

SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA DE GRUPOS FUNCIONALES

T.Herr*, M.B.Ferraro** y R.H.Contreras**

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad de Buenos Aires,
Ciudad Universitaria, Pabellón I, 1428, Buenos Aires.*

Continuando con una serie de trabajos donde se emplea un criterio novedoso para calcular las contribuciones de fragmentos moleculares a ciertas propiedades, se presentan en este artículo los resultados obtenidos en un conjunto de 1-X-bencenos y 1-X-naftalenos para la constante de susceptibilidad magnética. Se tienen en cuenta tanto la parte diamagnética como la paramagnética. Para disminuir los problemas asociados con la dependencia de medida proveniente de las aproximaciones realizadas, se emplean, en la base de orbitales atómicos, orbitales GIAO. Los resultados se discuten en términos de grupos funcionales.

INTRODUCCION

En trabajos anteriores /1,2,3/ se desarrolló un método que permite realizar un cálculo de propiedades de primero y segundo orden empleando fragmentos moleculares. Esa idea se aplicó al estudio de las siguientes propiedades: constantes de acoplamiento de spin /1,2/; tensor de apantallamiento magnético /3/ y campos eléctricos intramoleculares /4/. En este trabajo se aplica la misma idea para estudiar la constante de susceptibilidad magnética. Los lineamientos básicos del método consisten en la realización de los siguientes pasos:

- 1) Cálculo de la función de onda como determinante de Slater de orbitales moleculares canónicos;
- 2) Definición de un fragmento molecular por aplicación, por separado, de transformaciones unitarias a los orbitales canónicos ocupados y vacantes que determinan cuáles de ellos pertenecen al fragmento en cuestión;
- 3) Cálculo perturbativo de la propiedad a analizar, empleando sólo el fragmento molecular de interés.

Cada una de estas etapas se puede encarar según diferentes criterios y diferentes aproximaciones. En el presente trabajo se cumplen las mismas según el siguiente detalle:

- 1) El cálculo de las funciones de onda se realiza empleando la aproximación INDO /5/.
- 2) La separación en fragmentos moleculares se realiza con el procedimiento de localización ideado por Engelmann /6/.

3) Para la parte diamagnética de la constante de susceptibilidad (que es una propiedad de primer orden) el cálculo se realiza simplemente aplicando la teoría de perturbaciones, donde la misma se restringe sólo a los orbitales moleculares ocupados que pertenecen al fragmento en cuestión. Para la parte paramagnética (propiedad de segundo orden) se realiza el cálculo por medio del formalismo del propagador de polarización (nivel RPA), empleando la técnica de proyecciones internas de Löwdin /7/ para obtener la contribución del fragmento.

Con esas ideas, se calculan en este trabajo las contribuciones de ciertos grupos funcionales X a la constante de susceptibilidad magnética en un conjunto de 1-X-bencenos y de 1-X-naftalenos. Las estructuras geométricas empleadas en los cálculos son las siguientes: las experimentales para 1-X-bencenos /8/, excepto para X = COCH₃ pues en ese caso, al igual que en 1-X-naftalenos, se empleó la estructura experimental del anillo, con estructuras standard /9/ para las cadenas laterales.

A fin de tener una idea sobre la calidad de los cálculos al emplear funciones de onda de calidad mediana como son las de la aproximación INDO /10/ se calcularon las constantes totales para unas pocas moléculas y se compararon los resultados con cálculos ab-initio y valores experimentales tomados de la bibliografía.

METODO DE CALCULO

Como ya se ha mencionado, se emplea una función de onda INDO y el tratamiento perturbativo es el de Nakatsuji /11/, el cual es equivalente al de CHF

* Becario CIC

** Investigador CONICET

(Coupled Hartree-Fock). Se emplea una base de OA GIAO /12/ para lograr invarianza de medida, análogamente a Barfield y Grant /13/ para el cálculo del apantallamiento magnético; aquí también sólo se retienen integrales monocéntricas y bicéntricas simétricas.

Las expresiones para el tensor diamagnético y paramagnético de la susceptibilidad magnética son las siguientes:

$$\chi_{\alpha\beta}^d = (-c^2/4mc^2) \sum_{\mu\nu}^{OA} P_{\mu\nu} \langle \mu | r_\nu^2 \delta_{\alpha\beta} - r_\nu^\alpha r_\nu^\beta | \nu \rangle$$

$$\bar{r}_\nu = \bar{r} - \bar{R}_\nu$$

donde \bar{R}_ν es la posición del núcleo en el cual están centrados los OA μ y ν (integrales bicéntricas imétricas). $P_{\mu\nu}$ es la matriz densidad.

$$\chi_{\alpha\beta}^p = (\hbar^2 c^2 / m^2 c^2) \sum_{ij}^{OM} \{ (A-B-E_o I)^{-1} \}_{ij} \times$$

$$\sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{OA} c_{\mu\alpha} c_{\nu\beta} c_{\nu\sigma} c_{\lambda\alpha} \langle \mu | L_\alpha | n \rangle \langle \lambda | L_\beta | \sigma \rangle$$

ij: OM ocupados
mn: OM vacantes

El cálculo de $\{ (A-B-E_o I)^{-1} \}_{ij}$ se explicó en forma detallada en la Ref. 3. L_α y L_β son los operadores de momento angular, pero en unidades de \hbar .

Para considerar sólo la contribución de un determinado fragmento molecular, se aplica la técnica de localización de OM de Engelmann y la proyección interna del propagador de polarización tal como se explica en la Ref. 3.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se observa en las Tablas 1 y 2 que las contribuciones a la susceptibilidad magnética de los grupos funcionales presentados permanecen prácticamente constante al "trasladar" el grupo funcional del benceno al naftaleno. Es una excepción a esto el 1-naftol (comparado con el fenol) con una conformación cis del protón en peri y el protón del grupo OH. Esto se debe sin duda a la distinta orientación de los pares no ligantes del oxígeno en ambas conformaciones del grupo OH como sustituyente del naftaleno.

Es notable también la gran similitud de los respectivos elementos diagonales para cada sustituyente en el benceno y en el naftaleno respectivamente. Sin embargo, para que pudieran ser directamente compar-

bles los elementos del tensor, se debería diagonalizarlo previamente.

X	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\langle \chi \rangle$
H	-5.067	-4.182	-5.069	-4.773
OH	-7.304	-7.855	-6.697	-7.285
NH ₂	-9.694	-10.100	-10.556	-10.117
Cl ₃ (prom)<c>	-14.624	-14590	-14.871	-14.695
CF ₃ (prom)<c>	-21.521	-17.003	-21.571	-20.032
CHO	-7.521	-5.714	-13.941	-9.059
COOH	-11.618	-6.901	-14.953	-11.157
COCH ₃	-17.496	-15.073	-24.279	-18.949
CN	-5.874	-18.676	-5.608	-10.053

(a): todos los valores están dados en unidades ppm-cgs
(b): $\langle \chi \rangle = 1/3 (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz})$
(c): valor promediado sobre las conformaciones rotacionales del grupo sustituyente.

Tabla 1: Contribución a la susceptibilidad magnética total de la molécula de un grupo funcional sustituyente en 1-X-bencenos (ver Fig. 1) (a).

X	χ_{xx}	χ_{yy}	χ_{zz}	$\langle \chi \rangle$ (b)
H	-5.067	-4.183	-5.069	-4.773
OH(cis)(c)	-5.640	-11.151	-8.917	-8.569
OH(trans)(c)	-7.300	-7.886	-6.698	-7.295
NH ₂	-9.677	-10.153	-10.546	-10.125
CH ₃ (prom)(d)	-14.758	-14.742	-15.013	-14.838
CF ₃ (prom)(d)	-21.562	-17.037	-21.634	-20.078
CHO(cis)(e)	-7.679	-5.872	-13.956	-9.169
CHO(tr)(e)	-7.552	-5.788	-13.932	-9.091
COOH(cis)(e)	-11.894	-7.188	-15.138	-11.407
COOH(tr)(e)	-11.388	-7.721	-15.300	-11.470
COCH ₃ (cis)(e)	-17.644	-15.232	-24.317	-19.064
CN	-5.730	-18.675	-5.512	-9.972

(a): todos los valores están dados en ppm-cgs
(b): $\langle \chi \rangle = 1/3 (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz})$
(c): conformación cis ó trans respectivamente del grupo OH y el protón en peri
(d): valor promediado sobre las conformaciones rotacionales del grupo sustituyente.
(e): conformación cis ó trans respectivamente del oxígeno carbonílico y el protón peri.

Tabla 2: Contribución a la susceptibilidad magnética total de la molécula de un grupo funcional sustituyente en 1-X-naftalenos (ver Fig. 1) (a)

ables los elementos del tensor, se debería diagonalizarlo previamente.

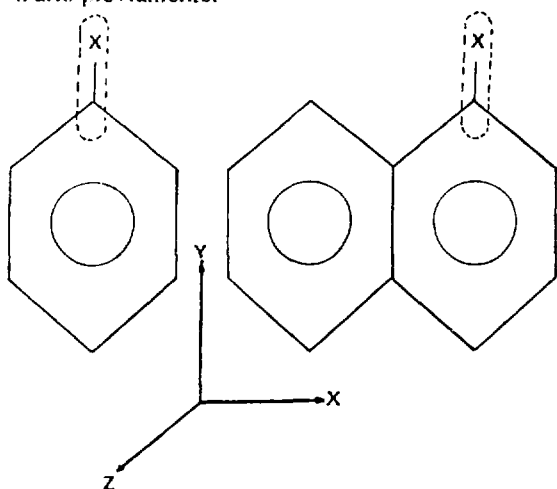


Figura 1: Orientación de ejes de coordenadas y fragmento molecular considerado en los cálculos de Tablas 1 y 2.

En la Tabla 3 puede constatarse la buena concordancia entre datos obtenidos por este método para moléculas completas, y datos experimentales. Se agregan en la misma Tabla datos obtenidos por métodos ab-initio con el enfoque IGLO como referencia de la calidad del cálculo realizado.

	$\langle\chi\rangle$ calc.	ab-initio	Exp
Formaldeido	-6.29	-10.49 ^(b)	-6.85 ^(b)
Ac. Fórmico	-9.08	-25.40 ^(b)	-19.90 ^(b)
Propeno	-27.99	-39.1 ^(b)	-30.7 ^(b)
Acetileno	-15.46	-----	-20.10

(a) Todos los valores están dados en ppm-cgs.
 (b) Valores tomados de la Ref. 16.
 (c) Valor tomado de: Appleman, B.P.; Adv. Magn. Reson. 7, 231 (1974).

Tabla 3: Datos de susceptibilidad magnética para moléculas completas versus datos experimentales y cálculos ab-infinito (a)

CONCLUSIONES

La susceptibilidad magnética tiene en hidrocarburos un cierto carácter aditivo respecto de los átomos y/o enlaces que conforman la molécula /14/. Puede asignarse así un valor tipo a ciertos átomos y enlaces o grupos funcionales tales como el metilo. Estas

constantes empíricas suelen denominarse constantes de Pascal. Esta actividad lleva implícita la idea de asignar un valor de susceptibilidad magnética "trasladable" de una molécula a otra a ciertos grupos funcionales comunes en moléculas orgánicas. Es posible obtener dichos valores extrapolando datos experimentales tal como en el trabajo de Schmalz et al /15/ o calcular dichas contribuciones por un método ab-initio, tal como el IGLO /16/.

Los resultados obtenidos para la contribución de un grupo funcional a la susceptibilidad magnética de una molécula, es una característica de dicho grupo funcional. Alteraciones de dicha contribución al trasladar al sustituyente de una molécula a otra son indicio de un fuerte cambio en el entorno "químico-electrónico" del grupo funcional.

Las tendencias cualitativas y semicuantitativas pueden reproducirse aún empleando sólo una función de onda semiempírica INDO.

REFERENCIAS

- 1) Ruiz de Azúa, M.C., Diz, A. C., Giribet, C.G., Contreras, R. H. and Rae, I. D., Int. J. Quantum Chem. **520**, 585 (1986).
- 2) Krivdin, L.B., Zinchenko, S.V., Scherbakov, V.V., Kalabin, G.A., Contreras, R.H., Tufro, M.F., Ruiz de Azúa, M.C., Giribet, C.G., J. Magn. Reson. **84**, 1 (1989).
- 3) a) Ferraro, M.B., Natiello, M.A., Contreras, R.H., Int. J. Quantum Chem. **30**, 77 (1986).
b) Ferraro, M.B., Kowalewski, D.G., Contreras, R.H., Ortiz, F.S., Chem. Phys. **118**, 325 (1987).
- 4) Herr, T., Ferraro, M.B., Contreras, R.H., enviado para su publicación.
- 5) CNINDO 3.3.3. program, Beer, M.D., NMR Program Library, Daersbury, Warrington WA44D, U.K.
- 6) Engelmann, A.R., Contreras, R.H., Int. J. Quantum Chem. **23**, 1033 (1983).
- 7) Löwdin, P.O., J. Math. Phys. **3**, 969 (1962).
- 8) Sutton, L. E., "Tables of Interatomic Distances and Config. in Molecules and Ions" (The Chemical Society, London 1959 and Suppl. 1965).
- 9) Pople, J. A., Gordon, M.J., Am. Chem. Soc. **89**, 4253 (1967).
- 10) Pople, J.A., Beveridge, D.L., Approximate Molecular Orbital Theory, Mc.Graw Hill (New York 1970).
- 11) Nakatsuji, H., J. Chem. Phys. **61**, 3728 (1974).

- 12) London, F., J. Phys.Radium 8, 397 (1937).
- 13) Barfield, M., Grant, P.M., J.Chem. Phys. 67 (7), 3322 (1977)
- 14) Davies, D.W., "The theory of the electric and magnetic properties of molecules" (John Wiley & Sons, London 1967).
- 15) Schmalz, T. G., Norris, C. L., Flygare, W. H., J. Am. Chem. Soc. 95 (24), 7961 (1973).
- 16) Schindler, M., Kutzelnigg, W., J. Am. chem. Soc. 105, 1360 (1983).