

## **Efectos de la correlación electrónica sobre las constantes de acoplamiento indirecto entre espines nucleares. Su análisis con orbitales moleculares localizados.**

Autores: Natalia Zarycz y Gustavo A. Aucar

IMIT.CONICET-UNNE. Facultad de Ciencias Exactas, Naturales y Agrimensura - Av Libertad 5460 - CP: 3400 -Corrientes-Argentina- Tel./Fax: 54 (0)379-4473931 int 123/125-Email: nataliazarycz@hotmail.com

**Palabras clave:** RMN, Loc-SOPPA, Efectos de correlación

Los cálculos teóricos de las constantes de acoplamiento indirecto entre espines nucleares,  $J$ , correspondientes al espectro de la resonancia magnética nuclear, RMN, dan resultados muy confiables cuando se los realiza con el método del propagador de polarización al segundo orden de aproximación (SOPPA). Con los mismos se pueden estudiar los efectos de la correlación electrónica en sistemas moleculares tanto saturados como no saturados. Es importante mencionar que los valores de los acoplamientos  $J$  son muy sensibles al entorno electrónico molecular de los núcleos involucrados.

En este trabajo se presenta por primera vez un estudio de los tres mecanismos de interacción que originan los acoplamientos  $J$ : contacto de Fermi (FC), espín-dipolar (SD) y espín-orbital paramagnético (PSO) utilizando orbitales moleculares localizados (LMOs) al nivel SOPPA de aproximación. Las diferencias obtenidas entre los cálculos SOPPA realizados con orbitales moleculares (MO) canónicos y localizados (LMO) son lo suficientemente pequeñas como para establecer que los cálculos hechos utilizando éstos últimos son confiables.

Se estudiaron los siguientes compuestos saturados y no saturados: CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>F, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>NH y CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. A través del análisis de las contribuciones de los LMOs se puso de manifiesto el fuerte carácter local del término FC. En el caso de los acoplamientos a un enlace, quedó en evidencia la importancia de incluir la correlación electrónica en los orbitales que enlazan los núcleos. Estos MO incluyen casi toda la correlación electrónica y determinan el valor total de los acoplamientos. Un hallazgo interesante tiene que ver con la contribución importante que se obtiene de los LMOs tipo  $s$  en los  $^1J(\text{CH})$  y  $^1J(\text{CC})$ , la cual es responsable de la variación del  $^1J(\text{CC})$  al ir del etano al eteno, y del eteno al difluoreteno. Además, se examinó un mecanismo de transferencia hiperconjugativo previamente propuesto. Entre otras cosas, se encontró que la diferencia anti-syn en el  $^1J(\text{CH})$  en la imina se origina en las contribuciones de los enlaces  $\sigma(\text{C-H})$  y del par libre sobre el N.

El análisis con LMOs también fue utilizado para estudiar propiedades de los acoplamientos geminales y vecinales. El cambio de signo encontrado en los acoplamientos geminales se origina en los principales enlaces involucrados en los caminos de acoplamiento. En el caso de la imina, se debe destacar que se encontró que el par libre contribuye de manera asimétrica a los acoplamientos vecinales H-H. El análisis de las contribuciones de los LMOs a los términos SD y PSO muestra que la estructura molecular  $\pi$ -electrónica produce un aumento de ambas contribuciones. El mecanismo PSO es más eficiente cuando un enlace  $\sigma$  es vecino a un enlace  $\pi$ .

Con este trabajo hemos encontrado un esquema eficiente y poderoso que permite alcanzar un conocimiento más profundo acerca de la estructura electrónica molecular involucrada en la transmisión de las constantes de acoplamiento  $J$ .