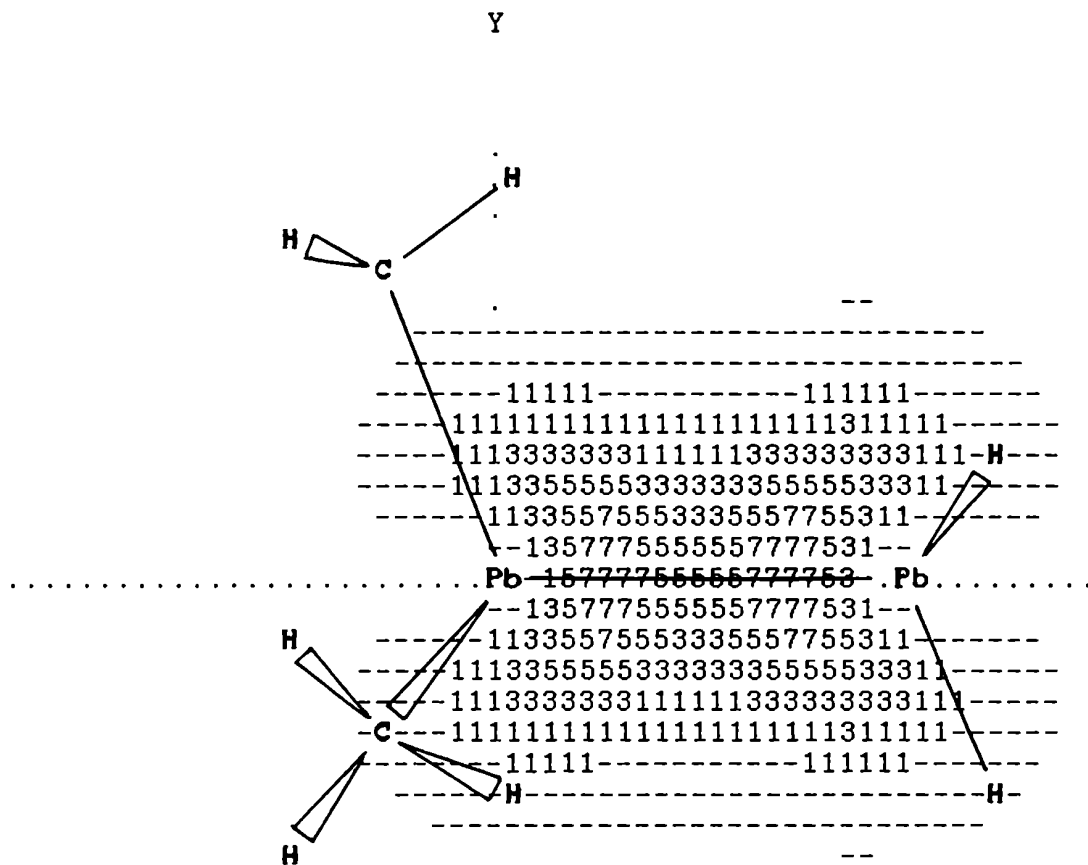


3. OML antienlazante Pb-Pb

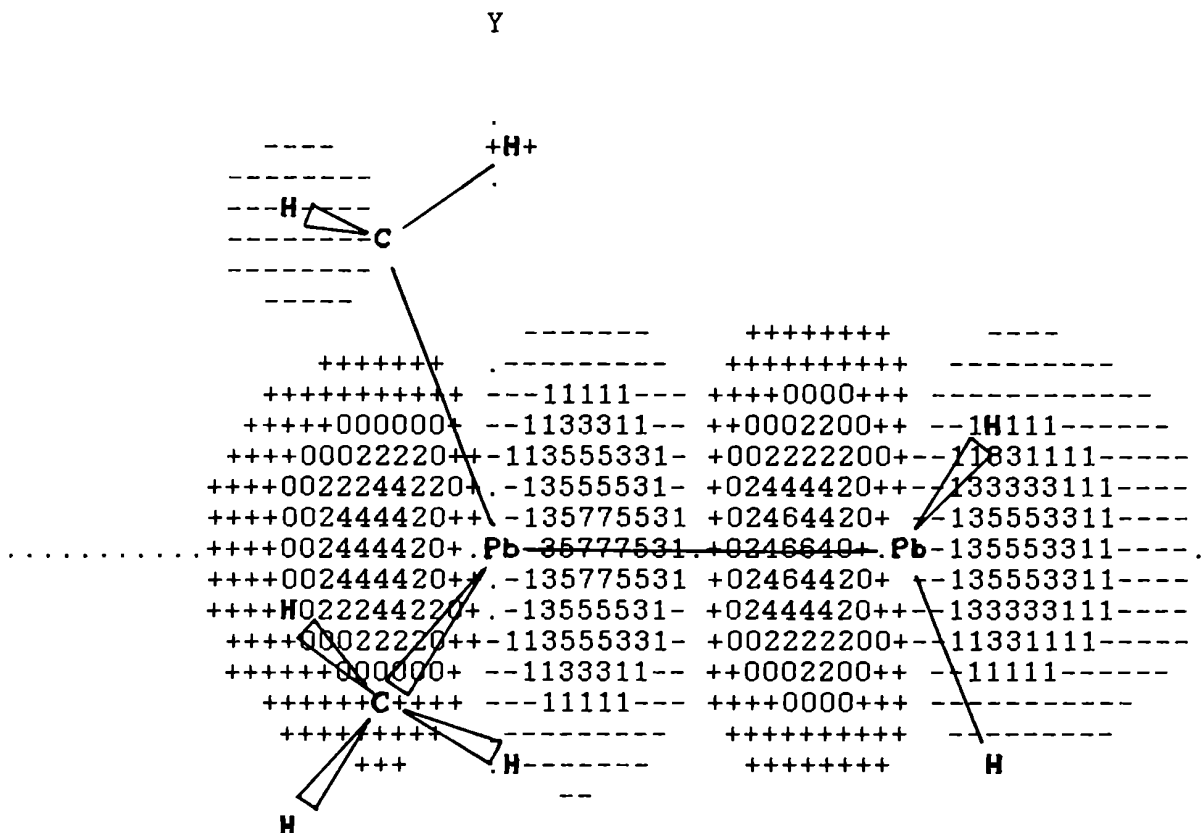


D) Gráficos para el compuesto  $\text{Me}_3\text{PbPbH}_3$

1. OML enlazante Pb-Pb



2. OML antienlazante Pb-Pb



Mientras que el OML enlazante del Sn-Sn es semejante a los enlaces  $\sigma$  C-C, el correspondiente al Pb-Pb es completamente diferente. Su máxima densidad no se encuentra en el medio de los átomos de Pb sino que se observan dos picos de máxima y uno de mínima densidad. Es este último el que se encuentra en la mitad del enlace Pb-Pb. Esta característica se corresponde con la debilidad del mismo.

Por otro lado, los OMLs antienlazantes son también muy

diferentes entre sí

- a) Los valores de la densidad electrónica son mayores para el Pb.
- b) En el compuesto con Pb la densidad es mayor entre los átomos pesados. Lo contrario se observa en el compuesto con Sn.

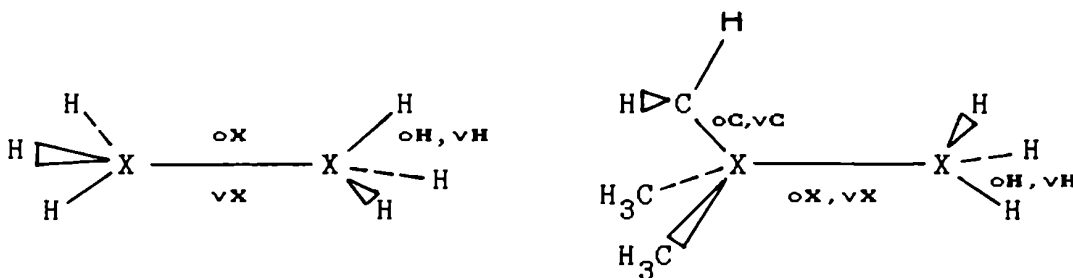
Por último, en estos gráficos se percibe también una pequeña asimetría en la densidad la que es producida por los sustituyentes H ó Me.

Del análisis anterior se puede inferir que se deberán considerar los siguientes caminos de acoplamiento

- a) El principal, compuesto por los OMLs ligante y antiligante del enlace X-X.
- b) Aquellos que contengan los OMLs ligante y antiligante de los enlaces X-R y X-R'.

Estos últimos son muy numerosos por lo que su análisis se hace engorroso y poco claro. Sin embargo, algunos de ellos reproducirán con seguridad las tendencias encontradas en los acoplamientos.

Para facilitar la comprensión de la exposición que continúa se presenta el esquema siguiente:



donde

- oA (vA) ≡ OMLs enlazantes (antienlazantes) del enlace X-A.
- oS (vS) ≡ OML enlazante (antienlazante) del enlace X-H o X-C indistintamente.

Se plantea el problema de cómo seleccionar aquellos caminos compuestos con  $\sigma_H$  u  $\sigma_C$  y  $\sigma_H$  ó  $\sigma_C$  más representativos de la influencia de los sustituyentes. En principio son posibles las siguientes familias de caminos:

$\sigma_X \rightarrow \sigma_S, \sigma_X \rightarrow \sigma_S$	$\sigma_S \rightarrow \sigma_X, \sigma_S \rightarrow \sigma_X$	-1-
$\sigma_X \rightarrow \sigma_X, \sigma_X \rightarrow \sigma_S$	$\sigma_S \rightarrow \sigma_X, \sigma_X \rightarrow \sigma_X$	-2-
$\sigma_X \rightarrow \sigma_S, \sigma_S \rightarrow \sigma_S$	$\sigma_S \rightarrow \sigma_X, \sigma_S \rightarrow \sigma_S$	-3-

La familia número 3 ( 2 ) tiene en cuenta al enlace X-X ( X-S ) principalmente, por lo que en ella se considerará en exceso (defecto) la contribución del mismo respecto del X-S. Parece más razonable considerar a la familia número 1 como la que representará en forma equilibrada el efecto de los sustituyentes sobre los acoplamientos entre los átomos X.

En la tabla 10a se presenta la contribución de los CA principales y de la familia número 1 para los cuatro compuestos. Como se ha de comparar acoplamientos entre átomos de naturaleza diferente, se incluyen entre corchetes los valores correspondientes a la constante reducida K y entre paréntesis los relativos a K'. Estos últimos serán los más representativos de los efectos electrónicos independientes de las densidades electrónicas sobre los núcleos.

Tabla 10a: Contribuciones de los CA más importantes para los acoplamientos  $^1J(X-X)$  en los compuestos 1a, 1b, 2a, 2b.

Camino				Compuestos				
$\alpha$	m	$\beta$	n	$Me_3PbPbH_3$	$H_3PbPbH_3$	$Me_3SnSnH_3$	$H_3SnSnH_3$	
oX	vX	oX	vX	9393.00	10442.80	5525.38	6497.48	
				¡17911.51¿	¡19913.38¿	¡3276.55¿	¡3853.01¿	
				(4.8530)	(5.3954)	(10.1080)	(11.8863)	
$\sum$	oC	vX	oC	vX	-3513.34	-1049.15		
$\sum$	oH	vX	oH	vX	-3683.15	-7767.14	-1036.37	-2776.87
$\sum$	oS	vX	oS	vX	-7196.49	-7767.14	-2085.52	-2776.87
				¡-13722.99¿	¡-14811.16¿	¡-1236.71¿	¡-1646.68¿	
				(-3.7182)	(-4.0130)	(-3.8152)	(-5.0799)	
$\sum$	oX	vC	oX	vC	4741.67		2115.61	
$\sum$	oX	vH	oX	vH	3728.66	10449.59	1819.81	4122.26
$\sum$	oX	vS	oX	vS	8470.33	10449.59	3935.42	4122.26
				¡16152.07¿	¡19926.32¿	¡2333.70¿	¡2444.50¿	
				(4.3763)	(5.3989)	(7.1993)	(7.5412)	
subtotales				10666.84	13125.25	7375.28	7842.87	
				¡20340.59¿	¡25028.54¿	¡4373.54¿	¡4650.83¿	
				(5.5111)	(6.7813)	(13.4821)	(14.3476)	
Total CLOPPA-MNDO				297.46	2294.66	3093.90	3522.80	
				{567.23}	{4375.69}	{1834.68}	{2089.02}	
				(0.1537)	(1.1856)	(5.6599)	(6.4445)	

En cuanto a qué constantes comparar ( J, K o K' ) resulta evidente a partir de los valores totales ( y por supuesto de sus significados físicos ) que las K' permiten un entendimiento más



cierto de los mecanismos subyacentes. En la discusión que sigue nos referiremos sólo a estas constantes, salvo que se explicita otra cosa.

En la tabla 10b se muestran las variaciones entre acoplamientos o familias de acoplamientos semejantes para cada par de los cuatro compuestos seleccionados.

Tabla 10b: Diferencias entre las contribuciones subtotales y CLOPPA-MNDO de la tabla 10a.

Diferencias $\Delta$	Pb-Pb	$\text{Me}_3(\text{Sn-Pb})\text{H}_3$	$\text{H}_3(\text{Sn-Pb})\text{H}_3$	Sn-Sn
$\Delta(\text{Subtotales})$	2458.41	-3291.56	-5282.38	467.59
	$\pm 4687.95\%$	$\pm 15967.05\%$	$\pm 20377.71\%$	$\pm 277.29\%$
	(1.2702)	(7.9821)	(7.5663)	(0.8555)
$\Delta(\text{CLOPPA-MNDO})$	1997.20	2796.44	1228.14	428.90
	$\pm 3808.46\%$	$\pm 1267.45\%$	$\pm 2286.67\%$	$\pm 254.34\%$
	(1.0319)	(5.5062)	(5.2589)	(0.7846)

Se observa que se reproducen, para los caminos seleccionados, las diferencias entre los valores FC calculados. En especial, cuando los compuestos contienen el mismo tipo de átomos X. Del mismo modo que para los  $K'$  totales, las variaciones mayores se producen entre moléculas con distintos átomos X.

El máximo valor de  $K'$  se produce para el compuesto 2a, y el mínimo para el compuesto 1a. En este caso,  $K'$  es prácticamente despreciable frente a los otros. Se desprende de aquí que la transmisión de los acoplamientos de spin es mucho más eficiente para el enlace Sn-Sn. En el caso del  $\text{Me}_3\text{PbPbH}_3$  esta transmisión es

ineficiente. Por otro lado, para el Pb los acoplamientos difieren apreciablemente 1.1856 contra 0.1537. Esto indica que la presencia de los sustituyentes ( en este caso grupos metilénicos ) son determinantes de la variación entre 1a y 1b. En cuanto al Sn, la modificación producida por aquellos es muy inferior: 6.444 contra 5.6599.

Las contribuciones correspondientes a los CA principales (  $oX \rightarrow vX$ ,  $oX \rightarrow vX$  ) reproducen la tendencia de los valores totales. Sus diferencias (  $\Delta$  ) representan entre el 40% y el 55% de las variaciones con el mismo X ( es decir, tipo 1 o tipo 2 ) y entre el 65 % y el 85% para las variaciones entre moléculas con X diferentes. Por ejemplo, entre las moléculas 2a y 1a representa el 86% del  $\Delta$  ( total ).

Se han diferenciado también las contribuciones que corresponden a los OML del enlace X-C y X-H. Se puede observar que para los caminos (  $oS \rightarrow vX$ ,  $oS \rightarrow vX$  ) ambas subfamilias de caminos ( con S = C o H ) son semejantes, mientras que para los caminos (  $oX \rightarrow vS$ ,  $oX \rightarrow vS$  ) estas subfamilias contribuyen con una diferencia apreciable ; superior para el compuesto 1b. Por otro lado, los subtotales de estos caminos difieren de los compuestos sin metilo. La mayor diferencia se observa nuevamente para la molécula  $Me_3PbPbH_3$  en la familia de caminos (  $oX \rightarrow vS$ ,  $oX \rightarrow vS$  ).

Del análisis precedente se puede concluir:

- Son dos los factores que minimizan el acoplamiento Pb-Pb en el compuesto  $Me_6Pb_2$ 
  - i) Las características particulares del enlace Pb-Pb.
  - ii) El efecto de los grupos metilénicos sobre dicho enlace.

El primer factor se hace evidente al comparar los valores de  $K'$  ( X-X ) entre los compuestos con X = Sn y X = Pb. El análisis del segundo factor tiene dos aspectos. Por un lado, la comparación de  $K'(X-X)$  entre los modelos 1a y 2a ( o 1b y 2b ). Por otro lado, la comparación de las contribuciones de las siguientes subfamilias de caminos (  $oS \rightarrow vX$ ,  $oS \rightarrow vX$  ) o (  $oX \rightarrow vS$ ,  $oX \rightarrow vS$  ). Se encuentra que las excitaciones  $oX \rightarrow vS$  son más ineficientes, es decir, que se produce una inhibición en este tipo de excitaciones. También el camino principal (  $oX \rightarrow vX$ ,  $oX \rightarrow vX$  ) disminuye al introducir los grupos metilénicos.

#### LOS ACOPLAMIENTOS DE SPIN NUCLEAR EN COMPUESTOS CON ALOGENOS

Uno de los factores que más influye en los acoplamientos a uno, dos o tres enlaces es el de la electronegatividad de los sustituyentes. Los alógenos son elementos muy electronegativos. Su valor aumenta al subir en la tabla periódica, es decir,  $F > Cl > Br > I$ . En este sentido, la magnitud de los acoplamientos  ${}^1K(X-Y)$  puede variar hasta un factor de 2 o 3 con el reemplazo de los sustituyentes sobre X o sobre Y / 18 /. Se encuentra también en forma experimental, una relación lineal entre  ${}^1K$  y la electronegatividad de los sustituyentes sobre uno de los núcleos acoplados. Se han realizado cálculos teóricos para el F y el Cl. Maciel y otros / 33 / han demostrado que el incremento de la

electronegatividad de los sustituyentes sobre el átomo de C produce un incremento en el acoplamiento de C-H. Consideraron que su origen se debía a un aumento en el carácter s del enlace C-H.

Petrosyan /17/ ha presentado un estudio de la influencia de los alógenos sobre los acoplamientos Sn-H, Sn-C y C-H en la serie  $\text{Me}_n\text{SnA}_{4-n}$  (  $n=1-3$ ,  $A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  ). Demuestra que estos acoplamientos se incrementan tanto con el número de alógenos como con su electronegatividad. Este hecho se puede explicar en términos de la teoría de Bent /34/ que predice una concentración preferencial de los electrones s entre los enlaces Sn-C-H con un consiguiente incremento del carácter p sobre el enlace Sn-A. Del mismo modo, de acuerdo con la teoría de Bent, si un grupo X unido a un carbono se reemplaza por un grupo más electronegativo, Y, luego la valencia del C hacia Y tiene un carácter p mayor que la que tenía hacia X. Entonces, un enlace C-H tendrá un carácter s mayor pasando del  $\text{CH}_4$  al  $\text{CH}_3\text{Y}$ ,  $\text{CH}_2\text{Y}_2$  y  $\text{CHY}_3$ . Lo anterior indica también que al aumentar la electronegatividad del sustituyente Y aumenta el carácter s del enlace C-H. Por ejemplo, el carácter s aumentará en la serie  $\text{HSnI}_3$ ,  $\text{HSnBr}_3$ ,  $\text{HSnCl}_3$ .

El método CLOPPA-MNDO permite estudiar en detalle estos efectos. Se han seleccionado acoplamientos C-H y Sn-H y sustituyentes  $Y = \text{Cl}$  y  $\text{I}$ .

En primer lugar se analizará la serie  $\text{CH}_n\text{I}_{4-n}$ . En la tabla 11 se presentan los valores calculados para  $^1J(\text{C-H})$ . Se observa que se reproduce correctamente el incremento del valor de J con el incremento de n.

Tabla 11: Valores teóricos de K(C-H) y K(C-I) en la serie  $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ <sup>1</sup>

	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{CH}_2\text{I}_2$	$\text{CHI}_3$
K(C-H)	47.29	51.18	55.09	58.92
K(C-I): FC		-154.62	-179.90	-205.22
PSO		0.02	1.98	13.42
SD		45.79	43.14	44.48
		<u>-108.81<sup>a</sup></u>	<u>-134.78</u>	<u>-147.32</u>

(1) K se da en unidades  $[10^{-19} \text{ N A}^{-2} \text{ m}^{-3}]$ .

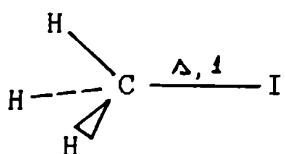
a) Valor experimental ( Ref./34/)  $|K| < 96$  ; REX-K = -162

El aumento del carácter s del enlace C-H se reflejará en el valor de los perturbadores correspondientes al camino de acoplamiento principal.

Si se produce un aumento del carácter s en el enlace C-H habrá una disminución del mismo en el enlace C-I. Esto se traducirá en una disminución del acoplamiento C-I. La misma tabla 11 nos muestra que en realidad esto no ocurre. Se observa que el mecanismo más importante y el que determina la tendencia es el FC. Sin embargo, el SD ya no es despreciable y el PSO es el que varía más de uno a otro compuesto. Este comportamiento es característico de los acoplamientos X-Alógeno, con X = C, Si, Sn, Pb, como se verá más adelante. El PSO y el SD ya no son despreciables. El carácter p del enlace favorece las contribuciones en que participan los pares libres.

Un análisis de los principales caminos de acoplamiento confirmará esta hipótesis. Se ha seleccionado el compuesto  $\text{CH}_3\text{I}$ . En la tabla 12 se presentan los CA más representativos para el acoplamiento C-I.

En el siguiente esquema se describen los OML involucrados



A(1)  $\equiv$  OML ligante (antiligante) del enlace C-I.

PLI  $\equiv$  Par Libre del I.

B,C (2,3)  $\equiv$  OML ligante (antiligante) de los C-H.

Tabla 12: CA y TA más significativos de  $\text{CH}_3\text{I}$  para  $J(\text{C-I})$ .

$\alpha$	m	$\beta$	n	TA [Hz]	Propagador
PLI	1	PLI	1	-2543.41	5.4574
A	1	A	1	2047.95	3.2566
C	1	PLI	1	744.05	-1.1666
C	1	A	1	-686.55	-0.9387
B	1	PLI	1	634.69	-1.0776
B	1	PLI	1	634.66	-1.0776
B	1	A	1	-585.61	-0.8671
B	1	A	1	-585.68	-0.8671
B	2	PLI	1	-262.61	-0.3522
B	2	PLI	1	-261.21	-0.3504
C	3	PLI	1	-258.92	-0.3555
B	2	A	1	231.30	-0.2616
B	2	A	1	230.14	-0.2603
C	3	A	1	227.89	-0.2638
				-433.31	
Valor total CLOPPA				-467.27	

Se observa nítidamente que, en todos los casos, al reemplazar

el OML PLI por A la contribución del CA cambia de signo y disminuye en su magnitud. Por otro lado, la diferencia entre los dos caminos principales reproduce prácticamente el valor teórico total.

Blizzard y Santry / 35 / han estudiado los acoplamientos  $^1J(C-F)$  en fluorometanos. Han encontrado que son también importantes los términos que no son de contacto. El mecanismo de Fermi no reproduce, en estos casos, la tendencia experimental. Un aspecto crítico de su trabajo fue la elección de los parámetros  $S_N^2(0)$  y  $\langle r_N^{-3} \rangle$ . Este último fue el que provocó mayores dificultades.

Se puede concluir que los acoplamientos C-I en iodometanos tienen un comportamiento similar al de los C-F en fluorometanos. El efecto de los pares libres es el que determina su tendencia.

En la tabla 13 se muestra un estudio CLOPPA-MNDO del origen en la variación del acoplamiento C-H para la serie  $CH_{4-n}I_n$ . La designación de los OML se presenta en el siguiente esquema:

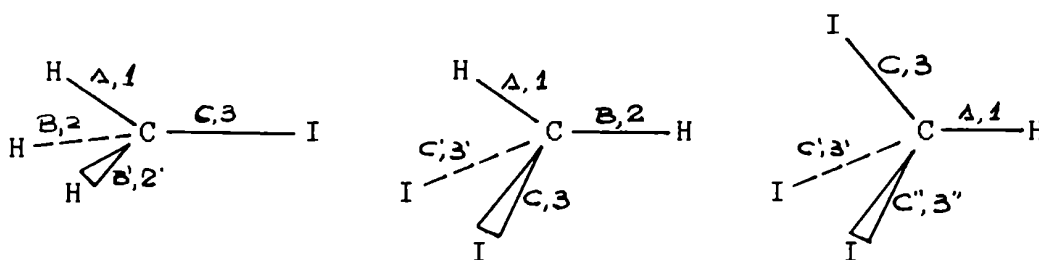


Tabla 13: CA y TA principales para el acoplamiento C-H en  $\text{CH}_{4-n}\text{I}_n$ .

Compuesto:  $\text{CH}_3\text{I}$

$\alpha$	m	$\beta$	n	TA [Hz]
A	1	A	1	238.59
B	1	A	1	-39.99
B'	1	A	1	-39.68
C	1	A	1	-12.26
A	3	A	1	-11.46
C	3	A	1	10.16
				145.36
Total CLOPPA-MNDO				154.33

Compuesto:  $\text{CH}_2\text{I}_2$

$\alpha$	m	$\beta$	n	TA [Hz]
A	1	A	1	235.75
C	1	A	1	-31.41
C'	1	A	1	-36.63
B	1	A	1	-37.85
C	3	A	1	35.36
C'	3'	A	1	33.21
A	2	A	1	-17.99
A	3	A	1	-12.06
A	3'	A	1	-10.21
B	2	A	1	23.23
				181.40
Total CLOPPA-MNDO				166.29



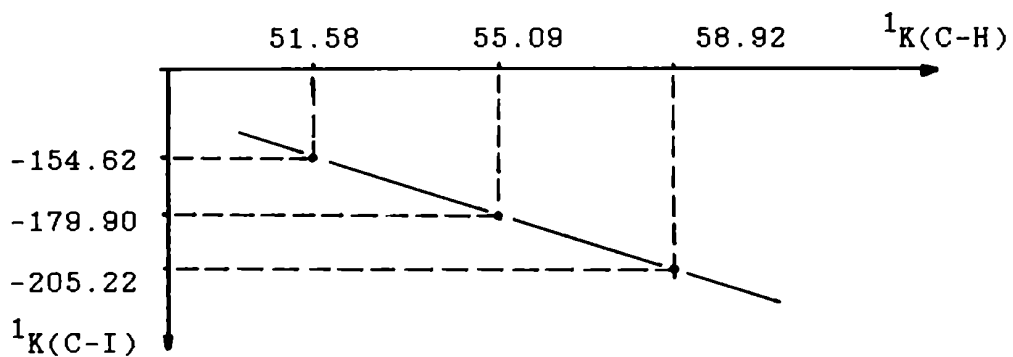
Tabla 13: Continuación

Compuesto:  $\text{CHI}_3$

$\alpha$	m	$\beta$	n	TA ;HZ¿
A	1	A	1	240.78
C	1	A	1	-36.80
C'	1	A	1	-36.90
C'	1	A	1	-36.75
C'	3'	A	1	41.90
C''	3''	A	1	41.81
C	3	A	1	11.89
A	3	A	1	-12.88
A	3'	A	1	-15.95
A	3''	A	1	-14.33
				182.78
Total CLOPPA-MNDO				177.76

Es posible establecer una correlación entre los términos FC de ambos acoplamientos.

El gráfico de  $^1K(\text{C-H})$  vs  $^1K(\text{C-I})$  es



La ecuación que relaciona ambas constantes es entonces,

$${}^1K(C-I) = -6.571 {}^1K(C-H) + 182.78$$

Es evidente que existe una correlación entre los efectos que producen ambas tendencias.

Resulta útil comparar los resultados anteriores con los valores obtenidos para los fluorometanos. Los cálculos de Maciel y otros para  $J(C-H)$ , y de Blizzard y Santry para  $J(C-F)$ , se muestran en las tablas 14a y 14b comparados con los cálculos CLOPPA-MNDO y con los valores experimentales.

Tabla 14a: Acoplamientos  ${}^1K(C-H)$  en fluorometanos,  $CH_{4-n}F_n$ .

Compuesto	FPT-INDO	CLOPPA-MNDO	Exp.
$CH_4$	40.67	47.29	41.36
$CH_3F$	46.36	53.93	49.34
$CH_2F_2$	55.19	64.48	61.05
$CHF_3$	70.27	85.60	79.14

Tabla 14b: Acoplamientos  ${}^1K(C-F)$  en los fluorometanos de tabla 14a

Compuesto	SCPT-INDO		CLOPPA-MNDO		Exp.
	Fermi	Total	Fermi	Total	
$CH_3F$	-59.23	-71.16	-65.10	-72.58	-55.29
$CH_2F_2$	-57.76	-91.17	-70.53	-80.19	-82.40
$CHF_3$	-53.58	-100.13	-76.69	-87.78	-96.30

Se observa una reproducción aceptable de los valores experimentales. Un detalle importante es que la contribución del mecanismo FC nuevamente reproduce la tendencia experimental. Esto

no lo cumplen los valores SCPT-INDO. Por otro lado, mientras que los valores INDO se alejan de los experimentales al aumentar  $n$ , los resultados del CLOPPA-MNDO mejoran. Esto podría significar que son más adecuados para estos cálculos los parámetros semiempíricos  $S_N^2(0)$  y  $\langle r_N^{-3} \rangle$  utilizados en el CLOPPA-MNDO.

En cuanto a la serie  $\text{SnH}_{4-n}\text{I}_n$  las características de sus acoplamientos son diferentes a las anteriores. En la tabla 15 se presentan los valores calculados para  $^1K(\text{Sn-H})$  y  $^1K(\text{Sn-I})$ .

Tabla 15: Valores CLOPPA-MNDO de  $^1K(\text{Sn-H})$  y  $^1K(\text{Sn-I})$  en iodometanos  $\text{SnH}_{4-n}\text{I}_n$ .

Compuesto	$^1K(\text{Sn-I})$				$^1K(\text{Sn-H})$
	FC	PSO	SD	Total	
$\text{SnH}_3\text{I}$	-1194.36	-173.62	198.10	-1169.88	503.41
$\text{SnH}_2\text{I}_2$	-927.14	-194.49	211.77	-909.86	406.60
$\text{SnHI}_3$	-1170.50	-271.31	158.01	-1283.80	439.75

Los valores típicos de  $^1K(\text{Sn-I})$  son  $\approx -250$  y los de  $^1K(\text{Sn-H}) \approx 400$ , para el Sn con hibridación  $sp^3$ . Como se verá más adelante, el método CLOPPA-MNDO no reproduce correctamente los acoplamientos Sn-I. En cuanto a  $^1K(\text{Sn-H})$ , se encuentra en el mismo orden de magnitud que para el  $\text{SH}_4$ . Sin embargo, su tendencia no cumple con la regla sobre la electronegatividad de los sustituyentes en alurometanos ( $\text{CH}_{4-n}\text{A}_n$ ). Es probable que la presencia de los yodos altere el carácter s del enlace Sn-H de un modo diferente al resto de los alógenos, o que aparezca una contribución spin-órbita importante.

Otro ejemplo de que el acoplamiento Sn-I posee características particulares no reproducidas por el método CLOPPA-MNDO es el del

compuesto  $\text{SnI}_4$ .

Series  $\text{XCl}_4$  ( X = C, Si, Sn, Pb ) y  $\text{SnA}_4$  ( A = Br, I ).

Se presentarán primero los resultados de cálculos de acoplamientos con distintos alógenos. Con los mismos se pretende mostrar las características principales de aquellos según se deduce de los cálculos con el método CLOPPA-MNDO.

El comportamiento de los acoplamientos entre átomos del grupo IV y los alógenos tiene características particulares. Sus enlaces son covalentes, pero las densidades electrónicas se encuentran aumentadas en las regiones próximas a los átomos. Además, el efecto de los pares libres es importante en la mayoría de los casos. Sus contribuciones influyen para que los mecanismos no de contacto no sean despreciables frente al FC.

En la serie  $\text{XCl}_4$  se aprecian ciertos aspectos característicos. En la tabla 16 se presentan los valores calculados para cada uno de los mecanismos del acoplamiento  $\text{C-X}$ .

Tabla 16: Valores calculados para los acoplamientos X-Cl en la serie  $\text{XCl}_4$  ( X = C, Si, Sn, Pb ).

X	J(X-Cl)					K(X-Cl)
	FC	PSO	SD	Total	Exp.	
C	-8.14	-12.03	6.25	-13.92	$\cong 30$	-46.98
Si	13.55	14.64	-3.06	25.13	27-52	-107.45
Sn	130.98	126.47	-23.26	234.19	375	-530.53
Pb	-125.66	-142.56	31.07	-237.15	705	-972.81

Se observa que la reproducción de los valores medidos es aceptable salvo para X=Pb donde se produce una diferencia importante. En todos los casos el mecanismo PSO es tan importante como el FC. Además, sus signos son los mismos. En cuanto a la contribución SD, esta es despreciable y de signo contrario. Por otro lado, las constantes reducidas poseen todas el mismo signo y su magnitud crece monótonamente del C al Pb.

El acoplamiento Sn-Br posee características similares en el compuesto SnBr<sub>4</sub> según se puede apreciar en la tabla siguiente.

Tabla 17: Acoplamientos Sn-A en SnA<sub>4</sub> ( A = Br, I ).(\*)

X	J(Sn-X)				
	FC	PSO	SD	Total	Exp.
Br <sup>(a)</sup>	664.88	798.37	-246.43	1216.82 (-335.36)	920 (-253.55)
I	5617.03	1425.66	-824.72	6217.97 (-1387.85)	940 (-209.81)

\* Se utilizó una distancia Sn-Br fija de 2.44 Å.

a. Entre paréntesis se presentan los valores para K [10<sup>-19</sup> N A<sup>-2</sup> m<sup>-3</sup>]

Los acoplamientos Sn-I no se reproducen correctamente. De acuerdo con las tendencias encontradas para los otros alógenos, el mecanismo de Fermi sería el que presenta dificultades.

## REFERENCIAS

- /1/ V. M. S. Gil y W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.*, **27**, 409 (1989).
- /2/ "*Multinuclear NMR*". Ed. J. Mason. Plenum Press. New York 1989. Caps. 4, 11 y 17.
- /3/ B.Wrackmeyer y K.Horchler, en *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. 22, Ed. G.A.Webb, Academic Press. 1989.
- /4/ J.W.Emsley, J.Feeney y L.H.Sutcliffe, en *High Resolution NMR Spectroscopy*, Pergamon, Oxford. 1965.
- /5/ G.Fronzoni y V.Galasso, *Chem.Phys.* **103**,29 (1986).
- /6/ P.Pyykkö, en "*Methods in Computational Chemistry*". Vol. 2. Ed. S. Wilson. Plenum Press. New York y Londres. 1988.
- /7/ J.D.Kennedy, W.McFarlane y B.Wrackmeyer, *Inorg.Chem.* **15**,1299 (1976).
- /8/ J.D.Kennedy, W.McFarlane, G.S.Pyne y B.Wrackmeyer, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* 386 (1975).
- /9/ J. A. Pople y D. P. Santry, *Mol. Phys.*, **8**, 1 (1964).
- /10/ P.Pyykkö y L.Wiesenfeld, *Mol.Phys.* **43**,557 (1981).
- /11/ J. D. Kennedy y W. McFarlane, en "*Multinuclear NMR*". Ed. J. Mason. Plenum Press. New York. 1989. Cap. 11. Pag 319.
- /12/ J.D.Kennedy y W.McFarlane, *J.Chem.Soc.Chem.Commun.* 983(1974).
- /13/ J.D.Kennedy y W.McFarlane, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* 1219(1976)
- /14/ J.D.Kennedy y W.McFarlane, *J.Organomet.Chem.* **80**,C47 (1974).
- /15/ P.Pyykkö, *J. Organomet. Chem.*, **232**, 21 (1982).
- /16/ J. D. Kennedy y W. McFarlane, en "*Multinuclear NMR*". Ed. J.

- Mason. Plenum Press. New York. 1989. Cap. 11.
- /17/ V. S. Petrosyan, Progr. in NMR Spectrosc. 11, 115 (1977).
- /18/ C. J. Jameson, en "*Multinuclear NMR*". Ed. J. Mason. Plenum Press. New York. 1989. Cap. 4.
- /19/ H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 24, 460 (1956).
- /20/ D.C.Van Beelen, D.De Vos, G.J.M.Bots, L.J.Van Doorn y J.Wolters, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 12,581 (1976).
- /21/ T.N.Mitchell, J.Gmehling y F.Huber, J.Chem.Soc. Dalton Trans. 960 (1978).
- /22/ R.J. H.Clark, A.G.Davies, R.J.Puddephatt y W.McFarlane, J.Am.Chem.Soc., 91,1334 (1969).
- /23/ T.N.Mitchell, J.Organomet.Chem. 70,C1 (1974); M.E.Bishop, C.D.Schaeffer y J.J.Zuckermann, ibid, 101,C19 (1975).
- /24/ B.Wrackmeyer, en *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol.16 ( ed. G.A.Webb ), Pag. 73, Academic Press, Londres, 1985.
- /25/ P.E.Rakita y A.Davison, Inorg.Chem. 8,1164 (1969).
- /26/ P.A.Scherr y J.P.Oliver, J.Mol.Spectroscopy 31,109 (1969); P.A.Scherr y J.P.Oliver, J.Am.Chem.Soc. 94,8026 (1972).
- /27/ W.McFarlane y D.Rycroft, J.Chem.Soc. Dalton Trans. 2162(1973)
- /28/ D.W.W.Anderson, E.A.V.Ebsworth, G.D.Meikle y D.W.H.Rankin, Mol.Phys. 25,381 (1973).
- /29/ W.McFarlane, J.Chem.Soc. A, 1630 (1968).
- /30/ K.Balasubramanian y K.S.Pitzer, J.Chem.Phys. 78,321 (1983).
- /31/ K. A. Gingerich, D. L. Cooke y F. Miller, J. Chem. Phys. 64, 4027 (1976).
- /32/ A. R. Engelmann y R. H. Contreras, Int. J. Quantum Chem. 23, 1033 (1983).

- /33/ G.E.Maciel, J.W.McIver, N.S.Ostlund y J.A.Pople,  
J.Am.Chem.Soc. 92,1 (1970).
- /34/ T.C.Farrar, S.J.Druck, R.R.Shoup y E.D.Becker,  
J.Am.Chem.Soc. 94,699 (1972).
- /35/.A.C.Blizzard y D.P.Santry, J.Chem.Soc. Chem. Comm. 87 (1970).  
ibid, J.Chem.Soc. 55,950 (1971). Erratum: ibid, 58,4714 (1973).