

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

UN CASO ESPECIAL DE DESPLAZAMIENTO QUÍMICO  
TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS  
(QUÍMICA INORGÁNICA)

PRESENTA EL  
Q. ROBERTO RENÉ SALCEDO PINTOS

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado según el tema:

Presidente: Dr. Germund Höjer

Vocal: Dr. Manuel Rubio Arroyo

Secretario: Dra. Lena Ruiz Azuara

Suplente: Dra. Pilar Terreros

Suplente: Dra. Martha Sosa

Sitio donde se realizó el trabajo

Departamento de Química Inorgánica

División de Estudios de Posgrado

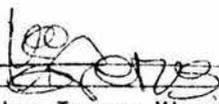
Facultad de Química

UNAM

Sustentante

  
\_\_\_\_\_  
Roberto René Salcedo Pintos

Asesor del Tema

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Hugo Torrens Miguel

UN CASO ESPECIAL DE DESPLAZAMIENTO QUIMICO

ROBERTO SALCEDO PINTOS.

## RESUMEN

El espectro RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto  $[\text{CF}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCF}_3]\text{PtCl}_2$  sugiere la presencia de cuatro isómeros en solución. Se conocen los datos de desplazamiento químico de  $^{195}\text{Pt}$  los cuales fueron obtenidos por el método de resonancia múltiple. Estos datos presentan diferencias de desplazamiento químico hasta de 104 ppm. En esta tesis se propone un método de cálculo para poder predecir dichos desplazamientos químicos.

El trabajo incluye una revisión de los fenómenos de desplazamiento químico para diversos tipos de compuestos; haciendo especial énfasis en el empleo del modelo de Ramsey que resulta ser la mejor aproximación teórica que existe hasta el momento. Asimismo se incluye una discusión de los trabajos realizados sobre la elucidación estructural del  $[\text{CF}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCF}_3]\text{PtCl}_2$  y sus isómeros.

Los cálculos se realizaron siguiendo los métodos semiempíricos CNDO y "Extended Hückel" y se hace mención a la forma en que estos operan. Se encuentra una amplia discusión de los resultados obtenidos, de la manera en que se llegó a ellos así como de una discusión global del trabajo. De esta se derivan proposiciones para la mejor racionalización del problema; con lo cual se puede concluir sobre la reproducción de trabajo experimental, la validez de los cálculos y la utilidad de los métodos empleados.

## ABSTRACT

The presence of at least four isomers of  $[\text{CF}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCF}_3]\text{PtCl}_2$  when it is put in to solution has been made evident on the  $^{19}\text{F}$  NMR spectra. An experiment of multiple resonance has provided the values for the chemical shifts due to  $^{195}\text{Pt}$ . The difference on chemical shifts for some signals are as large as 104 ppm. The present work provides a mean of calculus for the determination of the approximate value for this chemical shifts.

The work also provides a thorough discussion of the chemical shift phenomena for several kind of compounds. Special interest is set on the use of the Ramsey model which has proven to be the best approach for the analysis of this problem. It also includes the analysis of several works of structural elucidation for this compound and its isomers.

The calculations were performed by following the well known semiempirical methods CNDO and Extended Hückel, but an evaluation of the way on which this calculations operates is also present.

The work presents a thorough discussion of the results, the way in which they were obtained and a global analysis of it. From this discussion is possible to obtain several proposition for the better understanding of the behavior of this compound. Also it is possible to derive some conclusions as of the validity of the calculations performed, the possibility of experimental reproducibility and the general utility of the proposed method.

## AGRADECIMIENTOS

Una obra nunca es el trabajo de un solo hombre, existen aportaciones voluntarias o involuntarias de un gran número de personas que tienden a enriquecer el trabajo. En la tesis presente esta situación es más patente que nunca ya que muchas de las aportaciones recibidas son tan valiosas que de no haber contado con ellas el trabajo no habría alcanzado su culminación. Es por eso que debo hacer publico mi más profundo agradecimiento a las siguientes personas: Al M. en C. José Antonio Chamizo y al Dr. Hugo Torrens por haber planteado el problema y haber sugerido el tema, al maestro Manuel Vazquez Islas y al Mat. José Luis Morales por su gran ayuda en los problemas matemáticos planteados en el problema, al Dr. Germund Höjer por su asesoría en aspectos mecano-cuánticos y metodología del trabajo, al Q. Alfredo Toscano y el Dr. Manuel Soriano por los esquemas computarizados, al I.Q. Alberto Vela por haber facilitado el programa original del método "Extended Hückel", al M. en C. Guillermo Mendoza por su asesoría en el uso del método CNDO, a la Dra. Lena Ruiz y el Dr. Andoni Garritz por su ayuda y apoyo administrativo, al Programa Universitario de Computo por las facilidades para el uso de la computadora Burroughs 7800 donde se realizaron los cálculos, a la M. en C. Natalia de la Torre y los maestros Ramiro Dominguez y Xochitl Arevalo por su apoyo para la mecanografía del trabajo definitivo, al Comité de Becas de la UNAM por la beca otorgada durante la realización de los estudios y a todas aquellas personas que de una u otra manera cooperaron al éxito de esta tesis.

Una mención muy especial y mi agradecimiento más profundo para el Q. Humberto Gomez por haberme "invitado" a seguir estudios de maestría, al Q. Sigfrido Escalante por su paciencia, su tiempo y todo lo que aprendí de él. Al Dr. Manuel Rubio por su valiosa asesoría, su apoyo y su amistad. A mi hermano Fernando Salcedo por su ayuda desinteresada para obtener una presentación excelente del trabajo y por su inapreciable amistad y por último, pero la más importante, a Carmen mi esposa por su paciencia, su comprensión y su amor. Por todo ello esta tesis esta dedicada a estas cinco personas y a una sexta que arribará a este mundo el proximo verano y a la que esperamos con impaciencia.

# INDICE

Capitulo	Pag.
Introducción.....	1
I. Naturaleza del desplazamiento químico.....	4
I.1 Apantallamiento atómico.....	4
I.2 La ecuación de Ramsey.....	9
I.3 Doble resonancia.....	16
II. Antecedentes.....	18
II.1 Investigaciones anteriores.....	18
II.2 Geometría.....	25
III. Métodos semiempíricos.....	30
III.1 El método CNDO una aproximación de traslapamiento diferencial cero.....	30
III.2 El método "Extended Hückel" una aproximación de electrones $\pi$ .....	35
IV. Resultados.....	39
V. Discusión.....	48
V.1 Comparación entre CNDO y "Extended Hückel".....	48
V.2 Parametrización de "Extended Hückel".....	50
V.3 Isómeros en solución.....	53
V.4 Ocupación orbital y desplazamientos químicos.....	54
VI. Conclusiones.....	59
Apendice I. Métodos cuánticos.....	60
AI.1 El método variacional.....	60
AI.2 Ecuaciones Hartree-Fock para Orbitales Moleculares.....	69
Apendice II. Manual de uso de los programas.....	75
AII.1 THETAPS y Molmindo.....	75
AII.2 ICON8.....	79

Capítulo

Pag.

BIBLIOGRAFIA..... 83

## Introducción:

En Resonancia Magnética Nuclear el parámetro más sencillo capaz de generar gran cantidad de información es el desplazamiento químico. Se sabe que la señal correspondiente a un determinado grupo funcional aparece en una posición específica, esto se debe a diferencias en el apantallamiento químico sobre un núcleo dentro de diferentes entornos o ambientes químicos.

La explicación de por qué el desplazamiento químico se lleva a cabo en una forma u otra a dado lugar a una gran cantidad de investigación tanto en el campo teórico como el experimental. Se han propuesto diversos modelos que han probado su utilidad relativa en casos aislados o algún tipo de desviaciones respecto a la realidad, pero pocos de estos han podido generalizarse y ninguno de ellos ha dado lugar a leyes absolutas.

En este trabajo se plantea un caso particular que no puede explicarse de manera trivial basándose en la teoría simple de la Resonancia Magnética Nuclear. El objetivo de esta tesis es proponer una racionalización para este caso.

El problema que se plantea es el siguiente; se tiene un compuesto de coordinación fluorado cuyo espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  desacoplado de hidrógeno presenta señales para cuatro isómeros en solución<sup>1</sup>. Dichas señales muestran diferentes integraciones a partir de las cuales se puede establecer la abundancia relativa de cada isómero.

En un experimento de doble resonancia se obtuvieron los datos correspondientes al desplazamiento químico de  $^{195}\text{Pt}$ , estos muestran una diferencia hasta de 104 ppm en las señales correspondientes a los isómeros del compuesto. Esta diferencia es grande si se compara con algunos otros casos conocidos<sup>2</sup>, este es el problema que se tiene y al cual se pretende encontrar una explicación.

¿Pero cual es el fenómeno involucrado en el problema? McFarlane<sup>2</sup> determinó los desplazamientos químicos de platino para los isómeros del compuesto  $[\text{MeSC}_2\text{H}_4\text{SMe}]\text{PtCl}_2$  encontrando que la diferencia entre ellos era de solo unas cuantas partes por millón. Sin embargo existía dicha diferencia.

McFarlane estudió una gran cantidad de compuestos con objeto de fundamentar la importancia de lo que llamó "efectos conformacionales". Por otro lado existe un compuesto de Rh en el que se midieron los desplazamientos químicos de  $^{103}\text{Rh}$  siendo la mayor diferencia de 81 ppm para las señales de sus isómeros, para este caso se ha propuesto una posible interpretación del fenómeno en base a la energía de excitación electrónica de los orbitales moleculares ocupados más altos del compuesto, posteriormente se mencionará nuevamente este caso<sup>3,4</sup>.

Se ha sugerido una explicación que involucra la ecuación de Ramsey que se puede expresar de una manera simple del modo siguiente.

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_P + \sigma_N \quad (1.1)$$

$\sigma_D$  corresponde al apantallamiento diamagnético,  $\sigma_P$  al apantallamiento paramagnético y  $\sigma_N$  al apantallamiento resultante del entorno o ambiente químico alrededor del núcleo bajo estudio. Como se verá posteriormente el segundo término es el más importante para encontrar el valor del apantallamiento neto.

Esta explicación toma en cuenta el término del apantallamiento debido al ambiente químico y analiza las corrientes electrónicas que se generan por el movimiento de los electrones en el entorno del núcleo apantallado y los campos magnéticos generados por el movimiento de los mismos.

La hipótesis de trabajo de la que se parte en esta tesis esta relacionada, en cierta forma, con la ecuación de Ramsey. El término de apantallamiento paramagnético es fundamental en el resultado de la ecuación, de hecho los otros dos términos pueden despreciarse como se verá posteriormente. Este término es dependiente de la energía de excitación electrónica, el promedio radial de los orbitales de valencia y de los coeficientes de la representación por orbitales moleculares. Ya que  $\sigma_P$  es determinante para obtener el valor del apantallamiento nuclear cualquier modificación en él conducirá a diferentes desplazamientos químicos. Tanto la energía de excitación electrónica como el promedio radial de los orbitales de valencia se puede modificar si existen cambios en la población electrónica sobre los átomos de Pt de los distintos isómeros, entonces es posible lograr una a-

proximación al comportamiento experimental analizando la distribución electrónica alrededor del núcleo de platino para cada uno de los isómeros. En otras palabras, tratando de encontrar una relación entre el valor del desplazamiento químico experimental y las cargas teóricas y ocupaciones orbitales en cada isómero del compuesto. Este valor teórico de carga se puede conocer por medio de métodos semiempíricos de cálculo de Orbitales Moleculares.

Para el desarrollo del trabajo es necesario validar o invalidar esta hipótesis y para ello se requiere del apoyo de ciertos elementos y análisis de antecedentes, este es el objeto del primer capítulo de esta tesis.

El problema que se plantea aquí es sólo un caso particular de un fenómeno general y no es deseable extender los resultados obtenidos sin investigar una cantidad de compuestos sujetos a fenómenos de este tipo que permita generalizar las conclusiones presentadas.

## I.- Naturaleza del desplazamiento químico.

### I.1 Apantallamiento atómico.

Cuando una sustancia química se somete a un campo magnético, ocurren gran cantidad de fenómenos diferentes. Muchas de estas manifestaciones se pueden apreciar macroscópicamente y brindan información acerca de la naturaleza de la sustancia misma. El ambiente electrónico y magnético de un núcleo dado se puede modificar por causa de muchos de estos fenómenos y dar lugar a parámetros medibles.

Frecuentemente el factor que modifica sustancialmente el ambiente magnético de un núcleo es el campo debido a los momentos magnéticos de núcleos vecinos en posiciones fijas. Si un núcleo vecino se encuentra a una distancia  $r$  del núcleo en estudio, la magnitud del campo puede encontrarse en cualquier punto dentro del intervalo<sup>5</sup>

$$\pm \frac{2\mu}{r^3}$$

I.1

El resultado es que no todos los núcleos experimentan el mismo campo magnético  $H_0$ , sino diferentes campos que se distribuyen sobre un amplio rango de frecuencias. Como resultado las líneas en el espectro se ensanchan.

Estas consideraciones son válidas sólo si los núcleos mantienen la misma orientación relativa unos respecto a otros y con relación a un campo externo. Esto ocurre esencialmente en sólidos. Sin embargo, en líquidos y gases, las moléculas tienen movimientos rotacionales y traslacionales muy rápidos, debido a esto el promedio del campo magnético sobre un núcleo debido a otros es cero, el resultado de esta ponderación es que las señales en el espectro tienden a adelgazarse. La técnica de RMN es diferente cuando se aplica para sólidos que cuando se hace con líquidos, soluciones o gases y por lo mismo la aplicación más popular es en compuestos líquidos o en solución.

El segundo efecto importante es el ambiente electrónico. Si un átomo o molécula se coloca en un campo magnético, éste adquiere un momento diamagnético en virtud del movimiento de sus electrones. Este movimiento electrónico constituye corrientes efectivas dentro de la molécula y produce

un campo magnético secundario que actúa también sobre los núcleos presentes. Ya que las corrientes inducidas son proporcionales al campo aplicado  $H_0$ , la magnitud de este campo secundario debe ser proporcional a  $H_0$ . Entonces el campo magnético local en la posición de un núcleo estará dado por:

$$H = H_0(1 - \sigma) \quad 1.1$$

donde  $\sigma$  es una constante adimensional independiente de  $H_0$  pero dependiente del ambiente electrónico. Esta constante se conoce como constante de apantallamiento.

Considere una molécula poliatómica en un estado basal que en ausencia de un campo externo no presenta resultante de spin electrónico o de momento angular orbital. Ya que los núcleos son muy grandes comparados con los electrones, el núcleo puede tratarse clásicamente en una muy buena aproximación. Además en la primera fase del cálculo se considera que el núcleo se comporta aproximadamente como un centro estacionario que atrae electrones en una orientación especificada por el subíndice .

Para encontrar una expresión analítica para el apantallamiento atómico se parte de la consideración de que el momento magnético del núcleo bajo estudio es igual a  $\mu$  y el de todos los demás núcleos que se encuentren presentes igual a cero. El campo aplicado externo tiene la misma dirección que la magnitud del momento magnético  $\mu$  del núcleo bajo estudio. La energía del sistema molecular en presencia de  $\mu$  y el campo aplicado  $H$  puede calcularse tomando únicamente aquellos términos cuya dependencia de  $\mu$  y  $H$  sea lineal en el producto  $\mu H$  y reuniéndolos todos en un sólo término que se denomina  $W'$ . Sea  $\sigma_\lambda$  la constante de apantallamiento magnético deseada, si se conoce  $W'$ , entonces  $\sigma_\lambda$  se podría obtener de la relación de energía:

$$W'_\lambda = \sigma_\lambda H \mu \quad 1.2$$

Sea  $V$  la función de energía potencial electrostática para los electrones,  $A$  es el vector potencial proveniente de los momentos magnéticos nucleares y del campo magnético externo,  $(-e)$  es la carga sobre el electrón. Enton-

ces el Hamiltoniano correspondiente al sistema electrónico es:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} (1/2m) \left[ (p_{x\mathbf{k}} + eA_{x\mathbf{k}}/c)^2 + (p_{y\mathbf{k}} + eA_{y\mathbf{k}}/c)^2 + (p_{z\mathbf{k}} + eA_{z\mathbf{k}}/c)^2 \right] + V \quad 1.3$$

Considerando que el vector de potencial es igual al producto cruz:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r} \quad 1.4$$

Y fijando el origen de coordenadas elegido sobre el núcleo para el que se esta evaluando la constante de apantallamiento, se tiene.

$$A_x = -\frac{1}{2} H y - \mu y / r^3, \quad A_y = \frac{1}{2} H x + \mu x / r^3, \quad A_z = 0. \quad 1.5$$

Tomando en cuenta estos valores y sustituyendo las diferenciales de los operadores  $P$ , la ecuación 1.3 se puede representar como:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} \quad 1.6$$

donde

$$\hat{H}^{(0)} = -\sum_{\mathbf{k}} (\hbar^2/2m) \nabla_{\mathbf{k}}^2 + V, \quad \hat{H}^{(1)} = -\sum_{\mathbf{k}} (H + 2\mu/r_{\mathbf{k}}^3) m_{z\mathbf{k}}^0, \quad \hat{H}^{(2)} = (c^2/8mc^3) \sum_{\mathbf{k}} (H + 2\mu/r_{\mathbf{k}}^3)^2 (x_{\mathbf{k}}^2 + y_{\mathbf{k}}^2) \quad 1.7$$

y

$$m_{z\mathbf{k}}^0 = -(e\hbar/2mci) (x_{\mathbf{k}} \partial/\partial y_{\mathbf{k}} - y_{\mathbf{k}} \partial/\partial x_{\mathbf{k}}) \quad 1.8$$

Ahora se aplica la teoría de perturbaciones a segundo orden y se seleccionan aquellos términos de segundo orden que son lineales en el producto  $H$ , entonces se obtiene.

$$W_{\lambda}'/H\mu = (e^2/2mc^2) \left( 0 \left| \sum_{\mathbf{k}} (x_{\mathbf{k}}^2 + y_{\mathbf{k}}^2)/r_{\mathbf{k}}^3 \right| 0 \right) - 2 \sum_{n\lambda'} \left[ 1/(E_n - E_0) \right] \left[ (0\lambda \left| \sum_{\mathbf{k}} m_{z\mathbf{k}}^0 \right| n\lambda') (n\lambda' \left| \sum_{\mathbf{k}} m_{z\mathbf{k}}^0/r_{\mathbf{k}}^3 \right| 0\lambda) \right. \\ \left. + (0\lambda \left| \sum_{\mathbf{k}} m_{z\mathbf{k}}^0/r_{\mathbf{k}}^3 \right| n\lambda') (n\lambda' \left| \sum_{\mathbf{k}} m_{z\mathbf{k}}^0 \right| 0\lambda) \right] \quad 1.9$$

Ya que el operador  $m_{zk}/r_k^3$ , es Hermitiano se puede escribir

$$\begin{aligned}
 \langle n\lambda' | \sum_k m_{zk}^0 / r_k^3 | O\lambda \rangle &= \frac{1}{2} \left[ \langle n\lambda' | \sum_k m_{zk}^0 / r_k^3 | O\lambda \rangle + \langle O\lambda | \sum_k m_{zk}^0 / r_k^3 | n\lambda' \rangle^* \right] \\
 - (eh/4mc) \sum_k \int & \left[ (x/r^3) \left( \psi_{n\lambda'} \frac{\partial \psi_{O\lambda}}{\partial y} - \psi_{O\lambda} \frac{\partial \psi_{n\lambda'}}{\partial y} \right) - (y/r^3) \left( \psi_{n\lambda'} \frac{\partial \psi_{O\lambda}}{\partial x} - \psi_{O\lambda} \frac{\partial \psi_{n\lambda'}}{\partial x} \right) \right] d\tau \\
 [1/(2c)] \int \sum_k & (r_k \times j_{n\lambda' O\lambda} / r_k^3)_z d\tau = \frac{1}{2} H_{n\lambda' O\lambda}
 \end{aligned} \tag{1.10}$$

donde

$$j_{n\lambda' O\lambda} = (ieh/2m) (\psi_{O\lambda} \nabla_k \psi_{n\lambda'} - \psi_{n\lambda'} \nabla_k \psi_{O\lambda}^*) \tag{1.11}$$

separando el magnetón de Bohr del operador y aplicando 1.11 se obtiene:

$$\sum_k \langle O\lambda | m_{zk} | n\lambda' \rangle = -(eh/2mc) \sum_k \langle O\lambda | L_{zk} | n\lambda' \rangle = -\mu_0 L_{O\lambda n\lambda'} \tag{1.12}$$

donde  $L_{O\lambda n\lambda'}$ , es el operador de momento angular. Con todo esto la forma final para la ecuación del apantallamiento atómico es.

$$\begin{aligned}
 = (e^2/2mc^2) \langle O\lambda | \sum_k (x_k^2 + y_k^2) / r_k^3 | O\lambda \rangle + \mu_0 \sum_{n\lambda'} \left[ 1/(E_n - E_0) \right] & \left[ H_{O\lambda n\lambda'} L_{n\lambda' O\lambda} + L_{O\lambda n\lambda'} H_{n\lambda' O\lambda} \right] \\
 \tag{1.13}
 \end{aligned}$$

En experimentos de resonancia magnética nuclear, las medidas se hacen sobre moléculas de cualquier orientación. En consecuencia las ecuaciones 1.9 y 1.13 se deben promediar sobre todas las orientaciones de la molécula. En dicho promedio las coordenadas  $x, y, z$  deben ser equivalentes. Sea  $\bar{A}$  el promedio sobre todas las orientaciones, entonces:

$$\begin{aligned}
 \sigma_\lambda = (e^2/3mc^2) \langle O | \sum_k 1/r_k | O \rangle - 2A \nu_\lambda \sum_{n\lambda'} \left[ 1/(E_n - E_0) \right] & \left[ \langle O\lambda | \sum_k m_{zk}^0 | n\lambda' \rangle \langle n\lambda' | \sum_k m_{zk}^0 / r_k^3 | O\lambda \rangle \right. \\
 & \left. + \langle O\lambda | \sum_k m_{zk}^0 / r_k^3 | n\lambda' \rangle \langle n\lambda' | \sum_k m_{zk}^0 | O\lambda \rangle \right]
 \end{aligned} \tag{1.14}$$

Entonces la expresión definitiva para el apantallamiento atómico es:

$$\sigma = (e^2/3mc^2) \left( O \left| \sum_k 1/r_k \right| O \right) + \mu_0 A V_\lambda \sum_{n \neq \lambda} \left[ 1/(E_n - E_0) \right] \left[ H_{0\lambda n \lambda} L_{n\lambda 0 \lambda} + L_{0\lambda n \lambda} H_{n\lambda 0 \lambda} \right] \quad \text{I.15}$$

La ecuación I.15 se conoce como ecuación de Ramsey<sup>6</sup>, su descripción y aplicación es el tema del siguiente subcapítulo.

## I.2 La Ecuación de Ramsey

La ecuación I.15 se puede expresar de otra manera para funciones de onda reales. La expresión es la siguiente.

$$\sigma = \frac{e^2}{3mc^2} \langle 0 \left| \sum_k r_k^{-1} \right| 0 \rangle - \frac{4\beta^2}{3} \sum_n \langle 0 \left| \sum_k |L_k| \right| n \rangle \langle n \left| \sum_k \frac{L_k}{r_k^3} \right| 0 \rangle (E_n - E_0)^{-1} \quad \text{I.16}$$

El primer término se conoce como término diamagnético o ecuación de Lamb<sup>7</sup>, ya que fué éste el que lo calculó por primera vez independientemente de la ecuación anterior. El razonamiento de Lamb se basa únicamente en el cálculo del momento diamagnético que produce un campo secundario sobre un átomo dado. Uno de los resultados más importantes de Lamb es la relación entre los campos externo e inducido

$$\frac{H'(0)}{H} = -0.319 \times 10^{-4} Z^{4/3} \quad \text{I.17}$$

Z = NUMERO ATOMICO

Dickinson<sup>8</sup> aplicó el método de campo autoconsistente de Hartree-Fock para calcular el potencial electrostático producido en el núcleo por los electrones atómicos  $v(0)$  del cual depende directamente el apantallamiento diamagnético como se puede ver en la ecuación de Lamb

$$\frac{H'(0)}{H} = \frac{e}{4mc^2} \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \int_0^\infty \frac{\rho(r) dr}{r} = \frac{e}{3mc^2} v(0) \quad \text{I.18}$$

o por la modificación de Dickinson

$$\frac{H'(0)}{H} = \frac{1}{3} \alpha^2 v(0) \quad \text{I.19}$$

donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina. Los resultados de Dickinson parecen ser bastante aproximados y de hecho se pueden sustituir como tal en lugar del término diamagnético en la ecuación de Ramsey.

Flygare y Goodisman<sup>9</sup> desarrollaron una ecuación simple para calcular el apantallamiento diamagnético. La ecuación es la siguiente:

$$\sigma_{Av}^d(K) = \sigma_{Av}^d(\text{átomo libre}) + \frac{e^2}{3mc^2} \sum_{\alpha} \frac{Z\alpha}{r_{\alpha}} \quad \text{I.20}$$

Donde  $r_{\alpha}$  es la distancia entre el  $k$ -ésimo y el  $\alpha$ -ésimo núcleo y  $\sigma_{Av}^d$  (át. lb.) es la susceptibilidad magnética del átomo libre. Los resultados obtenidos por este método para apantallamientos diamagnéticos sobre núcleos de carbono o nitrógeno son bastante buenos, sin embargo los autores sugieren que los electrones de capas internas influyen determinadamente en el resultado por lo que el método no tiene gran utilidad para cálculos sobre protones.

Joan Mason<sup>10,11</sup> desarrolló un método de regresión lineal empírico para calcular desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{14}\text{N}$  basándose en el trabajo de Flygare y Goodisman. Encuentra una correlación entre el desplazamiento químico y la electronegatividad del sustituyente unido a carbono. El error standard en la predicción de sus puntos es de 1.96 ppm y es mayor que la incertidumbre experimental, sin embargo la aproximación es buena para los núcleos con los que se hizo la comparación.

Antes que Mason, Saika y Slichter<sup>12</sup> habían propuesto que la "ionicidad" del enlace entre fluor y otros sustituyentes puede contar como un factor para predecir el desplazamiento químico. Ellos resuelven la ecuación de Ramsey proponiendo que los elementos matriciales decrecen en un factor  $(1-i)$  por la introducción del carácter iónico  $i$  en el enlace. Los resultados que ellos obtienen para el desplazamiento de  $^{19}\text{F}$  en HF respecto a  $\text{F}_2$  sólo se aproximan en el orden de magnitud. El valor obtenido es  $-14 \times 10^{-4}$  ante el valor experimental de  $-6.3 \times 10^{-4}$ .

El segundo término en la ecuación I.15 contiene el apantallamiento paramagnético y las contribuciones del ambiente o entorno químico. Este nuevo término corresponde físicamente al hecho de que se rompan las corrientes diamagnéticas circulares de los electrones alrededor de cualquier núcleo por la presencia de centros masivos que atraen electrones. Saika y Slichter separaron este término en dos y posteriormente Jameson y Gutowsky<sup>13</sup> estudiaron la importancia del primero, ellos afirman que el término de Lamb decrece en importancia conforme aumenta el número atómico por lo que para núcleos pesados la aportación principal al desplazamiento químico es el término paramagnético. Propusieron una formulación general en términos de enlace de valencia y orbi-

tales moleculares, la ecuación que se propone para la predicción del apantallamiento paramagnético es la siguiente,

$$\sigma_p = \left( \frac{e^2}{\Delta m^2 c^2} \right) \sum_{\mu\nu} p_{\mu\nu} \langle \phi_\nu(k) | \frac{I_k I_k}{r_k^3} | \phi_\mu(k) \rangle - \sum_{\lambda\rho} \left( \frac{1}{2} \right) p_{\rho\lambda} \langle \phi_\nu(k) | \frac{I_k}{r_k^3} | \phi_\rho(k) \rangle \langle \phi_\lambda(k) | I_k | \phi_\mu(k) \rangle \quad \text{I.21}$$

donde  $p_{\mu\nu}$  son los elementos de la matriz de orden de enlace y  $\Delta$  la energía de excitación promedio.

Usando los resultados de Dickinson<sup>8</sup> para el término diamagnético y la ecuación anterior para el término paramagnético se obtienen resultados bastante aproximados a valores experimentales en gran cantidad de átomos libres, pero hacer predicciones para moléculas es más complicado.

Prosser y Goodman<sup>14</sup> modificaron la ecuación de Ramsey haciendo la misma consideración que Saika y Slichter respecto a que la apórtación mayor al apantallamiento se debe al término paramagnético, por medio de su modificación se obtiene directamente el desplazamiento químico;

$$\delta(X) - \delta(Y) = \frac{\sigma_0}{\Delta W} (A\Delta q + B\Delta\rho + C\Delta r) \quad \text{I.22}$$

$$\sigma_0 = \frac{e^2 \hbar^2}{3mc^2}$$

donde X es un compuesto de referencia y Y es el compuesto del que se quiere conocer el desplazamiento. A, B y C son constantes.  $\Delta q = q(X) - q(Y)$  es la diferencia entre las densidades de carga electrónica  $\pi$  sobre un átomo común que se encuentra tanto en el compuesto de referencia como en el átomo que se mide.  $\Delta\rho$  es la diferencia correspondiente en ordenes de enlace de electrones  $\pi$  y  $\Delta r$  es la diferencia correspondiente en densidad de carga electrónica sobre el átomo de carbono vecino al que se esta midiendo. Las constantes A, B y C se obtienen a partir de los ordenes de enlace  $\sigma$  y las integrales  $r^{-3}$ . Esta ecuación es particularmente valiosa para predecir desplazamientos químicos en moléculas orgánicas con electrones  $\pi$ , sobre todo moléculas aromáticas, el problema es encontrar los parámetros adecuados y proponer una energía promedio  $\Delta W$  que sea congruente con los resultados que se desea obtener.

Davies<sup>15</sup> resolvió la ecuación de Prosser y Goodman para fluorobencenos y nitrofluorobencenos calculando sus parámetros por medio de la aproximación CNDO/2. El resultado para orto, meta y para difluorobenceno es excelente (pa-

ra el isómero para el valor obtenido es exactamente el valor experimental), sin embargo en el caso de nitrobenzenos hay grandes desviaciones respecto a los valores experimentales.

Kern y Lipscomb<sup>16</sup> calcularon constantes de apantallamiento magnético para núcleos ligeros unidos a núcleos pesados en moléculas diatómicas usando una función de variación simple y escogiendo un vector potencial que conduzca a la eliminación del término paramagnético, sus resultados son aproximados, pero al tratar de obtener la constante de un núcleo pesado unido a uno ligero se presentan antiapantallamientos que no tienen una interpretación física clara.

Velenik y Lynden-Bell<sup>17</sup> calcularon el desplazamiento resolviendo la ecuación de Ramsey -únicamente para el término paramagnético- utilizando energías de excitación electrónica obtenidas por el método de "extended Hückel" con funciones de onda sin traslapamiento. Los cálculos se realizaron para  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  y  $^{17}\text{O}$ , los mejores resultados se obtuvieron en los casos de  $^{13}\text{C}$ . Una representación gráfica nos indica la validez de sus aproximaciones.

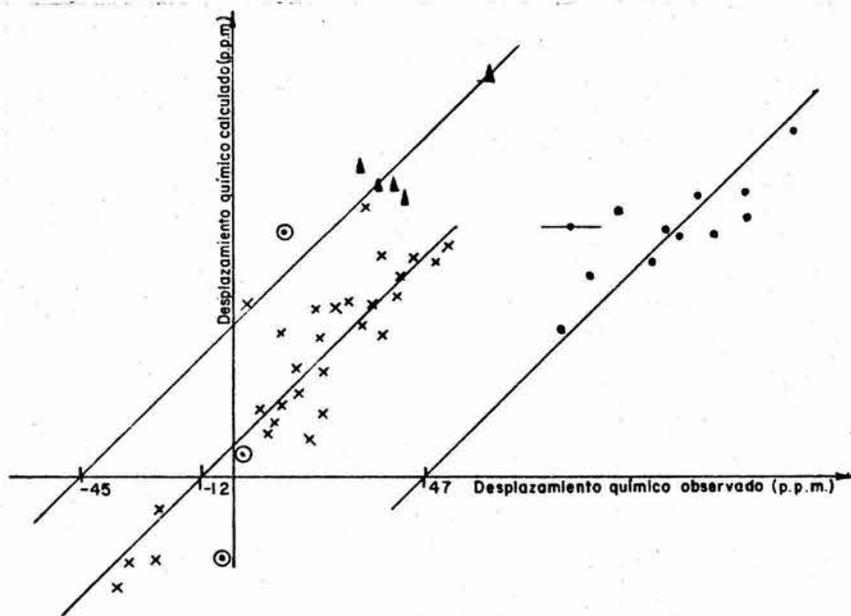


Fig.1 Desplazamientos químicos del carbón (▲ para C lineal, x para C planar, ● para C tetrahedral, ⊙ para C terminal).

Ditchfield, Miller y Pople<sup>18</sup> calcularon constantes de apantallamiento -aparte de algunos parámetros de primero y segundo orden- por medio de métodos "ab initio" utilizando representaciones de orbitales de Slater en forma de una suma de tipo Gaussiano. Sus resultados guardan una buena convergencia relativa, pero los datos obtenidos no se pueden comparar cuantitativamente con resultados experimentales.

Dobosh, Ellis y Yu-Chung Chou<sup>19</sup> calcularon desplazamientos químicos protonicos usando la aproximación "INDO" (Intermediate Neglect of Differential Overlap), nuevamente los resultados se comparan con valores experimentales, la gráfica siguiente ilustra sus resultados.

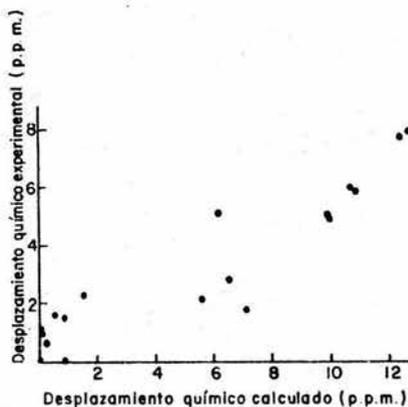


Fig. 1.2

La ecuación de Ramsey escrita según la formulación de Saika y Slichter presenta un tercer término, este término fue denominado término por contribución de otros átomos por estos autores y fue estudiado posteriormente como apantallamiento dipolar de amplio intervalo por McConnell<sup>20</sup>. Este define un campo de apantallamiento de amplio intervalo como un campo que no surge intrínsecamente de los electrones contenidos en los orbitales atómicos centrados sobre el núcleo bajo estudio ni en el enlace que une este núcleo con el resto de la molécula. McConnell desarrolló este término considerándolo un tensor de segundo orden tal como el término paramagnético, la expresión a la que llegó es la siguiente:

$$\sigma_N^G = \frac{\Delta \chi^G}{3R^3 N_0} \langle 1 - 3 \cos^2 \gamma \rangle_{Av} \quad 1.23$$

Por medio de esta teoría complementada por el trabajo de Bernstein, Schneider y Pople se ha llegado a los cálculos de anisotropía diamagnética y la clasificación de moléculas orgánicas con electrones  $\pi$  en oblatos y prolatos.<sup>21,22,23</sup>

En la ecuación I.23 el término  $\Delta\chi^0$  es la anisotropía en la susceptibilidad magnética molar para el grupo dipolar de amplio intervalo G ( $N_0$  es el número de Avogadro). Este dato no es fácil de conseguir incluso para moléculas orgánicas, por lo que para el presente estudio esta aproximación no fue de mucha utilidad.

Aparte de las aportaciones ya mencionadas para la ecuación de Ramsey, existen investigaciones que brindan otras aportaciones a las constantes de apantallamiento, una de las más importantes es la propuesta por Buckingham, Schaefer y Schneider<sup>24</sup> respecto al efecto del disolvente, esta contribución se subdivide en cuatro componentes como lo muestra la siguiente ecuación,

$$\sigma_{\text{disolvente}} = \sigma_b + \sigma_a + \sigma_w + \sigma_E \quad \text{I.24}$$

donde  $\sigma_b$  es la contribución debida a la susceptibilidad magnética del seno del medio,  $\sigma_a$  surge por la anisotropía en la susceptibilidad molecular de las moléculas del disolvente,  $\sigma_w$  se debe a las fuerzas de Van der Waals entre el soluto y el disolvente y  $\sigma_E$  es el efecto polar causado por la distribución de carga en moléculas de disolvente vecinas que provoca un campo eléctrico que actúa sobre el soluto.

La ecuación de Ramsey se encuentra bajo estudio todavía. El advenimiento de métodos computacionales ha abierto el camino para nuevas formas de resolución de ésta y se puede esperar poder predecir exactamente el desplazamiento químico de cualquier molécula en el futuro.

### I.3 Doble Resonancia.

Cuando una molécula contiene varios núcleos que poseen diferentes frecuencias de Larmor en un campo magnético dado, se produce frecuentemente un fenómeno de desdoblamiento en la línea de resonancia de un núcleo dado<sup>25,28</sup>, la línea se separa en un multiplete independiente del campo aplicado. El origen de este desdoblamiento ha sido discutido por Ramsey y Purcell<sup>26,27</sup> que demostraron que un acoplamiento entre núcleos transmitido a través de los electrones produce una interacción entre los spines de ambos núcleos. Si esta interacción se perturba por medio de un campo de radiofrecuencia suficientemente fuerte, se puede destruir dicho acoplamiento, si el campo no es tan fuerte como para romper el acoplamiento se producen multipletes que pueden llegar a ser sumamente complejos.

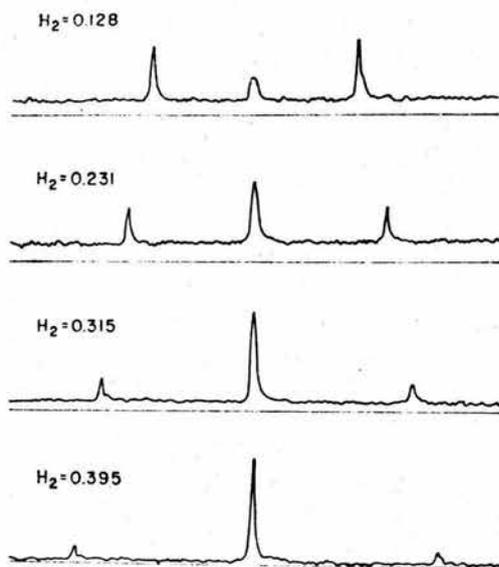
El Hamiltoniano correspondiente a este sistema incluye un término independiente para el spin ( $I$ ) y el radio giromagnético de cada núcleo ( $\gamma$ ), además del término de interacción spin-spin.

$$H = -\hbar \left[ \gamma_1 (I_1 \cdot H) + \gamma_2 (I_2 \cdot H) + J (I_1 \cdot I_2) \right] \quad \text{I.25}$$

A partir de esta ecuación y de una transformación apropiada de coordenadas Bloom y Shoolery<sup>29</sup> demostraron que en el caso de tener el campo de radiofrecuencia en la frecuencia del núcleo 2, la resonancia del núcleo 1 se lleva a cabo reemplazando el campo magnético estacionario por un barrido de campo. Las intensidades de los componentes exterior y central son respectivamente.

$$\frac{\gamma_2^2 H_2^2}{\pi^2 J^2 + \gamma_2^2 H_2^2}, \quad \frac{\pi^2 J^2}{\pi^2 J^2 + \gamma_2^2 H_2^2} \quad \text{I.26}$$

Este resultado significa que conforme aumenta la intensidad del campo  $H_2$  aparece un componente central y los dos componentes del doblete original tienden a desaparecer como se puede ver en la siguiente figura.



Por medio del fenómeno de resonancia múltiple es posible obtener desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de núcleos diferentes al que se está irradiando, hasta hace algunos años los resultados no eran muy buenos ya que existen núcleos cuya abundancia del isótopo magnéticamente activo es muy baja, sin embargo el advenimiento de métodos de acumulación por medio de la transformada de Fourier ha llevado a simplificar este problema.

En 1965 McLauchlan, Whiffen y Reeves<sup>30</sup> determinaron acoplamientos entre núcleos de  $^{199}\text{Hg}$  y  $^{13}\text{C}$  en dimetil mercurio. Pidcock, Richards y Venanzi<sup>31</sup> encontraron las constantes de acoplamiento entre  $^{195}\text{Pt}$  y  $^{31}\text{P}$  en cerca de veinte compuestos de coordinación conteniendo fosfinas, sus resultados ayudaron a racionalizar la naturaleza de la influencia trans del fósforo como un efecto cinético del enlace Pt-P. McFarlane<sup>32</sup> ha trabajado intensamente en este campo y ha obtenido acoplamientos entre  $^{119}\text{Sn}$  y  $^{13}\text{C}$  además de gran cantidad de parámetros para  $^{195}\text{Pt}$ , entre ellos desplazamientos químicos en compuestos de Pt(II) unidos por enlace  $\pi$ .<sup>33</sup>

Los desplazamientos químicos estudiados en el presente trabajo fueron determinados por Torrens y Sharp en 1977 por medio de la técnica de resonancia múltiple; en los compuestos sobre los que trabajaron se tienen tres núcleos activos  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{195}\text{Pt}$ . Irradiando los núcleos de fluor desacoplados

de protones se pueden obtener las señales de resonancia de  $^{195}\text{Pt}$  y calcular sus parámetros asociados.

## II. Antecedentes.

### II.1 Investigaciones anteriores.

Como ya se estableció en el capítulo I la ecuación de Ramsey y sus modificaciones es el modelo que explica de manera más completa el fenómeno de desplazamiento químico. Siguiendo la formulación de Saika y Slichter se puede representar la ecuación de un modo simple de la siguiente manera:

$$\sigma = \sigma_D + \sigma_P + \sum_I \sigma_{NI} \quad \text{II.1}$$

donde  $\sigma_D$  representa el apantallamiento diamagnético (término de Lamb),  $\sigma_P$  la contribución paramagnética y  $\sum_I \sigma_{NI}$  la suma de cualquier otra contribución.

Se ha sugerido que este último término puede desglosarse del modo siguiente;

$$\sum_I \sigma_{NI} = \sigma_S + \sigma_{RC} + \sigma_E + \sigma_M \quad \text{II.2}$$

donde  $\sigma_S$  representa el efecto del disolvente<sup>24</sup>,  $\sigma_{RC}$  se asocia a corrientes eléctricas considerables tal como en moléculas aromáticas<sup>22</sup>,  $\sigma_E$  toma en cuenta los campos eléctricos centrados sobre núcleos vecinos y  $\sigma_M$  es un término vago en el que se acumulan todos aquellos efectos no considerados en las anteriores aportaciones.

Como ya se discutió anteriormente, Jameson y Gutowsky<sup>13</sup> demostraron que para núcleos diferentes al hidrógeno, la contribución del término diamagnético es muy pequeña y prácticamente despreciable, en el caso presente en el que el núcleo bajo estudio es platino, este término se desprecia, entonces la ecuación II.1 se simplifica a:

$$\sigma = \sigma_P + \sum_I \sigma_{NI} \quad \text{II.3}$$

Los valores de desplazamiento químico reportados aquí se refieren al origen arbitrario aceptado como referencia, éste es el desplazamiento químico de  $\text{cis}-(\text{Me}_2\text{S})_2\text{PtCl}_2$  (0 ppm). En realidad este compuesto tienen un valor de desplazamiento químico de  $21\,420\,980 \pm 10$  Hz y el valor que se reporta comunmente es la diferencia<sup>2</sup>:

$$\Delta\delta_{mn} = |\delta_m - \delta_n| \quad \text{II.4}$$

donde  $\delta_n$  es el desplazamiento de la referencia mencionada y  $\delta_m$  es el desplazamiento del compuesto en consideración.

El segundo término de la ecuación de Ramsey que involucra la contribución paramagnética individual depende básicamente de diferencias en el enlace. Sobre esta base se puede hacer la suposición de que en diferentes isómeros no existen diferencias apreciables en parámetros asociados al enlace, esta suposición es relativa, sin embargo una explicación anterior al fenómeno que nos atañe, considera dicha suposición, por lo tanto se considera válida por el momento para ilustrar dicha explicación.

Si se desprecia el término de apantallamiento paramagnético en la ecuación de Ramsey y habiendo despreciado previamente el término de apantallamiento diamagnético, la ecuación se simplifica al tercer término únicamente, este término corresponde al apantallamiento debido al entorno químico, entonces si se sustituye su valor la ecuación se lee del modo siguiente:

$$\sigma_i = \sigma_s + \sigma_{RC} + \sigma_E + \sigma_M \quad \text{II.5}$$

El compuesto  $[\text{CF}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCF}_3]\text{PtCl}_2$  fue sintetizado por Torrens y Sharp<sup>1</sup>, ellos presentaron el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  y encontraron los parámetros correspondientes para la resonancia de  $^{195}\text{Pt}$ , los desplazamientos químicos para los cuatro isómeros se presentan en la siguiente tabla.

Isómero	$\delta^{195} \text{Pt}^1$
A	-154.7
B	-100.5
C	-202.3
D	- 98.3

TABLA II.1 Desplazamientos químicos de los isómeros de  $[\text{CF}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCF}_3]\text{PtCl}_2$

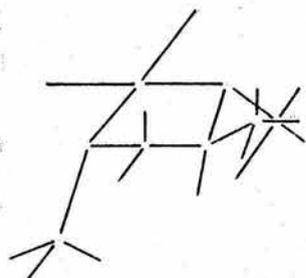
Torrens propuso una explicación para el desplazamiento en los isómeros de este compuesto. Su explicación no pretende ser rigurosa, sin embargo es uno de los intentos que se han hecho con objeto de racionalizar este fenómeno y por tanto un antecedente directo de los resultados obtenidos en el presente trabajo. El se basa en el segundo término de la ecuación II.5, éste representa la aportación al apantallamiento nuclear debida a las corrientes eléctricas en la molécula. El fundamento de la proposición toma en cuenta que el desplazamiento químico depende de los siguientes parámetros:

a). Geometría. Las diferentes orientaciones de los grupos en el puente y por lo mismo de los pares electrónicos libres del azufre- pueden dar lugar a cambios en las corrientes provocadas por el movimiento de los electrones.

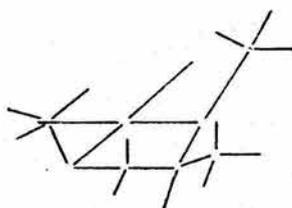
b). Temperatura. Si se eleva la temperatura sobre una muestra del compuesto, aumenta la energía cinética de los átomos en la molécula y por lo mismo se ven favorecidas las interconversiones hasta llegar a un punto (Temperatura de coalescencia) en el que solamente se encuentra una señal en el espectro ya que los movimientos en la molécula serán tan rápidos que únicamente se observa un promedio de los isómeros y por lo mismo una corriente promedio por el movimiento de los electrones<sup>2</sup>.

La contribución provocada por corrientes electrónicas interatómicas ha sido propuesta anteriormente por Pople y otros<sup>20,21,34,35</sup> como contribución al desplazamiento químico protónico, en particular en sistemas en los cuales se encuentra flujo de electrones (moléculas aromáticas, dienos, trienos,<sup>23</sup> etc.) o moléculas con centros ricos en electrones (alquinos, nitrilos, etc.)<sup>22</sup> En el caso presente se tienen moléculas demasiado complicadas para hacer un análisis riguroso, por ello la explicación se presenta de manera descriptiva.

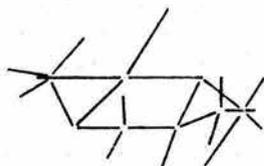
La geometría de los cuatro isómeros se muestra a continuación:



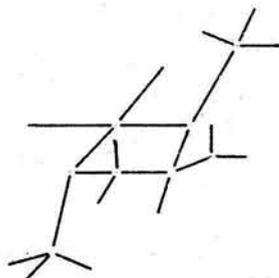
anti-syn



syn-syn



anti-anti



syn-anti

Fig. II. I

La nomenclatura utilizada corresponde a aquella que propuso Torrens en su tesis doctoral.

Restringiéndonos al anillo de cualquiera de las especies mostradas, se considera que el campo magnético aplicado es paralelo al eje x como se puede apreciar en la siguiente figura.

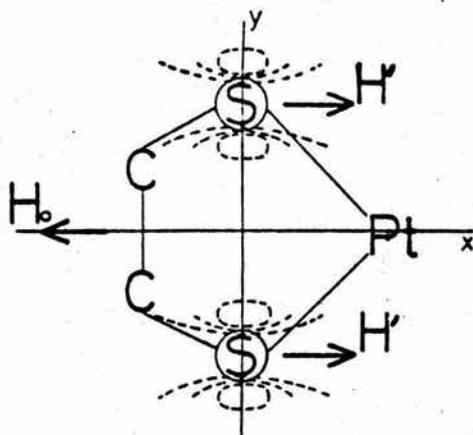


Fig: 11.2

Esquemáticamente se representa a los sustituyentes sobre el azufre por círculos arriba del plano S-Pt-S -en un compuesto syn-, este plano coincide con el plano x-y. Las corrientes electrónicas locales dan lugar a un campo magnético secundario opuesto en dirección denominado  $H_0$ . Las líneas punteadas representan líneas de fuerza magnética y  $H'$  a los vectores de los campos resultantes.

Ahora se rota el esquema  $90^\circ$  de tal modo que el átomo de Pt apunte en la dirección inferior y sobre este sistema se realiza una nueva rotación de  $90^\circ$  de tal modo que el plano y-z coincida con el plano del papel, el resultado para dos diferentes isómeros se muestra a continuación.

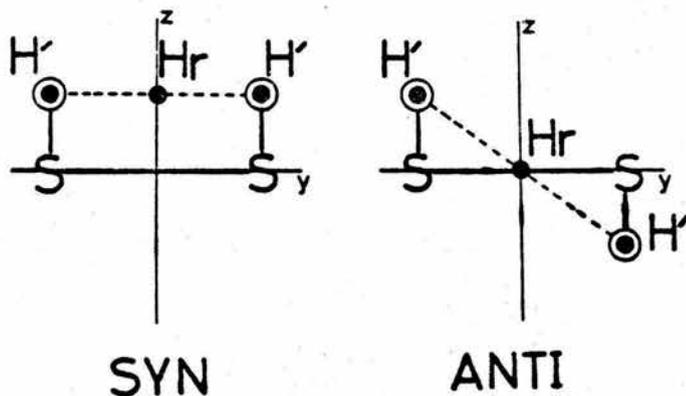


Fig: 11.3

Los campos magnéticos opuestos se representan por puntos negros, ya que son vectores, el efecto resultante de ambos campos secundarios es un nuevo vector  $H_r$  de intensidad igual a la suma de las intensidades de sus componentes y la misma dirección, pero una nueva posición. Lo anterior es válido si se tiene una molécula simétrica, sin embargo en nuestro caso el metilo unido al anillo rompe la simetría y debe agregar cierta aportación al análisis vectorial anterior.

En este caso la intensidad del vector magnético resultante es también la suma de las intensidades individuales, sin embargo es necesario hacer dos consideraciones; en primer lugar, el campo producido por el grupo  $-CH_3$  debe ser menor en intensidad que el que produce el grupo  $-CF_3$  por tanto la resultante debe encontrarse más cerca de la componente más intensa. En segundo lugar el análisis global de la molécula se realiza respecto al campo resultante de los grupos  $-CH_3$  y  $CF_3$  contiguos y el campo secundario del grupo  $-CF_3$  lejano, un esquema ayudará a aclarar esto último:

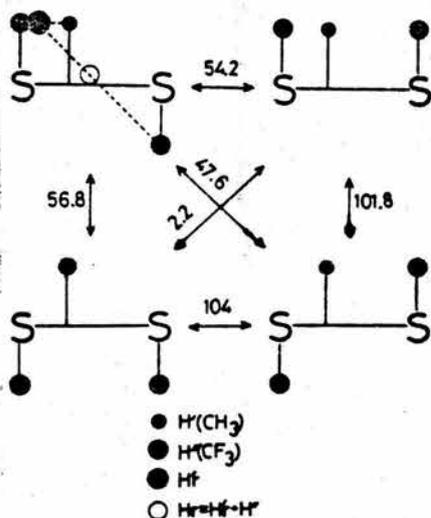


Fig: II. 4

El vector  $H'r$  representa el vector resultante entre el grupo  $-CF_3$  y el  $-CH_3$  contiguos, mientras que  $Hr$  representa la resultante entre el anterior y el vector del campo magnético secundario del  $-CF_3$  lejano. El desplazamiento químico de cada especie en particular se derivaría de las diferentes intensidades del vector resultante  $Hr$ .

Las diferencias en desplazamiento químico que se muestran en la figura II.4 son resultados experimentales, no es posible encontrar resultados cuantitativos a partir de este modelo, no obstante cualitativamente se puede encontrar una diferenciación representativa del comportamiento experimental.

Aparte de este intento no se tienen muchos reportes en la literatura de posibles explicaciones de desplazamiento químico de  $^{195}Pt$  en particular. En 1974 McFarlane<sup>2</sup> llevó a cabo su trabajo en el que sugirió la presencia de los "efectos conformacionales". Un efecto similar ha sido observado para el desplazamiento químico de  $^{103}Rh$  en  $[MeSC_2H_4SMe]_2RhCl_2$ <sup>3,4</sup>, las mayores diferencias producidas en el desplazamiento químico para esta especie son de 81 ppm. Se piensa que este intervalo tan amplio puede deberse a una gran sensibilidad del Rh respecto a cambios en la energía de excitación electrónica E.

Como se puede ver hay pocas rutas que lleven a resultados cuantitativos, la única variación aparente entre los isómeros es la geometría, sin embargo una geometría puede encontrarse energéticamente favorecida respecto a otra y de hecho existen ciertos resultados a este respecto para el compuesto que se está tratando, estos resultados se muestran en la siguiente sección.

## II.2 Geometría.

El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  desacoplado de protones para el compuesto  $[\text{CF}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCF}_3]\text{PtCl}_2$  en acetona deuterada a  $20^\circ\text{C}$  se muestra a continuación:

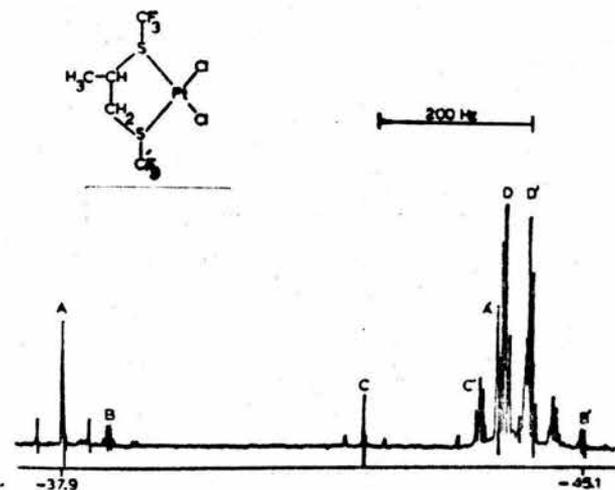


Fig: II.5 Espectro RMN de  $^{19}\text{F}$  desacoplado de protones de  $[\text{CF}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCF}_3]\text{PtCl}_2$

La presencia del grupo metilo en el anillo rompe la simetría del compuesto, debido a ello los dos grupos  $-\text{CF}_3$  no son químicamente equivalentes, entonces se encuentra una señal para cada uno de los grupos, por claridad las señales correspondientes al grupo más alejado del metilo se marcaran con una comilla.

En el espectro aparecen cuatro pares de resonancia con satélites de platino, dos de ellos aparecen como singuletes ( $\text{A}, \text{A}'$  y  $\text{C}, \text{C}'$ ) y los otros dos como cuadrupletes ( $\text{B}, \text{B}'$  y  $\text{D}, \text{D}'$ ). Se piensa que los cuadrupletes aparecen debido a un acoplamiento a través del espacio<sup>36</sup> entre los grupos trifluorometilo, este acoplamiento solo es posible en los isómeros que presentan configuración syn ya que este tipo de acoplamiento se presenta en moléculas que poseen "extremos" magnéticamente activos que a pesar de encontrarse alejados por un gran número de enlaces mantienen una distancia no enlazante muy corta (del orden de la suma de los radios de van der Waals de los dos núcleos involucrados), se sabe que existen acoplamientos de este tipo y de hecho se tienen evidencias de algunos casos en que este acoplamiento es más fuerte inclusive que

el acoplamiento a través de un sistema electrónico<sup>37</sup>.

Los singuletes corresponden a los isómeros anti en los que no se tiene ningún tipo de acoplamiento.

Las señales correspondientes a los isómeros syn son paradójicamente la más intensa y la más débil en el espectro. Este resultado merece un comentario aparte. La señal más débil para un isómero syn no es sorprendente ya que se espera que la molécula sea más estable conforme menos impedimentos estéricos tenga, sin embargo la señal más intensa parece romper ese patrón.

Torrens<sup>1</sup> en su tesis doctoral propuso una explicación respecto a la estabilidad y población de los isómeros basada precisamente en un análisis de las interacciones estéricas de los sustituyentes en cada una de las geometrías posibles, construyendo modelos moleculares a escala de estas se encuentra que las distancias entre los grupos metilo y trifluorometilo sustituidos en la molécula es menor que la suma de los radios de van der Waals, por simplicidad se hará uso de la misma nomenclatura propuesta por él para referirnos a cada isómero en particular, la nomenclatura es la siguiente.

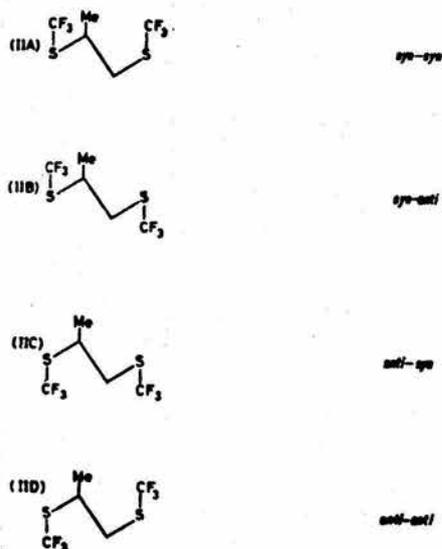


Fig. II. 6 Nomenclatura

Examinando las posiciones axial y pseudo-ecuatorial para el grupo metilo se puede ver que en todas las geometrías existen distancias más cortas que la suma de radios de van der Waals excepto para el isómero anti-syn. Tomando en cuenta el siguiente diagrama

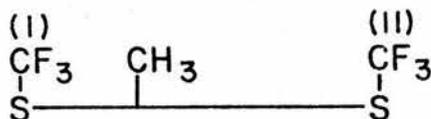


Fig. II.7

se asientan los resultados de interacciones en la siguiente tabla:

Isomero	CH <sub>3</sub> - axial	CH <sub>3</sub> - ecuatorial	Interacciones
syn - syn	CH <sub>3</sub> - CF <sub>3</sub> (I) CH <sub>3</sub> - CF <sub>3</sub> (II)	CH <sub>3</sub> - CF <sub>3</sub> (I)	3
syn - anti	CH <sub>3</sub> - CF <sub>3</sub> (I)	CH <sub>3</sub> - CF <sub>3</sub> (I)	2
anti - anti	CH <sub>3</sub> - CF <sub>3</sub> (II)	_____	1
anti - syn	_____	_____	0

TABLA II. I

Los resultados de la tabla II.1 deben tratarse con cuidado ya que el criterio usado para llegar a ellos puede dar lugar a errores significativos, sin embargo se encuentra que la especie con menos interacciones es precisamente la especie anti-syn por lo que se puede concluir que esta es la especie más abundante y por ende la más estable.

Existe otra evidencia aun mayor para la afirmación anterior, Manojlovic-Muir y sus colegas<sup>38</sup> determinaron la estructura molecular y cristalina para este compuesto por medio de difracción de rayos X. Sus resultados son muy interesantes y es de importancia comentarlos.

El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico y pertenece al grupo

espacial  $C_{2h}^5$  (No. 14)- $P2_1/n$ , las dimensiones de la celda unitaria son las siguientes  $a=7.557$ ,  $b=12.942$ ,  $c=12.340$  Å y  $\beta=91.42^\circ$ .

Segun el trabajo de Manojlovic-Muir et al, el cristal contiene moléculas de  $[CF_3SCH(CH_3)CH_2SCF_3]PtCl_2$  que muestran la coordinación cuadrada cis sobre el átomo de platino, según el siguiente diagrama:

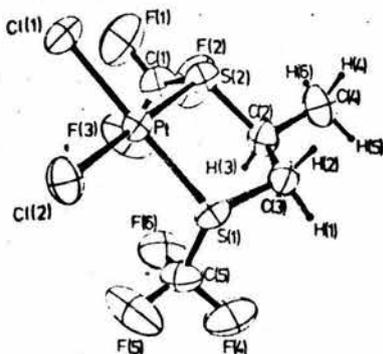


Fig. 11.8 Perspectiva de la molécula

El grupo metilo es pseudo-ecuatorial con respecto al anillo quelato y lo más importante, los sustituyentes trifluorometilo de los átomos de azufre son mutuamente syn.

El empaquetamiento cristalino es predominantemente de tipo van der Waals, pero involucra fuertes interacciones entre pares de moléculas relacionadas centrosimétricamente como se ve en la siguiente figura.

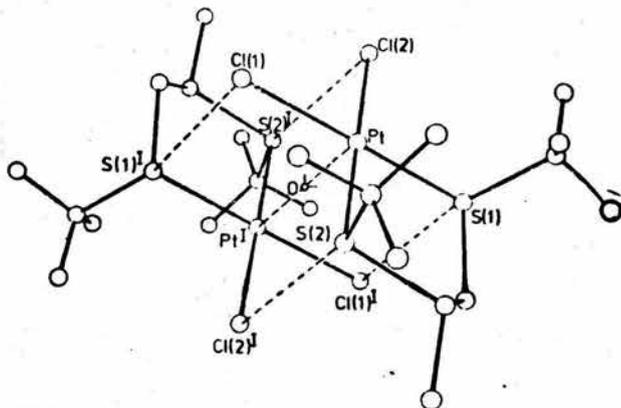


Fig. 11.9. Empaquetamiento cristalino

Las moléculas constituyentes de cada par se arreglan de tal modo que los planos de coordinación del platino son antiparalelos y los enlaces metal-ligante se encuentran eclipsados.

Parece ser que la formación de conglomerados infinitos de moléculas en este cristal se ve muy favorecido por la posición syn de los grupos trifluorometilo, los cuales dejan únicamente un lado abierto en el plano de coordinación del metal para aproximarse a una molécula vecina. El eclipsamiento de los enlaces metal-ligante llevan a una separación molecular Cl--S de 3.35 a 3.38 Å, esta distancia es ligeramente más corta que la distancia Pt--Pt que es de 3.42 Å. Este fenómeno se debe a una pequeña pero significativa distorsión piramidal en el cuadrado de coordinación del metal. El desplazamiento del átomo de platino respecto al plano es de 0.002 Å, mientras que los de los átomos S(1), S(2), Cl(1), Cl(2) son respectivamente los siguientes; 0.028, 0.012, 0.035 y 0.016 Å respectivamente.

El apareamiento de las moléculas en el cristal parece deberse a interacciones electrostáticas entre los átomos de azufre deficientes en electrones y los de cloro ricos en electrones, además de un pequeño efecto de interacción entre los átomos de platino.

Además de todos los datos mencionados, Manojlovic-Muir muestra las coordenadas fraccionarias de la celda. Estos últimos datos fueron inapreciablemente valiosos en el trabajo presente, ya que a partir de ellos se pudieron realizar los cálculos moleculares.

Como se puede ver existen muchas evidencias para afirmar que el isómero anti-syn es el más estable, por lo menos en estado sólido y en solución<sup>61</sup>, con respecto a los otros isómeros se tiene poca información, únicamente se conoce su población relativa en solución a partir del espectro RMN de <sup>19</sup>F, la asignación de los isómeros syn-anti y anti-anti se hizo de manera intuitiva a falta de datos, sin embargo, gracias a los cálculos realizados en el presente trabajo es posible corroborar la asignación hecha.

## III.- Métodos Semiempíricos.

## II.1 El método CNDO una aproximación de traslapamiento diferencial cero

Una de las mayores dificultades que se presentan en cálculos LCAO-MO autoconsistentes es el excesivo consumo de tiempo en la evaluación y manejo de un gran número de integrales de repulsión electrónica. Se sabe que muchas de estas integrales tienen valores cercanos a cero, en especial aquellas en donde se involucra la distribución de traslapamiento  $\phi_{\mu}^{(1)} \phi_{\nu}^{(1)}$ , con  $\mu = \nu$ . Debido a esto al desarrollarse métodos de orbitales moleculares de campo auto-consistente, una aproximación útil consiste en despreciar sistemáticamente las integrales de repulsión electrónica que se sabe que tienen valores muy pequeños. Esto se lleva a cabo por la aproximación de traslapamiento diferencial cero.<sup>39,40,41</sup> Bajo esta aproximación:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\nu\nu) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad \text{III.1}$$

Además las integrales de traslapamiento se consideran como la delta de Kronecker:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(l) \phi_{\nu}(l) d\tau_l = \delta_{\mu\nu} \quad \text{III.2}$$

Las integrales de core

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(l) H^{\text{core}} \phi_{\nu}(l) d\tau_l \quad \text{III.3}$$

que involucran una distribución de traslapamiento no se desprecian pero pueden tratarse de una manera semiempírica para acondicionar los posibles efectos enlazantes de traslapamiento.

Si se usa la aproximación de traslapamiento diferencial cero para todos los pares de orbitales atómicos, las ecuaciones de Roothaan (ver apen-

dice I) para una molécula de capa cerrada se simplifican a:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \langle i | C_{\mu i} \rangle \quad \text{III.4}$$

donde los elementos de la matriz de Fock  $F_{\mu\nu}$  están dados ahora por:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} ( \mu\mu | \mu\mu ) + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} ( \mu\mu | \lambda\lambda ) \quad \text{III.5}$$

y

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} ( \mu\mu | \nu\nu ), \quad \mu \neq \nu \quad \text{III.6}$$

Estas simplificaciones y aproximaciones facilitan el cálculo de las funciones de onda, en gran parte porque eliminan muchas de las integrales de dos electrones y todas las integrales tri y tetracéntricas, aunque a primera vista puede parecer que el error involucrado es grande, se presenta cierta consistencia entre las aproximaciones y el desprecio de la integral de interpenetración o traslapamiento  $S_{\mu\nu}$  en la normalización de distribuciones de carga asociadas  $\phi_{\mu}\phi_{\nu}$ .

Como se mencionó antes el CNDO es un método que utiliza el traslapamiento diferencial cero, su mismo nombre lo dice -"Complete Neglect Differential Overlap"- . Este método fué desarrollado por Pople, Santry y Segal<sup>42,43,44</sup> y solo trata explícitamente con los electrones de valencia, las capas interiores se consideran un core rígido. Entonces el conjunto base de orbitales atómicos  $\phi_{\mu}$  es un conjunto de valencia.

En este método se efectúan las siguientes aproximaciones:

a). Se reemplaza la matriz de traslapamiento por una delta de Kronecker en las ecuaciones de Roothaan y se desprecian las integrales de traslapamiento  $S_{\mu\nu}$  en la normalización de orbitales moleculares.

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad \text{III.7}$$

b). Se desprecia el traslapamiento diferencial en todas las integrales de dos electrónes de tal modo que:

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu\nu} (\mu\mu | \lambda\lambda) \quad \text{III.8}$$

c). Se reduce el conjunto restante de integrales tipo Coulomb a un valor por par de átomos.

$$(\mu\mu | \lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad \phi_{\mu} \text{ en A, } \phi_{\nu} \text{ en B} \quad \text{III.9}$$

d). Se desprecia el traslapamiento diferencial monoatómico en las integrales de interacción involucradas en los cores de otros átomos.

$$(\mu | V_B | \nu) = \delta_{\mu\nu} V_{AB} \quad \text{III.10}$$

e). Se considera que los elementos no diagonales de la matriz de core son proporcionales a las integrales de traslapamiento correspondientes.

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad \phi_{\mu} \text{ en A, } \phi_{\nu} \text{ en B} \quad \text{III.11}$$

Usando todas estas aproximaciones, los elementos de la matriz de Fock se reducen a una forma simple ( $\phi_{\mu}$  pertenece al átomo A y  $\phi_{\nu}$  al átomo B);

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}) \quad \text{III.12}$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad \mu \neq \nu \quad \text{III.13}$$

la ecuación III.13 nos dá los elementos fuera de la diagonal y se usa incluso si  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$  son del mismo átomo A, cuando  $S_{\mu\nu} = 0$  y  $\gamma_{AB}$  se reemplaza por  $\gamma_{AA}$ .

La expresión dada en III.12 para los elementos matriciales en la diagonal se puede arreglar del modo siguiente.

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} [-Q_B \gamma_{AB} + (Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})] \quad \text{III.14}$$

donde  $Q_B$  es la carga neta sobre el átomo B.

$$Q_B = Z_B - P_{BB} \quad \text{III.15}$$

Los términos bicéntricos en III.14 se interpretan del modo siguiente;

$-Q_B \gamma_{AB}$  representa el efecto del potencial debido a la carga total sobre el átomo B (y se anulará si este átomo es neutro en el ambiente molecular).

$Z_B \gamma_{AB} - V_{AB}$  representa la diferencia entre los potenciales debidos a los electrones de valencia y el core del átomo neutro B. Este término se conoce como la integral de penetración.

$U_{\mu\mu}$  es el término monocéntrico:

$$U_{\mu\mu} = \left( \mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A \right| \mu \right) \quad \text{III.16}$$

y es esencialmente una cantidad atómica (la energía de  $\phi_\mu$  en el campo desnudo del core de su propio átomo). Esta cantidad se obtiene semiempírica-

mente a partir de datos atómicos.

Una vez que se tiene un conjunto de coeficientes CNDO  $c_{\mu i}$  y se ha obtenido la matriz correspondiente  $P_{\mu\nu}$ , la energía total se obtiene por medio de la siguiente expresión.

$$\epsilon_{\text{Total}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{A \neq B} Z_A Z_B R_{AB}^{-1} \quad \text{III.17}$$

usando las expresiones apropiadas de  $H_{\mu\nu}$  y  $F_{\mu\nu}$ .

### III.2 El método "Extended-Hückel" una aproximación de electrones $\pi$ .

Tratamientos semiempíricos de compuestos orgánicos conjugados planos hacen la aproximación de tratar a los electrones  $\pi$  separadamente de los  $\sigma$ . Esto se justifica en algunas ocasiones arguyendo que ya que los orbitales moleculares tienen un nodo en el plano molecular, la densidad de electrones  $\pi$  está muy separada de la densidad de electrones  $\sigma$ . Realmente esto es falso y las densidades de traslapamiento para ambos tipos de electrones son apreciables. También se ha sugerido que la justificación para la separabilidad de los electrones  $\sigma$  y  $\pi$  reside en la diferente simetría de los orbitales en los que se encuentran y en la mayor polarizabilidad de los electrones  $\pi$ , lo cual hace a estos susceptibles a la perturbación más que ningún otro tipo de electrones.

En las aproximaciones de electrones  $\pi$ , los  $n_\pi$  electrones se tratan separadamente incorporando los efectos de los electrones  $\sigma$  y el núcleo con la misma aportación dentro de un Hamiltoniano efectivo  $\pi$ -electrónico:

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}_{\text{core}}(i) + \sum_{i=1}^{n_\pi} \sum_{j>i}^{n_\pi} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{III.18}$$

$$\hat{H}_{\text{core}}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \quad \text{III.19}$$

donde  $V_i$  es la energía potencial del  $i$ -ésimo electrón en el campo producido por el núcleo y los electrones  $\sigma$ . El tratamiento es semiempírico ya que en III.18 no se tiene en realidad un Hamiltoniano verdadero. El paso siguiente es utilizar el método variacional (ver apéndice I) para encontrar una función de onda de electrones  $\pi$ .

El método más celebre de todos los métodos semiempíricos de electrones es el método de orbitales moleculares de Hückel<sup>45</sup> (HMO). En este el Hamiltoniano de electrones  $\pi$  se aproxima a la forma simple:

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}^{\text{ef}}(i) \quad \text{III.20}$$

donde  $H^{ef}(i)$  incorpora de alguna forma los efectos promedio de la repulsión. Esto suena un poco vago y de hecho el método de Hückel no especifica en forma explícita la expresión de  $H^{ef}(i)$ . Este Hamiltoniano representa la suma de los Hamiltonianos monoelectrónicos y acepta una separación de variables. Se puede sugerir un conjunto de ecuaciones que se cumplen:

$$\hat{H}_{\pi} \psi_{\pi} = E_{\pi} \psi_{\pi} \quad \text{III.21}$$

$$\psi_{\pi} = \prod_{i=1}^{n_{\pi}} \phi_i \quad \text{III.22}$$

$$\hat{H}^{ef}(i) \phi_i = e_i \phi_i \quad \text{III.23}$$

$$E_{\pi} = \sum_{i=1}^{n_{\pi}} e_i \quad \text{III.24}$$

Ya que  $H^{ef}$  no está especificado no tiene objeto tratar de resolver III.23 directamente. El método al igual que en casos similares se resuelve por medio del principio de variaciones.

La siguiente consideración en el método HMO es aproximar los orbitales moleculares  $\pi$  como una combinación lineal de orbitales atómicos. Por tanto:

$$\psi_i = \sum c_i \phi_i \quad \text{III.25}$$

por desarrollo de los coeficientes se obtiene

$$(\alpha_r - E S_{rr}) C_r + \sum_s (\beta_{rs} - E_{rs}) C_s = 0 \quad \text{III.26}$$

$$r = 1, 2, 3, \dots, m$$

donde  $m$  es el número total de orbitales  $\pi$  considerados y:

$$S_{rs} = \int \phi_r \phi_s d\tau \quad \text{III.27}$$

$$\alpha_r = \int \phi_r H \phi_r d\tau \quad \text{III.28}$$

$$\beta_{rs} = \int \phi_r^* H \phi_s d\tau \quad \text{III.29}$$

Las integrales  $\alpha$  y  $\beta$  se denominan integral Coulómbica y de resonancia respectivamente.

El método descrito hasta aquí solo es útil cuando se habla de moléculas orgánicas planas en las que el esqueleto  $\sigma$  puede quedar indefinido e implícitamente considerado en un Hamiltoniano efectivo, sin embargo para moléculas no planas ya no es aplicable.

Wolfsberg y Helmholtz<sup>46</sup> presentaron una extensión del método que posteriormente fue desarrollado y ampliamente utilizado por Hoffmann,<sup>47-52</sup> este método es el "Extended Hückel".

El método "Extended Hückel" (EHMO) comienza por el tratamiento de todos los electrones de valencia. El Hamiltoniano correspondiente se considera la suma de todos los Hamiltonianos monoelectrónicos:

$$\hat{H}_{Val} = \sum_i \hat{H}_{ef}(i) \quad \text{III.30}$$

donde  $H_{ef}(i)$  no se especifica explícitamente. Al igual que en el método de Hückel simple se tiene:

$$\hat{H}_{ef}(i) \phi_i = e_i \phi_i \quad \text{III.31}$$

$$E_{\text{val}} = \sum_i e_i \quad \text{III.32}$$

De manera análoga al caso anterior se usa el principio de variaciones, se llega a un determinante secular análogo a III.26 (ver apéndice I) con integrales de traslapamiento, Coulómbicas y de resonancia. La diferencia estriba en dos puntos fundamentales. En primer lugar, la suma en III.26 ya no es únicamente sobre los orbitales  $\pi$  sino sobre todos los orbitales de valencia. En segundo lugar este método no desprecia el traslapamiento de los orbitales cuando  $r \neq s$ , todas las integrales de traslapamiento son evaluadas y el determinante secular tiene elementos diferentes de cero fuera de la diagonal. Las integrales de resonancia se evalúan del modo siguiente:

$$\beta_{rs} = 0.5 K (H_{rr} + H_{ss}) S_{rs} \quad \text{III.33}$$

donde  $K$  es una constante que da peso a los orbitales más contraídos en cada interacción de  $\beta_{rs}$ . Esta constante ha sido establecida como 1.75<sup>50</sup> para hidrocarburos por Hoffmann (otros autores han usado 1.87 y 2.00)<sup>46,53,54,55</sup>

Hoffmann obtuvo una gráfica de barreras de rotación interna ante  $K$  y estimó este valor como el más adecuado. Sus cálculos predicen bastante bien diversos parámetros de gran cantidad de hidrocarburos<sup>49,50</sup> como por ejemplo energías de electrones en moléculas aromáticas, cargas, energías de HOMO y LUMO, poblaciones orbitales, calores de formación y energías totales. Sin embargo este parámetro puede variar y hay situaciones en que se vuelve necesario variarlo, por ejemplo cuando se trabaja con moléculas en las que se encuentran átomos con orbitales anormalmente contraídos, por ejemplo orbitales  $d$ , o se tienen orbitales  $s$  y  $p$  de alta energía desocupados. Este es el caso de compuestos de metales de transición como el problema que se trata en el trabajo presente. En el capítulo de discusión se explicará el modo como se obtuvo el valor adecuado de  $K$  para los cálculos realizados en la presente tesis.

## IV.- Resultados.

Anteriormente se ha hecho referencia a la importancia del término de apantallamiento paramagnético en la ecuación de Ramsey (ver capítulo I). Pidcock et al <sup>56</sup> propusieron una expresión para este término en un compuesto diamagnético de Pt(II) cuadrado  $5d^8$  perteneciente al grupo puntual  $D_{4h}$ . La expresión es la siguiente;

$$\sigma_p(D_{4h}) = AB \langle r^{-3} \rangle \left[ 2c_{b_{2g}}^2 / \Delta E_{A_{2g}} + 2c_o^2 / \Delta E_{E_g} \right] \quad \text{IV.1}$$

donde  $\Delta E_k = E_k - E_{A_{1g}}$ ,  $\langle r^{-3} \rangle$  representa un promedio radial sobre los orbitales  $5d$  y  $c_k$  son los coeficientes de los orbitales moleculares provenientes de los orbitales  $d$  del metal.

En algunos compuestos de  $^{59}\text{Co}$  conteniendo nitrógeno y oxígeno <sup>57,58</sup> se han encontrado expresiones similares en las que se predicen correlaciones entre desplazamientos químicos y energías de transición de campo ligante, esta correlación es lineal siempre y cuando el término  $\langle r^{-3} \rangle$  y los coeficientes de orbitales moleculares permanezcan constantes de un compuesto a otro. Pidcock trató de establecer una correlación similar entre  $E_k$  y el desplazamiento químico de  $^{195}\text{Pt}$ , pero no tuvo éxito, quizá debido a que ninguna de las variables de la ecuación IV.1 se puede considerar constante dentro de la serie de compuestos estudiada. Entonces se debe considerar que:

$$\sigma = \sigma_p(\langle r^{-3} \rangle, c_k, \Delta E_k^{-1}) \quad \text{IV.2}$$

y únicamente bajo condiciones muy especiales se puede considerar constantes a las variables involucradas en esta expresión.

Una forma inmediata de resolver el problema sería por medio de la formulación de Jameson y Gutowsky (Ecuación I.21), sin embargo la tarea no

es fácil, ya que las funciones de onda involucradas en dicha fórmula son las de orbitales moleculares, al incluirlas en el cálculo se tendría un término de segundo orden de proporciones enormes, por lo tanto se ha recurrido a una aproximación alternativa.

Charizo sugirió que la carga neta del núcleo bajo estudio puede tener importancia en el fenómeno de desplazamiento químico, su aseveración puede ser acertada<sup>59</sup> si se considera alguna relación entre el término de apantallamiento paramagnético y dichas cargas. Sin embargo antes de considerar dicha relación conviene establecer una pregunta interesante. ¿Existen diferencias significativas en las cargas netas de los diferentes isómeros por el hecho de tener diferentes geometrías?

La respuesta a esta pregunta no es trivial. Por regla general se considera que en un compuesto dado se tiene una carga neta representada por un número entero o se tiene un compuesto neutro en el que las cargas positivas y negativas se satisfacen absolutamente.

Mulliken desarrolló un método para calcular ocupación orbital y cargas netas, generalmente los resultados que se obtienen para ambos parámetros son valores fraccionarios. Gran cantidad de métodos de cálculo de propiedades moleculares han incorporado el análisis de Mulliken y en la actualidad es usual referirse a cargas de Mulliken y comparar con datos experimentales.

En el caso presente los cálculos teóricos que se llevaron a cabo se lograron por medio de dos métodos que incluyen el análisis de Mulliken y se encontró que existen diferencias de carga de un isómero a otro, pero hay que hacer notar que esa diferencia se presenta hasta la tercera cifra decimal de los valores encontrados. En todo lo que sigue a continuación se ha considerado que esta diferencia es suficiente para tener influencia sobre el desplazamiento químico, los valores numéricos se mostraran un poco después.

La relación que se puede establecer entre la carga y el término de apantallamiento paramagnético es indirecta. La carga neta es la diferencia entre la ocupación electrónica en el átomo libre y la ocupación orbital en la molécula según la formulación de Mulliken<sup>60</sup>. En el siguiente ca-

pítulo se describirá esta formulación, pero por ahora es importante mencionar que la ocupación orbital se encuentra por medio de la siguiente suma:

$$N(\mu) = \sum_i N(i) c_{i\mu} (c_{i\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} c_{i\mu} S_{\mu\nu}) \quad \text{IV.3}$$

donde  $c_{i\mu}$  son los coeficientes de orbitales moleculares, precisamente uno de los tres parámetros de los que depende el apantallamiento paramagnético. Se ha sugerido que las energías de excitación electrónica permanecen constantes de un isómero a otro<sup>1</sup> y no se tiene información acerca del factor radial, por tanto el único parámetro del que depende el apantallamiento paramagnético que se tiene a la mano es el conjunto de coeficientes de orbitales moleculares (estos coeficientes se encuentran en la matriz de funciones de onda de los programas utilizados) e indirectamente de la carga y la ocupación orbital.

En el trabajo presente se ha buscado establecer una correlación entre cargas netas y desplazamientos químicos o viendolo desde otro punto de vista entre ocupaciones orbitales y desplazamientos químicos, para ello se requería obtener valores numéricos de dichos parámetros además de las energías de cada isómero.

Los programas que se escogieron para realizar los cálculos fueron la versión modificada de CNDO por Armstrong, Perkins y Stewart<sup>61</sup> y el método de "Extended Hückel" parametrizado para metales, de Hoffmann<sup>62</sup>.

Estos programas fueron escogidos principalmente por el gran tamaño de las moléculas que se calcularon. No es fácil resolver el determinante secular (ver apéndice I) cuando se incluyen orbitales d y muchos de los programas desarrollados hasta la fecha no son capaces de resolver problemas de este tipo por dificultades de tiempo de computación o de costo.

La descripción de estos programas ya fué ilustrada en el capítulo anterior. En éste solo se mostrarán los resultados obtenidos y en el siguiente se discutirá su utilidad.

En ambos casos se requiere como datos las coordenadas cartesianas de todos los átomos de la molécula, como antecedente para generar estos datos solo se tenía las coordenadas fraccionarias del isómero anti-syn reportadas por Manojlovic-Muir y sus colaboradores. La obtención del juego completo de coordenadas se logró por medio del cálculo analítico de ciertos ángulos y la aplicación de dos programas diseñados por Rubio<sup>63</sup>. Estos programas son el THETAPS y el Molmindo. En el apéndice se encuentra un manual de todos los programas utilizados.

Ambos métodos, el CNDO y el EH generan una gran cantidad de parámetros; distancias interatómicas, funciones de onda, energías electrónicas, órdenes de enlace, niveles de energía, matrices de traslapamiento, etc. Todos estos parámetros pueden ser muy útiles, pero para el caso particular que se está discutiendo, los más importantes son solo tres; ocupaciones orbitales, cargas netas sobre platino y energías totales.

La energía es un parámetro que nos permite estimar las poblaciones relativas de los diferentes isómeros utilizando la ley de distribución de Boltzmann<sup>64</sup>.

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{\frac{e^{-E_i/RT}}{Z}}{\frac{e^{-E_j/RT}}{Z}} \quad \text{IV.4}$$

Donde  $E_i$ ,  $E_j$  son las energías del  $i$ -ésimo y el  $j$ -ésimo isómero.  $n_i$  y  $n_j$  son las poblaciones de los mismos isómeros.  $Z$  es la función de partición,  $T$  la temperatura en  $^{\circ}\text{K}$  y  $R$  la constante de los gases que está dada en joule/mol  $^{\circ}\text{K}$ .

Se puede considerar que la función de partición  $Z$  es la misma para un isómero u otro (esto se puede demostrar, sin embargo la demostración es muy larga y no tiene aplicación directa al razonamiento que se sigue aquí, para mayor información se puede consultar McQuarrie, D.A., Statistical Thermodynamics, Harper & Row, 1973), entonces se cancelan una y otra quedando la ecuación IV.4 como:

$$\frac{n_i}{n_j} = e^{-\frac{(E_i - E_j)}{RT}} \quad \text{IV.5}$$

Los resultados obtenidos por medio de CNDO se ilustran en la tabla IV.1 que se muestra a continuación:

Isómero	Energía (EV)	Carga (sobre Pt)	$\delta^{100}\text{Pt}$
anti-syn	-6345.59454	0.5147728	-98.3
syn-syn	-6330.84209	0.504497	-100.5
syn-anti	-6356.88409	0.519216	-154.7
anti-anti	-6343.66973	0.506904	-207.3

TABLA IV.1 Energías y cargas calculadas por CNDO

El criterio de convergencia usado para obtener los datos de la tabla IV.1 fue de  $1 \times 10^{-3}$  y se utilizó la opción que considera que los orbitales d vacíos de azufre y cloro intervienen en el enlace.

Si se sustituyen los valores de energía obtenidos en la ecuación IV.5 se llega a un valor infinitamente grande para la relación de poblaciones entre el isómero syn-anti y cualquiera de los otros. Este resultado no es útil ya que no refleja el comportamiento experimental, de hecho estos resultados no pueden ser confiables ya que la diferencia energética entre los distintos isómeros es exageradamente alta (257.28 kJ/mol para la diferencia entre el isómero de mayor energía y el de menor), es posible que no haya habido convergencia en el cálculo a pesar de haber rebasado el criterio, en el siguiente capítulo se abundará un poco más respecto a este fenómeno.

Los resultados obtenidos por medio del método de "Extended Hückel se muestran en la tabla IV.2:

En este caso los resultados reflejan mucho mejor la situación real, ya que los valores de energía que se obtienen son aproximadamente de la misma magnitud (se deben considerar las restricciones indicadas en el capítulo III). Con estos resultados ya es posible obtener un análisis de poblaciones, este se ilustra en la tabla IV.3

Isómero	Energía (EV)	Carga (sobre Pt)	$\delta^{195}\text{Pt}$
anti-syn	-2048.1482368	1.85194	-98.3
syn-syn	-2048.0640462	1.85288	-100.5
syn-anti	-2048.0999208	1.85251	-154.7
anti-anti	-2048.1201941	1.85062	-202.3

TABLA IV.2 Energía y cargas calculadas por "Extended Hückel"

Isómero	$\Delta E$	$n_i/n_j$
anti-syn	—	—
syn-syn	0.0841906	26.816
syn-anti	0.048316	6.602652
anti-anti	0.028043	2.990654

TABLA IV.3 Poblaciones y energías relativas de los cuatro isómeros

Estos resultados de poblaciones fueron obtenidos considerando 298.15 °K de temperatura y las cargas que se muestran son las cargas netas de Mulliken sobre platino para cada isómero.

Viendo los datos para desplazamiento químico y carga se encuentra que no existe una correlación directa, a primera vista se podría concluir que el resultado no corrobora el comportamiento experimental y por lo tanto no se cumple la hipótesis inicial o bien que la relación que pudiera existir entre desplazamientos químicos de  $^{195}\text{Pt}$  y cargas netas es mucho más complicada que una simple correlación lineal. No obstante, aún queda algo por considerar, los cálculos llevados a cabo se realizaron sobre cuatro isómeros únicamente, pero en realidad se tiene ocho, esto se puede explicar por medio del siguiente esquema<sup>1</sup>.

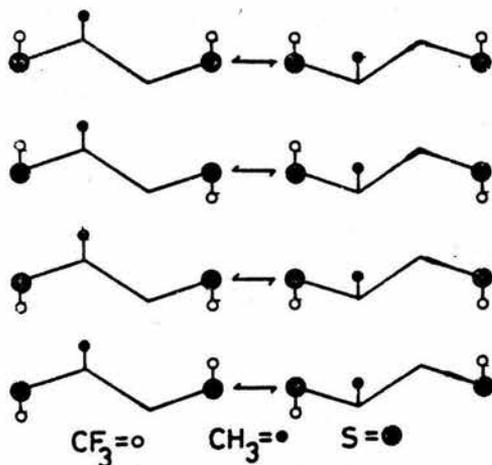


Fig. IV.1 Conjunto de Diastereoisómeros de  $[\text{CF}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCF}_3]\text{PtCl}_2$

Hasta aquí se ha considerado cada isómero como una estructura rígida, pero esto no es absolutamente cierto, el anillo tiene movimiento. Se ha hecho la suposición a priori de que este movimiento se encuentra promediado, pero esto se cumplirá únicamente en el caso de que ambas estructuras para un isómero tuvieran la misma energía, pero esto último no es necesariamente verdadero.

Con objeto de estimar la energía e influencia de las poblaciones de los diastereoisómeros de cada especie se realizaron nuevos cálculos con objeto de encontrar nuevos conjuntos de coordenadas. Esto se logró ajustando los ángulos de construcción en los programas THETAPS y Molmindo de tal modo que la molécula completa siguiera la torsión que invierte los carbonos C(2) y C(3) sobre el anillo formado por el ditióeter coordinado al metal. (Esta nomenclatura corresponde a la de rayos X de Manojlovic-Muir).

Una vez obtenidas las coordenadas de los cuatro diastereoisómeros se realizaron con ellas nuevos cálculos "Extended Hückel" y con los datos de

energía encontrados se obtuvieron nuevos análisis poblacionales. Para casi todos los diastereoisómeros las energías resultaron demasiado altas en relación con su estructura en equilibrio, el análisis poblacional indica que sólo existe la primera estructura calculada excepto para un caso, el isómero anti-syn. Los valores de energía y carga para la ambos diastereoisómeros y su población relativa se muestran en la tabla IV.4.

Isomero	Energía	Carga neta sobre Pt
anti-syn	-2048.1482368	1.85194
anti-syn*	-2048.1244449	1.85773

TABLA IV. 4 Energía y carga de los diastereoisómeros del isómero anti-syn.

Las poblaciones que aparecen en la tabla IV.4 son útiles para ponderar la carga que ejercen ambos diastereoisómeros en conjunto, para ello se propone la siguiente ecuación:

$$38.85x + 61.144y = Z \quad \text{IV.6}$$

Donde los coeficientes representan las poblaciones de cada estructura, x,y son las cargas de cada diastereoisómero y z es la carga ponderada.

Con la carga obtenida por medio de la ecuación IV.6 se obtienen una nueva tabla de valores (Tabla IV.5) en la que se observa una notable mejora en la correlación, si se traza una gráfica de desplazamiento químico ante carga neta sobre el átomo de Pt se obtiene el resultado que se muestra en la Figura IV.2.

Isómero	Carga (sobre Pt)	$\delta^{195}\text{Pt}$
anti-syn	1.854078	- 98.3
syn-syn	1.85288	-100.5
syn-anti	1.85251	-154.7
anti-anti	1.85062	-202.3

TABLA IV.5 Cargas calculadas y desplazamientos químicos de  $^{195}\text{Pt}$

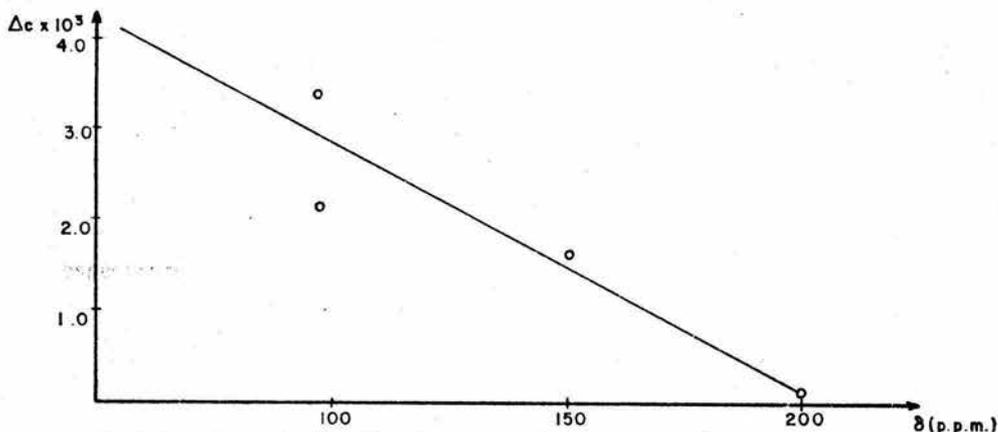
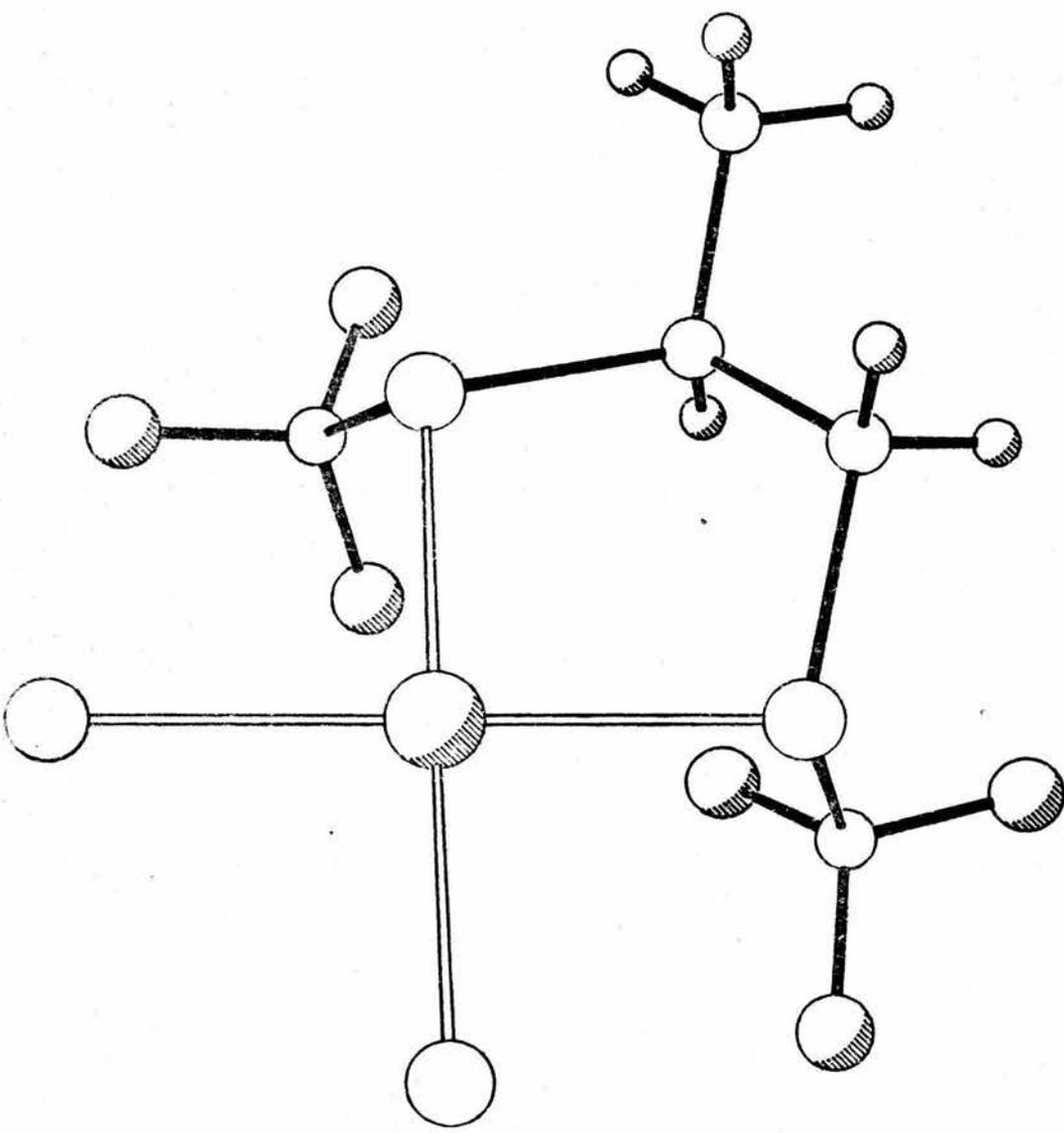


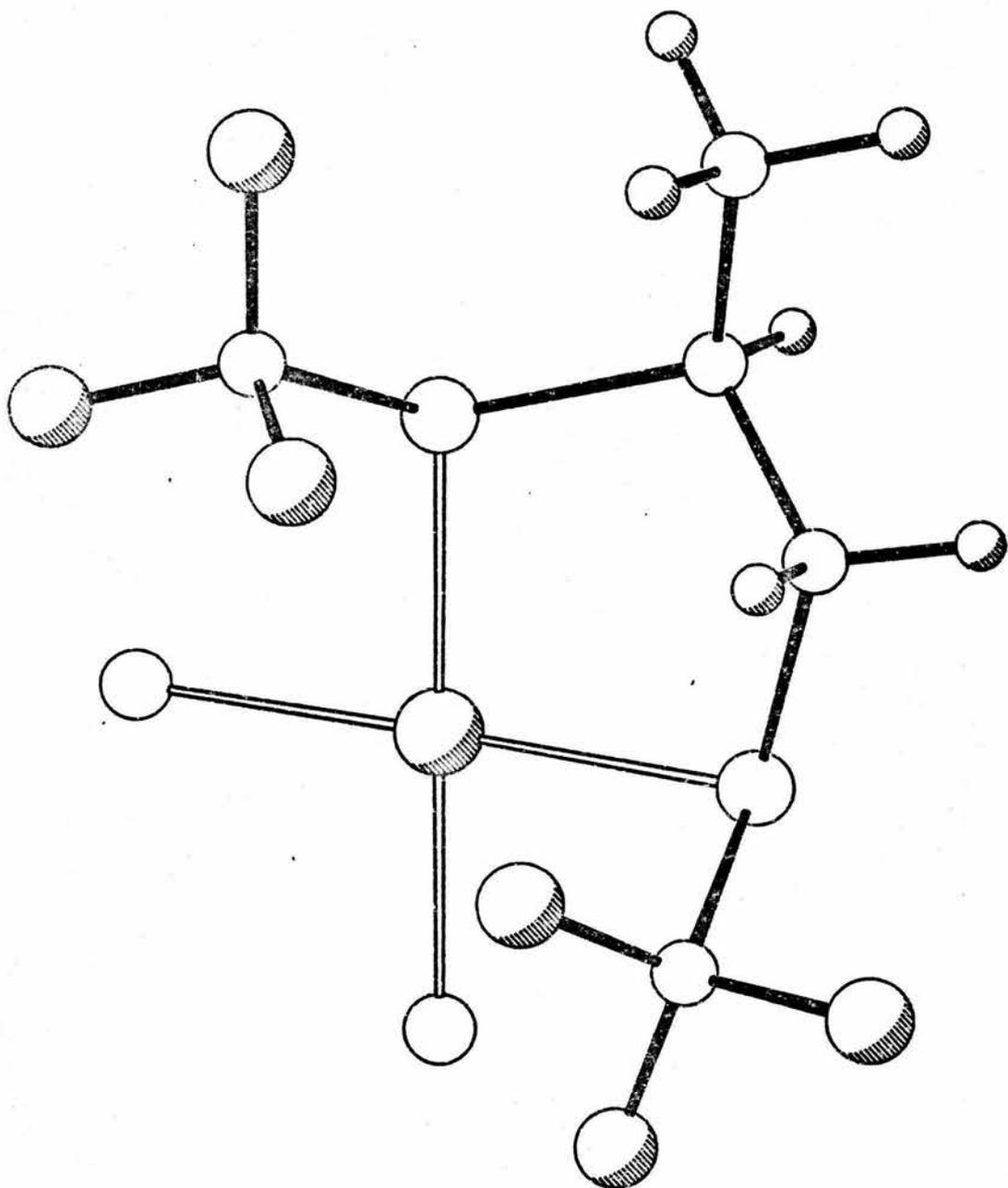
Fig. IV.2 Representación gráfica de carga ante desplazamientos químicos.

El coeficiente de correlación obtenido es de 0.92, con esto se puede afirmar que hay una correspondencia lineal entre ambos parámetros y mientras mayor es la carga, menor el desplazamiento químico. La discusión de estos resultados se presenta en el siguiente capítulo.

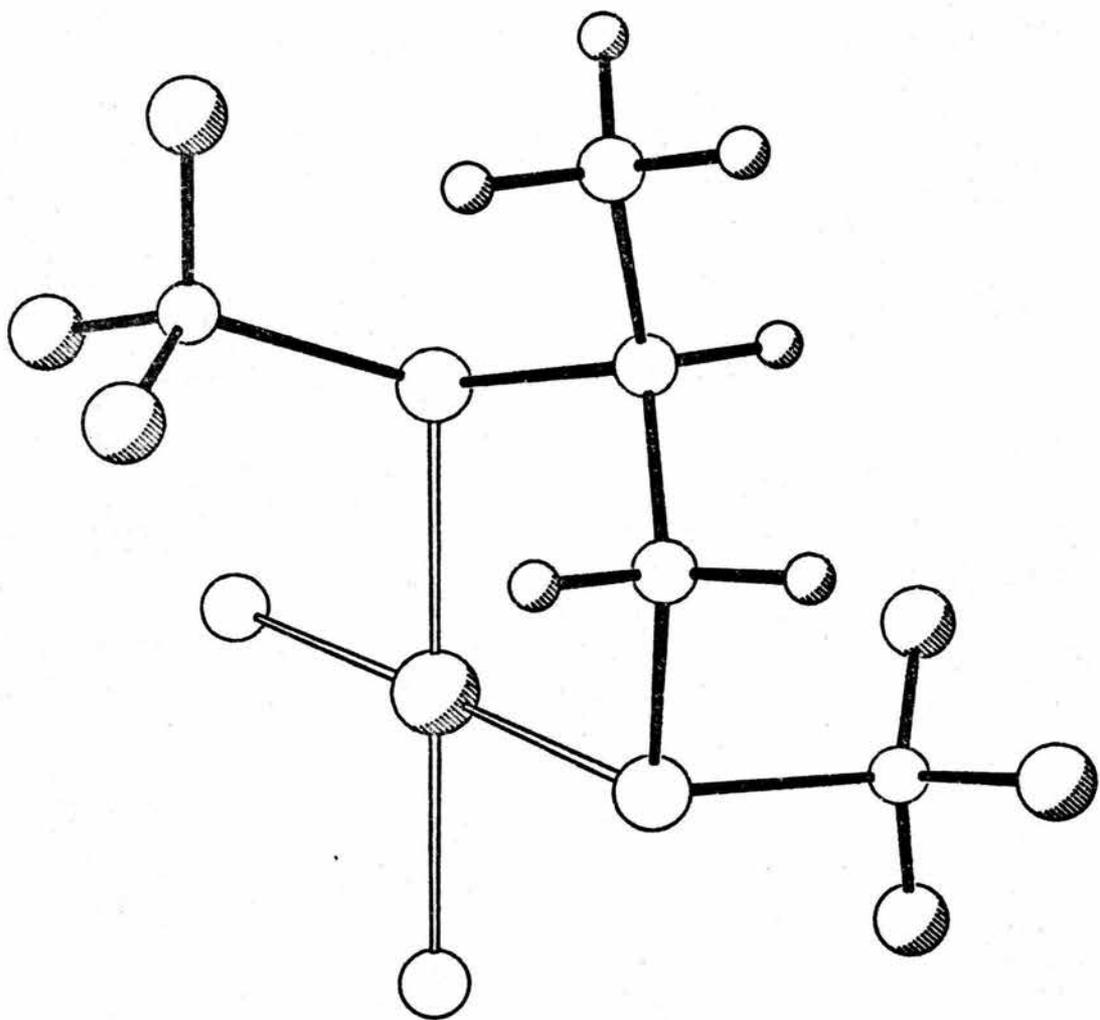
Como complemento a los resultados obtenidos se anexa un conjunto de esquemas de los cuatro isómeros obtenido por medio de la minicomputadora de un espectrofotómetro Nicolette<sup>65</sup> usando las coordenadas obtenidas por medio de los programas THETAPS y Molmindo.



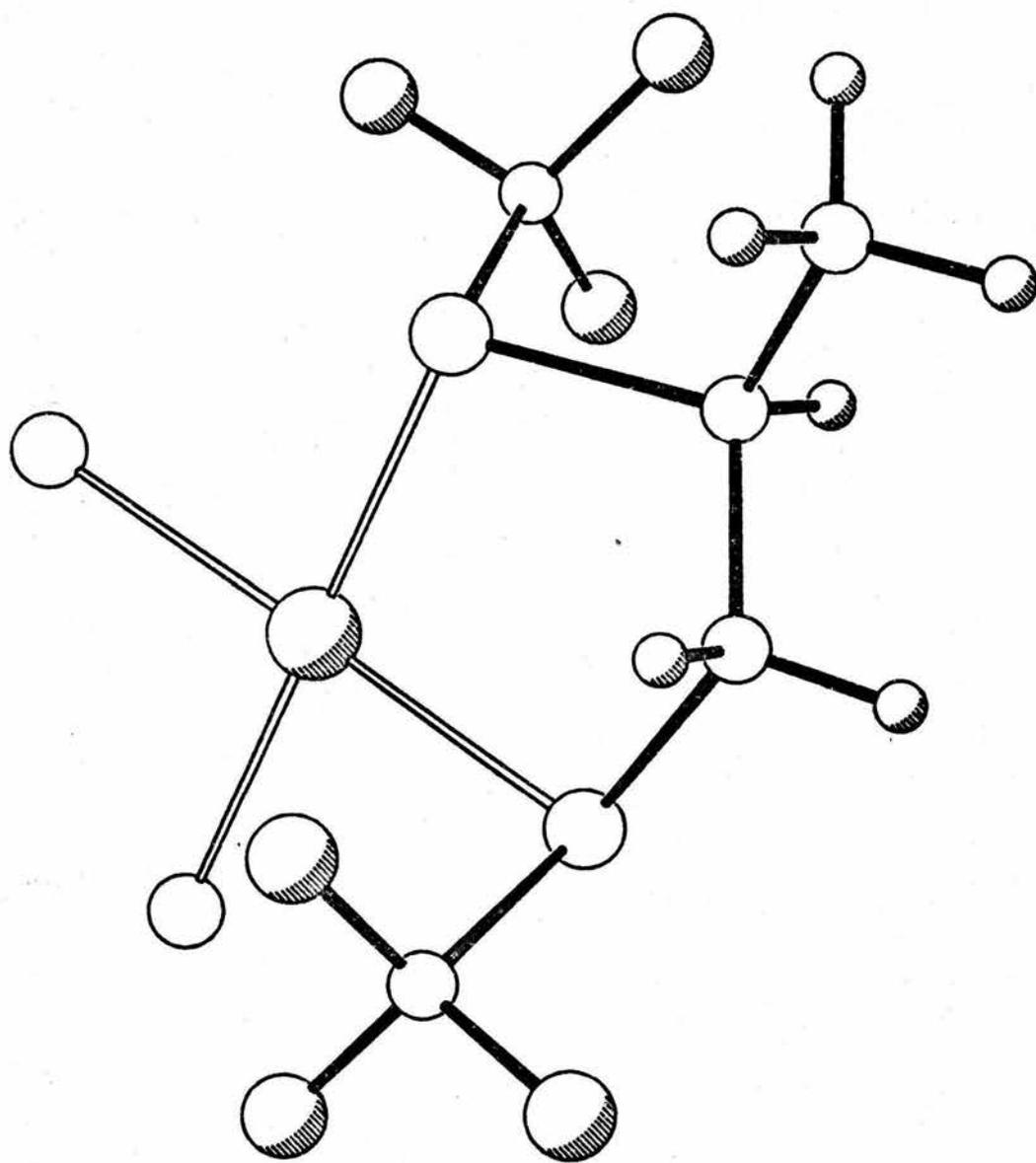
ISOMERO anti-syn



ISOMERO syn-syn



ISOMERO syn-anti



ISOMERO anti-anti

## V.- Discusión.

### V.1 Comparación entre CNDO y "Extended Hückel".

Como ya se vió en el capítulo III los métodos CNDO y "Extended Hückel" siguen rutas distintas para resolver un mismo problema, por esto, es muy comun encontrar resultados distintos siguiendo un método u otro, la elección adecuada del método (y de los parámetros intrínsecos de cada uno) depende de la naturaleza del problema en particular, en el caso presente se tiene un ejemplo muy ilustrativo de esto.

El método CNDO<sup>42,43,44,66</sup> es un método iterativo, muy caro y con muchas aproximaciones, ha sido muy utilizado en trabajos en los que se requiere conocer ordenes de enlace, funciones de onda y composición de los orbitales moleculares. No obstante, no es confiable si se usa para predecir propiedades basadas en el valor de las energías. Como dato curioso se puede citar el trabajo de Davies<sup>15</sup> al que se hizo referencia en el capítulo I en el que se escogió como primera opción para realizar los cálculos el método "Extended Hückel" y posteriormente se tuvieron que deshechar los resultados obtenidos por medio de él por incongruentes, sin embargo el método CNDO/2 rindió resultados excelentes en la resolución de su problema. Es necesario aclarar que en ese caso se estaba trabajando con hidrocarburos aromáticos.

El método "Extended Hückel" se ha popularizado mucho para la resolución de problemas en los que se encuentran involucrados compuestos organometálicos o de coordinación, el método es muy bueno, pero es necesario adquirir cierta experiencia para su uso ya que muchos de los parámetros que utiliza deben elegirse, como por ejemplo la constante de Hückel "K" de la que se tratará posteriormente.

En el caso presente el método CNDO no dió resultados adecuados, principalmente por los valores ilógicos de energía. No obstante, algunos resultados de cargas parecían guardar cierta congruencia relativa, no es posible analizar hasta qué punto estos resultados podían ser adecuados ya que por un lado las diferencias de energía impedían toda relación lógica y por otro, no se sabe si en realidad el programa convergió, en caso de no ser así los resultados de cargas serían a su vez erróneos.

No es fácil establecer una comparación justa entre ambos métodos, el CNDO ha probado ser de gran utilidad en otros estudios en los que se encuentran involucrados metales de transición<sup>67</sup> mientras que el "Extended Hückel" ha sido puesto en duda por el hecho de utilizar constantes de aproximación que dan la impresión de ser utilizadas con objeto de obtener los resultados que se deseen.

En el trabajo presente no se busca participar en la discusión acerca de la mayor o menor utilidad de cualquiera de los métodos, únicamente se ha recurrido a aquel que ha rendido mejor información respecto al problema en particular, este fué el "Extended Hückel" y en la siguiente sección se discutirá la metodología seguida para llegar a los resultados mostrados y los criterios que se siguieron.

## V.2 Parametrización en "Extended Hückel".

El método "Extended Hückel" tiene la ventaja de estar intrínsecamente parametrizado para quince elementos (del hidrógeno al cloro excluyendo a los gases nobles) y se tienen datos en la literatura para definir veinte elementos más<sup>66,67-75</sup>, entre los cuales se encuentran los diez metales de la primera serie de transición y el platino.

Debido a lo anterior, los únicos parámetros que se deben escoger, en lo que a elementos se refiere, son los de platino. La elección de estos parámetros se mencionará en el Apéndice II.

Sin embargo existen otros parámetros de elección que tienen gran importancia respecto al resultado final. El de mayor relevancia es "K", la constante de Hückel.

Para comprender el criterio que se utilizó para encontrar la constante adecuada se debe tomar en cuenta que el resultado del cálculo es válido únicamente para una molécula libre en estado gaseoso, no se considera efectos de atracciones moleculares, disolvente o estructura cristalina. Los espectros de RMN se obtuvieron en solución de acetona deuterada como se mencionó anteriormente. Entonces los resultados que se obtienen no serían válidos si se usara la misma constante que se utiliza para hidrocarburos en estado gaseoso (1.75). Se tiene a la mano un dato que puede ser muy útil para resolver el problema, se conoce la población de las especies en solución. Entonces la constante de Hückel se eligió de tal modo que el comportamiento en solución pudiera reproducirse aproximadamente.

Para encontrar el valor adecuado se llevaron a cabo muchos cálculos para un conjunto de cuatro isómeros. Con todos los tanteos se buscaba reproducir un conjunto de energías que tuvieran la característica de tener el menor valor para el isómero anti-syn y poblaciones aproximadas de los otros tres isómeros tal como en el espectro.

No se pudo lograr una congruencia absoluta, esto se puede deber a muchas razones; en primer lugar las poblaciones obtenidas en el espectro son aproximadas, es decir puede existir un error hasta del 10% en la asignación,

en segundo lugar la constante de Hückel no es tan poderosa como para imitar totalmente todas las interacciones del disolvente, en los capítulos anteriores se mostraron las poblaciones tanto experimentales como teóricas, no obstante una comparación de ambos sería de gran utilidad. En la siguiente tabla se muestra dicha comparación.

Isómero	Experimental	Calculado
anti-syn	78 %	66 %
syn-syn	4 %	2.46 %
syn-anti	6 %	10.04 %
anti-anti	12 %	21.49 %

TABLA V.1 Poblaciones experimentales y teóricas

El otro parámetro de elección que puede afectar de manera relevante el resultado es la opción que permite utilizar orbitales  $d$  contraídos para el metal. Se sabe que cuando hay penetración orbital se produce contracción orbital, entonces mientras sea mayor la penetración de electrones de core, será mayor la contracción de la función orbital, o sea el máximo de la curva de probabilidad se encuentra a menor distancia del núcleo<sup>76</sup>. Existen compuestos que contienen metales de transición en los que la contracción es relevante (en los compuestos en que la carga del metal es cero no hay tanta penetración de los electrones de core como en los compuestos con carga sobre el metal). El método contiene la opción de considerar dicha penetración y la contracción consecuente (en la entrada de datos no se considera la carga del metal, siempre se surten los parámetros del átomo en su estado basal, posteriormente el mismo programa calcula la carga por el método de Mulliken, si no se hace la especificación correspondiente, el programa realiza todos los cálculos sin considerar la contracción independientemente de que se obtenga un valor de carga para el núcleo metálico).

Las nuevas funciones de onda de orbitales contraídos se obtienen por medio de la siguiente ecuación:

$$\Phi = N^{(nd-1)} (c_1 e^{-\text{exp}d_1 x r} + c_2 e^{-\text{exp}d_2 x r}) \quad \text{V.1}$$

Donde  $nd$  es el número cuántico principal del último electrón en los orbitales  $d$ ,  $c_1$  es el coeficiente del primer exponente del electrón en  $d$ ,  $\text{exp}d_1$  es el primer exponente del electrón en  $d$ ,  $c_2$  es el coeficiente del segundo exponente del electrón en  $d$  y  $\text{exp}d_2$  es el segundo exponente del electrón en  $d$  (Ver Apéndice).

En el caso presente se consideró la contracción orbital. Es necesario hacer notar que la consideración de contracción orbital y la elección de la constante de Hückel son dependientes uno del otro, ya que la variación de la constante de Hückel respecto al valor de 1.75 que se utiliza en hidrocarburos obedece a la presencia de orbitales  $s$  y  $p$  de alta energía y a la contracción de orbitales  $d$ . (Ver Capítulo III). El valor de la constante de Hückel utilizado en el presente trabajo es 1.35.

### V.3 Isómeros en solución.

El compuesto que originó este trabajo forma parte de una serie de ditioéteres fluorados que tienen la característica de tener diferente número de isómeros dependiendo de si el compuesto es simétrico o no. Como se vió en el capítulo anterior, existe la posibilidad de tener ocho isómeros en solución para el ditioeter fluorado  $[\text{CF}_3\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCF}_3]\text{PtCl}_2$  divididos en cuatro pares de diastereoisómeros<sup>77</sup>, sin embargo el análisis energético indica que solo cinco de ellos se encuentran presentes, un par completo y tres incompletos. La última aseveración parece hasta cierto punto lógica ya que los efectos estéricos pueden aumentar mucho con la torsión del anillo, sin embargo el resultado del par completo es algo inesperado.

Lo más sorprendente es que este fenómeno se presente en el isómero que se supone más estable, no solo en solución, sino también en el cristal, este efecto puede deberse a que en esta geometría para cualquiera de los dos diastereoisómeros es en la única en que no existe posibilidad de interacción de los grupos  $-\text{CF}_3$  con el metilo, entonces ambas estructuras tienen posibilidad de interconversión.

Para los otros isómeros se puede considerar la estructura rígida. Si se aumenta la temperatura hasta llegar a la temperatura de coalescencia se llega a una sola señal, sin embargo este efecto se debe más a la interconversión de un isómero en otro (por ejemplo de anti-syn a anti-anti) que al equilibrio entre diastereoisómeros, dicha interconversión se produce supuestamente por inversión en el azufre y no por epimerización. Esta inversión en el azufre ha sido explicada como un efecto de intercambio entre los orbitales en el que se encuentra el par electrónico solitario y el que esta involucrado en el enlace al  $-\text{CF}_3$  respectivamente<sup>78,79</sup>.

El fenómeno de estabilidad de los dos diastereoisómeros del isómero anti-syn puede ser un argumento para explicar la menor energía de éste en solución, esta proposición puede extenderse inclusive para explicar el hecho de que este isómero sea el único que se encuentre en estado sólido, sin embargo esta afirmación debería de comprobarse estudiando la cristalización del compuesto y no se pretende en este punto ser riguroso.

#### V,4 Ocupación orbital y desplazamientos químicos.

Anteriormente se mencionó la importancia que tiene el poder conocer valores de carga y ocupación orbital para los diferentes isómeros en el caso presente, el método "Extended Hückel" provee resultados para ambos parámetros. La hipótesis inicial involucra la relación entre cargas y desplazamientos químicos y ya se ha analizado la correlación que se encuentra entre estos parámetros. Se ha mencionado la dependencia que existe entre ocupación orbital y carga, por lo tanto se espera que cualquier correlación que se cumpla para uno se debe cumplir a su vez para el otro.

No obstante la correlación entre desplazamiento químico y ocupación orbital puede ser de bastante utilidad debido a que los cálculos teóricos rinden información inmediata de este último parámetro y pueden ayudar a una racionalización del fenómeno que se está analizando.

A continuación se presenta una proposición con una base teórica que no pretende ser muy formal debido a ciertas limitaciones que se mencionarán posteriormente pero que puede ser de gran utilidad en el caso actual y ser susceptible de una generalización futura.

La ocupación orbital que se obtiene por medio del método de "Extended Hückel" se obtiene siguiendo el método de Mulliken<sup>60,80,81</sup>, este método consiste en lo siguiente:

Se propone una función de onda normalizada para un orbital molecular como una combinación lineal de orbitales atómicos, entonces para dos átomos  $\mu$  y  $\nu$  :

$$\phi = C_{\mu} X_{\mu} + C_{\nu} X_{\nu} \quad V.2$$

Los orbitales atómicos pueden ser puros o híbridos, en nuestro caso son orbitales de Slater. Si el orbital molecular está ocupado por N electrones, esta población se considera dividida en tres subpoblaciones cuya distribución espacial detallada en el espacio está dada por los términos de la siguiente expresión:

$$N\phi^2 = Nc_{\mu}^2 (x_{\mu})^2 + 2Nc_{\mu}c_{\nu} S_{\mu\nu} \left( \frac{x_{\mu}x_{\nu}}{S_{\mu\nu}} \right) + Nc_{\nu}^2 (x_{\nu})^2 \quad \text{V.3}$$

donde  $S_{\mu\nu}$  es la integral de traslapamiento correspondiente. Tanto la función  $\phi$  como las tres funciones  $x_{\mu}^2$ ,  $x_{\mu}x_{\nu}/S_{\mu\nu}$ ,  $x_{\nu}^2$  son distribuciones normalizadas, entonces al integrar la ecuación sobre todo el espacio se obtienen valores iguales a la unidad para cada una de ellas, entonces la ecuación V.3 se simplifica a:

$$N = Nc_{\mu}^2 + 2Nc_{\mu}c_{\nu} S_{\mu\nu} + Nc_{\nu}^2 \quad \text{V.4}$$

Las poblaciones  $Nc_{\mu}^2$  y  $Nc_{\nu}^2$  se denominan poblaciones atómicas netas sobre los átomos  $\mu$  y  $\nu$ , la población  $2Nc_{\mu}c_{\nu}S_{\mu\nu}$  se conoce como población de traslapamiento.

Una forma de distribución muy útil es aquella en la que se localiza la población entera entre los dos átomos, se ha visto que el término de traslapamiento se relaciona de manera simétrica con ambos centros atómicos aun en el caso de que los coeficientes  $c_{\mu}$  y  $c_{\nu}$  sean diferentes. Debido a lo anterior, se logra una buena aproximación asignando la mitad de la población atómica neta correspondiente a cada centro atómico. Considerando esto, se puede asignar una población atómica bruta sobre cada átomo por las siguientes expresiones:

$$N(\mu) = N(c_{\mu}^2 + c_{\mu}c_{\nu}S_{\mu\nu}) \quad \text{V.5}$$

$$N(\nu) = N(c_{\nu}^2 + c_{\mu}c_{\nu}S_{\mu\nu}) \quad \text{V.6}$$

Para un caso general la expresión tomaría la forma: (Ver Ecuación IV.3)

$$N(i, \mu) = N(i) c_{i\mu} (c_{i\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} c_{i\nu} S_{\mu\nu}) \quad \text{V.7}$$

Y el resultado estadístico sería:

$$N(\mu) = \sum_i N(i, \mu) \quad \text{V.8}$$

Este último resultado es la población bruta total sobre un átomo dado y es el valor que se obtiene por medio de "Extended HÜckel" con el nombre de ocupación orbital.

La gráfica que se obtuvo al final del capítulo IV se trazo con datos de carga neta ante desplazamiento químico, si ahora se hace un nuevo trazo sustituyendo ocupación orbital en lugar de carga neta cambia el signo de la pendiente como se puede ver a continuación:

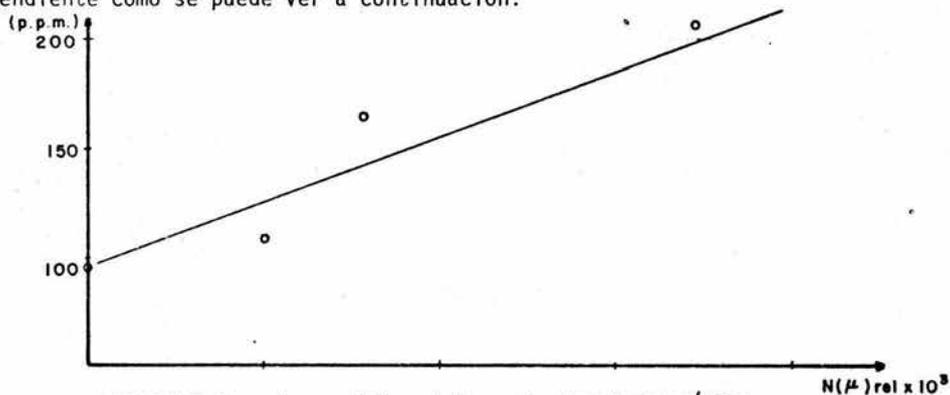


TABLA V.2 Ocupaciones orbitales relativas y desplazamientos químicos.

oc: orb.	oc: orb. relativa	Pt
8.145922	0	-98.3
8.14712	$1.198 \times 10^{-3}$	-100.5
8.14749	$1.568 \times 10^{-3}$	-154.7
8.14938	$3.458 \times 10^{-3}$	-202.3

Un simple análisis lineal nos llevaría a proponer la ecuación:

$$\delta = mN(\mu) + \delta_0 \quad \text{V.9}$$

Por medio de la cual se podrían hacer predicciones para desplazamientos químicos conociendo los valores de la pendiente  $m$  y la ordenada al origen por medio de regresión lineal. En este caso la ecuación que se obtiene es la siguiente:

$$\delta = 32.057 N(\mu) + 89.069 \quad \text{V.10}$$

El coeficiente de correlación es nuevamente de 0.92 al igual que en la gráfica de carga ante desplazamiento químico, este es un resultado que se podía esperar debido a la dependencia lineal entre carga y ocupación orbital. Este coeficiente de correlación es aceptable aunque es obvio que la ecuación V.10 es útil solo para este caso en particular. Para poder generalizar el método sería deseable aplicarlo a otros problemas similares.

En la ecuación IV.1 se encuentra una relación entre el apantallamiento paramagnético (segundo término de la ecuación de Ramsey) y los coeficientes de los orbitales moleculares provenientes de los orbitales  $d$  del metal, además del promedio radial sobre los orbitales  $d$  ( $r^{-3}$ ) y la energía de excitación electrónica ( $\delta E$ ). Estos coeficientes de los orbitales moleculares son los mismos que aparecen en la ecuación V.8 y que se pueden obtener de la función de onda resultante de los métodos CNDO y "Extended Hückel".

En el capítulo IV se propuso una relación indirecta entre el apantallamiento paramagnético y las cargas netas. Esta relación es la que se encuentra en la ecuación V.9 ya que el desplazamiento químico es directamente proporcional al apantallamiento atómico y la carga neta a la ocupación orbital.

Tanto el apantallamiento paramagnético como la ocupación orbital son parámetros que dependen de los coeficientes de las funciones de onda al

cuadrado, en consecuencia se propone una relación entre los primeros parámetros.

Para que este análisis tenga validez es necesario considerar que las energías de excitación electrónica y los promedios radiales sean aproximadamente constantes. Esto es factible ya que se está hablando de un conjunto de isómeros y no se espera mucha variación de un isómero a otro respecto a dichos parámetros.

## VI. Conclusiones:

a). Se ha llegado a un resultado teórico acerca del comportamiento de los distintos isómeros en solución que corresponde aproximadamente con el comportamiento reflejado en las poblaciones del espectro RMN de  $^{19}\text{F}$  experimental. Se confirma el hecho de que el isómero anti-syn sea el más estable tanto en estado sólido como en solución y se propone que su estabilidad puede deberse a la ausencia de interacciones de los grupos  $-\text{CF}_3$  con el metilo favoreciéndose el fenómeno de interconversión y al parecer dando lugar a la cristalización del compuesto en esta geometría preferida sobre las demás.

b). Se ha podido establecer una relación lineal entre desplazamientos químicos y ocupaciones orbitales (o cargas netas) para un conjunto de cuatro isómeros, estableciendo la posible relación con el apantallamiento paramagnético que se encuentra en el segundo término de la ecuación de Ramsey. Este modelo puede ser útil como pauta para una racionalización futura del fenómeno de desplazamiento químico.

c). El método "Extended Hückel" ha probado ser de gran utilidad para el cálculo de los parámetros asociados con la molécula y su congruencia con resultados experimentales permite ser optimista respecto a la validez de los resultados. La información que se ha manejado en este trabajo apenas es la quinta parte de toda la información que puede rendir el método, por lo que el conjunto de isómeros puede estudiarse en el futuro siguiendo otras rutas.

AI.1 El método variacional.<sup>82</sup>

El método de variaciones o método variacional es una aproximación que permite obtener buenos valores para la energía del estado basal de un sistema sin resolver la ecuación de Schroedinger.

El método variacional se basa en el siguiente teorema: Para un sistema dado con operador Hamiltoniano  $\hat{H}$ , si  $\phi$  es una función normalizada de buen comportamiento que satisface las condiciones a la frontera del problema, se cumple que:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0 \quad \text{AI.1}$$

Donde  $E_0$  es el verdadero eigenvalor de H de menor energía. La importancia de este teorema es que permite calcular un límite superior para la energía de estado basal.

Para demostrar AI.1 se define la integral I como:

$$I = \int \phi^* (\hat{H} - E_0) \phi d\tau \quad \text{AI.2}$$

$$I = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau - E_0 \int \phi^* \phi d\tau = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau - E_0 \quad \text{AI.3}$$

ya que  $\phi$  esta normalizada. Si se puede probar que  $I \geq 0$ , se habrá comprobado AI.1. Sean  $\psi_i$  y  $E_i$  la eigenfunción y el eigenvalor verdadero de  $\hat{H}$ :

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad \text{AI.4}$$

Ya que las eigenfunciones  $\psi_i$  forman un conjunto completo, pueden desarrollarse en términos de  $\psi_i$ , entonces

$$\phi = \sum_k a_k \psi_k \quad \text{AI.5}$$

Sustituyendo este desarrollo en AI.2 se obtiene

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* (\hat{H} - E_0) \sum_j a_j \psi_j d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j (\hat{H} - E_0) a_j \psi_j d\tau \quad \text{AI.6}$$

Con AI.4 y recordando que los operadores suma e integral conmutan, se tiene;

$$I = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j (E_j - E_0) \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \int \psi_k^* \psi_j d\tau \quad \text{AI.7}$$

Si las eigenfunciones son ortonormales

$$I = \sum_k \sum_j a_k^* a_j (E_j - E_0) \delta_{kj} \quad \text{AI.8}$$

y

$$I = \sum_k a_k^* a_k (E_k - E_0) = \sum |a_k|^2 (E_k - E_0) \quad \text{AI.9}$$

Por hipótesis  $E_0$  es el menor eigenvalor, entonces  $E_k - E_0 \geq 0$ . Por lo mismo  $|a_k|^2 \geq 0$ , entonces todos los términos en la suma sobre la derecha de AI.9 no son negativos, con esto se tiene el resultado deseado  $I \geq 0$ .

Si la función de onda no esta normalizada, se multiplica por una constante de normalización  $N$ . Sustituyendo  $N$  en AI.1 se tiene:

$$|N|^2 \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0 \quad \text{AI.10}$$

y la constante se determina por

$$\int (N\phi)^* N\phi d\tau = |N|^2 \int \phi^* \phi d\tau = 1 \quad \text{AI.11}$$

$$|N|^2 = \frac{1}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad \text{AI.12}$$

Este último resultado nos lleva a:

$$\frac{\int \phi H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0 \quad \text{AI.13}$$

La función  $\phi$  se denomina función de variación de prueba y la integral AI.1 se denomina integral variacional. Para llegar a una buena aproximación de la energía del estado fundamental  $E_0$  se puede efectuar el cálculo con diferentes funciones de prueba y buscar la que de el menor valor para la integral de variación. Se puede ver en AI.1 que mientras se tiene un valor menor de la integral de variación, mejor es la aproximación que se tiene a  $E_0$ . En la práctica lo que se hace es poner diversos parámetros en la función de prueba y variar estos parámetros de tal modo que se minimice la integral variacional.

El método, hasta el momento, tiene dos grandes limitaciones. Primero, solo da información acerca de la energía del estado fundamental y su función de onda. Segundo, solo provee un límite superior a la energía del estado fundamental.

Una extensión importante es aquella que permite obtener una estimación para la energía del primer estado excitado. Primero se numeran los estados estacionarios del sistema; 0,1,2,... en orden de energía creciente, entonces.

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad \text{AI.14}$$

Se utiliza el método y se llega a una ecuación similar a AI.9 excepto que  $E_0$  se reemplaza por  $E_1$ , entonces:

$$I_1 = \sum_k |a_k|^2 (E_k - E_1) = |a_0|^2 (E_0 - E_1) + |a_2|^2 (E_2 - E_1) + |a_3|^2 (E_3 - E_1) + \dots \quad \text{AI.15}$$

todos los términos en AI.15 son no-negativos excepto el primero. Los coeficientes en el desarrollo están dados por:

$$a_k = \int \psi_k^* \phi \, d\tau \quad \text{AI.16}$$

Si se restringe a funciones de variación  $\phi$  que sean ortogonales a la función de onda verdadera  $\psi_0$  del estado fundamental. La ecuación AI.16 da

$$a_0 = \int \psi_0^* \phi \, d\tau = 0 \quad \text{AI.17}$$

Para funciones de onda de prueba normalizadas ortogonales a  $\psi_0$  el primer término en la suma AI.15 se anula por lo que se concluye que  $I_1 \geq 0$ , o:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau \geq E_1 \quad \text{si} \quad \int \psi_0^* \phi \, d\tau = 0 \quad \text{AI.18}$$

Entonces AI.18 provee un método para obtener un límite superior para la energía del primer estado excitado,  $E_1$ . Sin embargo la restricción AI.17 hace el método muy difícil de usar.

Un tipo especial de funciones de variación ampliamente usado es el de funciones variacionales lineales, o sea combinaciones lineales de  $n$  funciones linealmente independientes  $f_1, f_2, \dots, f_n$ :

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_{j=1}^n c_j f_j \quad \text{AI.19}$$

donde  $\phi$  es la función de variación de prueba y los coeficientes  $c_j$  son parámetros que deben determinarse para minimizar la integral variacional. Las funciones  $f_j$  deben satisfacer las condiciones a la frontera del problema. Este caso se restringe a  $\phi$  reales de tal modo que las  $c_j$  y  $f_j$  son todas reales.

Con el teorema de variaciones AI.13

$$\int \phi^* \phi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j f_k d\tau \quad \text{AI.20}$$

Entonces se define

Se define la integral de traslapamiento como:

$$S_{jk} \equiv \int f_j^* f_k d\tau \quad \text{AI.21}$$

Y de esta definición se obtiene:

$$\int \phi^* \phi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} \quad \text{AI.22}$$

El numerador de AI.13 se expresaría como:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j \hat{H} \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j \hat{H} f_k d\tau \quad \text{AI.23}$$

Definiendo

$$H_{jk} \equiv \int f_j^* \hat{H} f_k d\tau \quad \text{AI.24}$$

el numerador se puede escribir como:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \quad \text{AI.25}$$

La integral de variación  $W$  es

$$W \equiv \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk}} \quad \text{AI.26}$$

$$W \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}$$

Ahora se minimiza  $W$  de tal modo que se aproxime tan cerca como se pueda a  $E_0$ . La integral de variación  $W$  es una función de las  $n$  variables independientes  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$

$$W \geq E_0$$

$$W = W(c_1, c_2, \dots, c_n) \quad \text{AI.27}$$

Una condición necesaria para obtener un mínimo en  $W$  es que sus derivadas parciales con respecto a cada variable sean cero.

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \text{AI.28}$$

Se obtienen las derivadas parciales respecto a cada  $c_i$  para obtener  $n$  ecuaciones respecto a AI.27.

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} + W \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

AI.29

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left( c_k \frac{\partial c_j}{\partial c_i} + c_j \frac{\partial c_k}{\partial c_i} \right) S_{jk} \quad \text{AI.30}$$

Las  $c_j$  son variables independientes, entonces

$$\frac{\partial c_j}{\partial c_i} = 0 \quad \text{si } j \neq i, \quad \frac{\partial c_j}{\partial c_i} = 1 \quad \text{si } j = i \quad \text{AI.31}$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial c_i} = \delta_{ij} \quad \text{AI.32}$$

Con esto se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n c_k \delta_{ij} S_{jk} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j \delta_{ik} S_{jk} = \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j S_{ji} \quad \text{AI.33}$$

Por reglas de combinación de operadores y recordando que todas las funciones son reales, se tiene:

$$S_{ji} = S_{ij}^* = S_{ij} \quad \text{AI.34}$$

Entonces las ecuaciones se simplifican a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} &= \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^n c_j S_{ij} = \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} + \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} \\ \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} &= 2 \sum_{k=1}^n S_{ik} \end{aligned} \quad \text{AI.35}$$

Repetiendo el proceso ahora para las  $\hat{H}_{ij}$  se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} = 2 \sum_{k=1}^n c_k H_{ik} \quad \text{AI.36}$$

lo cual se cumple si  $\hat{H}$  es un operador Hermitiano y se trabaja para funciones reales y Hamiltoniano real.

Sustituyendo AI.28, AI.35 y AI.36 en AI.29

$$2W \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} = 2 \sum_{k=1}^n c_k H_{ik}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \text{AI.37}$$

$$\sum_{k=1}^n [(H_{ik} - S_{ik}W) c_k] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \text{AI.38}$$

se tienen  $n$  ecuaciones simultaneas homogéneas lineales en las  $n$  incognitas  $c_1, \dots, c_n$  entonces para  $n=2$ :

$$(H_{11} - S_{11}W)c_1 + (H_{12} - S_{12}W)c_2 = 0$$

$$(H_{21} - S_{21}W)c_1 + (H_{22} - S_{22}W)c_2 = 0 \quad \text{AI.39}$$

Y el determinante correspondiente se anula

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W \end{vmatrix} = 0 \quad \text{AI.40}$$

Para un caso general el determinante sería de la forma:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \dots & H_{1n} - S_{1n}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \dots & H_{2n} - S_{2n}W \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}W & H_{n2} - S_{n2}W & \dots & H_{nn} - S_{nn}W \end{vmatrix} = 0 \quad \text{AI.41}$$

El desarrollo del determinante AI.41 da una ecuación algebraica de

grado  $n$  sobre la incógnita  $W$  con  $n$  raíces. Arreglando estas raíces en orden creciente de valores:

$$W_0 \leq W_1 \leq W_2 \leq \dots \leq W_{n-1} \quad \text{AI.42}$$

si se numeran los estados del sistema en orden de energía creciente, se tiene:

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_{n-1} \leq E_n \quad \text{AI.43}$$

donde las  $E$  denotan los estados verdaderos de energía. Por el teorema de de variaciones se sabe que:<sup>83,84</sup>

$$E_0 \leq W_0$$

$$E_1 \leq W_1, \quad E_2 \leq W_2, \quad \dots, \quad E_{n-1} \leq W_{n-1} \quad \text{AI.44}$$

El método de variaciones provee de límites superiores a las energías de los  $n$  primeros estados excitados del sistema; usando las raíces  $W_1, W_2, W_3, \dots, W_{n-1}$  como aproximaciones a las energías de los  $n$  estados más bajos.

Si se quiere una aproximación a la función de onda de algún estado se toma el valor de  $W_n$  que se haya encontrado y se sustituye en el conjunto de ecuaciones AI.38 y se resuelve para los coeficientes  $c_1, c_2, \dots, c_n$ .

La solución de AI.41 (conocida como ecuación o determinante secular) se facilita si se tiene la mayor cantidad posible de elementos del determinante iguales a cero. Si las funciones  $f_j$  son ortogonales, los elementos fuera de la diagonal  $S_{ij}$  se anulan. Algunos elementos fuera de la diagonal de  $\hat{H}_{ij}$  pueden anularse escogiendo las funciones  $f_j$  como funciones propias de algún operador  $A$  que conmuta con  $\hat{H}$ ; si  $f_i$  y  $f_j$  corresponden a diferentes eigenvalores de  $A$ , entonces el término  $\hat{H}_{ij}$  es cero.

## AI.2 Ecuaciones Hartree-Fock para Orbitales Moleculares.<sup>85</sup>

De acuerdo al principio variacional, si se ajusta una función de onda multielectrónica al valor de menor energía, entonces se puede aproximar la solución exacta de la ecuación de onda correspondiente. Sin embargo los mejores orbitales moleculares se obtienen variando todas las funciones de onda contribuyentes  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ , en el determinante hasta que la energía alcance su valor mínimo. Esto por supuesto no da la  $\Psi$  multielectrónica correcta para un sistema de capa cerrada, pero si da la aproximación más cercana posible en la forma de un determinante de orbitales. Tales orbitales se conocen como orbitales moleculares auto-consistentes de Hartree-Fock.

El problema matemático que se plantea es la determinación de los orbitales que den un valor estacionario de  $(\Psi | H | \Psi)$ , con  $\Psi$  definida como una función de onda orbital multielectrónica. Además se impone la restricción de que los orbitales sean ortonormales.

Problemas de este tipo se manejan por cálculo de variaciones utilizando el método de multiplicadores indeterminados de Lagrange. Esto involucra minimizar la siguiente función:

$$G = \epsilon - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} S_{ij}$$

$$G = 2 \sum_i H_{ii} + \sum_i \sum_j (2 J_{ij} - K_{ij}) - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} S_{ij}$$

AI.45

donde  $\epsilon_{ij}$  son constantes.

La variación en  $G$  al cambiar todos los orbitales  $\psi$  por un aumento infinitesimal  $\psi_i + d\psi_i$  es:

$$dG = 2 \sum_i dH_{ii} + \sum_i \sum_j (2 dJ_{ij} - dK_{ij}) - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} dS_{ij}$$

AI.46

Donde:

$$dH_{ii} = \int d\psi_i^*(1) H^{\text{core}} \psi_i(1) d\tau_1 + \text{complejo conjugado} \quad \text{AI.47}$$

$$= \int d\psi_i^*(1) J_j(1) \psi_i(1) d\tau_1 + \int d\psi_j^*(1) J_i \psi_j(1) d\tau_1 + \text{complejo conjugado} \quad \text{AI.48}$$

$$\int d\psi_i^*(1) K_j(1) \psi_i(1) d\tau_1 + \int d\psi_j^*(1) K_i(1) \psi_j(1) d\tau_1 + \text{complejo conjugado} \quad \text{AI.49}$$

$$dS_{ij} = \int d\psi_i^*(1) \psi_j(1) d\tau + \text{complejo conjugado} \quad \text{AI.50}$$

donde  $J_j$  el operador de Coulomb se define como:

$$J_j(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad \text{AI.51}$$

$K_j$  el operador de intercambio no se puede escribir como una función simple, pero tiene la propiedad siguiente:

$$K_j(1) \psi_i(1) = \left[ \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_j(1) \quad \text{AI.52}$$

Un punto estacionario de la función  $G$  es tal que la variación en  $G$  misma  $dG$  es igual a cero.

$$dG = 0 \quad \text{AI.53}$$

Entonces la condición para el estado estacionario es:

$$2 \sum_j \int d\psi_i^* \left[ H^{\text{core}} \psi_i + \sum_j (2J_i - K_j) \psi_j - \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \right] d\tau = 0 \quad \text{AI.54}$$

y ya que la variación  $d\Psi$  es arbitraria, la ecuación AI.54 únicamente se satisface si la cantidad dentro de los paréntesis cuadrados es cero para toda  $i$ . Esto conduce a la ecuación diferencial:

$$\left[ H^{\text{core}} + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \text{AI.55}$$

De esta forma son las  $n$  ecuaciones de onda monoeléctronica para los orbitales  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ . La cantidad encerrada en paréntesis cuadrados se conoce como el operador Hamiltoniano de Fock  $F$  y la ecuación de onda se puede escribir como:

$$F \psi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \text{AI.56}$$

Aquí  $F$  puede considerarse un Hamiltoniano monoeléctronico efectivo para el electrón dentro de un ambiente molecular, sus diversos términos tienen una interpretación física simple:  $H^{\text{core}}$  es el Hamiltoniano monoeléctronico para un electrón que se mueve en el campo de un núcleo desnudo.  $J_j (=K_j)$  es el potencial debido a los otros electrones que ocupan el mismo orbital molecular  $\psi_j$ . Similarmente  $2J_j$ , donde  $j$  es diferente de  $i$ , es el potencial electrostático promedio de dos electrones en el orbital  $\psi_j$ . El potencial de intercambio  $K_j$  es un poco más complicado, pero surge del efecto de la antisimetría de la función de onda total sobre la correlación entre electrones de spins paralelos.

Ahora bien, si se considera que cada orbital molecular es una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) las funciones serán de la forma

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad \text{AI.57}$$

donde las letras griegas representan orbitales atómicos, entonces debido al requisito de ortonormalidad de orbitales moleculares se tiene

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad \text{AI.58}$$

donde  $S_{\mu\nu}$  es la integral de traslapamiento para funciones atómicas  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) d\tau \quad \text{AI.59}$$

En la aproximación de LCAO se requiere conocer la expresión para la densidad de carga electrónica  $\rho(\mathbf{R})$ . Este operador es monoelectrónico y se representa por

$$\rho(\mathbf{R}) = \langle \psi | \delta(\mathbf{R}) | \psi \rangle = 2 \sum_i^{\text{occ}} \psi_i^*(\mathbf{R}) \psi_i(\mathbf{R}) \quad \text{AI.60}$$

Sustituyendo AI.57 en AI.60

$$\rho(\mathbf{R}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(\mathbf{R}) \phi_\nu(\mathbf{R}) \quad \text{AI.61}$$

Donde

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{occ}} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad \text{AI.62}$$

La integral de  $\rho(\mathbf{R})$  sobre toda  $\mathbf{R}$  debe ser equivalente al número total de electrones en el sistema

$$2n = \int \rho(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_\mu(\mathbf{R}) \phi_\nu(\mathbf{R}) d\mathbf{R} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad \text{AI.63}$$

Por medio de la ecuación AI.63 se puede descomponer la distribución de car-

ga electrónica en contribuciones asociadas con las diferentes funciones base del desarrollo LCAO. Esto da un traslapamiento conveniente de las funciones de onda en términos de átomos constituyentes y sus orbitales. La cantidad  $P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$  puede considerarse la población electrónica de la distribución de traslapamiento atómica  $\phi_\mu\phi_\nu$  y los términos diagonales  $P_{\mu\mu}S_{\mu\mu}$  se pueden asociar con las cargas netas sobre el orbital  $\phi_\mu$ . La matriz de elementos  $P_{\mu\nu}$  se conoce como matriz de densidad.

La energía electrónica total puede escribirse en términos de integrales sobre los orbitales atómicos si se sustituye el desarrollo lineal de la ecuación AI.57 en las integrales para orbitales moleculares. Entonces.

$$H_{II} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} H_{\mu\nu} \quad \text{AI.64}$$

donde  $H_{\mu\nu}$  es la matriz del Hamiltoniano del core con respecto a orbitales atómicos

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1) H^{\text{core}} \phi_\nu(1) d\tau_1 \quad \text{AI.65}$$

De manera similar se puede escribir:

$$J_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad \text{AI.66}$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\lambda|\nu\sigma) \quad \text{AI.67}$$

donde  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  es la integral de interacción general para dos electrones sobre los orbitales atómicos,

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_\mu(1) \phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(2) \phi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{AI.68}$$

Si se sustituyen estas expresiones en la ecuación AI.45 y se hace nuevamente el tratamiento de multiplicadores de Lagrange se llega a una expresión similar a AI.55 que tiene la forma siguiente:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad \text{AI.69}$$

donde los elementos de la representación matricial del operador Hamiltoniano de Fock son:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right] \quad \text{AI.70}$$

Se ha visto que las ecuaciones para el tratamiento LCAO-MO de campo auto-consistente (ecuaciones AI.69 y AI.70) difieren de las ecuaciones Hartree-Fock en que estas son ecuaciones algebraicas y no diferenciales. A estas ecuaciones se les conoce como las ecuaciones de Roothan y son la base de varios tratamientos semi-empíricos de cálculo de moléculas, entre ellos el CNDO y el "Extended Hückel que son los métodos a los que se recurrió en el presente trabajo.

AII.1 THETAPS Y Molmindo<sup>63</sup>

THETAPS es un programa que permite obtener un conjunto de coordenadas cartesianas o polares a partir de datos de cristalografía de rayos X y coordenadas fraccionarias para todo tipo de moléculas, los datos de entrada son los siguientes:

## Tarjeta 1. Número de cálculos

Se pueden realizar hasta 999 cálculos si se desea (FORMAT I3)

## Tarjeta 2. Título

El título que se desee (generalmente el nombre de la molécula) ocupando 72 caracteres o más agregando más tarjetas con un asterisco en la columna 72 de cada una menos la última. (FORMAT 20A4)

## Tarjeta 3. Dimensiones de la celda unitaria

Se leen las dimensiones de la celda unitaria como A,B,C.  
(FORMAT 3F10.5)

## Tarjeta 4. Angulos de la celda unitaria

Se leen los ángulos de la celda unitaria como ALFA, BETA y GAMA.  
Los ángulos deben escribirse en grados (FORMAT 3F10.5)

## Tarjeta 5. Número de átomos y simetría de la molécula.

Se lee el número de átomos como NATOMS, si la molécula no es simétrica el número de átomos es el total de átomos que se tiene en la molécula y MS es igual a cero, si la molécula es simétrica NATOMS es igual a la mitad del número total de átomos de la molécula y MS es igual a 1. (FORMAT 2I3)

## Tarjeta 6. Coordenadas fraccionarias y construcción de la molécula.

(7...NATOMS)

Las coordenadas fraccionarias se alimentan en una tarjeta para cada terna, NA(I) fija un átomo (declarado por números enteros progresivos) por su distancia a otro representado por ND(I).

NB(I) fija otro átomo por su ángulo de valencia respecto a ND(I), NC(I) a su vez fija otro átomo por su ángulo diédrico respecto a ND(I). Tanto las distancias como los ángulos se obtienen en la salida del programa respecto a los enlaces.(FORMAT 3F10.5,4I3).

#### Tarjeta

6+NATOMS+1

Construcción de moléculas simétricas.

Si la molécula no es simétrica (MS=0) la tarjeta anterior es la última del conjunto, si la molécula es simétrica se le debe alimentar datos para la construcción de la otra mitad. RSYM es la distancia del átomo NCSYM al punto que se ha escogido como punto de simetría (generalmente ubicado en el origen de coordenadas), TETSYM es el ángulo de valencia referido a NCSYM, NBSYM y el punto de simetría, PHISYM es el ángulo diédrico referido a NCSYM, NBSYM, NASYM y el punto de simetría. (FORMAT 3F10.5,4I3)

#### Tarjeta

6+NATOMS+2

Construcción de la mitad restante en moléculas simétricas.

NA(I+NATOMS), NB(I+NATOMS), NC(I+NATOMS) y ND(I+NATOMS) establecen la construcción de la mitad restante de una molécula simétrica al igual que en el punto 6, NUMSYM indica el número del átomo al cual es simétrico ND. (FORMAT 5I3)

La salida del programa es la siguiente:

Impresión de los datos de entrada FORMAT(3(5X,F10.5),4I3)  
 Coordenadas cartesianas FORMAT(/(3(5X,F10.5)))  
 Coordenadas polares FORMAT(I6,3I5,F14.5,2F10.5)  
 Coordenadas de moléculas simétricas.  
 FORMAT(' X', ' 9',5X,3(f10.5,10X),4I2)

MOLMINDO es un programa más simple, a partir de un conjunto de coordenadas polares genera un conjunto de coordenadas cartesianas, una matriz de distancias interatómicas y un esquema de la molécula, esto último es particularmente útil cuando se quiere obtener las coordenadas de un isómero a partir de las de otro.

Su entrada de datos es como sigue.

**Tarjeta 1. Título**

Al igual que en el caso anterior, en este programa la variable se denomina LABEL.

**Tarjeta 2. Control de matriz de distancia SD.**

Si SD=0 no se genera la matriz de distancia, si SD=1, se obtiene en la salida los datos de todas las distancias interatómicas.  
(FORMAT I3)

**Tarjeta 3. Datos de la molécula.**

NATOMS es el número de átomos de la molécula

IALFA es el ángulo de perspectiva con el que se desea obtener el esquema

SYMB1 es el simbolo del átomo 1 que se escoge como origen

SYMB2 es el simbolo del átomo 2

SYMB3 es el simbolo del átomo 3

KWIK Control que permite el cálculo automático de las coordenadas de los átomos 1,2,3. Si KWIK=0, es tetraédrico, si es 1 su ángulo es de 120°, si es 2 se proporciona como dato el ángulo de valencia.

R12 es la distancia entre los átomos 1 y 2

R23 es la distancia entre los átomos 2 y 3

THETA es el ángulo de valencia entre 1,2,3.

FORMAT(2I3,3(1X,A2), I3,3F10.5)

**Tarjeta 4. Coordenadas polares y construcción de la molécula.**

(5..NATOMS)

SYMB simbolo del átomo

ILAZY control que permite el cálculo automático del ángulo de valencia en su forma tetraédrica y sistemas planos. Si ILAZY = 0,1,2,3,4,5, el ángulo es tetraédrico con ángulos diédros de 0, 60, 120, 180, 240, 300 grados respectivamente, si ILAZY = 6,7 es planar cis y trans respectivamente, si ILAZY = 8 los átomos B,C y D son colineales, si ILAZY = 9 el ángulo se proporciona como dato.

RCD es la distancia entre los átomos C y D

THBCD es el ángulo de valencia B,C y D

PHABCD es el ángulo diédrico de CD respecto a AB medido en el sentido de las manecillas del reloj y visto en la dirección B,A,C.

NC es el número de átomos de coordenadas conocidas

NB, NA Y ND junto con NC definen la construcción del átomo de manera similar que en FIMINDO.

FORMAT (A2,I3,5X, 3(F10.5,10X),4I2)

MOLMINDO tiene una salida muy sencilla:

Impresión de datos de entrada FORMAT(//,20A4,/'ANGULO DE PERSPECTIVA =', I3, 'Grados')

Coordenadas FORMAT(//' ATOM X Y Z') FORMAT(1X,A2,I2,2X,3F9.5)

Esquema FORMAT(1H0/2X,10(7X,I5)) FORMAT(1H ,21A6) FORMAT(1H1)

Matriz de distancias FORMAT(1H ,I3,2X, 10F12.6)

El programa ICON8 es el que lleva a cabo los cálculos de "Extended Hückel para moléculas que contienen cincuenta o menos átomos con electrones ubicados en orbitales s, p o d. El programa es muy amplio y complicado, existen excelentes manuales de uso de este programa y todas sus opciones, en este apéndice solo se reportará la entrada de datos y la salida para la opción en que solo se lleva a cabo el cálculo sin ningún tipo de iteración.

La entrada de datos se lleva a cabo del modo siguiente:

Tarjeta 1. Título

Igual que en los programas descritos en la sección anterior.

Tarjeta 2. Parámetros

NH es el número de átomos de hidrógeno (máximo 50)

NA número de átomos pesados (máximo 40, valor máximo de NH + NA es 50)

Notese que los átomos de hidrógeno pueden manejarse como átomos pesados si se desea.

CHARGE carga molecular

METH método de cálculo que se desea usar (El método 0 es el que se usó, el 1 y 2 realizan iteración de cargas y el 3 realiza un cálculo de Madelung)

IPRINT siete opciones de salida (En el caso presente se escogió la opción 0 con la que se obtiene: coordenadas, integrales de traslapamiento, matriz de distancia, matriz de traslapamiento, niveles de energía, energía total, funciones de onda, matriz reducida de población de traslapamiento, matriz reducida de carga, ocupaciones orbitales, cargas netas y matriz reducida de energía. Si se desea obtener todos los parámetros que puede calcular el programa se debe usar la opción 2)

L1 si es verdadera las ocupaciones de orbitales moleculares se leen de tarjetas.

L2 si es cierta algunas tarjetas dan la información de las integrales de traslapamiento que se desea igualar a cero.

L3 si es cierta el análisis de población de traslapamiento se da en la salida para orbitales especificados en tarjetas.

L4 si es cierta las matrices de energía individual se obtienen en la salida para átomos que se especifican en tarjetas.

L5 si es cierta se utiliza una constante de Hückel diferente del default.

CON constante de Hückel (valor del default 1.75)

PEEP exponentes de orbitales de hidrógeno (valor del default 1.30)

COULH integrales coulombicas para hidrógeno H(I,I). (default -13.6)

FORMAT(6I3,5L1,F5.2,2F6.3,40L1)

- Tarjeta 3. Coordenadas  
(4...NH+NA) Coordenadas en Å, una tarjeta para cada átomo, primero hidrógenos, después átomos pesados.  
FORMAT(3F15.6)
- Tarjeta Atomos pesados.  
NH+NA+3 Símbolos químicos de todos los átomos pesados en el mismo orden que en las coordenadas. (Default para los primeros 15 elementos sin contar helio y neón)  
FORMAT(40A2)
- Tarjeta Definición de átomos  
NH+NA+4 SYMB símbolo del átomo  
VELEC número de electrones de valencia para átomos neutros  
NS número cuántico principal para electrones en orbitales s  
EXPS exponente de electrón s  
COULS integrales Coulombicas H(I,I) de electrones s  
NP número cuántico principal para electrones en orbitales p  
EXPP exponente de electrón p  
COULP integral Coulombica H(I,I) de electrones p  
ND número cuántico principal para electrones en orbitales d  
EXPD1 primer exponente de electrón d  
COULD integral Coulombica H(I,I) de electrones d  
Lo siguiente solo es necesario cuando se tiene la opción de considerar orbitales contraídos según se discutió en el capítulo V.  
C1 coeficiente de EXPD1  
EXPD2 segundo exponente de electrón d  
C2 coeficiente de EXPD2  
FORMAT (A2,I3,3(I3,2F6.3),F6.4,F6.3,F6.4)

La salida del programa es muy elaborada, habiendo alimentado ciertos parámetros para resolver el determinante secular, ICON8 calcula un conjunto de orbitales moleculares  $\Psi_{\alpha}$  definidos por:

$$\Psi_{\alpha} = \sum_I c_{I\alpha} \phi_I \quad \text{AII.1}$$

con energía de un electrón  $\epsilon_{\alpha}$  y número de ocupación  $n_{\alpha}$

Además ICON8 provee los valores de diversas matrices que son útiles para analizar los resultados, estas son las siguientes.

a). Matriz de densidad.

$$D_{ij} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} c_{i\alpha} c_{j\alpha} \quad \text{AII.2}$$

b). Matriz de población de traslapamiento

$$P_{ii} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} c_{i\alpha}^2 \quad \text{AII.3}$$

$$P_{ij} = 2 \sum_{\alpha} n_{\alpha} c_{i\alpha} c_{j\alpha} S_{ij} \quad \text{AII.4}$$

c). Matriz de carga

$$Q_{i\alpha} = \lambda c_{i\alpha} \sum_j c_{j\alpha} S_{ij} \quad \text{AII.5}$$

d). Matriz de energía

$$E_{ii} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} c_{i\alpha}^2 H_{ii} \quad \text{AII.6}$$

$$E_{ij} = 2 \sum_{\alpha} n_{\alpha} c_{i\alpha} c_{j\alpha} H_{ii} \quad \text{AII.7}$$

e). Partición de energía

$$\begin{aligned} \epsilon_{ii} &= \sum_{\alpha} n_{\alpha} c_{i\alpha} \sum_j c_{j\alpha} S_{ij} H_{ii} \\ &= \rho_i H_{ii} \end{aligned} \quad \text{AII.8}$$

$$\epsilon_{ij} = 2 \sum_{\alpha} n_{\alpha} c_{i\alpha} c_{j\alpha} \left[ H_{ij} - \frac{1}{2} S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) \right] \quad \text{AII.9}$$

donde  $\rho_i$  es la población del  $i$ -ésimo orbital.

El manual de QCPE contiene una gran cantidad de parámetros para preparar un conjunto de datos de entrada, algunas publicaciones de Hoffmann tienen algunos otros datos adicionales, en el mismo manual se encuentra un ejemplo muy sencillo que puede ayudar a una adecuada identificación del programa.

Sobre la versión de QCPE se realizaron ciertos cambios con objeto de implementar el programa para la computadora Burroughs 7800 en la que se realizaron los cálculos.

## BIBLIOGRAFIA

- 1). Torrens, H., Tesis doctoral, Universidad de Glasgow, 1977.
- 2). McFarlane, W., J. Chem. Soc., Dalton, 324(1974)
- 3). McFarlane, H.C.E., McFarlane, W. & Wood, R.J., Bull-Soc. Chim. Belg., 85, 864(1976)
- 4). McFarlane, W., Chem Comm., 700(1969)
- 5). Pople, J.A., Schneider, W.G & Bernstein, H.J., High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill, 1959.
- 6). Ramsey, N.F., Phys. Rev., 78, 699(1950), 83, 540(1951), 86, 243(1952)
- 7). Lamb, W.E., Phys. Rev., 60, 817(1941)
- 8). Dickinson, W.C., Phys. Rev., 80, 563(1950)
- 9). Flygare, W.H. & Goodisman, J., J. Chem. Phys., 49, 7, 3122(1968)
- 10). Mason, J., J. Chem. Soc. (A), 1038(1971)
- 11). Grinter, R. & Mason, J., J. Chem. Soc. 2196(1971)
- 12). Salka, A. & Slichter, C.P., J. Chem. Phys., 22, 1, 26(1954)
- 13). Jameson, C.J. & Gutowsky, H.S., J. Chem. Phys., 40, 1714(1964)
- 14). Prosser, F.P. & Goodman, L., J. Chem. Phys., 38, 374(1963)
- 15). Davies, D.W., Molecular Physics, 13, 465(1967)
- 16). Kern, C.W. & Lipscomb, W.N., J. Chem. Phys., 37, 260(1962)
- 17). Velenik, A. & Lynden-Bell, R.M., Molecular Physics, 19, 371(1970)

- 18). Dichfield, R., Miller, D.P. & Pople, J.A., J. Chem Phys., 53, 613(1970)
- 19). Dobosch, P.A., Ellis, P.D. & Yu-Chung Chou, Journal of Magnetic Resonance, 36, 439(1979)
- 20). McConnell, H.M., J. Chem. Phys., 27, 226(1957)
- 21). Pople, J.A., Proc. Roy. Soc., A239, 550(1957)
- 22). Pople, J.A., J. Chem. Phys., 24, 1111(1956)
- 23). Waugh, J.S. & Fessenden, R.W., J. Am. Chem. Soc., 79, 846(1957)
- 24). Buckingham, A.D., Schaefer, T. & Schneider, W.G., J. Chem. Phys. 32, 1227(1960)
- 25). Gutowsky, H.S., McCall, D.W. & Slichter, C.P., J. Chem. Phys., 21, 279(1953)
- 26). Ramsey, N.F., Phys. Rev., 91, 303(1953)
- 27). Ramsey, N.F. & Purcell, E.M., Phys. Rev., 85, 143(1952)
- 28). Bloch, F., Phys. Rev., 93, 944(1954)
- 29). Bloom, A.L. & Shoolery, J.N., Phys. Rev., 97, 1262(1955)
- 30). McLauchlan, K.A., Whiffen, D.H. & Reeves, L.W., Molecular Physics, 10, 131(1966)
- 31). Pidcock, A., Richards, R.E. & Venanzi, L.M., J. Chem. Soc.(A), 1708(1966)
- 32). McFarlane, W., J. Chem. Soc.(A), 528(1967)
- 33). McFarlane, W., Chem. Comm., 393(1968)
- 34). Fraenkel, G., Carter, R.E., McLauchlan, A. & Richards, J.H., J. Am. Chem. Soc., 82, 5846(1960)

- 35). Windus, W. & Shildneck, P.R., Organic Syntheses, 2, 346(1967)
- 36). Hilton, J. & Sutcliffe, L.H., Prog. NMR Spectroscopy, 10, 27(1975)
- 37). Petrakis, L. & Sederholm, C.H., J. Chem. Phys., 35, 1243(1961)
- 38). Manojlovic-Muir, L., Muir, K.W. & Solomun, T., Inorganica Chimica Acta, 22, 69(1977)
- 39). Pariser, R. & Parr, R.G., J. Chem. Phys., 21, 466(1953)
- 40). Pariser, R. & Parr, R.G., J. Chem. Phys., 21, 767(1953)
- 41). Pople, J.A., Trans. Faraday Soc., 49, 1375(1953)
- 42). Pople, J.A., Segal, G.A., J. Chem. Phys., 43, S136(1965)
- 43). Pople, J.A., Santry, D.P. & Segal, G.A., J. Chem. Phys., 43, S129(1965)
- 44). Pople, J.A. & Segal, G.A., J. Chem. Phys., 44, 3289(1966)
- 45). Streitwieser, A., Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, 1961.
- 46). Wolfsberg, M. & Helmholtz, L., J. Chem. Phys., 20, 837(1952)
- 47). Hoffmann, R. & Lipscomb, W.N., J. Chem. Phys., 36, 2179(1962)
- 48). Hoffmann, R. & Gouterman, M., J. Chem. Phys., 36, 2189(1962)
- 49). Hoffmann, R. & Lipscomb, W.N., J. Chem. Phys., 37, 2872(1962)
- 50). Hoffmann, R., J. Chem. Phys., 39, 1397(1963)
- 51). Hoffmann, R., J. Chem. Phys., 40, 2474, 2480, 2754(1964)
- 52). Hoffmann, R., Tetrahedron, 22, 521, 539(1966)
- 53). Lohr, L.L. & Lipscomb, W.N., J. Chem. Phys., 38, 1607(1963)

- 54). Jordan, T., Smith, H.W., Lohr, L.L. & Lipscomb, W.H., J. Am. Chem. Soc. 85, 846(1963)
- 55). Stephen, M.J., Molecular Physics, 1, 223(1958)
- 56). Pidcock, A., Richards, R.E. & Venanzi, L.M., J. Chem. Soc. (A), 1970(1968)
- 57). Freeman, R., Murray, G.R. & Richards, R.E., Proc. Roy. Soc., A242, 455(1957)
- 58). Dharmatti, S.S. & Kanekar, C.R., J. Chem. Phys., 31, 1436(1960)
- 59). Chamizo, J.A., comunicación personal.
- 60). Mulliken, R.S., J. Chem. Phys., 23, 1841(1955)
- 61). Armstrong, D.R., Perkins, P.G. & Stewart, J.J.P., J. Chem. Soc., 3674(1971)
- 62). Summerville, R.H. & Hoffmann, R., J. Am. Chem. Soc., 98, 7240(1976)
- 63). Rubio, M.F., trabajo aun no publicado
- 64). Atkins, P.W., Physical Chemistry, Oxford University Press, 1978.
- 65). Molecular Geometry & Graphic program/ Shelxtl, Versión 3, Julio 1981.  
Dibujos obtenidos por Q. Alfredo Toscano y Dr. Manuel Soriano, Instituto de Química, UNAM.
- 66). Whithead, M.A., Semiempirical All-Valence-electron SCF-MO-CNDO Theory, Yale Press, 1970.
- 67). Ruiz Santoyo, M.E.G., Tesis doctoral, UNAM, 1979.
- 68). Ammeter, J.H., Bürgi, H.B. Thibeault, J.C. & Hoffmann, R., J. Am. Chem. Soc. 100, 3686(1976)
- 69). Dedieu, A. & Hoffmann, R., J. Am. Chem. Soc., 100, 2074(1978)
- 70). Thorn, D.L. & Hoffmann, R., J. Am. Chem. Soc., 100, 2079(1978)

FALTA

PAGINA

87

- 71). Burns, G., J. Chem. Phys., 41, 1521(1964)
- 72). McGlynn, S.P., Vanquickenborne, L.G., Kinoshita, M. & Carol, D.G., Introduction to Applied Quantum Chemistry, Holt, Rinehart & Winston, 1972.
- 73). Richardson, J.W., Nieuwpoort, W.C., Powell, R.R. & Edgell, W.F., J. Chem. Phys., 36, 1057(1962)
- 74). Basch, H. & Gray, H.B., Theoret. Chim. Acta(Berl.), 4, 367(1967)
- 75). Brown, D.A. & Owens, A., Inorg. Chimica Acta, 5, 675(1971)
- 76). Purcell, K.F. & Kotz, J.C., Inorganic Chemistry, W.B. Saunders Company, 1977
- 77). Cross, R.J., Rycroft, D.S., Sharp, D.W.A. & Torrens, H., J. Chem. Soc., 2434(1980)
- 78). Turley, P.C. & Haake, P., J. Am. Chem. Soc., 89, 4617(1967)
- 79). Abel, E.W., Farrow, G.W., Orrell, K.G. & Sik, V., J. Chem. Soc. Dalton, 42(1977)
- 80). Mulliken, R.S., J. Chem. Phys., 23, 1833(1955)
- 81). Mulliken, R.S., J. Chem. Phys., 23, 2338, 2343(1955)
- 82). Gran parte del desarrollo de este subapendice esta tomado de Levine, I., Quantum Chemistry, 2nd edition, Allyn & Bacon, 1974.
- 83). MacDonald, J.K.L., Phys. Rev., 43, 830(1933)
- 84). Young, R.H., Int. J. Quantum Chem., 6, 596(1972)
- 85). Este subcapítulo esta basado en la presentación de Pople, J.A. & Beveridge, D.L., Approximate Molecular Theory, McGraw-Hill, 1970.
- 86). Quantum Chemistry Program Exchange, programa No. 344, Chemistry Department, Indiana University.