

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Análisis de espectros de RMN de sistemas de spin (AB)₄ con
simetría C_{2v} : aplicación a los heterociclos saturados
(CH₂)₄X, (X = O, S, Se)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ángel L. Esteban Elum

DIRECTOR:

E. Díez Villanueva

Madrid, 2015



ANALISIS DE ESPECTROS DE RMN DE
SISTEMAS DE SPIN $(AB)_4$ CON SIMETRIA C_{2v}

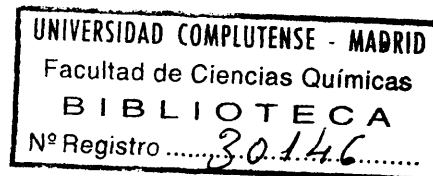
APLICACION A LOS HETEROCICLOS SATURADOS
 $(CH_2)_4$ X, (X=O, S, Se)

b 16354618
c 380 6246x

MEMORIA

QUE PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
PRESENTA

ANGEL L. ESTEBAN ELUM



CENTRO DE ESTUDIOS UNIVERSITARIOS DE ALICANTE

ALICANTE, NOVIEMBRE DE 1975.

Este trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Química Física del Centro de Estudios Universitarios de Alicante, entre los años 1970-1975, bajo la dirección del Dr. E. Díez Villanueva, a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento.

Deseo hacer extensivo también mi reconocimiento al Dr. M. Rico por sus valiosas sugerencias durante la realización de este trabajo y por poner a nuestra disposición los medios con que cuenta el Laboratorio de RMN del Instituto "Rocasolano".

Asímismo deseo expresar mi agradecimiento al Prof. Dr. J. Sancho y al Prof. Dr. A. Alemany por las facilidades proporcionadas para el uso de los equipos de RMN de la Universidad Autónoma de Madrid y del Instituto de Química Orgánica General, respectivamente.

Los cálculos involucrados en este trabajo no hubieran sido posibles sin la colaboración del Centro de Cálculo de la Universidad de Madrid, del Centro de Proceso de Datos del Ministerio de Educación y Ciencia y de CETECSA (Alicante). A todos ellos mi agradecimiento.

I N D I C E

	Pág.
INTRODUCCION	1
I. <u>FUNDAMENTO Y METODOS</u>	9
I.1. PERMUTACIONES NUCLEARES EN RMN	9
I.1.1. Hamiltoniano y espectro de RMN.	9
I.1.2. Permutaciones nucleares en sistemas de spin no simétricos .	11
I.1.3. Las permutaciones nucleares como transformaciones unitarias .	12
I.1.4. Permutaciones del grupo de simetría	16
I.1.5. Permutaciones que no son ope- raciones de simetría	20
I.2. CALCULO DIRECTO DEL ESPECTRO DE RMN ..	25
I.3. ANALISIS ITERATIVO	34
I.3.1. Método de Swalen y Reilly (SR).	35
I.3.2. Método de Castellano y Bothner-By (CB)	40
I.4. PSEUDORROTACION	45
I.4.1. Pseudorrotación en anillos pentagonales	45
I.4.2. Geometrías y energías conforma- cionales	50
I.4.3. Población de las conformaciones	57
I.5. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO	61
I.5.1. Cálculo teórico de las constan- tes de acoplamiento	61

I.5.2. Acoplamientos geminales	65
I.5.3. Acoplamientos vecinales	68
I.5.4. Acoplamientos ⁴ J de largo alcance	75
II. <u>PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS</u>	79
II.1. PROGRAMA AB4C2V	79
II.1.1. Utilización y estructura	79
II.1.2. Descripción	81
II.2. DEPENDENCIA ESPECTRAL RESPECTO A LOS PARAMETROS	86
II.2.1. Espectros de sistemas $[AB]_4(C_{2v})$	86
II.2.2. Región de interés del espacio de los parámetros	88
II.3. TETRAHIDROFURANO (THF)	96
II.3.1. Muestras, espectrómetro y espectros	96
II.3.2. Análisis espectral	100
II.3.3. Resultados	105
II.4. TETRAHIDROSELENOFENO (THS)	108
II.4.1. Síntesis y espectros	108
II.4.2. Análisis espectral	110
II.4.3. Resultados	119
II.5. TETRAHIDROTIOFENO (THT)	123
II.5.1. Muestras y espectros	123
II.5.2. Análisis espectral	124
II.5.3. Resultados	130
II.6. PROGRAMAS CPCOOR Y PSROT	137
II.6.1. Programa CPCOOR	137
II.6.2. Programa PSROT	140

II.7. GEOMETRIA DE LAS CONFORMACIONES	
DE LAS MOLECULAS $(\text{CH}_2)_4\text{X}$	143
II.7.1. Estudios de difracción de	
electrones	143
II.7.2. Geometría de las conformaciones	
del ciclopentano	146
II.7.3. Geometría de las conformaciones	
del THF, THT y THS	150
II.8. ENERGIA Y POBLACION DE LAS CONFORMACIONES DE LAS MOLECULAS $(\text{CH}_2)_4\text{X}$	161
II.8.1. Estudios de MW, FIR, IR y Raman .	161
II.8.2. Cálculo de energías por el	
método de Westheimer-Hendrickson ..	163
II.8.3. Población de las conformaciones	
de las moléculas de THF, THT	
y THS	171
III. <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u>	177
III.1. DISCUSION GENERAL	177
III.1.1. Desplazamientos químicos	177
III.1.2. Constantes de acoplamiento ...	180
III.1.3. Acoplamientos geminales	185
III.1.4. Parámetros magnéticos del	
$(\text{CH}_2)_4^{77}\text{Se}$	189
III.2. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO VECINALES .	191
III.2.1. Acoplamientos 3J_B	191
III.2.2. Acoplamientos $^3J_{AB}$	201
III.2.3. Efecto de la temperatura sobre	
las constantes 3J	205
III.2.4. Valor de R en las moléculas	
$(\text{CH}_2)_4\text{X}$	206

III.3. CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO DE	
LARGO ALCANCE	210
III.3.1.Acoplamientos ${}^4J_{AB}$	210
III.3.2.Acoplamientos 4J_A	215
RESUMEN Y CONCLUSIONES	219
BIBLIOGRAFIA	231

I N T R O D U C C I O N

El análisis de un espectro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de alta resolución proporciona los valores de los desplazamientos químicos de los núcleos de spin no nulo de la molécula estudiada y los valores de las constantes de acoplamiento entre cada pareja de dichos núcleos. Estos parámetros magnéticos moleculares están determinados por el entorno electrónico local del núcleo o de la pareja de núcleos a que se refieren, por lo que son excepcionalmente útiles en estudios de estructura electrónica, así como en la determinación de la estructura y conformación de las moléculas en fase líquida.

Algunos de los métodos de cálculo teóricos de constantes de acoplamiento, pese a ser en general poco rigurosos, han alcanzado recientemente notables éxitos en lo que se refiere a describir la correlación de dichas constantes con los parámetros geométricos moleculares y con la naturaleza y orientación de los sustituyentes. Merece destacarse la "ecuación de Karplus", obtenida por este investigador en 1959 usando teoría de enlace de valencia, que predice una acusada dependencia de la constante de acoplamiento vecinal ${}^3J_{H_1H_2}$ con el ángulo diedro H^1CCH^2 y que se ha aplicado ampliamente a la determinación de conformaciones de moléculas orgánicas a partir de valores experimentales de dichas constantes.

Si se dispone de valores experimentales precisos de constantes de acoplamiento en moléculas relacionadas, es posible establecer empíricamente su dependencia respecto a otros parámetros moleculares, de forma más cuantitativa que la obte-

nida teóricamente. El efecto de los sustituyentes sobre las constantes de acoplamiento puede determinarse comparando los valores de éstas en la molécula "padre" o cabeza de serie y en sus derivados, suponiendo que los sustituyentes no modifiquen apreciablemente la geometría del resto de la molécula. El efecto sobre las constantes de acoplamiento de la geometría molecular puede establecerse comparando los valores experimentales de los acoplamientos del mismo tipo en moléculas de geometría conocida en las que los efectos de los sustituyentes sean poco importantes.

En el establecimiento de correlaciones empíricas entre las constantes de acoplamiento y otros parámetros moleculares es importante, por consiguiente, disponer de valores experimentales de dichas constantes para las moléculas "padre", en las que en general existirán fragmentos hidrocarbonados, junto con la pertinente información acerca de la geometría molecular determinada por métodos de difracción de electrones y/o microondas. En muchas de estas moléculas aparecen fragmentos $-(CH_2)_4-$ que, que si están simétricamente sustituidos $(CH_2)_4X$ o $Y(CH_2)_4Y$, corresponden a sistemas de spin $[AB]_4$ con simetría C_{2v} o mayor. El análisis de los espectros de RMN de estos sistemas de spin es el objetivo principal de este trabajo. Este tipo de sistemas de spin aparece también en moléculas insaturadas, aromáticas e inorgánicas: 1,4-cicloexadieno, naftaleno, $(C_6H_4O_2PF)_4Ni$, etc.

Los espectros de RMN de alta resolución se analizan en forma estrictamente cuantitativa usando un operador hamiltoniano que depende de las coordenadas de spin de los núcleos

y en el que figuran como parámetros los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento. La teoría involucrada en el análisis espectral se basa en las propiedades del momento angular de spin y es bien conocida. Los cálculos numéricos, sin embargo, son complicados y, en general, sólo abordables con la ayuda de ordenadores electrónicos. Existen en la actualidad programas de cálculo generales que permiten analizar cualquier espectro de RMN sin más limitaciones que las impuestas por la capacidad de los ordenadores. La memoria de ordenador requerida depende del número de núcleos de spin no nulo que tiene la molécula y crece rápidamente al aumentar dicho número. Para un sistema de siete núcleos de spin $\frac{1}{2}$ se necesita una memoria de ~ 30.000 palabras, mientras que para un sistema de ocho núcleos se necesita el doble de memoria y se consume un tiempo de ordenador de cinco a diez veces mayor.

Cuando un sistema de spines nucleares es simétrico la matriz hamiltoniana puede factorizarse en bloques diagonales que corresponden a las distintas especies de simetría. Esto se traduce en una disminución de los requerimientos de ordenador y en un uso más eficiente de éste, pero exige el desarrollo de programas de cálculo específicos para el análisis de los espectros de dicho sistema de spines que tengan en cuenta su simetría.

En el presente trabajo se han desarrollado programas de cálculo específicos para el análisis de los espectros de RMN de sistemas de ocho núcleos de spin $\frac{1}{2}$ tipo $[AB]_4$ con simetría C_{2v} . Usando una base de funciones simetrizadas la matriz hamiltoniana, de dimensión 256×256 , se factoriza en cuatro bloques diagonales, uno por especie de simetría, siendo el mayor de dimensión 76×76 y los otros tres de dimensión 60×60 . Después de factorizar cada

bloque en submatrices según el número cuántico magnético total F_2 , la mayor de éstas es de dimensión 22×22 , mientras que la submatriz mayor de un sistema de ocho núcleos es de dimensión 70×70 y la de un sistema de siete núcleos es de 35×35 . Los requerimientos de ordenador son, pues, menores que los de un sistema de siete núcleos de spin $\frac{1}{2}$ sin simetría. El uso de la simetría molecular además de simplificar los cálculos clarifica la estructura del espectro ya que éste puede considerarse como la superposición de los subspectros correspondientes a las distintas especies de simetría.

El cálculo iterativo de los valores óptimos de los parámetros magnéticos a partir de las frecuencias de las líneas experimentales asignadas a transiciones entre niveles de energía se programó primero siguiendo el método de Swalen y Reilly. En este método se itera sobre las energías experimentales obtenidas resolviendo el sistema de ecuaciones lineales que resulta de las frecuencias asignadas y de la de invarianza de las trazas de las submatrices de la matriz hamiltoniana. Dicho sistema de ecuaciones resultó en la práctica, con frecuencia, indeterminado complicando la aplicación del método por lo que se juzgó conveniente programar los cálculos iterativos siguiendo el método de Castellano y Bothner-By. En este método se itera directamente sobre las frecuencias de las líneas asignadas y cuando aparecen indeterminaciones en los cálculos pueden eliminarse fijando los valores de uno o de varios de los parámetros magnéticos.

El método de Castellano y Bothner-By se basa en una linealización de la dependencia de las frecuencias de las líneas respecto de los parámetros magnéticos que exige el cálculo de las derivadas parciales de dichas frecuencias respecto de estos pa-

rámetros. Estas derivadas parciales permiten determinar en forma aproximada la variación de las frecuencias de las líneas cuando se modifican ligeramente los valores de los parámetros, lo que ha resultado ser sumamente útil en la asignación espectral y en el estudio de la dependencia espectral en regiones reducidas del espacio de los parámetros.

Uno de los problemas que surge en el análisis de espectros de RMN de sistemas de spin simétricos, es que dado un conjunto de valores de los parámetros magnéticos, ciertas permutaciones de constantes de acoplamiento permiten obtener a partir de él nuevos conjuntos de valores a los que corresponde el mismo espectro. El conocimiento de todos estos conjuntos de valores es sumamente útil ya que permite simplificar el análisis espectral y, una vez completado éste, ha de seleccionarse entre ellos el que es físicamente correcto. Pese a ello, no se habían descrito hasta ahora métodos que permitiesen determinar estas permutaciones de acoplamientos que dejan invariante el espectro de RMN. Nuestros intentos para resolver el problema han resultado fructíferos y nos han conducido a estudiar el efecto sobre el operador hamiltoniano y sobre el espectro de RMN de las permutaciones de núcleos en un sistema de spin general y en el sistema $[AB]_4(C_{2v})$ en particular. Este estudio pone de manifiesto la relación existente entre dichas permutaciones nucleares y las permutaciones de parámetros magnéticos.

Los métodos desarrollados para el análisis de espectros de sistemas $[AB]_4(C_{2v})$ se han aplicado al análisis de los espectros protonicos de los heterociclos pentagonales saturados $(CH_2)_4X$, ($X=O, S, Se$). Estas moléculas pueden considerarse como derivadas del ciclopentano por sustitución de un CH_2 por

el heteroátomo X y son, a su vez, cabeza de serie de otros compuestos lo que las hace excepcionalmente interesantes para estudiar el efecto de los sustituyentes sobre las constantes de acoplamiento. Además, son moléculas sencillas que han sido estudiadas por difracción de electrones y por espectroscopía FIR y de microondas, lo que permite estudiar el efecto de la geometría sobre dichas constantes. Desde el punto de vista conformacional los heterociclos saturados estudiados presentan pseudorrotación restringida. Al igual que en el ciclopentano, las fuerzas torsionales hacen que sus anillos no sean planos sino plegados con el plegamiento rotando alrededor del anillo siguiendo el denominado circuito pseudorrotacional. Mientras que en el ciclopentano esta variación del plegamiento es casi libre, en las moléculas $(CH_2)_4X$ existen barreras de potencial que la restringen y que hacen que las conformaciones del circuito pseudorrotacional se pueblen de forma diferente. Debido a esto, los ángulos de torsión ϕ_j y los ángulos de enlace α_j toman valores de intervalos, que son de varias decenas de grados para cada uno de los primeros y de varios grados para cada uno de los segundos, con funciones de peso $P(\phi_j)$ y $P(\alpha_j)$, respectivamente.

La existencia de pseudorrotación restringida en las moléculas $(CH_2)_4X$ complica la interpretación de los valores de las constantes de acoplamiento obtenidas del análisis de sus espectros protónicos. Dichos valores dependen de los que toman los ángulos torsionales y los ángulos de enlace por lo que el conocimiento de las funciones $P(\phi_j)$ y $P(\alpha_j)$ es esencial para su interpretación. Por ello hemos desarrollado programas de cálculo que permiten determinar la geometría, energía y

población de las conformaciones del circuito pseudorrotacional, junto con las funciones $P(\phi_j)$ y $P(\alpha_j)$, basándose en los resultados obtenidos por difracción de electrones y microondas.

La primera parte de la presente Memoria se dedica a la exposición de los métodos empleados en el análisis de los espectros de RMN de sistemas de spin $[AB]_4(C_{2v})$ y en el estudio de la pseudorrotación restringida. En el capítulo final de esta parte se discuten las relaciones establecidas entre las constantes de acoplamiento y los parámetros geométricos moleculares así como el efecto sobre dichas constantes de la naturaleza y orientación de los sustituyentes. Dicha discusión se completa con la descripción de los resultados que hemos obtenido aplicando el método INDO-FPT al estudio de los tipos de constantes de acoplamiento que aparecen en los anillos $(CH_2)_4X$.

En la segunda parte de la Memoria se expone la aplicación de los métodos descritos en la primera parte y los resultados a que conducen. Se comienza describiendo el programa AB4C2V, relativo al análisis de espectros de sistemas $[AB]_4(C_{2v})$, y su aplicación al estudio de la dependencia espectral en la región del espacio de los parámetros a que corresponden los espectros de las moléculas que hemos analizado. A continuación se expone el análisis de los espectros del tetrahidrofurano, tetrahidrotiofeno y tetrahidroselenofeno, discutiéndose en cada caso la precisión de los resultados obtenidos. El espectro del tetrahidroselenofeno se ha considerado como la superposición del espectro ordinario y el del "satélite de ^{77}Se ". Este isótopo del selenio tiene una abundancia natural del 75 % y las moléculas de $(CH_2)_4^{77}\text{Se}$ contribuyen ligeramente a determinar el contorno del espectro protónico.

Los capítulos finales de la segunda parte se dedican a describir los programas CPCOOR y PSROT, que permiten estudiar la geometría, energía y población de las conformaciones del circuito pseudorrotacional, y a exponer los resultados obtenidos de la aplicación de dichos programas a las moléculas $(\text{CH}_2)_4\text{X}$, ($\text{X}=\text{CH}_2, \text{O}, \text{S}, \text{Se}$).

En la tercera parte se discuten los resultados obtenidos haciéndose un estudio detallado de la influencia de la pseudorrotación restringida en los valores de las constantes de acoplamiento que sirve de base para la asignación de dichas constantes a parejas de núcleos de las moléculas cuyos espectros se han analizado.

I. FUNDAMENTO Y METODOS

I.1.- PERMUTACIONES NUCLEARES EN RMN

Los núcleos de los átomos de hidrógeno de los anillos $(\text{CH}_2)_4\text{X}$, ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$), forman un sistema de ocho núcleos iguales de spin $1/2$ con simetría C_{2v} que puede clasificarse como $[\text{AB}]_4$ usando la notación de Haigh (1). El presente capítulo se dedica a estudiar el efecto sobre el operador hamiltoniano y sobre el espectro de RMN de alta resolución de las permutaciones de núcleos en dicho sistema de spin. Se comienza haciendo un estudio similar para un sistema de spin general.

I.1.1.-Hamiltoniano y espectro de RMN

Consideremos un líquido o un gas conteniendo un conjunto de moléculas idénticas cada una con N núcleos de spin $1/2$ y sometido a un campo magnético estático intenso \bar{H}_0 dirigido según el eje de Z . Si existe promediamiento al azar sobre todas las orientaciones moleculares el operador hamiltoniano para el sistema de espines nucleares de una molécula representativa será (2), expresado en unidades de frecuencia (Hz),

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \nu_i \hat{I}_z(i) + \sum_{i<j}^N J_{ij} \hat{I}(i) \cdot \hat{I}(j) \quad \{1\}$$

donde $\nu_i = \gamma_i H_0 (1 - \sigma_i) / 2\pi$ es la frecuencia de la resonancia del núcleo i (γ_i es su razón giromagnética y σ_i es su constante de pantalla) y J_{ij} es la constante de acoplamiento spin-spin entre los núcleos i y j . $\hat{I}(i)$ es el operador vectorial momento angular de spin del núcleo i que es igual al operador de spin de Pauli $\hat{\sigma}_i$ dividido por dos

$$\hat{I}(i) = (\hat{I}_x(i), \hat{I}_y(i), \hat{I}_z(i)) = \frac{1}{2} \hat{\sigma}_i \quad \{2\}$$

Las funciones propias de $\hat{I}^2(i)$ e $\hat{I}_z(i)$ se representan por $\alpha(i)$ y $\beta(i)$ siendo

$$\hat{I}^2(i)\alpha(i) = \frac{3}{4}\alpha(i) ; \quad \hat{I}^2(i)\beta(i) = \frac{3}{4}\beta(i) \quad \{3a\}$$

$$\hat{I}_x(i)\alpha(i) = \frac{1}{2}\beta(i) ; \quad \hat{I}_x(i)\beta(i) = \frac{1}{2}\alpha(i) \quad \{3b\}$$

$$\hat{I}_y(i)\alpha(i) = -\frac{i}{2}\beta(i) ; \quad \hat{I}_y(i)\beta(i) = \frac{i}{2}\alpha(i) \quad \{3c\}$$

$$\hat{I}_z(i)\alpha(i) = \frac{1}{2}\alpha(i) ; \quad \hat{I}_z(i)\beta(i) = \frac{1}{2}\beta(i) \quad \{3d\}$$

Si los núcleos son independientes, es decir, si las J_{ij} son nulas en $\{1\}$, las funciones propias de \hat{H} son las funciones producto tales como

$$\phi_1 = \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\dots\beta(N) \quad \{4\}$$

Hay 2^N funciones producto de este tipo que forman una base completa y las funciones de estado pueden expresarse como combinación lineal de ellas

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k ; \quad k=1,\dots,2^N \quad \{5\}$$

$$\psi_k = \sum_I c_{kI}\phi_I \quad \{6\}$$

Resolviendo $\{5\}$ se obtienen las funciones de estado ψ_k del sistema de spines y las correspondientes energías E_k .

El espectro de RMN se obtiene sometiendo al sistema de spines a un campo magnético oscilante de radiofrecuencia aplicado perpendicularmente a \vec{H}_0 . Esta radiación débil de radiofrecuencia induce transiciones entre los estados estacionarios (3) cuya frecuencia es

$$\nu_{ij} = E_i - E_j \quad \{7\}$$

y cuya intensidad es proporcional a la probabilidad de la transi-

$$I_{ij} \propto |\langle \psi_i | \hat{I}_x | \psi_j \rangle|^2 \quad \{8\}$$

I.1.2.-Permutaciones nucleares en sistemas de spin no simétricos

Una permutación de núcleos de un sistema de spines nucleares de una molécula no ha de entenderse como una operación física sino como una renumeración de los núcleos. Para escribir \hat{H} se numeran los núcleos o se les asigna letras. La misma numeración se usa para los parámetros magnéticos, pero el significado no es el mismo. El núcleo i tiene una frecuencia de resonancia ν_i característica de su entorno electrónico, es decir, del sitio que ocupa en la molécula. A cada pareja de núcleos i y j les corresponde una constante de acoplamiento J_{ij} cuyo valor es característico del camino electrónico que une la pareja de sitios. Consideremos la permutación de núcleos i y j que consistirá en llamar j al i e i al j , dejando igual la designación de sitios. El nuevo operador hamiltoniano \hat{H}' se obtendrá de \hat{H} intercambiando las letras i y j en los operadores de spin nucleares

$$\begin{aligned} \hat{H}' = \hat{H} - & \left[\nu_i \hat{I}_z(i) + \nu_j \hat{I}_z(j) + \sum_{l=1}^N \left\{ J_{il} \hat{I}(i) \cdot \hat{I}(l) + \right. \right. \\ & \left. \left. + J_{jl} \hat{I}(j) \cdot \hat{I}(l) \right\} \right] + \left[\nu_i \hat{I}_z(j) + \nu_j \hat{I}_z(i) + \sum_{l=1}^N \left\{ J_{il} \hat{I}(j) \cdot \hat{I}(l) + \right. \right. \\ & \left. \left. + J_{jl} \hat{I}(i) \cdot \hat{I}(l) \right\} \right] \quad \{9\} \end{aligned}$$

\hat{H}' es igual a \hat{H} menos los términos que en él dependen de i o de j , que son los únicos afectados por la permutación, más los términos que resultan en vez de estos. La permutación de los sitios i y j consistiría en designar con j el sitio i y con i el sitio j

dejando igual la designación de los núcleos. El nuevo operador hamiltoniano \hat{H}^* se obtendría de \hat{H} intercambiando las letras i y j en los parámetros magnéticos y resultaría que $\hat{H}^* = \hat{H}'$, es decir, el efecto es el mismo que el de permutar los núcleos. La permutación de sitios no tiene sentido pues los parámetros magnéticos de una molécula son números. Sin embargo, pone de manifiesto que el efecto de permutar núcleos es el mismo que el de intercambiar parámetros magnéticos. En efecto \hat{H}' puede obtenerse de \hat{H} intercambiando las frecuencias ν_i y ν_j y las constantes de acoplamiento J_{il} y J_{jl} .

El operador hamiltoniano no es invariante a una permutación de los núcleos a no ser que por razones de simetría, en el caso que tratamos, fuese $\nu_i = \nu_j$ y $J_{il} = J_{jl}$, para todo l . Una teoría aceptable debe conducir al mismo espectro de RMN para \hat{H} y para todos los \hat{H}' resultantes de permutar núcleos idénticos. Esto se traduce en que existen $N!$ conjuntos de valores de los parámetros magnéticos a los que corresponde el mismo espectro de RMN. Del análisis iterativo de un espectro (4) sólo se obtiene uno de ellos que equivale de hecho a todos, ya que en el proceso de asignar los parámetros magnéticos a los núcleos de la molécula existe, en principio, la posibilidad de $N!$ asignaciones, tantas como permutaciones nucleares. De hecho sólo una es correcta, pero el análisis nada nos dice al respecto, su elección ha de hacerse en base a las relaciones conocidas entre los parámetros magnéticos y la estructura molecular.

I.1.3.-Las permutaciones nucleares como transformaciones unitarias

Para demostrar lo precedente haremos uso de las propiedades de las permutaciones de partículas idénticas que están descri-

tas por Dirac en el capítulo IX de (5). Usando {2} algunas de las ecuaciones de dicho capítulo se transforman en las siguientes

$$\hat{P}(i,j) = \frac{1}{2} \{1 + 4\hat{I}(i) \cdot \hat{I}(j)\} \quad \{10\}$$

$$\hat{P}^2(i,j) = 1 \quad \{11\}$$

$$\hat{P}(i,j) \hat{I}_\lambda(i) = \hat{I}_\lambda(j) \hat{P}(i,j) ; \lambda=x,y,z \quad \{12\}$$

$$\hat{P}(i,j) \hat{I}(i) = \hat{I}(j) \hat{P}(i,j) \quad \{13\}$$

La ecuación {10} es la definición de operador permutación cuyo cuadrado es la unidad, {11}, luego

$$\hat{P}(i,j) = \hat{P}^{-1}(i,j) \quad \{14\}$$

Aplicando $\hat{P}(i,j)$ a {12} y {13} por la derecha y por la izquierda alternativamente, se obtiene

$$\hat{P}(i,j) \hat{I}_\lambda(i) \hat{P}(i,j) = \hat{I}_\lambda(j) \quad \{15\}$$

$$\hat{P}(i,j) \hat{I}(i) \hat{P}(i,j) = \hat{I}(j) \quad \{16\}$$

$$\hat{P}(i,j) \hat{I}_\lambda(j) \hat{P}(i,j) = \hat{I}_\lambda(i) \quad \{17\}$$

$$\hat{P}(i,j) \hat{I}(j) \hat{P}(i,j) = \hat{I}(i) \quad \{18\}$$

Haciendo uso de las ecuaciones {10} a {18} puede demostrarse fácilmente que

$$\hat{P}(i,j) \hat{H} \hat{P}(i,j) = \hat{H}' \quad \{19\}$$

es decir, que la transformación de \hat{H} en \hat{H}' es unitaria. La transformación {19} no afecta a los términos de \hat{H} que no dependan ni de i ni de j ya que conmutan con \hat{P}_{ij} . La suma $v_i \hat{I}_z(i) + v_j \hat{I}_z(j)$ se transforma en $v_i \hat{I}_z(j) + v_j \hat{I}_z(i)$. Aplicando {15} y {17}

$$\begin{aligned} \hat{P}(i,j) \left\{ v_i \hat{I}_z(i) + v_j \hat{I}_z(j) \right\} \hat{P}(i,j) &= v_i \hat{P}(i,j) \hat{I}_z(i) \hat{P}(i,j) + \\ &+ v_j \hat{P}(i,j) \hat{I}_z(j) \hat{P}(i,j) = v_i \hat{I}_z(j) + v_j \hat{I}_z(i) \end{aligned} \quad \{20\}$$

El término $J_{ij} \hat{I}(i) \cdot \hat{I}(j)$ no se altera por la transformación {19}.
Aplicando {12} y {18} y si $\lambda=x,y,z$, tenemos

$$\begin{aligned} \hat{P}(i,j) J_{ij} \hat{I}(i) \cdot \hat{I}(j) \hat{P}(i,j) &= J_{ij} \sum_{\lambda} \hat{P}(i,j) \hat{I}_{\lambda}(i) \hat{I}_{\lambda}(j) \hat{P}(i,j) = \\ &= J_{ij} \sum_{\lambda} \hat{I}_{\lambda}(j) \hat{P}(i,j) \hat{I}_{\lambda}(j) \hat{P}(i,j) = J_{ij} \sum_{\lambda} \hat{I}_{\lambda}(j) \hat{I}_{\lambda}(i) = \\ &= J_{ij} \hat{I}(j) \cdot \hat{I}(i) \end{aligned} \quad \{21\}$$

De forma análoga puede comprobarse que para $l \neq i, j$ los términos $J_{il} \hat{I}(i) \cdot \hat{I}(l)$ se transforman en los $J_{il} \hat{I}(j) \cdot \hat{I}(l)$ y los $J_{jl} \hat{I}(j) \cdot \hat{I}(l)$ en los $J_{jl} \hat{I}(i) \cdot \hat{I}(l)$ con lo que quedaría demostrada la ecuación {19}.

De {19} se deduce que \hat{H} y \hat{H}' tienen los mismos valores propios dados por {5}. En efecto,

$$\begin{aligned} \hat{H}' \hat{P}(i,j) \psi_k &= \hat{P}(i,j) \hat{H} \hat{P}(i,j) \hat{P}(i,j) \psi_k = \\ &= \hat{P}(i,j) \hat{H} \psi = E_k \hat{P}(i,j) \psi_k \end{aligned} \quad \{22\}$$

es decir, la función $\hat{P}(i,j) \psi_k$ es función propia de \hat{H}' con valor propio E_k que es el mismo valor propio de \hat{H} para ψ_k . La aplicación de $\hat{P}(i,j)$ sobre ψ_k es la de permutar los núcleos i y j . Dado que ψ_k es una combinación lineal de las funciones producto y que éstas son del tipo {4}, basta comprobarlo para las funciones $\alpha(i)\alpha(j)$, $\alpha(i)\beta(j)$, $\beta(i)\alpha(j)$ y $\beta(i)\beta(j)$. Aplicando las ecuaciones {3} se tiene

$$\begin{aligned} \hat{P}(i,j)\alpha(i)\alpha(j) &= \frac{1}{2} \alpha(i)\alpha(j) + 2\left\{\hat{I}_x(i)\hat{I}_x(j) + \hat{I}_y(i)\hat{I}_y(j) + \right. \\ &+ \left. \hat{I}_z(i)\hat{I}_z(j)\right\} \alpha(i)\alpha(j) = \frac{1}{2} \alpha(i)\alpha(j) + \\ &+ 2\left\{\frac{1}{4}\beta(i)\beta(j) - \frac{1}{4}\beta(i)\beta(j) + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{4}\alpha(i)\alpha(j)\right\} = \alpha(i)\alpha(j) \end{aligned} \quad \{23a\}$$

$$\begin{aligned} \hat{P}(i,j)\alpha(i)\beta(j) &= \frac{1}{2} \alpha(i)\beta(j) + 2\left\{\frac{1}{4}\beta(i)\alpha(j) + \frac{1}{4}\beta(i)\alpha(j) - \right. \\ &- \left. \frac{1}{4}\alpha(i)\beta(j)\right\} = \beta(i)\alpha(j) \end{aligned} \quad \{23b\}$$

Análogamente resulta

$$\hat{P}(i,j)\beta(i)\alpha(j) = \alpha(i)\beta(j) \quad \{23c\}$$

$$\hat{P}(i,j)\beta(i)\beta(j) = \beta(i)\beta(j) \quad \{23d\}$$

Hay que hacer notar que el efecto de permutar los núcleos es el mismo que el de permutar sus funciones de spin.

La ecuación {22} expresa la invarianza de la ecuación de Schrödinger a la transformación unitaria {19}. Una transformación unitaria deja invariante cualquier ecuación algebraica entre operadores lineales, kets y bras (tema 26 de (5)), por lo que deja invariante el espectro de RMN que está dado por {7} y {8}. La invarianza de los autovalores {22} se traduce en la invarianza de las frecuencias de las transiciones. La invarianza de las intensidades se demuestra fácilmente teniendo en cuenta que el efecto de $\hat{P}(i,j)$ sobre un bra $\langle\psi_i|$ es $\langle\psi_i|\hat{P}(i,j)$. La {8} para \hat{H}' será

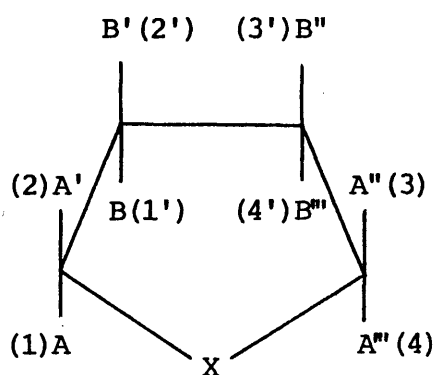
$$\begin{aligned} I_{ij} &\propto |\langle\psi_i|\hat{P}(i,j)\rangle|\hat{P}(i,j)\hat{I}_x\hat{P}(i,j)|\langle\hat{P}(i,j)\psi_j\rangle|^2 = \\ &= |\langle\psi_i|\hat{P}^2(i,j)\hat{I}_x\hat{P}^2(i,j)|\psi_j\rangle|^2 = |\langle\psi_i|I_x|\psi_j\rangle|^2 \end{aligned} \quad \{24\}$$

Dado que la permutación transforma funciones de estado en funciones de estado parece que su efecto sobre $\langle \psi_i |$ debería ser $\langle \hat{P}(i,j) \psi_i |$. Puede usarse, no obstante, la expresión $\langle \psi_i | \hat{P}(i,j)$ ya que por tratarse {24} de una expresión entre brackets (integral definida) son equivalentes.

El proceso de intercambiar dos núcleos es una transformación unitaria que deja invariante el espectro de RMN. Por aplicación sucesiva de tales intercambios se puede obtener cualquier permutación de los núcleos que será una transformación unitaria que no afectará al espectro de RMN. Esto conduce a los $N!$ conjuntos de valores de los parámetros magnéticos, ya citados, a los que corresponde el mismo espectro de RMN. De cada uno de estos conjuntos de valores puede obtenerse otro cambiando de signo a todas las constantes de acoplamiento, al que corresponde también el mismo espectro (3). Estos $2N!$ conjuntos de valores se suelen considerar como una solución del análisis espectral. Puede demostrarse (6) que si el sistema de spin no es simétrico sólo existe esta solución. Sin embargo, a veces, hay que considerar otras soluciones debido a la falta de exactitud de las medidas, especialmente de las intensidades, y a que solo se suelen incluir en el proceso iterativo de análisis las frecuencias de las líneas (7).

I.1.4.-Permutaciones del grupo de simetría

El efecto de las permutaciones nucleares en sistemas de spin simétricos es más complicado que en los no simétricos, como puede apreciarse en la discusión que se hace a continuación para el sistema $[AB]_4(C_{2v})$. Usaremos la notación de la Fig.1 en la que se representan los sitios nucleares con letras mayúsculas usando la misma letra para los sitios a los que corresponde la misma frecuen-



$${}^3J_{AB}^c = J_{AB} = J_{A'B'} = J_{A''B''} = J_{A'''B''}$$

$${}^3J_{AB}^t = J_{AB'} = J_{A'B''} = J_{A''B'''} = J_{A'''B''}$$

$${}^4J_{AB}^c = J_{AB'''} = J_{A'B''} = J_{A''B'} = J_{A'''B}$$

$${}^4J_{AB}^t = J_{AB''} = J_{A'B'''} = J_{A''B} = J_{A'''B'}$$

$${}^2J_A = J_{AA'} = J_{A''A''}$$

$${}^2J_B = J_{BB'} = J_{B''B''}$$

$${}^4J_A^c = J_{AA''} = J_{A'A''}$$

$${}^3J_B^c = J_{BB''} = J_{B'B''}$$

$${}^4J_A^t = J_{AA'''} = J_{A'A'''}$$

$${}^3J_B^t = J_{BB'''} = J_{B'B'''}$$

$${}^2S \equiv {}^2J_A + {}^2J_B$$

$$n_{S_m} \equiv n_{J_m^c} + n_{J_m^t}$$

$${}^2D \equiv {}^2J_A - {}^2J_B$$

$$n_{D_m} \equiv n_{J_m^c} - n_{J_m^t}$$

$$n=3,4 \quad m=A,B,AB$$

Fig. 1.-Notación usada para el sistema de spin $[AB]_4(C_{2v})$ de anillos $(CH_2)_4X$.

cia de resonancia afectada de primas para distinguirlos entre sí. Se usa la letra A para la posición α - a X y la B para la β -. Se usan números sin prima para los núcleos en sitios A y números con primas para los núcleos en sitios B. En la notación de las constantes de acoplamiento c significa dos sitios al mismo lado del anillo y t dos sitios en lados opuestos; los números 2, 3 y 4 indican el número de enlaces que separan los protones acoplados. Con esta notación el operador hamiltoniano queda

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & v_A \sum_{i=1}^4 \hat{I}_z(i) + {}^2J_A \left\{ \hat{I}(1) \cdot \hat{I}(2) + \hat{I}(3) \cdot \hat{I}(4) \right\} + {}^4J_A^c \left\{ \hat{I}(1) \cdot \hat{I}(4) + \right. \\
& \left. + \hat{I}(2) \cdot \hat{I}(3) \right\} + {}^4J_A^t \left\{ \hat{I}(1) \cdot \hat{I}(3) + \hat{I}(2) \cdot \hat{I}(4) \right\} + v_B \sum_{i=1}^4 \hat{I}_z(i') + \\
& + {}^2J_B \left\{ \hat{I}(1') \cdot \hat{I}(2') + \hat{I}(3') \cdot \hat{I}(4') \right\} + {}^3J_B^c \left\{ \hat{I}(1') \cdot \hat{I}(4') + \right. \\
& \left. + \hat{I}(2') \cdot \hat{I}(3') \right\} + {}^3J_B^t \left\{ \hat{I}(1') \cdot \hat{I}(3') + \hat{I}(2') \cdot \hat{I}(4') \right\} + {}^3J_{AB}^c \left\{ \hat{I}(1) \cdot \hat{I}(1') + \right. \\
& \left. + \hat{I}(2) \cdot \hat{I}(2') + \hat{I}(3) \cdot \hat{I}(3') + \hat{I}(4) \cdot \hat{I}(4') \right\} + {}^3J_{AB}^t \left\{ \hat{I}(1) \cdot \hat{I}(2') + \right. \\
& \left. + \hat{I}(2) \cdot \hat{I}(1') + \hat{I}(3) \cdot \hat{I}(4') + \hat{I}(4) \cdot \hat{I}(3') \right\} + {}^4J_{AB}^c \left\{ \hat{I}(1) \cdot \hat{I}(4') + \right. \\
& \left. + \hat{I}(2) \cdot \hat{I}(3') + \hat{I}(3) \cdot \hat{I}(2') + \hat{I}(4) \cdot \hat{I}(1') \right\} + {}^4J_{AB}^t \left\{ \hat{I}(1) \cdot \hat{I}(3') + \right. \\
& \left. + \hat{I}(2) \cdot \hat{I}(4') + \hat{I}(3) \cdot \hat{I}(1') + \hat{I}(4) \cdot \hat{I}(2') \right\} = \\
= & v_A \hat{A}_v + {}^2J_A \hat{A}_g + {}^4J_A^c \hat{A}_c + {}^4J_A^t \hat{A}_t + v_B \hat{B}_v + {}^2J_B \hat{B}_g + {}^3J_B^c \hat{B}_c + {}^3J_B^t \hat{B}_t + \\
& + {}^3J_{AB}^c \hat{M}_{3c} + {}^3J_{AB}^t \hat{M}_{3t} + {}^4J_{AB}^c \hat{M}_{4c} + {}^4J_{AB}^t \hat{M}_{4t} = \sum_{i=1}^{12} p_i \hat{O}_i
\end{aligned} \tag{25}$$

La simetría del sistema de spin se refleja en el operador hamiltoniano como igualdad de frecuencias y de constantes de acoplamiento. Los 36 parámetros de un sistema de ocho spines quedan reducidos a 12 en el sistema $[AB]_4(C_{2v})$. En la ecuación {25} se han agrupado los 36 sumandos individuales en 12 siendo cada uno de estos el producto de un parámetro diferente p_i por un operador \hat{O}_i .

Al aplicar una permutación nuclear al operador hamiltoniano \hat{H} dado en {25} se obtiene un operador \hat{H}' que puede ser igual a \hat{H} o ser diferente. Las permutaciones que dejan invariante el operador hamiltoniano serán transformaciones lineales no singulares que satisfagan

$$\hat{P} \hat{H} \hat{P}^{-1} = \hat{H}$$

{26}

El conjunto de todos los operadores \hat{P} que satisfacen {26} forman un grupo llamado grupo de simetría del operador hamiltoniano (3). La simetría del sistema de spines nucleares es, en nuestro caso, la misma que la de la molécula completa aunque en otros casos no ocurre esto (8). A cada operación de simetría le corresponde una permutación nuclear, tal como se indica a continuación

$$E \rightarrow (1)(2)(3)(4)(1')(2')(3')(4') \quad \{27a\}$$

$$C_2 \rightarrow (13)(24)(1'3')(2'4') \quad \{27b\}$$

$$\sigma_v(XZ) \rightarrow (12)(34)(1'2')(3'4') \quad \{27c\}$$

$$\sigma_v(YZ) \rightarrow (14)(23)(1'4')(2'3') \quad \{27d\}$$

Las permutaciones se expresan como producto de ciclos, dentro de cada paréntesis cada número debe ser reemplazado por el siguiente, menos el último que debe ser sustituido por el primero. Si aplicamos una de las permutaciones anteriores a {25} cada \hat{O}_i se transforma en sí mismo.

La invarianza de la ecuación de Schrödinger a las permutaciones {26} implica que

$$\hat{H} \hat{P} \psi_k = E_k \hat{P} \psi_k \quad \{28\}$$

Si el estado no es degenerado, entonces $\hat{P}\psi_k$ es igual a $\lambda\psi_k$ siendo λ igual a +1 o a -1, según la permutación aplicada y la función de estado a que se aplique. Esto permite clasificar las funciones de estado en especies de simetría. Si se aplica una permutación cualquiera del grupo de simetría a funciones de la misma especie se obtiene el mismo valor de λ que se denomina *carácter*. Se pueden obtener combinaciones lineales de las funciones producto {4} que al

aplicarles las permutaciones del grupo de simetría se comportan como las funciones de estado. El uso de estas funciones simetrizadas facilita la resolución de la ecuación de Schrödinger {5} al poderse tratar cada especie de simetría por separado, ya que una ψ_k de una especie de simetría dada es combinación lineal de funciones simetrizadas de la misma especie. En el capítulo siguiente se hace uso de esta propiedad aplicándola al sistema $[AB]_4(C_{2v})$.

I.1.5.-Permutaciones que no son operaciones de simetría

Las permutaciones nucleares que aplicadas al operador hamiltoniano \hat{H} lo transforman en un operador \hat{H}' diferente son de dos tipos. Algunas de ellas son tales que su efecto es el mismo que el de permutar parámetros, por lo que, al igual que ocurría en los sistemas de spin sin simetría, proporcionan conjuntos de valores de los parámetros magnéticos a los que corresponde el mismo espectro de RMN. Hay otras permutaciones nucleares que no son equivalentes a permutaciones de parámetros.

La permutación (11')(22')(33')(44') es equivalente a la permutación de ν_A y ν_B . Las permutaciones de núcleos de A, \hat{P}_{A_i} y/o las permutaciones de núcleos de B, \hat{P}_{B_j} pueden ser equivalentes a una permutación de constantes de acoplamiento y no afectan a \hat{A}_v y \hat{B}_v . Las permutaciones $\hat{P}_{A_i} \hat{P}_{B_j}$ son pues las que hay que considerar para obtener los intercambios de acoplamientos que dejan invariante el espectro de RMN.

La aplicación de las operaciones de simetría C_2 , $\sigma_v(XZ)$ y $\sigma_v(YZ)$ al subsistema $[A]_4(C_{2v})$ es equivalente a permutaciones nucleares \hat{P}_{A_i} cuyo efecto es el mismo que el de realizar los intercambios de los acoplamientos J_{AB} que se indican

$$C_2 \rightarrow \hat{P}_{A1} = (13)(24)(1')(2')(3')(4') \rightarrow {}^3J_{AB}^c \rightarrow {}^4J_{AB}^t \quad y \quad {}^3J_{AB}^t \rightarrow {}^4J_{AB}^c \quad \{29a\}$$

$$\sigma_v(XZ) \rightarrow \hat{P}_{A2} = (12)(34)(1')(2')(3')(4') \rightarrow {}^3J_{AB}^c \rightarrow {}^3J_{AB}^t \quad y \quad {}^4J_{AB}^c \rightarrow {}^4J_{AB}^t \quad \{29b\}$$

$$\sigma_v(YZ) \rightarrow \hat{P}_{A3} = (14)(23)(1')(2')(3')(4') \rightarrow {}^3J_{AB}^c \rightarrow {}^4J_{AB}^c \quad y \quad {}^3J_{AB}^t \rightarrow {}^4J_{AB}^t \quad \{29c\}$$

La aplicación de las operaciones de simetría al sistema $[B]_4$ conduce a los mismos resultados, y representaremos los operadores correspondientes por \hat{P}_{B1} , \hat{P}_{B2} y \hat{P}_{B3} .

La aplicación de los operadores \hat{P}_{A1} , \hat{P}_{A2} y \hat{P}_{A3} no altera el operador $\hat{A}_j = {}^2J_A \hat{A}_g + {}^4J_A^c \hat{A}_c + {}^4J_A^t \hat{A}_t$ ni tampoco la aplicación de los \hat{P}_{B1} , \hat{P}_{B2} y \hat{P}_{B3} altera el operador $\hat{B}_j = {}^2J_B \hat{B}_g + {}^3J_B^c \hat{B}_c + {}^3J_B^t \hat{B}_t$. A cada operador \hat{P}_{Ai} le corresponde un homólogo \hat{P}_{Bi} que se obtiene de él poniendo primas a los números. Dado que \hat{A}_j y \hat{B}_j tienen la misma forma funcional, el efecto de \hat{P}_{Ai} sobre \hat{A}_j y el de \hat{P}_{Bi} sobre \hat{B}_j conducirán a resultados similares. A continuación se resume el efecto de las seis permutaciones \hat{P}_{Ai} que no intercambian el núcleo 1, sobre el operador \hat{A}_j indicando las permutaciones de constantes J_A a que son equivalentes

$$\hat{P}_{A4} = (1)(2)(3)(4) \rightarrow {}^2J_A \hat{A}_g + {}^4J_A^c \hat{A}_c + {}^4J_A^t \hat{A}_t \rightarrow \text{unidad} \quad \{30a\}$$

$$\hat{P}_{A5} = (1)(2)(34) \rightarrow {}^2J_A \hat{A}_g + {}^4J_A^t \hat{A}_c + {}^4J_A^c \hat{A}_t \rightarrow {}^4J_A^c \rightarrow {}^4J_A^t \quad \{30b\}$$

$$\hat{P}_{A6} = (1)(3)(24) \rightarrow {}^4J_A^c \hat{A}_g + {}^2J_A \hat{A}_c + {}^4J_A^t \hat{A}_t \rightarrow {}^2J_A \rightarrow {}^4J_A^c \quad \{30c\}$$

$$\hat{P}_{A7} = (1)(4)(23) \rightarrow {}^4J_A^t \hat{A}_g + {}^4J_A^c \hat{A}_c + {}^2J_A \hat{A}_t \rightarrow {}^2J_A \rightarrow {}^4J_A^t \quad \{30d\}$$

$$\hat{P}_{A8} = (1)(234) \rightarrow {}^4J_A^c \hat{A}_g + {}^4J_A^t \hat{A}_c + {}^2J_A \hat{A}_t \rightarrow {}^2J_A \rightarrow {}^4J_A^t, \quad {}^4J_A^t \rightarrow {}^4J_A^c, \quad {}^4J_A^c \rightarrow {}^2J_A \quad \{30e\}$$

$$\hat{P}_{A9} = (1)(243) \rightarrow {}^4J_A^t \hat{A}_g + {}^2J_A \hat{A}_c + {}^4J_A^c \hat{A}_t \rightarrow {}^2J_A \rightarrow {}^4J_A^c, \quad {}^4J_A^t \rightarrow {}^4J_A^t, \quad {}^4J_A^t \rightarrow {}^2J_A \quad \{30f\}$$

Cada uno de los \hat{P}_{Ai} ($i=4, \dots, 9$) es equivalente a una de las seis permutaciones posibles de las J_A . Multiplicando cada uno de estos operadores por \hat{P}_{A1} , \hat{P}_{A2} y \hat{P}_{A3} se obtienen otros tres cuyo efecto

sobre \hat{A}_j es el mismo.

Las permutaciones \hat{P}_{Ai} , para i mayor que 9, son pues un producto $\hat{P}_{Ak} \cdot \hat{P}_{Am}$ siendo $k=1,2,3$ y $m=4,\dots,9$. Análogamente los \hat{P}_{Bj} , para j mayor que 9, son un producto $\hat{P}_{Bl} \cdot \hat{P}_{Bn}$ variando l igual que k y n igual que m .

Una permutación $\hat{P}_{Ai} \cdot \hat{P}_{Bj}$ para i y j mayores que 9 será

$$\hat{P}_{Ai} \cdot \hat{P}_{Bj} = \hat{P}_{Ak} \cdot \hat{P}_{Am} \cdot \hat{P}_{Bl} \cdot \hat{P}_{Bn} = (\hat{P}_{Ak} \cdot \hat{P}_{Bl}) \cdot (\hat{P}_{Am} \cdot \hat{P}_{Bn}) \quad \{31\}$$

Es decir equivale a una $\hat{P}_{Am} \cdot \hat{P}_{Bn}$ por otra cuyo efecto es el mismo que el de efectuar uno de los intercambios {29} de acoplamientos J_{AB} . El problema se reduce, pues, a determinar de las 36 permutaciones $\hat{P}_{Am} \cdot \hat{P}_{Bn}$, las que son equivalentes a intercambios de acoplamientos.

Las permutaciones $\hat{P}_{Am} \cdot \hat{P}_{Bn}$ en que $m=n$ (producto de homólogos) dejan invariante el operador $\hat{M}_{3C} = \left\{ \hat{I}(1) \cdot \hat{I}(1') + \hat{I}(2) \cdot \hat{I}(2') + \hat{I}(3) \cdot \hat{I}(3') + \hat{I}(4) \cdot \hat{I}(4') \right\}$. Si $m \neq n$ \hat{M}_{3C} no será invariante y no se transformará en \hat{M}_{4t} , \hat{M}_{3C} o \hat{M}_{4C} ya que este efecto corresponde a las permutaciones $(\hat{P}_{Ak} \cdot \hat{P}_{Bl})$. Por consiguiente sólo cuando $m=n$ la permutación nuclear equivale a una permutación de acoplamientos. Al ser homólogas las permutaciones \hat{P}_{Am} y \hat{P}_{Bn} la permutación de las constantes J_A y la de las J_B son también homólogas. De cada uno de los seis intercambios de acoplamientos que se obtienen se generan otros tres intercambiando las J_{AB} según {29}, por lo que en total resultan los 24 de la Tabla 1.

Las permutaciones nucleares equivalentes a permutaciones de acoplamientos pueden obtenerse aplicando las operaciones de simetría del grupo puntual a los subsistemas $[A]_4$ (o $[B]_4$) y $[AB]_2$.

TABLA 1

Permutaciones de constantes de acoplamiento de un sistema $[AB]_4(C_{2V})$ que dan el mismo espectro de RMN. Las constantes se representan sin subíndices y las J_A y J_B conjuntamente (${}^2J = {}^2J_A, {}^2J_B$; $J^c = {}^4J_A^c, {}^3J_B^c$; $J^t = {}^4J_A^t, {}^3J_B^t$).

Permutaciones*	Constantes J_A y J_B			Constantes J_{AB}			
\hat{P}_4	2J	J^c	J^t	${}^3J^c$	${}^3J^t$	${}^4J^c$	${}^4J^t$
$\hat{P}_{A1} \cdot \hat{P}_4$	"	"	"	${}^4J^t$	${}^4J^c$	${}^3J^t$	${}^3J^c$
$\hat{P}_{A2} \cdot \hat{P}_4$	"	"	"	${}^3J^t$	${}^3J^c$	${}^4J^t$	${}^4J^c$
$\hat{P}_{A3} \cdot \hat{P}_4$	"	"	"	${}^4J^c$	${}^4J^t$	${}^3J^c$	${}^3J^t$
\hat{P}_5	2J	J^t	J^c	${}^3J^c$	${}^3J^t$	${}^4J^t$	${}^4J^c$
$\hat{P}_{A1} \cdot \hat{P}_5$	"	"	"	${}^4J^c$	${}^4J^t$	${}^3J^t$	${}^3J^c$
$\hat{P}_{A2} \cdot \hat{P}_5$	"	"	"	${}^3J^t$	${}^3J^c$	${}^4J^c$	${}^4J^t$
$\hat{P}_{A3} \cdot \hat{P}_5$	"	"	"	${}^4J^t$	${}^4J^c$	${}^3J^c$	${}^3J^t$
\hat{P}_6	J^c	2J	J^t	${}^3J^c$	${}^4J^c$	${}^3J^t$	${}^4J^t$
$\hat{P}_{A1} \cdot \hat{P}_6$	"	"	"	${}^4J^t$	${}^3J^t$	${}^4J^c$	${}^3J^c$
$\hat{P}_{A2} \cdot \hat{P}_6$	"	"	"	${}^4J^c$	${}^3J^c$	${}^4J^t$	${}^3J^t$
$\hat{P}_{A3} \cdot \hat{P}_6$	"	"	"	${}^3J^t$	${}^4J^t$	${}^3J^c$	${}^4J^c$
\hat{P}_7	J^t	J^c	2J	${}^3J^c$	${}^4J^t$	${}^4J^c$	${}^3J^t$
$\hat{P}_{A1} \cdot \hat{P}_7$	"	"	"	${}^3J^t$	${}^4J^c$	${}^4J^t$	${}^3J^c$
$\hat{P}_{A2} \cdot \hat{P}_7$	"	"	"	${}^4J^t$	${}^3J^c$	${}^3J^t$	${}^4J^c$
$\hat{P}_{A3} \cdot \hat{P}_7$	"	"	"	${}^4J^c$	${}^3J^t$	${}^3J^c$	${}^4J^t$
\hat{P}_8	J^t	2J	J^c	${}^3J^c$	${}^4J^t$	${}^3J^t$	${}^4J^c$
$\hat{P}_{A1} \cdot \hat{P}_8$	"	"	"	${}^4J^c$	${}^3J^t$	${}^4J^t$	${}^3J^c$
$\hat{P}_{A2} \cdot \hat{P}_8$	"	"	"	${}^4J^t$	${}^3J^c$	${}^4J^c$	${}^3J^t$
$\hat{P}_{A3} \cdot \hat{P}_8$	"	"	"	${}^3J^t$	${}^4J^c$	${}^3J^c$	${}^4J^t$
\hat{P}_9	J^c	J^t	2J	${}^3J^c$	${}^4J^c$	${}^4J^t$	${}^3J^t$
$\hat{P}_{A1} \cdot \hat{P}_9$	"	"	"	${}^3J^t$	${}^4J^t$	${}^4J^c$	${}^3J^c$
$\hat{P}_{A2} \cdot \hat{P}_9$	"	"	"	${}^4J^c$	${}^3J^c$	${}^3J^t$	${}^4J^t$
$\hat{P}_{A3} \cdot \hat{P}_9$	"	"	"	${}^4J^t$	${}^3J^t$	${}^3J^c$	${}^4J^c$

* Las permutaciones nucleares que corresponden a los operadores \hat{P} se describen en el texto.

La obtención de los $\hat{P}_m = \hat{P}_{Am} \cdot \hat{P}_{Bm}$ se detalla a continuación

$$\hat{P}_4 = (1)(2)(3)(4)(1')(2')(3')(4') = E([B]_4) \cdot E([A]_4) \quad \{32a\}$$

$$\hat{P}_5 = (1)(2)(34)(1')(2')(3'4') = \sigma_V(XZ)(A''A'''B''B''') \quad \{32b\}$$

$$\hat{P}_6 = (1)(3)(24)(1')(3')(2'4') = C_2(A'A''B'B''') \quad \{32c\}$$

$$\hat{P}_7 = (1)(4)(23)(1')(4')(2'3') = \sigma_V(YZ)(A'A''B'B''') \quad \{32d\}$$

$$\hat{P}_8 = (1)(234)(1')(2'3'4') = C_2(A'A''B'B''') \cdot \sigma_V(XZ)(A''A'''B''B''') \quad \{32e\}$$

$$\hat{P}_9 = (1)(243)(1')(2'4'3') = \sigma_V(YZ)(A'A''B'B''') \cdot \sigma_V(XZ)(A''A'''B''B''') \quad \{32f\}$$

Finalmente, pasamos a considerar las permutaciones que modifican

\hat{H} y no son equivalentes a una permutación de parámetros. Un

ejemplo de ellas lo constituye la $(12)(3)(4)(1')(2')(3')(4')$.

Esta permutación no altera \hat{A}_V , \hat{B}_V ni \hat{B}_j y su efecto sobre \hat{A}_j

es equivalente al intercambio ${}^4J_A^C \rightleftharpoons {}^4J_A^t$. Los operadores \hat{M} los

altera, pero no los permuta por lo que no es equivalente a una

permutación de parámetros excepto si ${}^3J_{AB}^C = {}^3J_{AB}^t$ y ${}^4J_{AB}^C = {}^4J_{AB}^t$

como puede ocurrir en un sistema de spin de simetría más alta.

La razón de que esta permutación nuclear no sea equivalente a

una permutación de parámetros se debe a que estos, por simetría,

no son todos diferentes. Así, el acoplamiento entre los núcleos

1 y 1', 2 y 2', 3 y 3' y 4 y 4' es ${}^3J_{AB}^C$ en el hamiltoniano {25}.

Permutando los núcleos 1 y 2 en el hamiltoniano que resulta, el

acoplamiento entre los núcleos 1 y 1' y 2 y 2' es ${}^3J_{AB}^t$ mientras

que entre los núcleos 3 y 3' y 4 y 4' sigue siendo ${}^3J_{AB}^C$. Por con-

siguiente las permutaciones nucleares que estamos discutiendo,

consideradas como permutaciones de parámetros, proporcionan conjun-

tos de valores de los parámetros que no pertenecen a sistemas

$[AB]_4(C_{2V})$, pero que dan el mismo espectro que los de dicha simetría.

I.2.- CALCULO DIRECTO DEL ESPECTRO DE RMN

El cálculo del espectro de RMN correspondiente a un conjunto de valores de los parámetros magnéticos (I.1.1 y (4)) se lleva a cabo formando la matriz hamiltoniana \underline{H} usando como base las funciones producto

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle \quad \{1\}$$

La diagonalización de \underline{H}

$$\underline{S}^{-1} \underline{H} \underline{S} = \underline{\Lambda} \quad \{2\}$$

la transforma en la matriz $\underline{\Lambda}$ cuyos elementos diagonales son los niveles de energía E_k . Las columnas de \underline{S} son los coeficientes de las funciones producto en la expresión de la función de estado ψ_k dada por {6} de I.1. Aplicando las ecuaciones {7} y {8} de I.1 se obtienen las frecuencias e intensidades del espectro de RMN. Como la base es completa los cálculos son rigurosos.

A continuación se describe el cálculo del espectro de RMN para el sistema $[AB]_4(C_{2v})$ usando una base de funciones simetrizadas obtenidas como combinación lineal de las funciones producto. Esto permite tratar cada especie de simetría por separado y decomponer el problema total en cuatro parciales de menores dimensiones. Los cálculos correspondientes se pueden realizar usando el programa AB4C2V que se describe en II.1.

I.2.1.- Base de funciones simetrizadas

Las funciones simetrizadas para un sistema de spin $[AB]_4$ con simetría C_{2v} , $\psi_i([AB]_4)$, se obtienen como productos directos de las funciones simetrizadas para los dos grupos de núcleos $[A]_4$

$$y [B]_4 (C_{2v}), \psi_k ([A]_4) \quad y \quad \psi_1 ([B]_4) \quad ,$$

$$\psi_i ([AB]_4) = \psi_k ([A]_4) \cdot \psi_1 ([B]_4) \quad \{4\}$$

Estas últimas funciones de onda pueden construirse a partir de la tabla de caracteres del grupo C_{2v} , Tabla 2, y del conjunto de funciones producto para cuatro núcleos, ϕ_q , usando la fórmula

TABLA 2

Tabla de caracteres del grupo C_{2v}

Especie	E	C_2	$\sigma(XZ)$	$\sigma_V(YZ)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

mula standard de teoría de grupos

$$\psi^\gamma = \eta \sum_p \chi_p^\gamma \hat{P} \phi_1 \quad \{5\}$$

donde ψ^γ es la función simetrizada perteneciente a la especie Γ_γ , χ_p^γ es el caracter de la permutación \hat{P} (operación de simetría) en la especie Γ_γ , ϕ_1 es una de las funciones producto, $\hat{P}\phi_1$ es la función formada a partir de ϕ_1 por aplicación de la permutación \hat{P} y η es un factor de normalización.

Las funciones simetrizadas así obtenidas, Tabla 3, son combinaciones lineales de las ϕ_q , por lo que

$$\begin{aligned} \psi_k ([A]_4) &= \sum_r C_{kr} \phi_r ([A]_4) \\ \psi_1 ([B]_4) &= \sum_s C_{1s} \phi_s ([B]_4) \end{aligned} \quad \{6\}$$

TABLA 3

Funciones simetrizadas* para un sistema de cuatro spines con simetría C_{2v}

F_z	A_1	A_2	B_1	B_2
2	$O(\alpha\alpha\alpha\alpha)$			
1	$(1+2+3+4)/2$ $(12+34)/\sqrt{2}$	$(1-2+3-4)/2$	$(1+2-3-4)/2$	$(1-2-3+4)/2$
0	$(13+24)/\sqrt{2}$ $(14+23)/\sqrt{2}$	$(13-24)/\sqrt{2}$	$(12-34)/\sqrt{2}$	$(14-23)/\sqrt{2}$

* Los números indican la posición de las funciones β (así $13=\beta(1)\alpha(2)\beta(3)\alpha(4)$). Las funciones con $F_z=-1,-2$ se obtienen de las funciones con $F_z=1,2$ cambiando las α por las β y las β por las α .

La simetría de las funciones $\psi_i([AB]_4)$, dadas por {4}, se obtiene multiplicando, para cada una de las clases del grupo, los caracteres de las especies a que pertenecen las $\psi_k([A]_4)$ y $\psi_l([B]_4)$ correspondientes; el resultado da los caracteres de la especie a que pertenece $\psi_i([AB]_4)$. En la Tabla 4 se indica la especie de simetría de $\psi_i([AB]_4)$ en función de las especies de simetría de $\psi_k([A]_4)$ y $\psi_l([B]_4)$ figurando entre paréntesis el número de funciones de cada especie de simetría. Hay pues 76 funciones simetrizadas pertenecientes a la especie A_1 y 60 funciones simetrizadas pertenecientes a cada una de las otras tres especies de simetría. La representación es

$$\Gamma = 76A_1 + 60A_2 + 60B_1 + 60B_2$$

y el determinante de la matriz hamiltoniana se factoriza en cuatro bloques, uno por cada especie de simetría. A su vez cada bloque se factoriza en submatrices según el valor del número cuántico

TABLA 4

Especie de simetría de las funciones simetrizadas del sistema $[AB]_4(C_{2v})$ obtenidas como productos de las funciones simetrizadas de los sistemas $[A]_4$ y $[B]_4(C_{2v})$

$[A]_4 \backslash [B]_4$	$A_1(7)^*$	$A_2(3)$	$B_1(3)$	$B_2(3)$
$A_1(7)$	$A_1(49)$	$A_2(21)$	$B_1(21)$	$B_2(21)$
$A_2(3)$	$A_2(21)$	$A_1(9)$	$B_2(9)$	$B_1(9)$
$B_1(3)$	$B_1(21)$	$B_2(9)$	$A_1(9)$	$A_2(9)$
$B_2(3)$	$B_2(21)$	$B_1(9)$	$A_2(9)$	$A_1(9)$

* Los números entre paréntesis indican el número de funciones simetrizadas de la especie correspondiente

magnético total F_z . Cuando la aproximación X es posible hay una ulterior factorización según los valores de F_z de los núcleos $[A]_4$ como se muestra en la Tabla 5.

TABLA 5

Factorización de la matriz hamiltoniana para el sistema de spin $[AX]_4(C_{2v})$

Especies*	A_1	A_2
$m[A]_4$	2 1 0 -1 -2	2 1 0 -1 -2
$m[X]_4$		
4	1	
3	1 1	1 1
2	3 4 3	1 4 1
1	1 6 6 1	1 6 6 1
0	1 4 12 4 1	4 8 4
-1	1 6 6 1	1 6 6 1
-2	3 4 3	1 4 1
-3	1 1	1 1
-4	1	

* La factorización de las especies B_1 y B_2 es idéntica a la de la especie A_2

I.2.2.-Matriz hamiltoniana y espectro de RMN

Las funciones de onda simetrizadas $\psi_i([AB]_4)$ pueden expresarse como combinación lineal de las funciones producto de spin para un sistema de ocho spines $\phi_m([AB]_4)$ sustituyendo {6} en {4}. Podemos pues escribir

$$\begin{aligned}\psi_i([AB]_4) &= \sum_m C_m \phi_m([AB]_4) \\ \psi_j([AB]_4) &= \sum_n C_n \phi_n([AB]_4)\end{aligned}\tag{7}$$

con lo que los términos de la matriz hamiltoniana serán:

$$\begin{aligned}H_{ij} &= \langle \psi_i([AB]_4) | \hat{H} | \psi_j([AB]_4) \rangle = \\ &= \sum_m \sum_n C_m C_n \langle \phi_m([AB]_4) | \hat{H} | \phi_n([AB]_4) \rangle\end{aligned}\tag{8}$$

Los elementos de la matriz hamiltoniana para la base de las funciones producto son (10)

$$\begin{aligned}\langle \phi_m([AB]_4) | \hat{H} | \phi_m([AB]_4) \rangle &= \frac{1}{2} \sum_i S_i \nu_i + \frac{1}{4} \sum_{i < j} J_{ij} T_{ij} \\ \langle \phi_m([AB]_4) | \hat{H} | \phi_n([AB]_4) \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i < j} U_{ij} J_{ij}\end{aligned}\tag{9}$$

donde S_i es 1 ó -1 según que el núcleo i tenga spin α o β , T_{ij} es 1 ó -1 según que los spines de los núcleos i y j sean paralelos o antiparalelos y $U_{ij}=1$ si $\phi_m([AB]_4)$ difiere de $\phi_n([AB]_4)$ solamente por el intercambio de los núcleos i y j y cero en otro caso.

En la Tabla 6 aparecen los bloques de la matriz hamiltoniana que corresponden a las especies de simetría A_1 y A_2 . Se

TABLA 6

Matriz Hamiltoniana para el sistema $[AB]_4(C_{2v})$ factorizada en bloques por especies de simetría y en submatrices por el valor de F_z . Sólo aparece la mitad inferior de cada submatriz por ser simétricas. Las submatrices de $F_z < 0$ se obtienen de las $F_z > 0$ cambiando de signo a los términos en v_A y v_B de las H_{ij} .

ESPECIE DE SIMETRIA A_1

H_{ii}	H_{ij}	
$F_z=+4$		
2 2 A AB B (1)		
$F_z=+3$		
2 1 A aAB B (2)		
1 2 A aAB B (3)	aAB	
$F_z=+2$		
2 0 A 1B (4)		
2 0 A 2B (5)	B3	
2 0 A 3B (6)	B2 B1	
1 1 A CAB B (7)	bAB bAB bAB	
1 1 1A CAB 1B (8)	b12 b34 b34 c12	
1 1 2A CAB 2B (9)	b24 b13 b24 c13 c14	
1 1 3A CAB 3B (10)	b23 b23 -b14 c14 c13 c12	
0 2 1A B (11)	bAB b12 b24 b23	
0 2 2A B (12)	bAB b34 b13 b23 A3	
0 2 3A B (13)	bAB b34 b24 b14 A2 A1	
$F_z=+1$		
2 -1 A -aAB B (14)		
1 0 A 1B (15)	bAB	
1 0 A 2B (16)	bAB B3	
1 0 A 3B (17)	bAB B2 B1	
1 0 1A 1B (18)	b14	
1 0 2A 2B (19)	b13 a24	
1 0 1A 1B (20)	b34 a12	
0 1 1A 1B (21)	c12 c34 c34 c24 c23 CAB	
0 1 2A 2B (22)	c13 c24 c13 c12 CAB c23	
0 1 3A 3B (23)	c14 c14 c23 CAB c12 c24	
0 1 1A B (24)	CAB CAB c23 c13 c34	
0 1 2A B (25)	CAB CAB c14 c24 c34	
0 1 1A B (26)	CAB CAB c14 c13 c12	
-1 2 A -aAB B (27)	a12 a24 A1 A2 A3	
$F_z=0$		
2 -2 A -AB B (28)		
1 -1 A -CAB B (29)	aAB	
1 -1 1A -CAB 1B (30)	a12 c34	
1 -1 2A -CAB 2B (31)	a13 c24 c23	
1 -1 3A -CAB 3B (32)	a14 c23 c24 c34	
0 0 1A 1B (33)	c34 -CAB c23 c24	
0 0 2A 2B (34)	c24 c23 -CAB c34	
0 0 3A 3B (35)	c23 c24 c34 -CAB	
0 0 1A 1B (36)	CAB c12 c13 c14	
0 0 1A 2B (37)	CAB c34 c24 c14	
0 0 1A 1B (38)	CAB c34 c13 c23	
0 0 2A 1B (39)	CAB c34 c24 c14	
0 0 2A 2B (40)	CAB c12 c13 c14	
0 0 2A 3B (41)	CAB c12 c14 c23	
0 0 3A 1B (42)	CAB c34 c13 c23	
0 0 3A 2B (43)	CAB c12 c24 c23	
0 0 3A 3B (44)	CAB c12 c13 c14	
-1 1 3A -CAB 3B (45)	c24 c34 -CAB c14 c14 c23 c14 c14 c23	
-1 1 2A -CAB 2B (46)	c23 -CAB c34 c13 c24 c13 c24 c13 c24 c13	
-1 1 1A -CAB 1B (47)	-CAB c23 c24 c12 c34 c34 c12 c12 c34 c12	
-1 1 A -CAB B (48)	c34 c24 c23 CAB CAB CAB CAB CAB CAB CAB	
-2 2 A -AB B (49)	a14 a13 a12 aAB	

NOTACION

- Los dos primeros números de los H_{ij} son los coeficientes de v_A y v_B
- Las letras minúsculas son números $a=0,50$, $b=0,35$, $c=0,25$
- Las sumas de las J_{AB} están dadas por

$$\begin{pmatrix} AB \\ 12 \\ 13 \\ 14 \\ 23 \\ 24 \\ 34 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_{AB}^{1c} \\ J_{AB}^{2c} \\ J_{AB}^{3c} \\ J_{AB}^{4c} \\ J_{AB}^{5c} \\ J_{AB}^{6c} \end{pmatrix}$$

- Las sumas de las J_A y J_B están dadas por

$$\begin{pmatrix} A & B \\ 1A & 1B \\ 2A & 2B \\ 3A & 3B \\ A1 & B1 \\ A2 & B2 \\ A3 & B3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_A \\ J_B \\ J_B \end{pmatrix}$$

ESPECIE DE SIMETRIA A₂

H _{ii}	H _{ij}
F_Z=+3	
2 1 A aAB 3B	(1)
1 2 3A aAB B	(2)
F_Z=+2	
2 0 A 3B	(3)
1 1 A CAB 3B	-bAB (4)
1 1 1A CAB 2B	b12 c12 (5)
1 1 2A CAB 1B	b13 c13 c14 (6)
1 1 3A CAB B	b23 c14 c13 c12 (7)
0 2 3A B	b23 b13 b12 -bAB (8)
F_Z=+1	
2 -1 A -aAB 3B	(9)
1 0 A 3B	bAB (10)
1 0 1A 2B	b34 (11)
1 0 2A 1B	b13 (12)
1 0 3A 1B	b23 a12 (13)
1 0 3A 2B	b23 a24 B3 (14)
1 0 3A 3B	b14 a23 B2 B1 (15)
0 1 3A 3B	-CAB c34 c13 c23 c23 c14 (16)
0 1 2A 3B	-CAB c34 c24 c14 c14 c23 A1 (17)
0 1 1A 3B	-CAB c12 c13 c14 c14 c23 A2 A3 (18)
0 1 1A 2B	c12 -CAB c14 c13 c24 c13 a12 (19)
0 1 2A 1B	c24 c14 -CAB c12 c34 c34 a24 (20)
0 1 3A B	c14 c24 c12 -CAB -CAB -CAB a23 (21)
-1 2 3A -aAB B	b14 b23 b23 b13 b34 bAB (22)
F_Z=0	
1 -1 A -CAB 3B	(23)
1 -1 1A -CAB 2B	c34 (24)
1 -1 2A -CAB 1B	c24 c23 (25)
1 -1 3A -CAB B	c23 c24 c34 (26)
0 0 3A 3B	CAB c12 c13 c14 (27)
0 0 2A 3B	CAB c12 c24 c23 A1 (28)
0 0 1A 3B	CAB c34 c13 c23 A2 A3 (29)
0 0 1A 2B	c34 CAB c14 c24 (30)
0 0 2A 1B	c24 c14 CAB c34 (31)
0 0 3A 1B	c14 c24 c12 -CAB (32)
0 0 3A 2B	c14 c13 c34 -CAB B3 (33)
0 0 3A 3B	c23 c24 c34 -CAB B2 B1 (34)
-1 1 A -CAB 3B	-CAB -CAB -CAB 14 -CAB -CAB -CAB c34 c24 c23 c23 c14 (35)
-1 1 1A -CAB 2B	c34 c34 c12 CAB c14 c13 c24 c13 c34 (36)
-1 1 2A -CAB 1B	c24 c13 c24 c14 CAB c34 c12 c12 c24 c23 (37)
-1 1 3A -CAB B	c23 c14 c14 c24 c34 CAB CAB CAB c23 c24 c34 (38)

ESPECIE DE SIMETRIA B₁

Se obtiene de la A₂ haciendo los siguientes intercambios de acoplamiento

$${}^2J_A \leftrightarrow {}^4J_A^t, \quad {}^2J_B \leftrightarrow {}^3J_B^t \quad \text{y} \quad {}^3J_{AB}^t \leftrightarrow {}^4J_{AB}^t$$

ESPECIE DE SIMETRIA B₂

Se obtiene de la A₂ haciendo los siguientes intercambios de acoplamiento

$${}^4J_A^c \leftrightarrow {}^4J_A^t, \quad {}^3J_B^c \leftrightarrow {}^3J_B^t \quad \text{y} \quad {}^4J_{AB}^c \leftrightarrow {}^4J_{AB}^t$$

ha usado una notación simplificada que se describe en dicha Tabla. El bloque de la especie B_1 se obtiene del de la A_2 intercambiando ${}^2J_A \leftrightarrow {}^4J_A^t$, ${}^2J_B \leftrightarrow {}^3J_B^t$ y ${}^3J_{AB}^t \leftrightarrow {}^4J_{AB}^t$ que es el intercambio de acoplamientos que es equivalente a la permutación nuclear $\hat{P}_7 = (1)(4)(23)(1')(4')(2'3')$ de I.1.5. Dicha permutación transforma las funciones de simetría A_2 de la Tabla 3 en las de simetría B_1 y viceversa, mientras que las de simetría A_1 y B_2 las transforma en sí mismas. Esto se traduce en que transforma las funciones $\psi_i([AB]_4)$ de $\{4\}$ de simetría A_2 en las de simetría B_1 cambiándoles el signo en algunos casos. El bloque de la especie B_2 se obtiene del de la A_2 intercambiando ${}^4J_A^c \leftrightarrow {}^4J_A^t$, ${}^3J_B^c \leftrightarrow {}^3J_B^t$ y ${}^4J_{AB}^c \leftrightarrow {}^4J_{AB}^t$ que es equivalente a la permutación $\hat{P}_5 = (1)(2)(34)(1')(2')(3'4')$ que transforma las funciones $\psi_i([AB]_4)$ de simetría A_2 en las de simetría B_2 cambiándolas de signo también en ciertos casos.

La diagonalización de la matriz hamiltoniana $\{2\}$ proporciona los niveles de energía $\lambda_k = E_k$ (términos diagonales de la matriz diagonal $\underline{\Lambda}$) y sus correspondientes funciones de estado estacionario ψ_k .

Las columnas de la matriz \underline{S} son ahora los coeficientes de las funciones simetrizadas de la base $\psi_i([AB]_4)$ en la expresión de la función propia ψ_k

$$\psi_k = \sum_i S_{ik} \psi_i([AB]_4) \quad \{10\}$$

Dentro de cada especie de simetría sólo son permitidos los tránsitos entre estados pertenecientes a submatrices cuyas F_z difieren en una unidad. Usando los subíndices k y l para indicar niveles de estas submatrices, las frecuencias de las transiciones vienen dadas por

$$v_{k1} = \lambda_k - \lambda_1 \quad \{11\}$$

y las intensidades relativas por

$$I_{k1} \propto |\langle \psi_k | \hat{I}_x | \psi_1 \rangle|^2 \quad \{12\}$$

Sustituyendo la ecuación {10} en {12} se obtiene

$$I_{k1} \propto \left| \sum_i \sum_j S_{ik} S_{j1} \langle \psi_i ([AB]_4) | \hat{I}_x | \psi_j ([AB]_4) \rangle \right|^2 \quad \{13\}$$

y sustituyendo la ecuación {7} en {13} se obtiene una expresión análoga a la ecuación {8} pero conteniendo el operador \hat{I}_x en vez de \hat{H} . Las integrales

$$\langle \phi_m (AB_4) | \hat{I}_x | \phi_n ([AB]_4) \rangle$$

son la unidad si ϕ_m difiere de ϕ_n por el estado de spin de un solo núcleo y son nulas en otro caso. La suma de las intensidades de todas las líneas se hace igual a $8 \cdot 2^7 = 1024$.

I.3.-ANÁLISIS ITERATIVO

El objetivo del análisis espectral es la obtención del conjunto (o conjuntos) de valores de los parámetros magnéticos que dan un mejor acuerdo entre el espectro calculado, (I.2), y el experimental. El análisis espectral consta de una primera etapa de "asignación espectral" y una segunda etapa de "determinación de los parámetros magnéticos".

La asignación espectral se realiza comparando el espectro experimental con uno calculado para unos valores de prueba de los parámetros magnéticos suficientemente próximos a los verdaderos de forma que sea posible establecer una correspondencia entre las líneas de ambos y asignar a las frecuencias experimentales las transiciones de sus homólogas en el espectro calculado.

Para la determinación de los parámetros magnéticos a partir de las frecuencias asignadas se utilizan métodos iterativos que consisten en ir variando, por aproximaciones sucesivas, el conjunto de parámetros de prueba hasta obtener un ajuste óptimo (en el sentido de mínimos cuadrados y dentro del error experimental) entre el espectro calculado y el observado. De entre los diversos métodos iterativos de análisis (11), los dos más usados son el de Swalen y Reilly (12) y el de Castellano y Bothner-By (13). Al comienzo de este trabajo se usó el método de Swalen y Reilly, pero dadas las dificultades que plantea y que se describen a continuación, se juzgó conveniente utilizar el método de Castellano y Bothner-By en la forma descrita en la segunda parte de este capítulo. El programa AB4C2V, descrito en II.1. permite realizar los cálculos iterativos usando este último método.

I.3.1.-Método de Swalen y Reilly (SR)

Este método se basa en el hecho, que se deduce de teoría de perturbaciones, de que una función de estado aproximada conduce a un valor de la energía que es de un orden de magnitud más correcto. Se comienza calculando los valores de los niveles de energía experimentales a partir de las frecuencias asignadas a transiciones entre niveles de energía, cada una de las cuales proporciona una ecuación lineal del tipo

$$E_i - E_j = \nu_{ij} \quad \{1\}$$

El sistema de ecuaciones lineales {1} tiene rango $n-1$ y es necesario disponer de una ecuación adicional para resolverlo. Dicha ecuación la proporciona el que la traza de \underline{H} sea nula, lo que implica que

$$\sum_{i=1}^n E_i = 0 \quad \{2\}$$

El sistema formado por las ecuaciones {1} y las {2} suele ser sobredeterminado y puede resolverse adecuadamente por el método de mínimos cuadrados.

Cuando los niveles de energía están divididos en grupos, sin transiciones asignadas entre los niveles de grupos distintos, el rango del sistema de ecuaciones lineales {1} es menor de $n-1$. Esto ocurre en los sistemas de spin simétricos ya que no existen transiciones entre niveles de distintas especies de simetría. Conviene entonces introducir en los cálculos las relaciones lineales entre los niveles de energía que, al igual que la {2}, se obtienen de la invarianza de las trazas de las submatrices de \underline{H} que resultan de su doble factorización por simetría y por el valor de F_z .

La Tabla 7 recoge los valores de los coeficientes de los parámetros magnéticos en la traza de cada submatriz. Combinando estas trazas entre sí, dentro de cada especie de simetría, pueden obtenerse relaciones linealmente independientes entre ellas (ver Tabla 8), que se traducen en relaciones entre las E_i . Estas ecuaciones lineales en las E_i se utilizan para orlar el sistema de ecuaciones {1} y {2} y hay seis para la especie A_1 y cuatro para cada una de las tres especies restantes.

TABLA 7

Coeficientes de los parámetros magnéticos* en las trazas de las submatrices de la matriz hamiltoniana del sistema de spin $[AB]_4(C_{2v})$

F_z	Especie A_1			Especies A_2 , B_1 y B_2			
	v_A+v_B	S_A+S_B	S_{AB}	v_A+v_B	$J_A^X+J_B^X$	$S_A^Y+S_B^Y$	S_{AB}
+4	2	1/2	1				
+3	3	1	1	3	1	0	1
+2	10	1	1	6	1	0	1
+1	7	1	-1	7	1	-2	-1
0	0	-1	-4	6	0	-2	-2
-1	-7	1	-1	-7	1	-2	-2
-2	-10	1	1	-6	1	0	1
-3	-3	1	1	-3	1	0	1
-4	-2	1/2	1				

* NOTACION: $S_A+S_B = 2J_A^c + 4J_A^t + 4J_A^t + 2J_B^c + 3J_B^c + 3J_B^t$
 $S_{AB} = 3J_{AB}^c + 3J_{AB}^t + 4J_{AB}^c + 4J_{AB}^t$

Especie A_2 , $J_A^X+J_B^X = 4J_A^t + 3J_B^t$, $S_A^Y+S_B^Y = 2J_A^c + 4J_A^c + 2J_B^c + 3J_B^c$
 " B_1 , " $= 2J_A^c + 2J_B^c$, " $= 4J_A^c + 4J_A^t + 3J_B^c + 3J_B^t$
 " B_2 , " $= 4J_A^c + 3J_B^c$, " $= 2J_A^c + 4J_A^c + 2J_B^c + 3J_B^c$

TABLA 8

Relaciones entre las trazas de las submatrices dadas en la Tabla 7. Cada columna representa una suma de trazas nula siendo los números los coeficientes de que están afectadas en dichas sumas

F_z	Especie A_1						Especies A_2 , B_1 y B_2			
+4	0	2	1	3	0	-3				
+3	1	0	4	-2	2	0	1	1	2	2
+2	-1	1	0	0	-2	1	-1	0	-1	1
+1	0	-1	-2	0	1	0	0	-1	0	-2
0	0	2	0	0	0	-1	0	2	0	1
-1	0	-1	2	0	-1	0	0	-1	0	1
-2	-1	1	0	0	0	1	-1	0	1	-1
-3	1	0	-4	2	0	0	1	1	-2	-1
-4	0	2	-1	-3	0	-3				

El sistema resultante, que podemos escribir matricialmente en la forma

$$\underline{A} \underline{E} = \underline{F} \quad \{3\}$$

se puede resolver por mínimos cuadrados

$$\underline{A}^T \underline{A} \underline{E} = \underline{A}^T \underline{F} \quad \{4\}$$

obteniéndose como solución

$$\underline{E} = (\underline{A}^T \underline{A})^{-1} \underline{A}^T \underline{F} \quad \{5\}$$

y la matriz varianza-covarianza de los niveles de energía se obtiene multiplicando $(\underline{A}^T \underline{A})^{-1}$ por la suma de los cuadrados de las diferencias entre las frecuencias experimentales y las calculadas a partir de los niveles de energía obtenidos de {5} y dividiendo por los grados de libertad del sistema (número de ecuaciones menos número de incógnitas).

En algunos casos estudiados el sistema {3} es indeterminado ya que los diagramas de niveles de energía de algunas especies aparecen subdivididos en dos o más grupos de niveles sin que exista ninguna transición que los conecte. Para eliminar esta indeterminación se introdujeron transiciones ficticias entre los distintos grupos con lo que los niveles de energía obtenidos pueden considerarse como funciones de estas transiciones en la forma

$$E_m^{\text{exp}} = E_m^{\text{o}} + \sum \Delta_{ij} v_{ij}^* \quad \{6\}$$

donde la suma se extiende sobre todas las transiciones ficticias, Δ_{ij} es la diferencia entre los términos (m,i) y (m,j) de la matriz $(\underline{A}^T \underline{A})^{-1}$ y v_{ij}^* es la frecuencia de la transición ficticia entre los niveles i y j. Las energías calculadas en cada iteración podemos suponer que cumplen las expresiones {6} de manera que

$$E_m^{\text{cal}} = E_m^{\text{o}} + \sum \Delta_{ij} v_{ij}^* \quad \{7\}$$

Restando {6} de {7} tenemos

$$E_m^{\text{exp}} - E_m^{\text{cal}} = \sum \Delta_{ij} \Delta v_{ij} \quad \{8\}$$

El conjunto de ecuaciones {8} forma un sistema de ecuaciones lineales sobredeterminado que puede resolverse por mínimos cuadrados para obtener las Δv_{ij} . Los valores de Δ_{ij} obtenidos nos conducen a unos nuevos niveles de energía experimentales $E_m^{\prime \text{exp}}$ dados por

$$E_m^{\prime \text{exp}} = E_m^{\text{cal}} + \sum \Delta_{ij} \Delta v_{ij} \quad \{9\}$$

De esta forma los niveles de energía experimentales se corrigen en cada iteración para obtener un ajuste óptimo entre el espectro experimental y el calculado.

Con los niveles de energía experimentales se forma una matriz diagonal $\underline{\Lambda}_{\text{obs}}$ a la que se aplica la transformación de semejanza

$$\underline{S} \underline{\Lambda}_{\text{obs}} \underline{S}^{-1} = \underline{H}^* \quad \{10\}$$

siendo \underline{S} la matriz de vectores propios correspondientes a los parámetros de prueba. Se obtiene así una matriz hamiltoniana mejorada cuyos elementos dependen linealmente de los parámetros magnéticos dando lugar a un sistema de ecuaciones lineales que, resuelto por mínimos cuadrados, proporciona unos parámetros corregidos con los que se continua el proceso iterativo hasta conseguir un ajuste óptimo entre los niveles de energía calculados y experimentales. Swalen y Reilly (12) en esta etapa usan únicamente los términos diagonales de \underline{H} . Esto, en nuestro caso, conduce a un sistema indeterminado por lo que hubo que tener en cuenta también los términos de fuera de la diagonal.

Para un bloque k correspondiente a una especie de simetría los términos de la nueva matriz hamiltoniana vienen expresados por

$${}^k H_{ij}^* = \sum_l S_{il} S_{jl} E_l, \quad l=1,2,\dots,n \quad \{11\}$$

siendo n la dimensión del bloque y E_l los niveles de energía experimentales.

El sistema de ecuaciones resultante {11} puede escribirse matricialmente, para el bloque k , en la forma

$$\underline{M}_k \cdot \underline{p}_k = \underline{H}_k^* \quad \{12\}$$

siendo \underline{M}_k la matriz de coeficientes, \underline{p}_k el vector de incógnitas y \underline{H}_k^* un vector cuyos términos vienen dados por

$$(\underline{H}_k^*)_n = {}^k H_{ij}^* \quad \{13\}$$

La solución por mínimos cuadrados es

$$\underline{p}_k = (\underline{M}_k^T \underline{M}_k)^{-1} \underline{M}_k^T \underline{H}_k^* \quad \{14\}$$

Si representamos por \underline{R}_k la matriz de elementos

$$R_{ij} = S_{ik} S_{jk} \quad \{15\}$$

y por \underline{E}_k el vector de energías experimentales, la ecuación {14} quedaría en la forma

$$\underline{p}_k = \left[(\underline{M}_k^T \underline{M}_k)^{-1} \underline{M}_k^T \underline{R}_k \right] \underline{E}_k \quad \{16\}$$

Combinando los bloques de las cuatro especies de simetría la solución para el sistema completo sería

$$\underline{p} = \left[(\underline{M}^T \underline{M})^{-1} \underline{M}^T \underline{R} \right] \underline{E} = \underline{D} \underline{E} \quad \{17\}$$

Si \underline{C}_E es la matriz varianza-covarianza de los niveles de energía experimentales y \underline{C}_p la de varianza-covarianza de los parámetros estimados, la última viene dada por

$$\underline{C}_p = \underline{D} \underline{C}_E \underline{D}^T \quad \{18\}$$

y de ella se obtiene la matriz de correlación dividiendo cada fila y columna por la raíz cuadrada del elemento diagonal correspondiente.

I.3.2. Método de Castellano y Bothner-By (CB)

El método iterativo CB consiste en una linearización de la expresión de las frecuencias asignadas en función de los parámetros magnéticos. Si los parámetros de prueba son suficientemente próximos a los verdaderos, puede admitirse que para cambios pequeños en los parámetros, Δp_m , los cambios en las frecuencias de las transiciones, Δv_i , están dados por

$$\Delta v_i = \sum_m \left(\frac{\partial v_i}{\partial p_m} \right) \Delta p_m \quad \{19\}$$

Las ecuaciones {19} se usan para calcular los cambios en los parámetros que hagan coincidir las frecuencias calculadas de las líneas con las observadas experimentalmente, es decir

$$\sum_m \left(\frac{\partial v_i}{\partial p_m} \right) \Delta p_m = (v_{\text{obs}} - v_{\text{cal}})_i \quad \{20\}$$

Estas ecuaciones pueden escribirse matricialmente en la forma

$$\underline{D} \cdot \underline{\Delta} = \underline{N} \quad \{21\}$$

donde \underline{D} es la matriz de derivadas parciales, $\underline{\Delta}$ es el vector de correcciones a los parámetros y \underline{N} es el vector de residuos de las frecuencias. Usualmente hay más frecuencias de transiciones independientes que parámetros a determinar, por lo que el sistema es sobredeterminado. Por aplicación del método standard de mínimos cuadrados se forma el sistema de ecuaciones normales

$$\underline{D}^T \underline{D} \underline{\Delta} = \underline{D}^T \underline{N} \quad \{22\}$$

La $\underline{\Delta}$ que hace mínima la suma de cuadrados de los residuos $(v_{\text{obs}} - v_{\text{cal}})_i$ viene dada por

$$\underline{\Delta} = (\underline{D}^T \underline{D})^{-1} \underline{D}^T \underline{N} \quad \{23\}$$

Con los parámetros corregidos se continua el proceso iterativo hasta conseguir un ajuste óptimo entre las frecuencias calculadas y las experimentales.

Cuando los valores experimentales individuales no tienen la misma precisión, ha de dárseles diferentes pesos w_i , y la cantidad a ser minimizada ahora es $\sum_{i=1}^I (v_{\text{obs}} - v_{\text{cal}})_i^2 w_i$. En este caso las ecuaciones normales {22} toman la forma

$$\underline{D}^T \underline{W} \underline{D} \underline{\Delta} = \underline{D}^T \underline{W} \underline{N} \quad \{24\}$$

y $\underline{\Delta}$ vendrá dada por

$$\underline{\Delta} = (\underline{D}^T \underline{W} \underline{D})^{-1} \underline{D}^T \underline{W} \underline{N} \quad \{25\}$$

Los pesos w_i de las líneas individuales se definen como el recíproco de las varianzas correspondientes y la matriz de pesos \underline{W} vendrá dada por

$$\underline{W} = \begin{vmatrix} w_1 & & & & \\ & w_2 & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & w_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sigma_1^{-2} & & & & \\ & \sigma_2^{-2} & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & \cdot & \\ & & & & \sigma_1^{-2} \end{vmatrix} \quad \{26\}$$

Para poder resolver el sistema de ecuaciones lineales {22} o {24} es necesario obtener primero el valor de las derivadas parciales $\partial v_i / \partial p_m$ que son las diferencias

$$\frac{\partial v_i}{\partial p_m} = \frac{\partial \lambda_k}{\partial p_m} - \frac{\partial \lambda_l}{\partial p_m} \quad \{27\}$$

donde λ_k y λ_l son los valores propios (energías) conectados por la transición $(k+1)$ de frecuencia v_i . Puede demostrarse (13) que las derivadas de los valores propios de la matriz hamiltoniana respecto a los parámetros son idénticamente los términos diagonales de $\underline{S}^{-1} (\partial \underline{H} / \partial p_m) \underline{S}$, donde \underline{S} es la matriz de vectores propios de los parámetros de prueba, y la derivación de \underline{H} no plantea dificultades ya que sus elementos dependen linealmente de los parámetros.

La matriz \underline{C}_p de varianza-covarianza de los parámetros viene dada por

$$\underline{C}_p = (\underline{D}^T \underline{W} \underline{D})^{-1} \quad \{28\}$$

Si se supone que todas las medidas tienen la misma precisión, \underline{C}_p se obtiene multiplicando la matriz $(\underline{D}^T \underline{D})^{-1}$ por la desviación standard de las líneas medidas

$$\underline{C}_p = \sigma^2 (\underline{D}^T \underline{D})^{-1} \quad \{29\}$$

σ puede ser estimado bien directamente de una consideración de la precisión de las medidas, o bien a partir de los residuos, esto es, de las diferencias entre las frecuencias calculadas finales y las frecuencias experimentales, usando la expresión estadística

$$\sigma^2 = \left(\sum_{i=1}^l (v_{\text{obs}} - v_{\text{cal}})_i^2 \right) / (l - q) \quad \{30\}$$

donde l es el número de frecuencias experimentales asignadas y q es el número de parámetros a determinar.

A partir de la matriz varianza-covarianza se obtiene la matriz de correlación dividiendo cada fila y columna por la raíz cuadrada del elemento diagonal correspondiente.

Es interesante la determinación de las combinaciones lineales de los parámetros que conducen a valores extremos de la varianza. Estas combinaciones pueden obtenerse por diagonalización de la matriz varianza-covarianza

$$\underline{C}'_p = \underline{T}^{-1} \underline{C}_p \underline{T} \quad \{31\}$$

Las columnas de \underline{T} contienen los denominados "vectores de error", es decir, los coeficientes de los parámetros de una combinación lineal que conduce a un error dado por el término diagonal correspondiente de \underline{C}'_p . El cálculo de estos vectores de error permite determinar las combinaciones de los parámetros que están particularmente bien determinadas, a las que corresponden los errores más bajos, y las que están peor determinadas, a las que corresponden los errores más altos.

En el método de CB se itera sobre las frecuencias en lugar de hacerlo sobre las energías como ocurría en el método de SR.

El cálculo de las energías presenta el problema de que el sistema de ecuaciones lineales a resolver puede resultar indeterminado. En el método de CB este problema es menos frecuente pues el número de parámetros magnéticos es menor que el de niveles de energía. Además, cuando se presenta se suele resolver dejando fijos los valores de uno o más parámetros en el proceso iterativo. Una solución semejante no es fácilmente aplicable en el método de SR.

I.4.- PSEUDORROTACION

Los anillos $(\text{CH}_2)_4\text{X}$, ($\text{X}=\text{O}$, S, Se) experimentan pseudorrotación restringida poblándose de forma diferente las conformaciones del circuito de pseudorrotación. Esto se traduce en que los ángulos de enlace y los ángulos de torsión de los enlaces intracíclicos en vez de tomar un único valor toman todos los valores de un intervalo más o menos amplio con pesos diferentes. Dada la influencia que estos factores geométricos tienen en los valores de las constantes de acoplamiento (I.5) se han desarrollado métodos para estimar las geometrías, energías y poblaciones de las distintas conformaciones que pueden adoptar los anillos $(\text{CH}_2)_4\text{X}$. Estos métodos se describen a continuación. Los programas de cálculo correspondientes, CPCOOR y PSROT se describen en II.6.

I.4.1.-Pseudorrotación en anillos pentagonales

La pseudorrotación es un tipo de movimiento vibracional introducido por Kilpatrick y otros (14) en 1947 para explicar el valor excesivamente alto de la entropía del ciclopentano obtenido termodinámicamente. Los ciclos pentagonales tienen dos modos vibracionales fuera del plano que involucran los átomos del esqueleto del anillo haciéndoles adoptar conformaciones no-planas que denominaremos plegadas. En primera aproximación una conformación plegada puede obtenerse a partir de una conformación plana de referencia (en el plano XY) mediante desplazamientos z_j , $j=0, 1, 2, 3, 4$ de los átomos del esqueleto del anillo. Sólo son necesarias dos coordenadas para definir una conformación plegada y Kilpatrick usa

$$z_j = \sqrt{\frac{2}{5}} q \cos 2 \left[\frac{2\pi}{5}j + \varphi \right] \quad (1)$$

siendo q la amplitud y φ el ángulo de fase del plegamiento. Las coordenadas q y φ son ortogonales entre sí y a las traslaciones y rotaciones de la molécula completa. En la Fig. 2 se dan los valores de z_j para $\varphi=0, \pi/40$ y $\pi/20$. Para $\varphi=0$ resulta

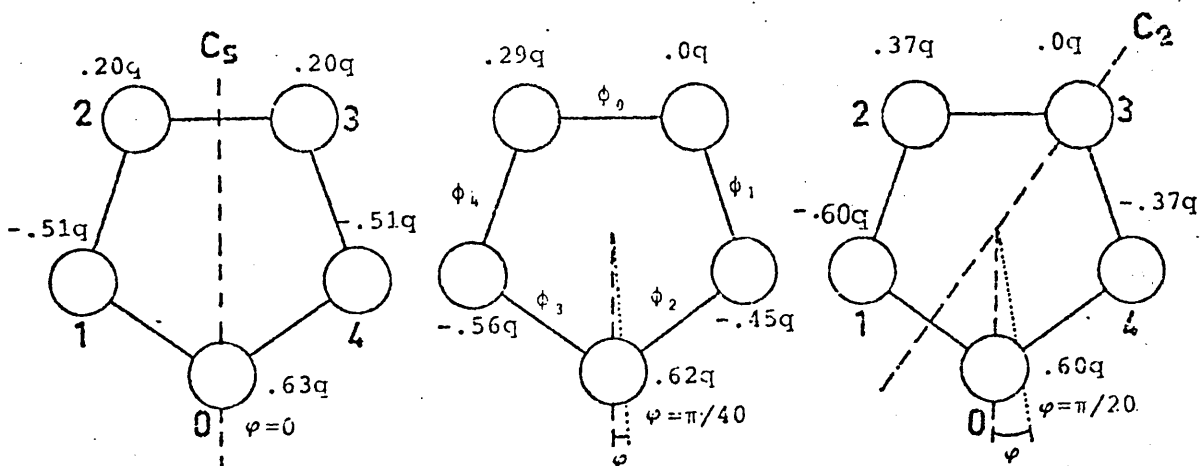
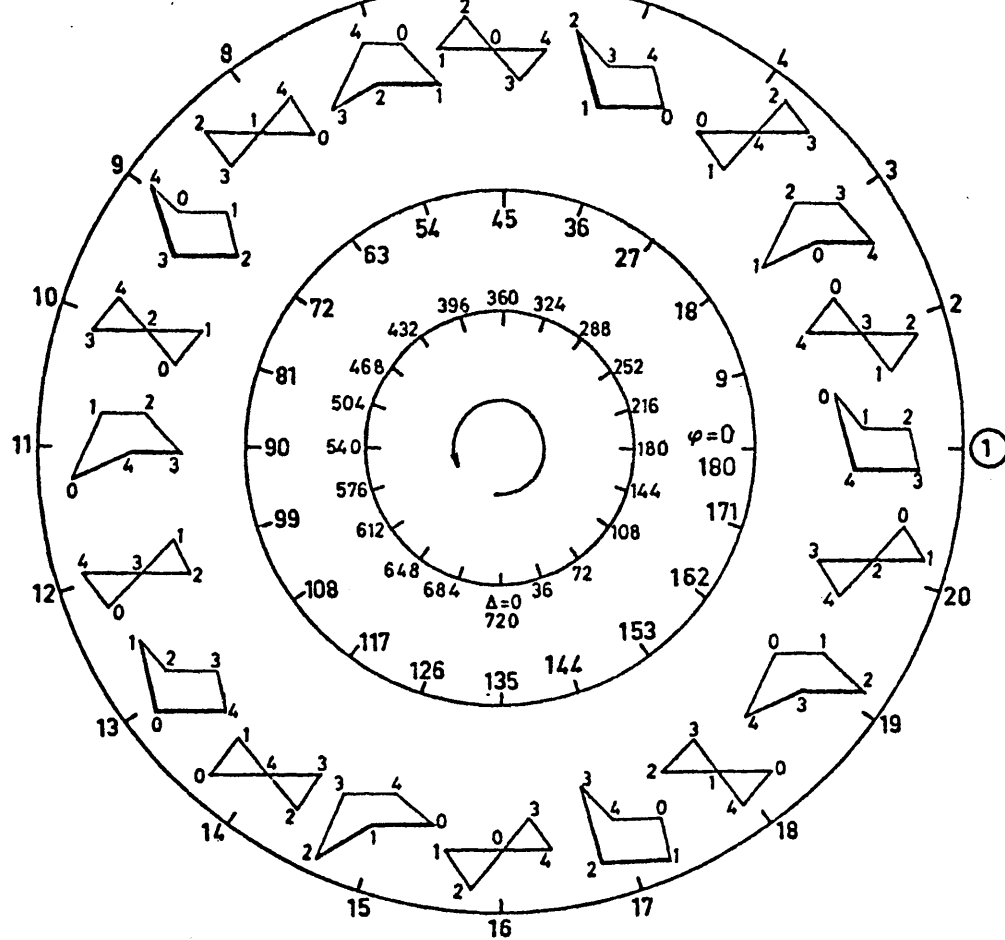


Figura 2. Pseudorrotación del plegamiento del anillo en el ciclopentano. Los números de los círculos son los desplazamientos z_j perpendiculares al plano del papel de los núcleos de los carbonos.

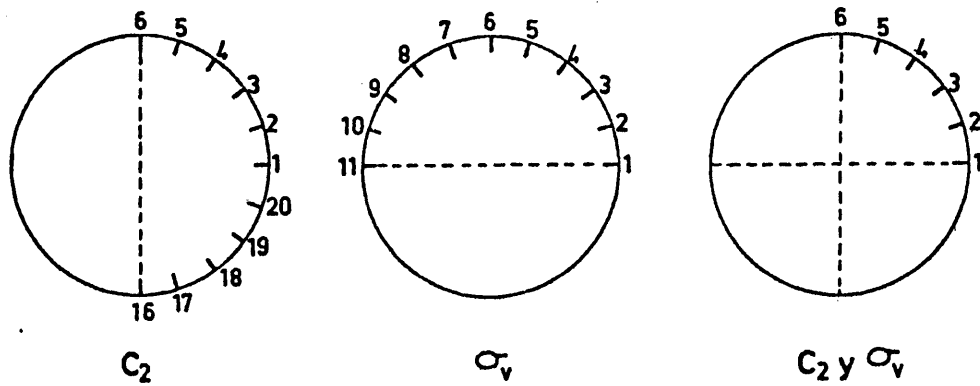
una conformación de tipo sobre con simetría C_5 en la que el átomo 0 está desplazado fuera del plano definido por los otros cuatro. Para $\varphi=\pi/20$ resulta una conformación tipo semisilla con simetría C_2 en la que los átomos 2 y 4 están girados en un sentido respecto al eje C_2 que pasa por el átomo 3, y los átomos 1

y 0 están girados en sentido contrario. Para $\varphi = \pi/40$ resulta una conformación sin simetría. Al variar φ entre 0° y 180° aparecen diez conformaciones sobre (para $\varphi = l\pi/10$, l entero) y diez conformaciones semisilla (para $\varphi = (2l+1)(\pi/20)$). Para $\varphi > 180$ no aparecen ya conformaciones diferentes de las del intervalo anterior que constituyen lo que se denomina circuito pseudorrotacional y cuyas conformaciones simétricas aparecen representadas en la Fig. 3a. Puede observarse que para $\varphi = 72^\circ$ el punto de amplitud máxima ha pasado del átomo 0 al 4. El ángulo formado por los segmentos que unen dichos átomos y el centro del anillo es también 72° . Es decir, el ángulo φ es el ángulo de fase de amplitud máxima. La denominación de q es obvia de la Fig. 2. Si $q=0$ el anillo es plano y cuanto mayor es q mayores son las z_j de una conformación dada, es decir, mayor es la amplitud del plegamiento.

Según los cálculos de Kilpatrick y otros (14) la energía potencial de la molécula del ciclopentano no depende de φ , es máxima para la configuración plana, $q=0$, y presenta un mínimo de ~ 4 Kcal/mol para $q_0 \sim 0,3\text{Å}$. Cerca de este mínimo la curva es casi parabólica con una curvatura que corresponde a una constante de fuerza de unas 10^5 dinas/cm. Suponiendo que q permanece próximo a su valor de equilibrio q_0 , separamos de la ecuación de Schrödinger una ecuación en q y una ecuación en φ . La ecuación en φ es la de una rotación libre monodimensional y la ecuación en q es la de una vibración ordinaria. En resumen, el movimiento de plegamiento del anillo de ciclopentano consta de una vibración ordinaria, en la que la magnitud del plegamiento q oscila alrededor del valor más estable y una rotación libre del ángulo de fase φ alrededor del anillo. Este último movimiento no es una



(a)



(b)

Figura 3. (a) Formas canónicas del circuito pseudorrotacional para un anillo de cinco miembros. (b) Formas canónicas energéticamente diferentes de anillos pentagonales que posean los elementos de simetría que se indican

rotación real ya que el movimiento de los átomos es perpendicular a la dirección de rotación y no hay momento angular alrededor de este eje de rotación. Por ello se ha denominado pseudorrotación.

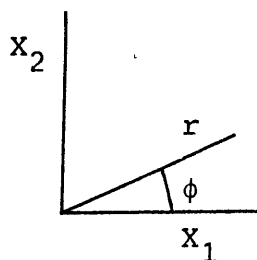
Al variar φ , para $q=q_0$ el ángulo de torsión de cada enlace intracíclico varía de una forma continua entre dos valores extremos $\pm\phi_m$ (ángulo máximo de torsión). Esta variación periódica viene dada por

$$\phi_j = \phi_m \cos \left(\frac{\Delta}{2} + j \frac{4\pi}{5} \right); \quad j=0,1,2,3,4 \quad \{2\}$$

expresión propuesta por Altona y otros (15) sin demostrarla matemáticamente. En {2}, ϕ_j es el ángulo torsional alrededor del enlace j del anillo (ver Fig. 2b) y Δ es el ángulo de fase de pseudorrotación. Como se ve en la Fig. 3a el ángulo Δ es cuatro veces mayor que el φ y $\varphi=0^\circ$ equivale a $\Delta=180^\circ$. Esta equivalencia se da para los convenios usados que son: 1) numerar los átomos y los ángulos de torsión de los enlaces en orden creciente de 0 a 4 siguiendo el sentido de las agujas del reloj y usando para cada enlace el mismo número que para el átomo más alejado de él, 2) en {1} $z_j > 0$ significa encima del papel, y 3) en {2} $\phi_j > 0$ significa que colocando el enlace j perpendicular al observador de forma que se vea el enlace $j-1$ más próximo que el $j+1$ el ángulo menor de $j-1$ hacia $j+1$ se traza en el sentido de las agujas del reloj.

Harris y otros (16) usan una notación para pseudorrotación en la que las coordenadas son $r \propto \sqrt{\frac{2}{5}} q$ y $\phi = 2\varphi$. Usan también como coordenadas las conformaciones 1 y 6 (Fig. 3a) que tienen simetría C_s y C_2 pasando el plano y el eje de simetría respectivamente por el átomo 0. La conformación 1 la represen-

taremos por X_1 y la 6 por X_2 siendo



$$z_{1j} = r \cos \left(\frac{4\pi}{5}j \right)$$

$$z_{2j} = -r \sin \left(\frac{4\pi}{5}j \right)$$

$$z_j = r \cos \left(\frac{4\pi}{5}j + \phi \right) \quad \{3\}$$

En el ciclopentano, para $q=q_0$, las diez conformaciones sobre tienen la misma energía y lo mismo ocurre con las diez conformaciones semisilla, siendo pequeña la diferencia de energía entre una forma sobre y una forma semisilla. Si en un ciclo pentagonal existe un heteroátomo, como es nuestro caso, o si hay sustituyentes, entonces, conformaciones con la misma forma de sobre o de semisilla tienen energías diferentes y las barreras de potencial pueden ser importantes. Se habla entonces de pseudorrotación restringida e incluso no tiene sentido ya hablar de pseudorrotación (16). Si la molécula posee un eje o un plano de simetría, o los dos a la vez, no es necesario calcular las energías potenciales de las 20 conformaciones del circuito pseudorrotacional (ver Fig. 3b) ya que la expresión $V(\varphi)$ de la energía potencial es también simétrica. En nuestro caso sólo hay seis formas canónicas energéticamente diferentes (simetría C_{2v}).

I.4.2.-Geometrías y energías conformacionales

La ecuación {1} proporciona las coordenadas z_j de los átomos de carbono del ciclopentano respecto a una conformación plana de referencia que es un pentagono regular. Si se conservan las x_j e y_j de la conformación plana (modelo que denominaremos de Kilpatrick) las longitudes de los enlaces dependen de q y φ más de lo que sería físicamente razonable. Para eliminar esta

variación de la longitud de los enlaces se han usado diversos procedimientos (14, 17, 18). Adams y otros (18) adoptan el modelo de la Fig. 4, en el que cada átomo i se mueve en el plano ver-

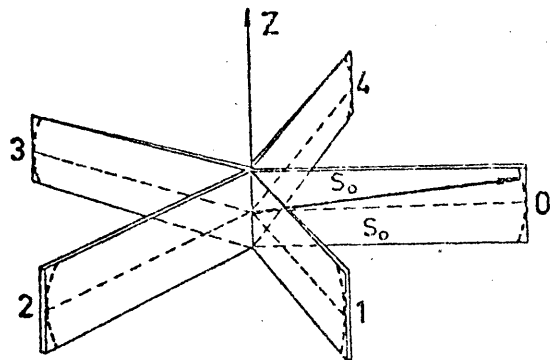
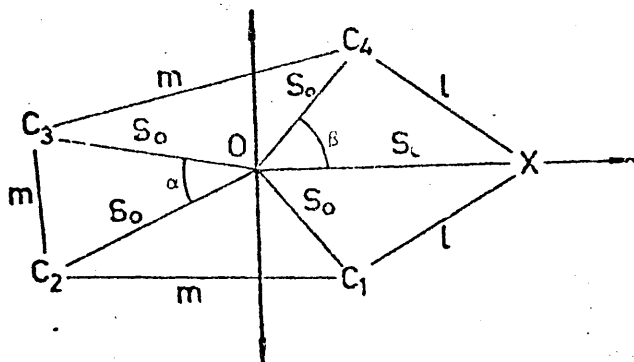


Figura 4. Modelo usado para describir la geometría de anillos $(\text{CH}_2)_4\text{X}$ en el método de Adams y otros.



tical que pasa por el centro del anillo (origen) y dicho átomo en la conformación plana de referencia. El vector que une el origen con el átomo i se representa por \underline{S}_i y un desplazamiento angular desde el plano de referencia se define por

$$\alpha_i = \text{tg}^{-1}(z_i/S_0) \quad \{4\}$$

siendo las z_i las dadas por {1} y S_0 la distancia del origen al átomo i en la conformación de referencia. Los vectores \underline{S}_i se varían en longitud al variar q y φ , de manera que se conserven las longitudes de los enlaces C-C. Las trayectorias seguidas por los átomos de carbono para un q dado son parabólicas en vez de lineales como en el modelo de Kilpatrick. Las z_j difieren, sin embargo, menos del 0,3 % de las de dicho modelo.

Para los anillos $(\text{CH}_2)_4\text{X}$ la conformación plana de refe-

rencia del modelo que denominaremos de Adams es la dada en la Fig. 4 (19). En ella se hacen las siguientes suposiciones

$$\begin{aligned}
 \text{I. } & X_0C_1 = X_0C_4 = 1 \\
 & C_1C_2 = C_2C_3 = C_3C_4 = m \\
 \text{II. } & X_0OC_1 = X_0OC_4 = \beta \\
 & C_1OC_2 = C_2OC_3 = C_3OC_4 = \alpha \\
 \text{III. } & OX_0 = OC_1 = OC_2 = OC_3 = OC_4 = S_0
 \end{aligned} \tag{5}$$

Para el cálculo de las coordenadas (x_i, y_i, z_i) con respecto al sistema que se indica en la Fig. 4, se utilizan los siguientes conjuntos de ecuaciones

a) Ecuación de la recta que pasa por el origen y el punto (u_i, v_i, w_i) correspondiente al desplazamiento de Kilpatrick respecto al plano de referencia para el átomo j . Dicha recta contendrá a \underline{S}_j ,

$$\frac{x_i}{u_i} = \frac{y_i}{v_i} = \frac{z_i}{w_i}$$

es decir

$$\begin{aligned}
 v_i x_i - u_i y_i &= 0 \\
 w_i x_i - u_i z_i &= 0 \\
 w_i y_i - v_i z_i &= 0
 \end{aligned} \tag{6}$$

b) Conservación de las distancias de enlace

$$(x_{i+1} - x_i)^2 + (y_{i+1} - y_i)^2 + (z_{i+1} - z_i)^2 - r_{i,i+1}^2 = 0 \tag{7}$$

c) Producto escalar de los vectores formados por la pareja de enlaces que soporta cada átomo del anillo

$$\begin{aligned}
 (x_{i+1} - x_i)(x_{i-1} - x_i) + (y_{i+1} - y_i)(y_{i-1} - y_i) + \\
 + (z_{i+1} - z_i)(z_{i-1} - z_i) - r_{i+1,i} r_{i-1,i} \cos \omega_i = 0
 \end{aligned} \tag{8}$$

d) Relaciones de simetría para las conformaciones simétricas

$$\begin{aligned} x_0 &= 0 \\ x_1 + x_4 &= 0, \quad y_1 - y_4 = 0, \quad \omega_1 - \omega_4 = 0 \\ x_2 + x_3 &= 0, \quad y_2 - y_3 = 0, \quad \omega_2 - \omega_3 = 0 \end{aligned} \quad \{9\}$$

Estos conjuntos de ecuaciones forman un sistema sobredeterminado de 32 ecuaciones con 20 incógnitas (quince coordenadas y cinco ángulos). Para resolverlo se linearizan las ecuaciones anteriores y se usa un método iterativo. Representando por α_i las variables, la linearización de las ecuaciones {5} a {9} proporciona 32 ecuaciones del tipo

$$\Delta f_j = \sum_{\alpha_i=1}^{20} \frac{\partial f_j}{\partial \alpha_i} \Delta \alpha_i \quad \{10\}$$

Partiendo de unos valores iniciales α_i^1 , como pueden ser los del modelo de Kilpatrick, las Δf_j se obtienen sustituyéndolos en las ecuaciones {5} a {9}. Se obtiene así un sistema de ecuaciones lineales que pueden escribirse en forma matricial como

$$\underline{A} \cdot \underline{\Delta} = \underline{B} \quad \{11\}$$

siendo \underline{A} la matriz de derivadas $\partial f_j / \partial \alpha_i$, $\underline{\Delta}$ el vector de correcciones $\Delta \alpha_i$ y \underline{B} el vector de residuos $\Delta f_j = -f_j(\alpha_i^1)$. Resolviendo {11} por mínimos cuadrados se obtienen las correcciones a las incógnitas

$$\underline{\Delta} = (\underline{A}^T \underline{A})^{-1} \underline{A}^T \underline{B} \quad \{12\}$$

El modelo de Pitzer y Donath (17) elimina también la variación de las longitudes de los enlaces, pero a diferencia de Adams las z_j son las dadas por {1}. El número de ecuaciones pasa de 32 a 17, al no usarse las ecuaciones {6}, y el de incóg-

nititas pasa de 20 a 15. Teniendo esto en cuenta su aplicación puede hacerse de forma similar a la descrita para el modelo de Adams.

Para el cálculo de las coordenadas de los protones supondremos que están en un plano perpendicular al definido por el carbono a que están enlazados y los dos C(o X) adyacentes y que biseca al ángulo de enlace CCC (o CCX) (19). Se define (17) el vector \underline{R}_i como

$$\underline{R}_i = 2\underline{S}_i - \underline{S}_{i-1} - \underline{S}_{i+1}$$

Un vector unitario en la dirección de \underline{R}_i será

$$\underline{r}_i = \underline{R}_i / |\underline{S}_i|$$

Análogamente \underline{T}_i y \underline{t}_i son

$$\underline{T}_i = (\underline{S}_i - \underline{S}_{i+1}) \wedge (\underline{S}_i - \underline{S}_{i-1})$$

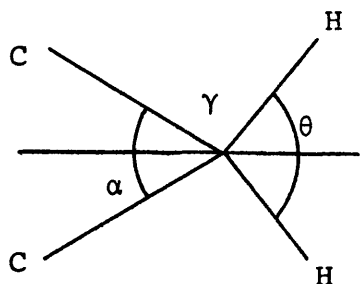
$$\underline{t}_i = \underline{T}_i / |\underline{T}_i|$$

Las posiciones de los átomos de hidrógeno enlazados al carbono i vienen dadas por

$$\begin{aligned} \underline{h}_i &= \underline{S}_i + r_{CH} \left(\cos \frac{\theta}{2} \underline{r}_i + \sin \frac{\theta}{2} \underline{t}_i \right) \\ \underline{h}'_i &= \underline{S}_i + r_{CH} \left(\cos \frac{\theta}{2} \underline{r}_i - \sin \frac{\theta}{2} \underline{t}_i \right) \end{aligned} \quad \{13\}$$

donde r_{CH} es la longitud del enlace CH y θ es el ángulo HCH.

El valor del ángulo θ se calcula de forma que la energía de flexión [16] de los ángulos de enlace sobre cada átomo de carbono sea mínima (20). La relación entre dichos ángulos es



$$\cos \gamma = -\cos \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\theta}{2} \quad \{14\}$$

siendo α el ángulo CCC (o CCX) que es constante para cada conformación y γ el ángulo CCH. Para un determinado valor de α , dando valores a θ , se obtienen con {14} los valores correspondientes de γ y se puede calcular la energía de flexión en función de θ . El valor de θ que la minimiza es el que se toma para el ángulo HCH.

Para el cálculo de la energía de cada una de las conformaciones se usó el método de Westheimer (20) y Hendrickson (21). La energía conformacional correspondiente a un modelo molecular puede escribirse aproximadamente como una suma de términos

$$E = E^f + E^a + E^t + E^v \quad \{15\}$$

E^f es la suma de las energías de compresión y extensión necesarias para cambiar las longitudes de los enlaces de sus valores "normales" a los observados en la molécula en cuestión. E^a es la suma de las energías de flexión necesarias para deformar los ángulos de enlace en el sistema desde sus valores "normales" a los valores reales. E^t es la suma de las energías torsionales y E^v es la suma de las energías de van der Waals entre cada par de átomos no enlazados.

El término E^f es la suma de las energías de deformación longitudinal de todos los enlaces en la molécula. Este término será significativo solamente si hay en la molécula uno o más enlaces que son forzados por su entorno a tener longitudes inusuales. Como quiera que la cantidad de energía necesaria para alargar o contraer un enlace es mucho mayor que la requerida para flexionarlo, el término E^f tendrá en general poca importancia por lo que nosotros no lo tendremos en cuenta.

En los cálculos de este tipo se supone que la energía de

flexión de los enlaces puede obtenerse por aplicación de una ley potencial de Hooke

$$E_i^a = \frac{1}{2} k_i (\theta_i - \theta_i^o)^2 \quad \{16\}$$

donde k_i es la constante de fuerza de flexión y θ_i^o el valor "normal" del ángulo i .

El término siguiente en la ecuación {15}, E^t , es la suma de las energías torsionales alrededor de los enlaces individuales, la expresión más generalmente usada para este término es:

$$E_i^t = \frac{1}{2} V_i^o (1 + \cos 3\phi_i) \quad \{17\}$$

donde ϕ_i es el ángulo torsional y V_i^o es la barrera que se opone a la rotación alrededor del enlace i .

El último término de la ecuación {15}, E^V , es la energía de interacción entre átomos no enlazados. El potencial entre átomos no enlazados consta de un término repulsivo y otro atractivo. El término atractivo surge de las fuerzas de dispersión de London y generalmente es tomado $E_A = A/r^6$. El término repulsivo generalmente tiene la forma $E_R = Be^{-ar}$ o $E_R = B/r^n$ ($n=8,12$). La combinación de ambas energías $E = E_R - E_A$ conduce a las familiares curvas de van der Waals.

Hill (22) muestra que una curva de este tipo puede reproducir los datos experimentales para diversos átomos usando solamente dos parámetros; uno de ellos, α , función de la distancia y el otro, ϵ , de la energía. En función de estos parámetros E^V viene dado por

$$E^V/\epsilon = -2,25\alpha^{-6} + 8,28 \cdot 10^5 \exp(-\alpha/0,0736) \quad \{18\}$$

En esta ecuación $\alpha = r/(r_i^* + r_j^*)$ donde r_i^* y r_j^* son los radios de van der Waals de los átomos i y j .

I.4.3.- Población de las conformaciones

El cálculo de la probabilidad de cada conformación del circuito pseudorrotacional exige la determinación de los niveles de energía y funciones de estado que corresponden al operador hamiltoniano de pseudorrotación restringida (16,23),

Suponiendo que las dos vibraciones fuera del plano de los átomos del esqueleto del anillo pentagonal pueden separarse de las demás vibraciones, el hamiltoniano será

$$\hat{H} = (\hat{P}_1^2/2m_1) + (\hat{P}_2^2/2m_2) + V(X_1, X_2) \quad \{19\}$$

siendo X_1 una coordenada bending (conformación 1 con simetría C_s en Fig. 3a) y X_2 una coordenada twisting (conformación 6 con una simetría C_2 en Fig. 3a). \hat{P}_1 y \hat{P}_2 son los operadores momento correspondientes y m_1 y m_2 son las masas reducidas. Pasando a coordenadas polares

$$\begin{aligned} z_1 &= X_1 m_1^{1/2} = r \cos \phi \\ z_2 &= X_2 m_2^{1/2} = r \sin \phi \end{aligned} \quad \{20\}$$

la {19} queda en la forma (16)

$$\hat{H} = r^{-1/2} \hat{P}_r r \hat{P}_r r^{-1/2} + \frac{1}{r^2} \hat{P}_\phi^2 + V(r, \phi) \quad \{21\}$$

La pseudorrotación libre aparece para potenciales

$$V(r, \phi) = ar^4 - kr^2 \quad \{22\}$$

que presentan una barrera central alta para la conformación plana ($r=0, V=0$) y al crecer r pasan por un mínimo ($r_0 = \sqrt{k/2a}, V_0 = -k^2/4a$) que corresponde a una conformación plegada de equilibrio. El movimiento de la molécula respecto a r será el de una vibración alrededor de r_0 . Prescindiendo de $(1/r^2)\hat{P}_\phi^2$ en {21} se obtiene el hamiltoniano de la parte radial cuyas funciones propias son $|v\rangle$.

El hamiltoniano de la parte angular se obtiene promediando sobre el estado radial v y es $\langle v | \hat{H} | v \rangle$. La ecuación de Schrödinger será

$$B_V \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \phi(\phi) = E \phi(\phi) \quad \{23\}$$

siendo

$$E = B_V m^2, \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \{24\}$$

$$B_V = (\hbar^2/4\pi) \langle v | 1/r^2 | v \rangle = (\hbar^2/8\pi^2) \langle v | 1/m q^2 | v \rangle \quad \{25\}$$

$$\phi(\phi) = (2\pi)^{-1/2} e^{im\phi} \quad \{26\}$$

Si el potencial difiere poco del descrito y depende ligeramente de ϕ existe pseudorrotación restringida. Para simetría C_{2v} la energía potencial puede expandirse en una serie trigonométrica en ϕ

$$2V(r, \phi) = V_0(r) + V_2(r) \cos 2\phi + V_4(r) \cos 4\phi + \dots \quad \{27\}$$

Promediando sobre el estado radial $|v\rangle$, ($\langle v | V_i(r) | v \rangle = V_i^V$), el hamiltoniano para pseudorrotación restringida será

$$\hat{H}_V(\phi) = B_V \hat{p}_\phi^2 + \frac{1}{2} V_2^V (1 - \cos 2\phi) + \frac{1}{2} V_4^V (1 - \cos 4\phi) + \dots \quad \{28\}$$

Para obtener las energías y funciones de estado correspondientes a $\hat{H}_V(\phi)$ hemos seguido el método descrito en (23) para un hamiltoniano de la forma

$$\hat{H}(\phi) = - \frac{d}{d\phi} B \frac{d}{d\phi} + V(\phi)$$

donde

$$V(\phi) = \frac{1}{2} \sum_n V_n (1 - \cos n\phi) \quad \{29\}$$

además de la energía potencial incluye una pequeña contribución de la energía cinética. Si se desarrolla la constante de rotación

interna (o pseudorrotación) B como una función de ϕ

$$B = B_0 + \sum B_n \cos n\phi \quad \{30\}$$

el hamiltoniano de pseudorrotación queda en la forma

$$\hat{H}' = \frac{\hat{H}}{B_0} - \frac{d}{d\phi} \left(1 + \sum \frac{B_n}{B_0} \cos n\phi \right) \frac{d}{d\phi} + \frac{1}{2B_0} \sum V_n (1 - \cos n\phi) \quad \{31\}$$

donde se ha dividido por B_0 por conveniencia para los cálculos.

La ecuación de onda que hemos de resolver es:

$$\hat{H}' \psi(\phi) = \lambda \psi(\phi) \quad \text{donde} \quad \lambda = E/B_0 \quad \{32\}$$

Para ello, se utiliza el método de variaciones, usando como conjunto de funciones de la base las correspondientes al rotor libre {25}. Este conjunto de funciones de la base puede ser expresado usando bases de funciones seno y coseno en orden a conservar la simetría impar y par de las funciones. Esto es

$$\begin{aligned} \phi_n^{\text{par}} &= \pi^{-1/2} \cos n\phi \\ \phi_0^{\text{par}} &= (2\pi)^{-1/2} \\ \phi_n^{\text{impar}} &= \pi^{-1/2} \text{sen } n\phi \end{aligned} \quad \{33\}$$

A partir de estas funciones pueden obtenerse los términos de la matriz hamiltoniana del sistema que estará factorizada en dos bloques.

a) Para el bloque coseno

$$\begin{aligned} \langle m' | H | m \rangle &= (m^2 + S_T) \delta_{m,m'} - \frac{1}{2} \sum_n S_n (\delta_{m'+m,n} + \delta_{|m'-m|,n}) + \\ &+ \frac{1}{2} m m' \sum_l B_l (-\delta_{m'+m,l} + \delta_{|m'-m|,l}) \\ m' &= 0, 1, 2, 3, \dots, \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots \\ \text{pero } \langle 0 | H | m \rangle &= \langle m' | H | 0 \rangle = -2^{-1/2} \sum_n S_n \delta_{m'+m,n} \end{aligned} \quad \{34\}$$

b) Para el bloque seno

$$\begin{aligned} \langle m' | H | m \rangle = & (m^2 + S_T) \delta_{m,m'} + \frac{1}{2} \sum_n S_n (\delta_{m'+m,n} - \delta_{|m'-m|,n}) + \\ & + \frac{1}{2} m m' \sum_l B_l' (\delta_{m'+m,l} + \delta_{|m'-m|,l}) \end{aligned} \quad \{35\}$$

$$m'=1,2,3,\dots, \quad m=1,2,3,\dots$$

En estas expresiones $S_n = V_n / 2B_0$, $S_T = \sum S_n$, $B_n' = B_n / B_0$ y δ es la delta de Kronecker.

Por diagonalización de la matriz hamiltoniana se obtienen los valores propios dados por

$$\psi_v = \sum_i t_{iv} \phi_i \quad \{36\}$$

donde t_{iv} son los coeficientes de las ϕ_i dados por las ecuaciones {33}.

La densidad de probabilidad para una conformación a la que corresponde el ángulo de pseudorrotación ϕ vendrá dada por

$$P(\phi) = \sum_v \psi_v(\phi)^2 \cdot \frac{e^{-\epsilon_v/kT}}{Z_v} \quad \{37\}$$

$$\text{siendo} \quad Z_v = \sum e^{-\epsilon_v/kT} \quad \{38\}$$

Sobre este tratamiento hay que hacer notar que al no usarse una base completa al aplicar el método de variaciones los resultados son solo aproximados dependiendo su exactitud del número de funciones de la base. Por otra parte la separación de los movimientos radial y angular es una aproximación cuya validez disminuye al aumentar la barrera de pseudorrotación respecto a la barrera central.

I.5.-CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO

La literatura química de los últimos quince años contiene gran cantidad de trabajos experimentales y teóricos que tratan de establecer relaciones entre la magnitud y signo de las constantes de acoplamiento y la estructura molecular. Este esfuerzo ha dado como resultado el establecimiento de una serie de tales relaciones de características muy diferentes en cuanto a generalidad, exactitud, etc. El objetivo de este capítulo es seleccionar entre ellas las más adecuadas para su aplicación a los anillos $(\text{CH}_2)_4\text{X}$ cuyos espectros de RMN se han analizado.

Los cálculos teóricos de constantes de acoplamiento son en general poco rigurosos debido a la complejidad inherente en tratamientos de estructura electrónica de moléculas. Pese a ello se ha logrado un sorprendente grado de éxito y los cálculos por métodos de perturbaciones finitas de SCF usando orbitales moleculares INDO han dado resultados que con frecuencia son muy semejantes a los experimentales. Por ello, en el presente trabajo, se han aplicado estos métodos al estudio de los tipos de constantes de acoplamiento que aparecen en los anillos $(\text{CH}_2)_4\text{X}$.

I.5.1.-Cálculo teórico de las constantes de acoplamiento

La teoría de los acoplamientos indirectos spin-spin entre los núcleos de una molécula, formulada por Ramsey (24), se basa en la consideración de tres tipos de interacción entre los electrones y los spines nucleares: a) una interacción orbital-dipolo entre el campo magnético debido al movimiento orbital de los electrones y el dipolo magnético nuclear, b) una interacción dipolo-dipolo entre los dipolos magnéticos debidos a los spines nuclear y electró-

nico, y c) una interacción de contacto de Fermi entre los spines nuclear y electrónico debida a que un electrón en un orbital tiene una densidad finita en el núcleo (penetra en el núcleo). Ramsey muestra que estas interacciones pueden considerarse como componentes separadas de la interacción total de acoplamiento y desarrolla expresiones generales para sus energías usando teoría de perturbaciones de segundo orden. De estos tres tipos de interacciones el término de contacto de Fermi es el mecanismo más importante que afecta a los acoplamientos spin-spin entre núcleos de masa pequeña. Por ello, en el caso de protones, es el único término que usualmente se tiene en cuenta.

Considerando únicamente el término de contacto de Fermi y usando teoría de perturbaciones de segundo orden se obtiene la siguiente expresión para la constante de acoplamiento reducida entre los núcleos A y B (25)

$$K_{AB} = \frac{512\pi^2\beta^2}{27} \sum_n \langle 0 | \sum_k \delta(\vec{r}_{kA}) \hat{S}_k | n \rangle \cdot \langle n | \sum_{k'} \delta(\vec{r}_{kB}) \hat{S}_{k'} | 0 \rangle (E_0 - E_n)^{-1} \quad \{1\}$$

donde el sumatorio respecto a n se extiende a todos los estados excitados y los sumatorios sobre k y k' se extienden a todos los electrones, β es el magnetón de Bohr, $|0\rangle$ es la función de onda del estado fundamental de energía E_0 , $|n\rangle$ es la función de onda del estado excitado de energía E_n , \hat{S}_k es el operador asociado con el vector de spin del electrón k y $\delta(\vec{r}_{kA})$ es la función delta de Dirac que representa el "contacto" entre el electrón k y el núcleo A.

La relación entre la constante de acoplamiento reducida K_{AB} y el valor usual J_{AB} (en Hz) es

$$J_{AB} = (\hbar/2\pi) \gamma_A \gamma_B K_{AB} \quad \{2\}$$

donde γ_A y γ_B son las razones magnetogíricas nucleares para los núcleos A y B.

Basándose en la ecuación {1} se han realizado numerosos cálculos de constantes de acoplamiento usando teoría de enlace de valencia y teoría de orbitales moleculares. La teoría de MO ha sido la más utilizada debido en parte a la popularidad alcanzada por los métodos LCAO-SCF CNDO (26) e INDO (27) (Complete and Intermediate Neglect of Differential Overlap). Si los orbitales moleculares se expresan como combinación lineal de los orbitales atómicos y se toman las densidades en el núcleo sólo para los términos monocéntricos que involucran orbitales s de la capa de valencia, la ecuación {1} se transforma en la conocida ecuación de Pople-Santry (28) válida para un modelo de electrones independientes

$$K_{AB} = \frac{64\pi^2\beta^2}{9} S_A^2(0)S_B^2(0)\Pi_{AB} \quad \{3\}$$

donde $S_A^2(0)$ es la densidad en el núcleo A del orbital atómico S , ϕ_{S_A} , de la capa de valencia del núcleo A y Π_{AB} es la "polarizabilidad mútua" de los orbitales atómicos ϕ_{S_A} y ϕ_{S_B}

$$\Pi_{A,B} = 4 \sum_i^{OC} \sum_j^{NO-OC} (\epsilon_i - \epsilon_j)^{-1} c_{iA} c_{iB} c_{jA} c_{jB} \quad \{4\}$$

siendo ϵ_i la energía del orbital molecular ψ_i y c_{iA} el coeficiente de ϕ_{S_A} en ψ_i .

Entre los desarrollos recientes de cálculo de constantes de acoplamiento el más prometedor es sin duda el basado en el método de perturbaciones finitas (29,30). Este método se aplica al estudio de propiedades físicas de moléculas que involucran polarización o distorsión de la estructura electrónica y consiste en el cálculo de funciones de onda de orbitales moleculares autoconsis-

tentes en presencia de perturbaciones pequeñas, pero finitas. Se evita así el uso de expresiones que como la {1} involucran las energías y funciones de onda de estados excitados difíciles de calcular.

La aplicación del método de perturbaciones finitas SCF en la aproximación INDO (INDO-FPT) a la interacción de acoplamiento de spines debida al término de contacto de Fermi involucra el cálculo de una función de estado MO para capa abierta bajo la influencia de la perturbación

$$h_B = (8\pi/3) \beta \mu_B S_B^2(0) \quad \{5\}$$

debida a la presencia del momento nuclear μ_B . La cantidad h_B se suma al elemento matricial diagonal que representa el orbital S del átomo B en la hamiltoniana de core para los orbitales α . Al mismo tiempo se resta h_B al elemento matricial correspondiente a la hamiltoniana de core β . Usando el teorema de Hellman-Feynman se muestra que

$$K_{AB} = \frac{8\pi\beta^2}{3} S_A^2(0) S_B^2(0) \left\{ \frac{\partial}{\partial h_B} \rho_{S_A S_B}(h_B) \right\}_{h_B=0} \quad \{6\}$$

es decir, la constante de acoplamiento reducida es proporcional a la derivada del elemento diagonal de la matriz densidad de spin que corresponde al orbital S de valencia del átomo A. Esta derivada es aproximadamente $\rho_{S_A S_A}(h_B)/h_B$. Si se usa un modelo MO de electrones independientes la {6} se transforma en la {3}.

El cálculo de las constantes de acoplamiento usando la aproximación CNDO da peores resultados que los que se obtienen con la aproximación INDO debido a que en aquella no se incluyen las integrales de intercambio monocéntricas. En sistemas saturados

la inclusión de dichas integrales disminuye significativamente los valores de los acoplamientos geminales protón-protón y eleva los valores de los acoplamientos vecinales. Así para el metano con el método CNDO se obtiene $^2J=1,17$ Hz, mientras que con el INDO resulta $^2J=-6,13$ Hz, en mejor acuerdo con el valor experimental de $-12,4$ Hz (30). En sistemas insaturados, si no se incluyen las integrales de intercambio monocéntricas no se toma en cuenta la contribución de la polarización de los electrones π a las constantes de acoplamiento (30).

Ostlund ha desarrollado el programa FINITE (31) para el cálculo de las constantes de acoplamiento por el método de perturbaciones finitas usando las aproximaciones INDO y CNDO/2. Dicho programa se ha usado en los cálculos teóricos de acoplamientos que se describen en los dos apartados que siguen. Las geometrías de las moléculas se han elegido de acuerdo con el modelo standard de Pople y otros (32), calculándose las coordenadas cartesianas de los núcleos a partir de las longitudes y ángulos de enlace y de los ángulos torsionales mediante un programa de cálculo.

I.5.2.-Acoplamientos geminales

El valor de las constantes de acoplamiento geminales 2J entre protones H^1-C-H^2 depende principalmente del valor del ángulo H^1CH^2 y de la naturaleza y orientación de los sustituyentes. En la Fig. 5 se muestran los resultados obtenidos con el programa FINITE para 2J en el metano, metanol y etanol.

En las Figs. 5a y 5b se ha representado el valor de 2J frente al ángulo H^1CH^2 para el metano y metanol dejando fijo el ángulo H^3CH^4 en el valor tetraédrico. En ambos casos se observa un aumento de 2J al aumentar el ángulo H^1CH^2 siendo la pendiente

de las curvas similar. Si al variar el ángulo $H^1C H^2$ se modifica también el valor del ángulo H^3CH^4 de forma que la energía de flexión sea mínima (ver I.4.2) los valores calculados para 2J difieren menos de 0,3 Hz de los calculados dándole el valor tetraédrico.

Los valores experimentales de 2J para el metano y metanol son respectivamente -12,4 y -10,8 Hz (33). Los valores calculados con geometría standard son -6,13 Hz para el metano y -2,12 Hz para el metanol. Este último valor es el promedio de los valores de 2J de las tres conformaciones alternadas de la molécula. Aunque los valores calculados son bastante menos negativos que los experimentales, el signo del efecto del sustituyente se predice correctamente si bien la magnitud calculada para dicho efecto es bastante mayor que la real.

La sustitución de un hidrógeno por un átomo electronegativo, X, en una posición α al grupo CH_2 conduce a un desplazamiento positivo en la constante de acoplamiento geminal mientras que la sustitución en β tiene efecto contrario (34). Si el sustituyente en α posee electrones en un orbital p no enlazante, la orientación de éstos respecto al grupo CH_2 influye notoriamente sobre el valor de 2J como muestra la Fig. 5c en la que se recoge la variación de 2J con el ángulo diedro $H^1-C-O-H$ en el metanol. Los valores máximos de 2J aparecen a ángulos de 60 y 340 grados, cuando el plano COH biseca el ángulo HCH y el hidrógeno hidroxílico es trans o cis, respectivamente, al tercer protón (35). La segunda conformación conduce al máximo absoluto. En la Fig. 5d aparece la variación de 2J con el ángulo diedro $H^1-C-C-O$ en etanol dejando siempre el protón -OH en el plano CCO. Al variar el ángulo diedro CCOH para un valor dado del ángulo diedro $H^1-C-C-O$ se notan ligeras variaciones en el valor de 2J que se han representado en la Fig. 5d por segmentos verticales.

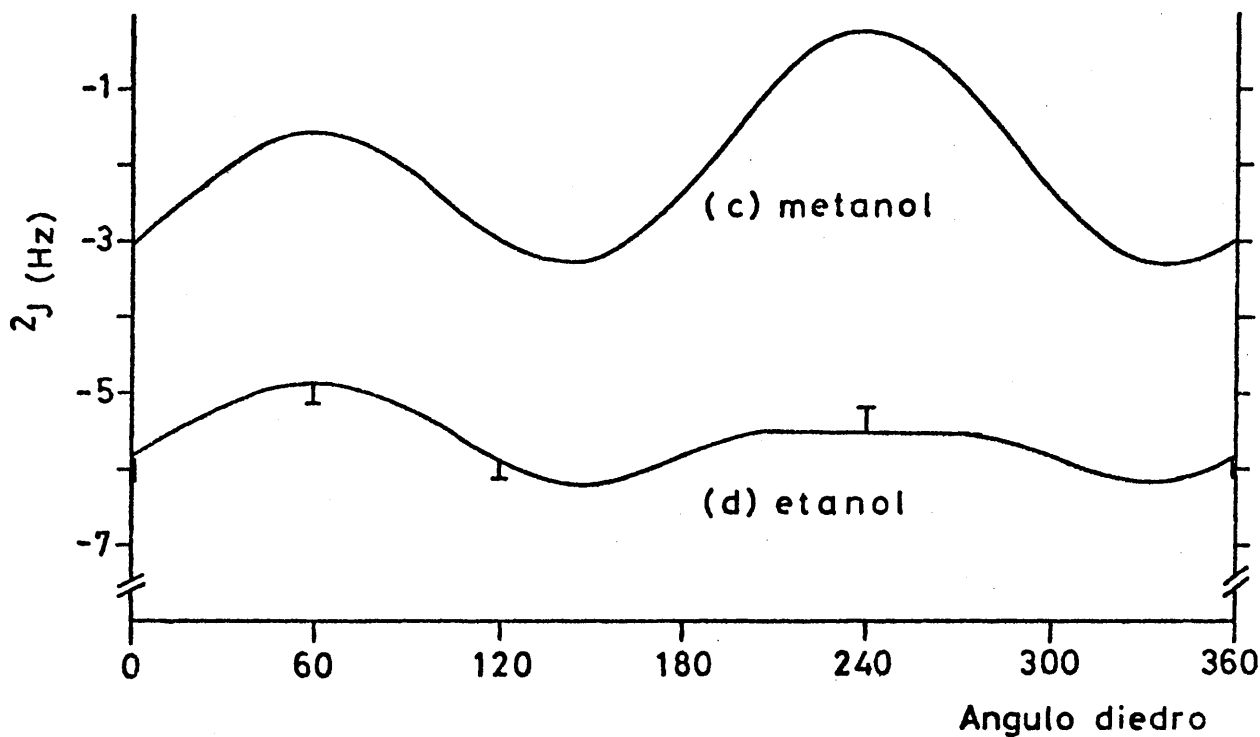
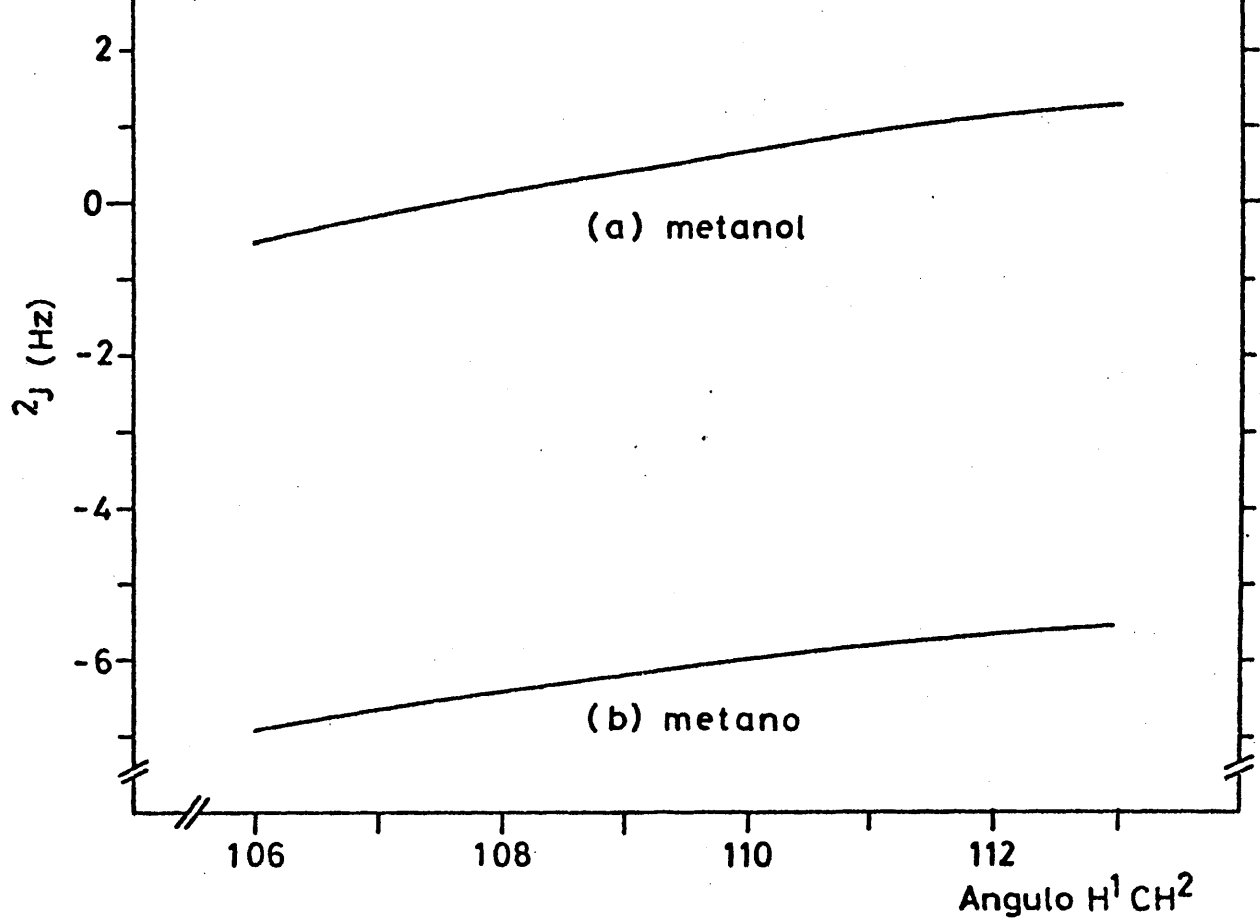


Figura 5. Constantes 2J calculadas con el método INFO-FPT:
 a) Variación con el ángulo H^1CH^2 en el metanol;
 b) Variación con el ángulo H^1CH^2 en el metano;
 c) Variación con el ángulo diedro HCOH en el metanol;
 d) Variación con el ángulo diedro H^1CCO en el etanol.

I.5.3.-Acoplamiento vecinales

Las constantes de acoplamiento vecinales 3J entre protones $H^1-C-C-H^2$ han sido muy estudiados por su gran utilidad en el análisis conformacional de compuestos orgánicos (36). Los valores experimentales de estas constantes han sido revisados críticamente por Bothner-By (33). Considerando sólo los cuatro átomos implicados en el acoplamiento vecinal existen seis factores geométricos que en principio pueden afectar el valor de 3J : las tres longitudes de enlace (H^1C , CC y CH^2), los dos ángulos de enlace (H^1CC y CCH^2) y el ángulo diedro H^1CCH^2 formado por los planos H^1CC y CCH^2 . Además afectarán al valor de 3J la naturaleza, número y orientación de los sustituyentes.

Una de las principales contribuciones al cálculo de constantes de acoplamiento vecinales fué hecho por Karplus (37,38) usando teoría de enlaces de valencia y tratando las moléculas como sistemas de seis electrones y seis orbitales ($HCCH$). Para el etano la dependencia de 3J con el ángulo diedro H^1CCH^2 es la más importante y está dada por (37)

$$\begin{aligned} ^3J &= 8,5 \cos^2 \phi - 0,28 & 0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ \\ ^3J &= 9,5 \cos^2 \phi - 0,28 & 90^\circ < \phi \leq 180^\circ \end{aligned} \quad \{7\}$$

que, de acuerdo con lo experimental, predice $^3J^t (\phi=180) > ^3J^c (\phi=0) \gg ^3J^g (\phi=60)$ y valores mínimos para $\phi=90^\circ$. Algo más exacta que {7} es la "fórmula de Karplus" (38)

$$^3J = A + B \cos \phi + C \cos 2\phi \quad \{8\}$$

con $A=4,22$ Hz, $B=-0,5$ Hz y $C=4,5$ Hz. Los valores de 3J calculados con {8} para estos valores de los parámetros son demasiado bajos. En efecto, el valor de 3J medido para el etano es 8,0 Hz (33)

mientras que el calculado con {8} es 4,22 Hz

$$\langle {}^3J \rangle = \frac{1}{3}({}^3J^t + 2{}^3J^g) = A \quad \{9\}$$

Los valores de ${}^3J^t$ y ${}^3J^g$ para el etano han sido estimados por Pachler (39) a partir de los valores de dichas constantes en 1,2-dihaloetanos por extrapolación a la electronegatividad del hidrógeno, resultando que ${}^3J^t = 15,0$ Hz y ${}^3J^g = 4,5$ Hz. Con estos valores y $\langle {}^3J \rangle = 8$, llevados a la {8}, resulta que $A=8,0$ y $C=7+B$. El valor de B ha de ser negativo para que ${}^3J^t > {}^3J^g$ y Pachler (39) supone que $B=-1$ con lo que $C=6$. Como puede apreciarse en la Fig. 6a el valor de B no afecta a ${}^3J^t$ ni a ${}^3J^g$ y su efecto es máximo para ${}^3J^c$ y para $\phi=90^\circ$. Al decrecer B disminuye 3J entre 0° y 60° y aumenta entre 60° y 180° .

En la Fig. 6a se han representado por puntos los valores de 3J del etano calculados con el programa FINITE. Llevando estos valores a {8} se obtienen, por mínimos cuadrados, los valores de A, B y C que aparecen en la Tabla 9. Los resultados están en razonable acuerdo con los experimentales si se tienen en cuenta las aproximaciones involucradas en el cálculo.

La dependencia de 3J con las longitudes y ángulos de enlace del fragmento H^1CCH^2 será distinta para cada valor del ángulo diedro ϕ . Karplus encuentra (38) que 3J disminuye al aumentar los ángulos H^1CC y CCH^2 y la longitud del enlace CC. Las variaciones de estos factores geométricos en los compuestos estudiados es de suponer que son lo suficientemente pequeñas como para no tener que considerar sus efectos en 3J .

Más importante es el efecto de la naturaleza y orientación de los sustituyentes. De acuerdo con los cálculos de Karplus (38) un sustituyente electronegativo disminuye el valor de 3J y propone

la ecuación

$${}^3J_X^\phi = {}^3J_O^\phi (1 - m\Delta X) \quad \{10\}$$

donde ${}^3J_O^\phi$ es el valor de 3J en el fragmento no sustituido, para el ángulo diedro ϕ , y ${}^3J_X^\phi$ es el valor de 3J en el fragmento sustituido. ΔX es la diferencia entre la electronegatividad del sustituyente y la del hidrógeno. Para el valor promedio de las tres conformaciones alternadas de etanos monosustituídos obtiene $m=0,07$. Los valores experimentales se ajustan con $m=0,09$ siendo el efecto de la polisustitución rudamente aditivo (33). Para etilenos monosustituídos el efecto predicho en cis ($m=-0,60$) es mayor que en trans ($m=-0,25$) de acuerdo con los datos experimentales (33).

Pachler (40) ha propuesto el empleo de una ecuación de Karplus generalizada que incluya la dependencia de 3J con el sustituyente y con el ángulo diedro ϕ y que es de la forma

$${}^3J = A + B \cos \phi + C \cos 2\phi + D \sin \phi + E \sin 2\phi \quad \{11\}$$

siendo los parámetros funciones lineales de la electronegatividad del sustituyente

$$K = K_O + kE_X \quad \{12\}$$

para calcular los parámetros de {11} y {12} usa la fórmula de Pople-Santry {3} con el método EHT (41) reteniendo algunas de las integrales bicéntricas más importantes y la aplica a las moléculas CH_3CH_2X ($X=H, CH_3, CH_2, OH, F$). Sus resultados indican que B apenas varía y que D es muy pequeño siempre. El valor de K en {12} es 0,28 para A, 0,38 para B y -0,60 para E. En la ecuación {11} el ángulo diedro $\phi_{H_1H_2}$, H^1CCH^2 , se mide de forma que el ángulo diedro θ_{H^1X} , H^1CCX , sea igual a $\phi-120^\circ$ (ver Fig. 6). Si se toma $\theta=\phi+120^\circ$ los resultados son diferentes. Pachler (42) supone que

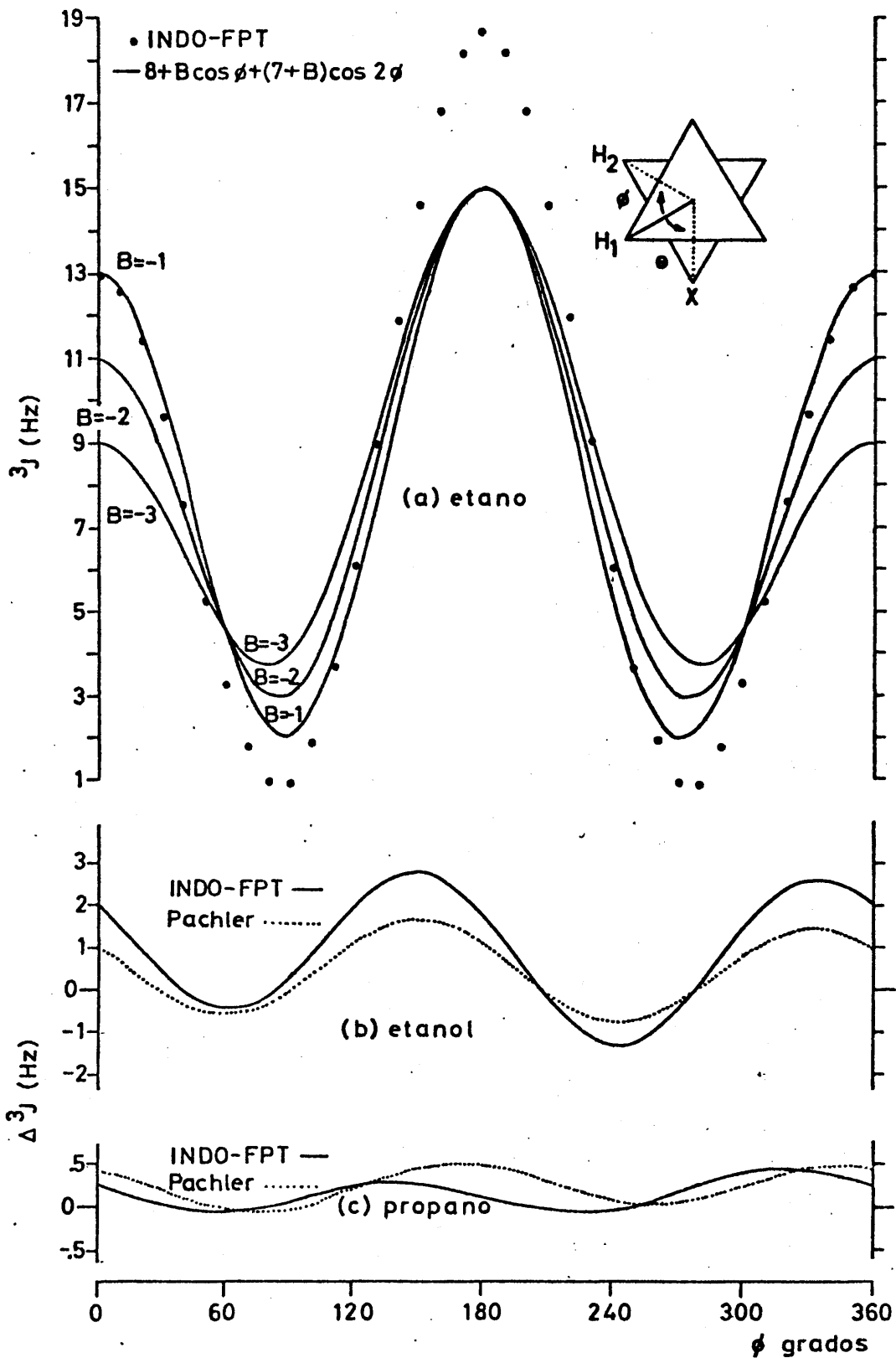


Figura 6. Constantes 3J : a) Variación de 3J con el ángulo diedro ϕ , HCCH, en el etano, b) efecto de un sustituyente -OH y c) efecto de un sustituyente -CH₃ (con la escala de ordenadas ampliada al doble).

los efectos de los sustituyentes son aditivos considerando como tales las diferencias entre los valores de 3J en el etano y los valores de 3J_X en los etanos monosustituídos. Al hacer la suma ha de respetarse el convenio antedicho relativo a la medida de ϕ .

En la Tabla 9 aparecen los valores de los parámetros de la ecuación {11} dados por Pachler para el etano, propano y etanol junto con los obtenidos en este trabajo aplicando el programa FINITE.

TABLA 9

Valores de los parámetros de la ecuación {11} obtenidos por Pachler (40) y aplicando el método INDO-FPT para el etano, propano y etanol

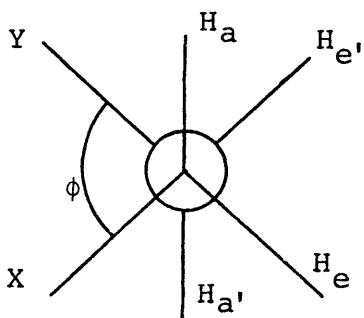
Parámetros	Etano		Propano		Etanol	
	Pachler	INDO-FPT	Pachler	INDO-FPT	Pachler	INDO-FPT
A	4,21	8,38	4,00	8,25	3,75	7,46
B	-1,30	-2,85	-1,27	-2,92	-1,24	-3,01
C	4,06	7,44	3,84	7,41	3,49	6,45
D	0,00	0,00	0,04	0,05	-0,15	-0,41
E	0,00	0,00	0,12	0,20	0,94	1,52
error cuadrático medio	0,08	0,02	0,12	0,05	0,10	0,04

Los errores cuadráticos medios de dicha tabla se refieren a los ajustes por mínimos cuadrados de las ecuaciones lineales que resultan de {11} al dar valores a ϕ . Las tendencias generales son muy parecidas, pero los valores obtenidos con el FINITE son aproximadamente el doble que los Pachler y están más de acuerdo con los valores reales ya que los valores de 3J calculados con los parámetros de Pachler resultan demasiado bajos. Los efectos predichos para los sustituyentes están en acuerdo cualitativo con los expe-

rimentales (40).

En las Figs. 6b y 6c se muestran los efectos de los sustituyentes, $\Delta^3J_X = {}^3J_O - {}^3J_X$, para $C=CH_3$ y $-OH$, calculados con los datos de la Tabla 9. Para el $-CH_3$ ambos métodos predicen un efecto pequeño y ΔJ está comprendido entre $-0,1$ y $+0,5$ Hz lo que indica que los valores 3J del propano son en general ligeramente menores que los correspondientes del etano. Para el $-OH$ el método INDO-FPT predice un efecto aproximadamente doble que el predicho por el método usado por Pachler. El método INDO-FPT conduce a valores máximos $\Delta^3J_{OH} = 2,8$ Hz para $\phi=150^\circ$ y $\phi=340^\circ$ y valores mínimos $\Delta^3J_{OH} = -0,45$ y $-1,30$ Hz para $\phi=60^\circ$ y $\phi=240^\circ$ por lo que, para estas dos últimas conformaciones, el efecto del sustituyente $-OH$ sería aumentar el valor de 3J en vez de disminuirlo.

En los anillos $(CH_2)_4X$ las constantes vecinales aparecen en fragmentos XCH_2CH_2Y . El cociente ${}^3J^t/{}^3J^c$ de las constantes vecinales para estos fragmentos en anillos hexagonales, según Lambert (43), es independiente de la electronegatividad de los sustituyentes y depende fundamentalmente del valor del ángulo diedro $XCCY$. Dicho cociente se representa por R y la demostración de que es independiente de la electronegatividad de los sustituyentes se base en la validez de la ecuación {10} y en que el valor de m en ella es



el mismo para ${}^3J^c$ y ${}^3J^t$

$$R = \frac{{}^3J^t}{{}^3J^c} = \frac{{}^3J_O^t(1-m\Delta x)}{{}^3J_O^c(1-m\Delta x)} = \frac{{}^3J_O^t}{{}^3J_O^c} \quad \{13\}$$

En ciclos hexagonales el valor del ángulo diedro $XCCY$, ϕ , es próximo a 60° y si

sólo existe una conformación rígida se define

$${}^3J^t = {}^3J_{aa'} + {}^3J_{ee'} \quad \{14a\}$$

$${}^3J^c = {}^3J_{ae'} + {}^3J_{a'e} \quad \{14b\}$$

Si hay intercambio rápido entre dos conformaciones tipo silla equivalentes los valores de $^3J^t$ y $^3J^c$ son los que resultan del análisis del espectro de RMN.

Suponiendo que el ángulo diedro χ que forman los planos H_aCC y H_eCC es de 120° , los ángulos diedros HCCH vendrán dados por

$$\phi_{aa'} = 120 + \phi \quad \{15a\}$$

$$\phi_{ee'} = 120 - \phi \quad \{15b\}$$

$$\phi_{ae'} = \phi_{ea'} = \phi \quad \{15c\}$$

Aplicando la ecuación de Karplus aproximada

$$^3J = A' \cos^2 \phi = \frac{A'}{2} + \frac{A'}{2} \cos 2\phi \quad \{16\}$$

a las ecuaciones {14} y sustituyendo éstas en {13}, resulta

$$R = \frac{A' \cos^2(120+\phi) + A' \cos^2(120-\phi) - 3 - 2 \cos^2 \phi}{2A \cos^2 \phi} \quad \{17\}$$

de donde

$$\cos^2 \phi = \left(\frac{3}{2+4R} \right) \quad \{18\}$$

Los valores de ϕ determinados con esta fórmula (44) para ciclos hexagonales difieren menos de 3° de los determinados por Rayos X (45) pese a la aproximación de {16} respecto a {8} ($A=C=A'/2$ y $B=0$) y de ésta respecto a la {11}.

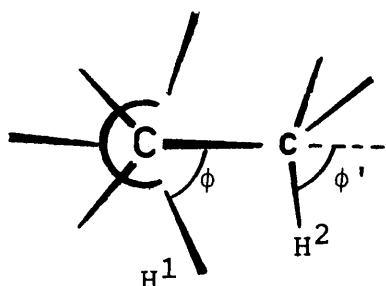
En ciclos pentagonales, el ángulo ϕ toma los valores de un intervalo $-\phi_m \leq \phi \leq \phi_m$ con probabilidades $P(\phi)$ y la {18} se transforma en

$$\int_{-\phi_m}^{\phi_m} P(\phi) \cos^2 \phi = \left(\frac{3}{2+4R} \right) \quad \{19\}$$

Los valores de ϕ medio (46) y ϕ_m (47) (ver ecuación { 2 } de I.5.1) evaluados con la {19} resultan bastante mayores que los experimentales. Lambert atribuye esto a que en las {15} ya no es $\chi=120^\circ$ mientras que Lipnick (47) considera que se debe a no incluir el término $B \cos \phi$ de {8} en la {16}. Como el valor de χ no afecta a ${}^3J^C$ {15c} Lambert obtiene el valor de $A'=9,95$ en {16} haciendo ${}^3J=7,9$ Hz y $\phi=27^\circ$ (que son los valores de ${}^3J^C$ y el ángulo torsional medio en el ciclopentano) y calcula ϕ para fragmentos CCH_2CH_2C a partir de los valores de sus ${}^3J^C$ aplicando la {16} con el valor de A precedente. Lipnick incluye el término $B \cos \phi$ en la {16} y con los valores $R=0,793$ y $\phi_m=47^\circ$ del ciclopentano obtiene $B/A'=-0,153$.

I.5.4.-Acoplamiento 4J de largo alcance

El valor de las constantes de acoplamiento de largo alcance 4J entre protones $H^1-C-C-C-H^2$ depende principalmente de los valores de los ángulos diedros ϕ , H^1CCC y ϕ' , $CCCH^2$. Se suelen medir dichos ángulos desde el plano CCC y según el sentido de las agujas



del reloj, por lo que para ϕ el signo resulta contrario al predicho por el convenio que hasta ahora hemos seguido (ver I.4.1). Los valores experimentales de los acoplamiento de largo alcance han sido revisados en 1966 por Barfield (48) y las tendencias generales en signos y magnitudes son las siguientes (49).

1. Las constantes de acoplamiento 4J entre protones ecuatoriales que están en "W" ($\phi \sim \phi' \sim 180^\circ$) son positivas y toman valores entre 1 y 2 Hz.

2. Las constantes 4J entre protones axial y ecuatorial

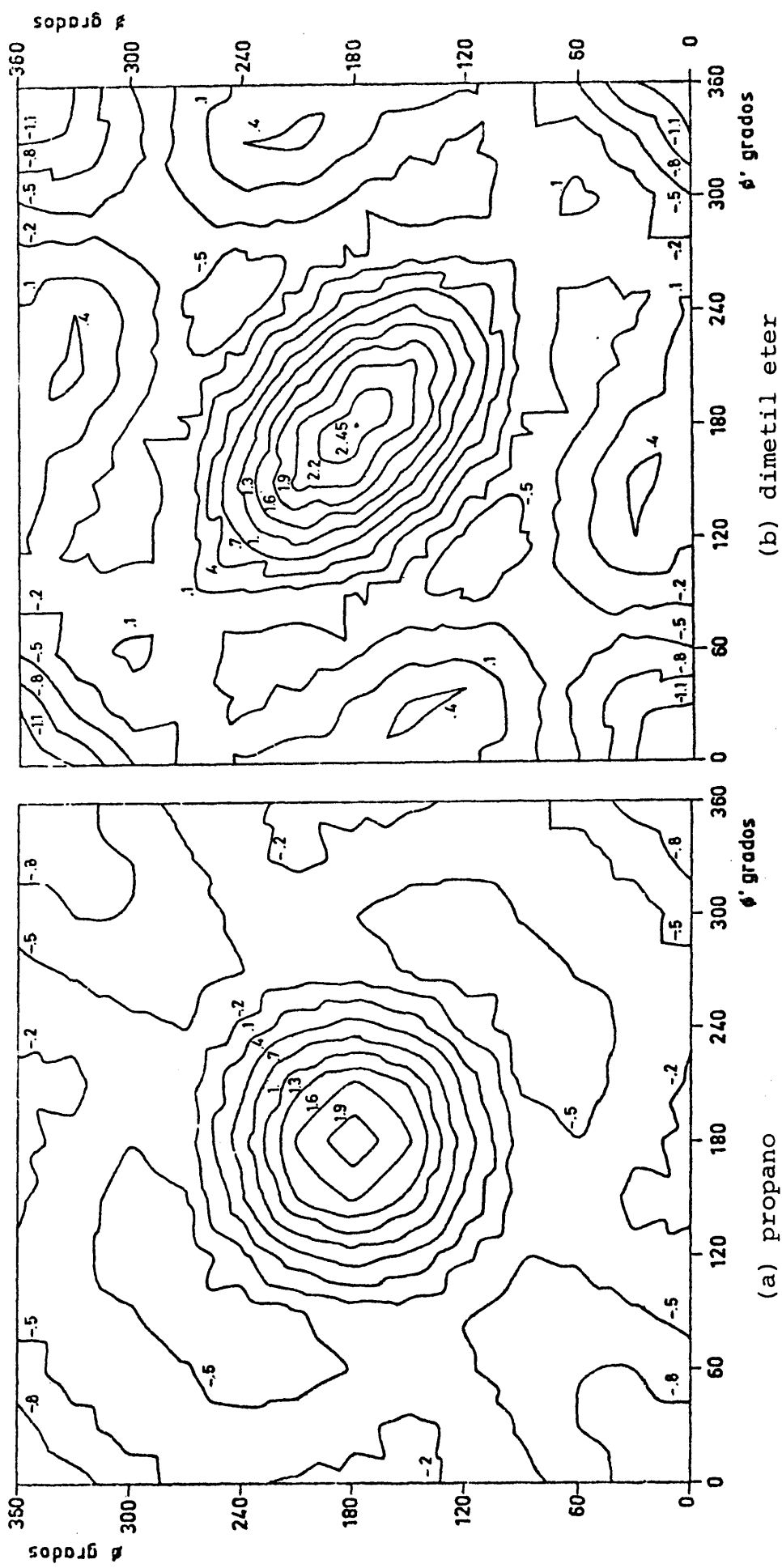


Figura 7. Variación de 4J con los ángulos diedros ϕ y ϕ' según los resultados obtenidos por la aplicación del método INDO-FPT al propano y dimetil eter

($\phi \sim 60^\circ$ y $\phi' \sim 180^\circ$) están en el rango de 0,4 a 0,8 Hz y son probablemente de signo negativo.

3. Las constantes 4J entre protones axiales ($\phi \sim \phi' \sim 60^\circ$) están en el rango de -0,3 a -0,9 Hz.

La Fig. 7a muestra los valores obtenidos por el método INDO-FPT para las constantes 4J del propano en función de los ángulos diedros ϕ y ϕ' . En ella se han representado las curvas de nivel correspondientes a valores de 4J entre 1,9 Hz y -0,8 Hz a intervalos de 0,3 Hz. El valor máximo de 4J (2,10 Hz) aparece para la conformación "W" ($\phi = \phi' = 180^\circ$) y el valor mínimo (-1,07 Hz) corresponde a $\phi = \phi' = 0^\circ$. Este último valor resulta probablemente demasiado bajo (49). Los acoplamientos predichos entre protones axial y ecuatorial (-0,49 Hz) y entre protones axiales (-0,78 Hz) están en razonable acuerdo con los datos experimentales.

El efecto de introducir un sustituyente electronegativo en los carbonos H^1C o CH^2 ha sido calculado con el método INDO-FPT para el sustituyente flúor (51). Los valores calculados son ligeramente mayores que los del propano (menos de 0,1 Hz) y el efecto depende de la orientación del sustituyente. Nuestros cálculos para el sustituyente -OH conducen a resultados similares.

En la Fig. 7b aparecen representados los valores calculados para 4J en dimetileter. Puede apreciarse que la sustitución del carbono central H^1CCCH^2 por un oxígeno H^1COCH^2 se traduce en un aumento del valor de 4J para la conformación "W" ($\phi \sim \phi' \sim 180^\circ$) y en una disminución de dicho valor para $\phi \sim \phi' \sim 0^\circ$. En general los valores de 4J aumentan cuando ϕ o ϕ' se aproximan a 180° y disminuye cuando se aproxima a 0° .

II. PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

II.1.-PROGRAMA AB4C2V

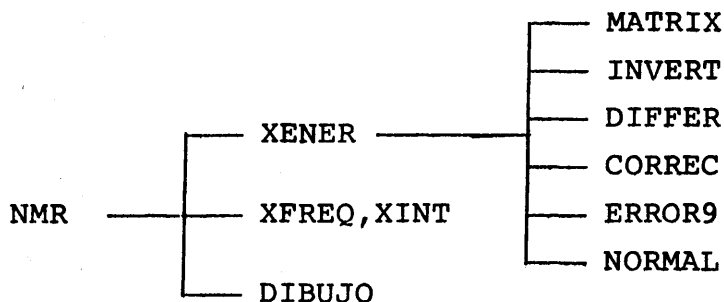
El programa de cálculo AB4C2V permite llevar a cabo con un computador electrónico los cálculos involucrados en el análisis de espectros de sistemas $[AB]_4(C_{2v})$ en la forma descrita en I.2 y I.3. Este programa fué escrito en FORTRAN IV para el computador IBM 7090 del C.C.U.M. y posteriormente se adaptó a los computadores IBM 360 del C.S.I.C., UNIVAC del Ministerio de Educación y Ciencia e IBM 365 de C.E.T.E.C.S.A. (Alicante).

II.1.1.-Utilización y estructura

En el análisis espectral el programa AB4C2V se utiliza en dos etapas. En la primera, con cero iteraciones (NI=0), se hace el cálculo directo del espectro (I.2) que corresponde a un conjunto de valores de prueba de los parámetros magnéticos. El espectro se imprime en forma de tabla incluyendo sólo las líneas de intensidad superior a una mínima (AMIN). Para cada línea del espectro se imprime su número de orden (aparecen por orden creciente de frecuencias), los índices de los niveles involucrados en la transición, la frecuencia calculada, la intensidad calculada y las derivadas de la frecuencia respecto a los parámetros que han resultado de gran utilidad como se describe en el capítulo siguiente. Opcionalmente puede calcularse el contorno del espectro usando una línea standard de anchura a mitad de altura constante y de altura proporcional a la intensidad (4). El contorno del espectro puede imprimirse como una tabla de alturas a distintas frecuencias, manteniendo constante el intervalo de separación entre éstas, o bien puede representarse gráficamente con el trazador de curvas CALCOMP. En la segunda etapa, con un

número de iteraciones dado ($NI > 0$), se optimizan los valores de prueba de los parámetros a partir de las frecuencias asignadas a las transiciones entre niveles de energía siguiendo un método iterativo de tipo CB (II.3.2). Junto con los valores óptimos de los parámetros magnéticos (que mejor reproducen el espectro experimental) se imprimen sus errores, su matriz de correlación y los "vectores de error" (II.3.2) con sus errores standard. Se imprime también una tabla con el espectro calculado para los valores óptimos de los parámetros en la que además de los datos que contiene la tabla que se imprime en los cálculos directos aparecen las diferencias entre las frecuencias observadas y las calculadas.

El programa AB4C2V excede las 32.000 palabras de memoria del IBM 7090 por lo que se carga en memoria usando el "overlay" según el esquema siguiente



El programa NMR está siempre en memoria y su misión es cargar sucesivamente las ramas XENER, XFREQ y DIBUJO. La rama cargada en memoria destruye a la que la ocupaba y los valores de sus variables excepto las almacenadas en la zona común sin nombre. Análogamente cuando la rama XENER está en memoria puede cargar cualquiera de las subrutinas MATRIX, INVERT, etc. Los cálculos fundamentales se realizan en la rama XENER. En la rama XFREQ se determinan las frecuencias e intensidades de las líneas y la ta-

bla de dependencias a partir de los valores y vectores propios de la matriz hamiltoniana y de las derivadas parciales $\partial \lambda_1 / \partial p_m$ obtenidos en XENER. En la rama DIBUJO se calcula el contorno del espectro a partir de dichas frecuencias e intensidades.

El programa AB4C2V, una vez segmentado, ocupa 32.000 palabras de memoria. El tiempo de ejecución es de unos 8 minutos para el cálculo directo y unos 5 minutos por iteración en el ordenador IBM 7090. Los tiempos de C.P.U. en el ordenador UNIVAC 1108 son unas diez veces menores.

II.1.2.-Descripción

En la Fig. 8 aparece un diagrama de operación del programa AB4C2V. La rama XENER, después de una sección inicial de entrada de datos e impresión de los parámetros iniciales pone a cero el contador de iteraciones ITER y el de bloques JJ en que se factoriza la matriz hamiltoniana por especies de simetría. Los bloques H_j se forman secuencialmente. En la instrucción 127 se compara el valor de JJ con 4 (número de bloques) y si es menor se le suma una unidad y se pasa a formar el bloque correspondiente. Una vez diagonalizado H_j y calculadas las derivadas de los niveles de energía respecto de los parámetros el control vuelve a la instrucción 127.

La operación para cada bloque se realiza como se describe a continuación. Primero se obtienen las funciones simetrizadas. Para ello se forman las funciones producto para cuatro spines ϕ_q como una matriz QUANT de 16x4, cuyas filas equivalen a las ϕ_q siendo sus elementos los números cuánticos magnéticos de los núcleos ($\pm \frac{1}{2}$) en las ϕ_q . Las funciones simetrizadas de cuatro spines $\psi_p ([A \text{ ó } B]_4)$ son combinaciones lineales de las ϕ_q (Tabla 3) y se incluyen en un

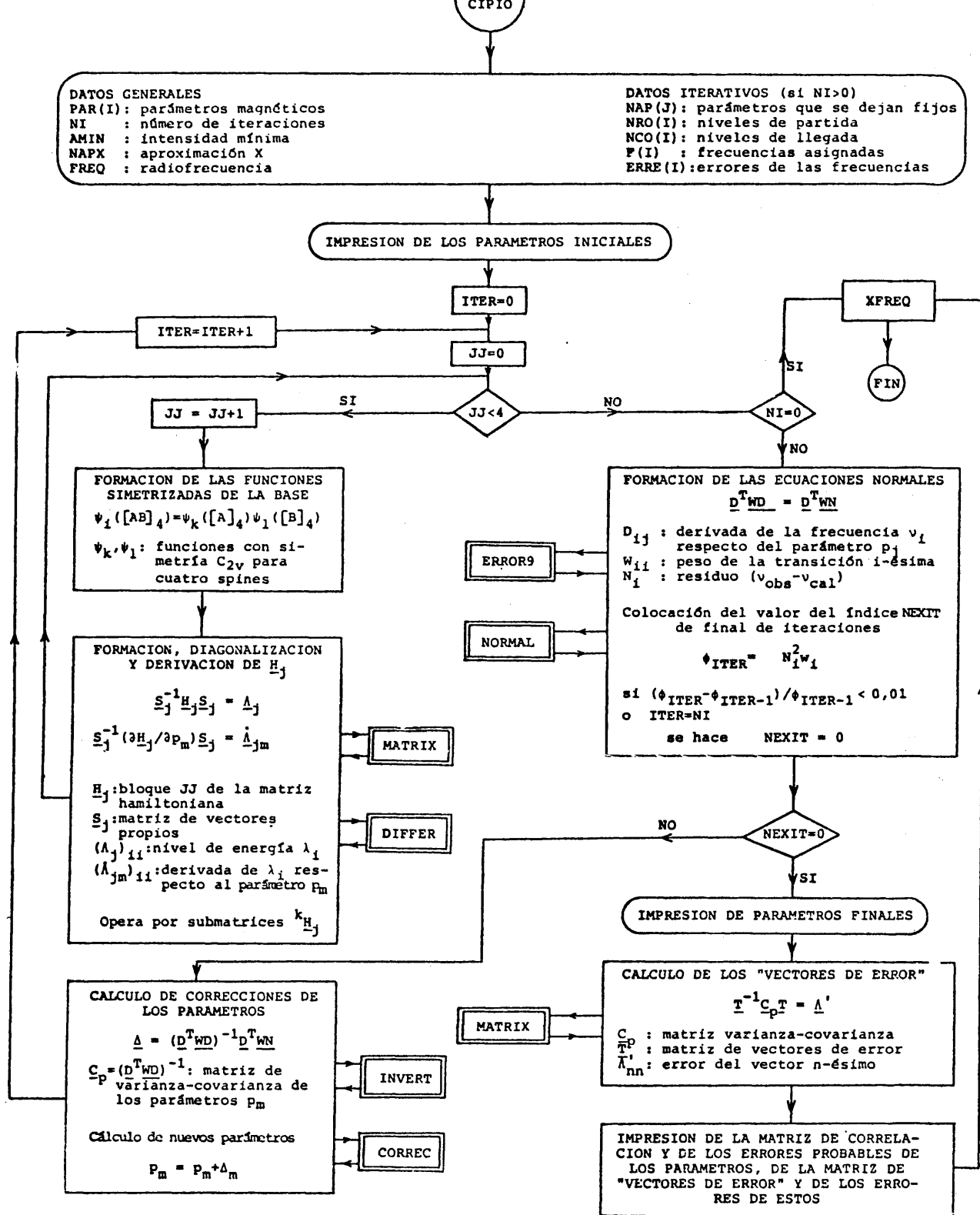


Figura 8. Diagrama de flujo del programa AB4C2V

subprograma BLOCKDATA como dos matrices FUS y CFUS. La fila p de FUS contiene las funciones ϕ_q (filas de QUANT) que intervienen en la expresión de $\psi_p([A \text{ o } B]_4)$ y la fila p de CFUS los coeficientes por los que están multiplicadas. En el BLOCKDATA se incluye también un vector ITBM, que indica la especie de simetría de las $\psi_p([A \text{ o } B]_4)$, y una matriz TBM con la Tabla 4 que da la especie de simetría de las funciones simetrizadas de ocho spines $\psi_i([AB]_4)$ obtenidas como producto de $\psi_k([A]_4)$ por $\psi_l([B]_4)$ ({4} de I.2), en función de las especies de simetría de éstas. Las funciones $\psi_i([AB]_4)$ de la especie en curso se seleccionan de acuerdo con TBM como filas de una matriz SF de dos columnas. El primer elemento de una fila de SF contiene la fila de FUS y CFUS que da $\psi_k([A]_4)$ y el segundo elemento es la fila que da $\psi_l([B]_4)$.

Una vez obtenidas las funciones $\psi_i([AB]_4)$ de la especie de simetría en curso se forma y diagonaliza el bloque correspondiente H_j tratando secuencialmente las submatrices ${}^k H_j$ en que se factoriza, según el valor de F_z , por orden decreciente de éste. Los elementos de ${}^k H_j$ se obtienen de {8} y {9} de I.2 y son combinaciones lineales de los parámetros p_m por lo que la matriz $\partial H_{jk} / \partial p_m$ es simplemente la matriz de los coeficientes de p_m en los elementos de ${}^k H_j$. La submatriz ${}^k H_j$ se diagonaliza con la subrutina MATRIX, que diagonaliza una matriz simétrica por el método de Jacobi, obteniendo los valores propios ${}^k \Lambda_j$ y vectores propios ${}^k S_j$. La subrutina MATRIX, en los cálculos directos inicia la diagonalización a partir de la matriz unidad, pero en los cálculos iterativos la inicia a partir de la matriz ${}^k S_j$ que diagonalizó a ${}^k H_j$ en la iteración precedente con lo que se consigue una reducción considerable en el tiempo de diagonalización. Las derivadas de los niveles de energía respecto de los parámetros ($\partial \lambda / \partial p_m$) son

los elementos diagonales de la matriz ${}^k_{S_j}^{-1} (\partial {}^k_{H_j} / \partial p_m) {}^k_{S_jk}$ que se calcula en la subrutina DIFFER.

Una vez realizados los cálculos precedentes para los cuatro bloques de \underline{H} el control pasa de instrucción 127 a la 290 donde se compara el número de iteraciones NI con cero. Si el cálculo es directo entonces NI=0 y se carga en memoria la rama XFREQ, XINT que calcula e imprime las frecuencias e intensidades de las transiciones y la tabla de dependencias. Si el cálculo es iterativo entonces NI>0 y se pasa a calcular las correcciones de los parámetros para la iteración en curso.

El cálculo de las correcciones se comienza formando la matriz \underline{D} y el vector \underline{N} . Los elementos D_{ij} son las derivadas parciales respecto a los parámetros p_j de las frecuencias de las transiciones asignadas v_i . Los elementos N_i son los residuos $(v_{obs} - v_{cal})_i$, es decir, las diferencias entre las frecuencias observadas y calculadas. A continuación se prueba la convergencia del proceso iterativo calculando la suma de cuadrados de los residuos ER2 con la subrutina ERROR9 y comparándola con la de la iteración precedente ER1. Si ER2-ER1 dividido por ER1 es menor de 0,01 se pone el índice de terminación de iteraciones NEXIT a cero. También se pone a cero dicho índice si se ha realizado el número máximo de iteraciones NI. Después de formar las matrices $\underline{D}^T \underline{W} \underline{D}$ y $\underline{D}^T \underline{W} \underline{N}$ de las ecuaciones normales mediante la subrutina NORMAL, en la instrucción 301, se compara el valor de NEXIT con cero. Si NEXIT es distinto de cero se calculan las correcciones a los parámetros para la iteración en curso y si es igual a cero se da por concluido el proceso iterativo.

Si NEXIT no es igual a cero se invierte, mediante la sub-

rutina INVERT, la matriz de coeficientes de las ecuaciones normales $\underline{D}^T \underline{W} \underline{D}$ resultando la matriz de varianza-covarianza de los parámetros \underline{C}_p . Multiplicando \underline{C}_p por el vector $\underline{D}^T \underline{W} \underline{N}$ se obtiene el vector $\underline{\Delta}$ de correcciones a los parámetros. Se calculan los nuevos valores de los parámetros con la subrutina CORREC y, después de pasar el índice de iteraciones ITER en una unidad, se transfiere el control a la instrucción 122 para iniciar una nueva iteración.

Si en la instrucción 301 se encuentra que NEXIT es cero se imprimen los valores finales de los parámetros y se calcula la matriz de correlación y los "vectores de error" diagonalizando la matriz \underline{C}_p . Después de imprimir los resultados de estos cálculos el control se transfiere a la rama XFREQ, XINT.

La rama XFREQ, XINT calcula las frecuencias, las intensidades y las derivadas de las frecuencias respecto a los parámetros, para las transiciones de intensidad superior a AMIN. Las frecuencias e intensidades las calcula la subrutina XINT a partir de las funciones de estado y niveles de energía determinados por XENER y aplicando las ecuaciones {11} y {12} de I.2. Después de ordenar las líneas por orden creciente de frecuencias se calculan las dependencias de éstas respecto a los parámetros aplicando la ecuación {27} de I.3 a las derivadas de los niveles de energía respecto a los parámetros obtenidas por XENER. Los resultados de estos cálculos se imprimen en la forma descrita al comiendo de II.1.1.

Opcionalmente la rama DIBUJO calcula el contorno del espectro que puede dibujarse con un trazador de curvas tipo CALCOMP e imprimirse como una tabla numérica.

II.2.-DEPENDENCIA ESPECTRAL RESPECTO A LOS PARAMETROS

En análisis espectral es útil conocer cómo cambia un espectro cuando se modifican los valores de los parámetros magnéticos. Esta dependencia es similar para los espectros de las moléculas $(\text{CH}_2)_4\text{X}$, ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$), por lo que se hace un estudio general del tema antes de describir el análisis de los espectros de cada sustancia por separado.

II.2.1.-Espectros de sistemas $[\text{AB}]_4(\text{C}_{2v})$

Las frecuencias e intensidades de las líneas del espectro de un sistema $[\text{AB}]_4(\text{C}_{2v})$ dependen de los valores de los parámetros de una forma complicada, por lo que el cálculo directo de un espectro (I.2) ha de realizarse con un computador electrónico (II.1). Hay, sin embargo, cuatro transiciones de la especie A_1 , las 1+2, 1+3, 74+76 (ver Tabla 6), cuyas frecuencias e intensidades son las que corresponden a un sistema AB con acoplamiento aparente $S_{AB} (\equiv {}^3S_{AB} + {}^4S_{AB})$ (ver Figura 1). Las frecuencias de estas líneas son

$$\frac{1}{2} \left[(\nu_A + \nu_B) \pm \left\{ (\nu_A - \nu_B)^2 + S_{AB}^2 \right\}^{1/2} \pm S_{AB} \right] \quad \{1\}$$

y la suma de sus intensidades es 16 ($\sim 1,6\%$ de la intensidad total). Si se consigue localizar estas líneas en el espectro, aplicando {1} puede obtenerse directamente ν_A , ν_B y $|S_{AB}|$.

Para el sistema $[\text{AX}]_4(\text{C}_{2v})$, es decir, si $|\nu_A - \nu_B| \gg |J_{AB}|$, las frecuencias de las líneas {1} pasan a ser

$$\nu_A \pm \frac{1}{2}S_{AX} ; \quad \nu_X \pm \frac{1}{2}S_{AX} \quad \{2\}$$

y sus intensidades se hacen iguales. Cuando es aplicable la aproximación X se pueden obtener expresiones analíticas para otras 32 transiciones (ver Tablas 5 y 6) cuyas frecuencias están dadas también por {2}. A ambos lados de los centros de gravedad, ν_A y ν_X , de las dos zonas de señales del espectro, y separadas de ellos $S_{AX}/2$ Hz, aparecerán cuatro bandas de igual intensidad. La intensidad de cada una de estas bandas es un 2% de la intensidad total, por lo que en general serán reconocibles con facilidad.

Cuando se analiza el espectro de una sustancia se trabaja en una región reducida del espacio de los parámetros. Para cada parámetro se puede estimar un valor de prueba y un intervalo, de pocos Hz en general, en el que se encontrará su valor real. Esta estimación se basa en datos extraídos de espectros de RMN de la propia sustancia, en datos bibliográficos de valores de los parámetros de moléculas similares o relacionadas, etc. El análisis espectral se centra pues, en pasar del punto del espacio de los parámetros definido por el conjunto de valores de prueba al punto definido por el conjunto de valores reales y que se supone próximo a él. Puesto que los cambios en los parámetros, Δp_m , son pequeños puede suponerse razonablemente que los cambios en las frecuencias de las transiciones dependen linealmente de ellos

$$\Delta \nu_i = \sum_m \left(\frac{\partial \nu_i}{\partial p_m} \right) \Delta p_m \quad \{3\}$$

Esta ecuación es la {19} de I.3 que es la base del método iterativo de CB. En el programa AB4C2V (II.1) se ha incluido el cálculo de las derivadas parciales $\partial \nu_i / \partial p_m$ en el cálculo directo de espectros.

La tabla de coeficientes de {3} o tabla de dependencias, es muy útil ya que permite estimar fácilmente cómo varían las frecuencias de un espectro dado al cambiar los valores de los parámetros. Los valores de $\Delta\nu_i$ predichos usando la tabla de dependencias serán tanto menos precisos cuanto mayores sean los Δp_m y cuanto menos lineal sea la dependencia real de las ν_i respecto a los p_m .

II.2.2.-Región de interés del espacio de los parámetros

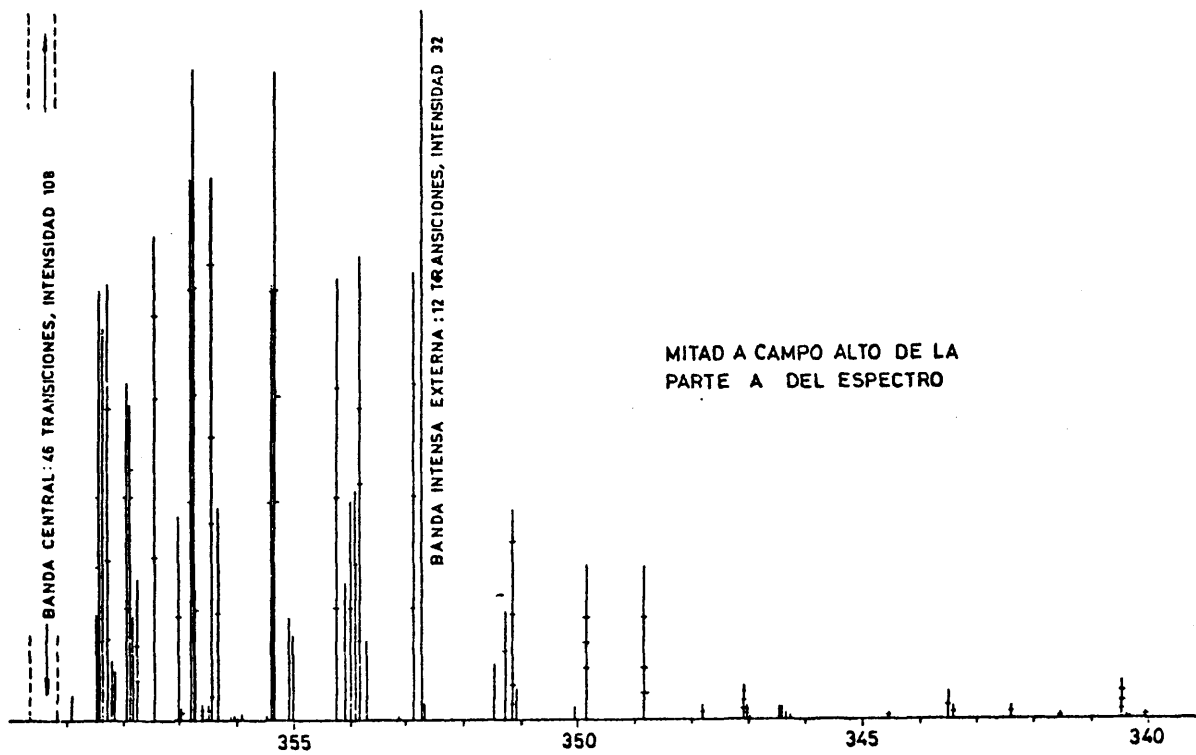
El estudio de la dependencia espectral en la región del espacio de los parámetros a que pertenecen los espectros de los anillos $(\text{CH}_2)_4\text{X}$ ha de comenzarse delimitando dicha región de interés. Para ello hay que tener en cuenta los datos empíricos bien conocidos de acuerdo con los cuales las constantes de acoplamiento de largo alcance son un orden de magnitud menores que las vecinales y que las geminales y el que los acoplamientos geminales son negativos mientras que los vecinales son positivos. Los espectros de las moléculas estudiadas ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$), constan de dos zonas de señales cuya separación es un orden de magnitud mayor que las constantes ${}^3J_{\text{AB}}$. Las zonas a campo bajo y a campo alto se asignan respectivamente a los hidrógenos en α - y en β - respecto a X.

Una vez delimitada la región de interés del espacio de los parámetros ha de seleccionarse un punto de ella (o varios), para calcular su espectro y la tabla de dependencias correspondiente. Dicho punto, a efectos de la presente discusión, se ha elegido en base a los valores de los parámetros magnéticos obtenidos para el tetrahidrofurano, usando la aproximación X y con los siguientes valores de los acoplamientos (en Hz):

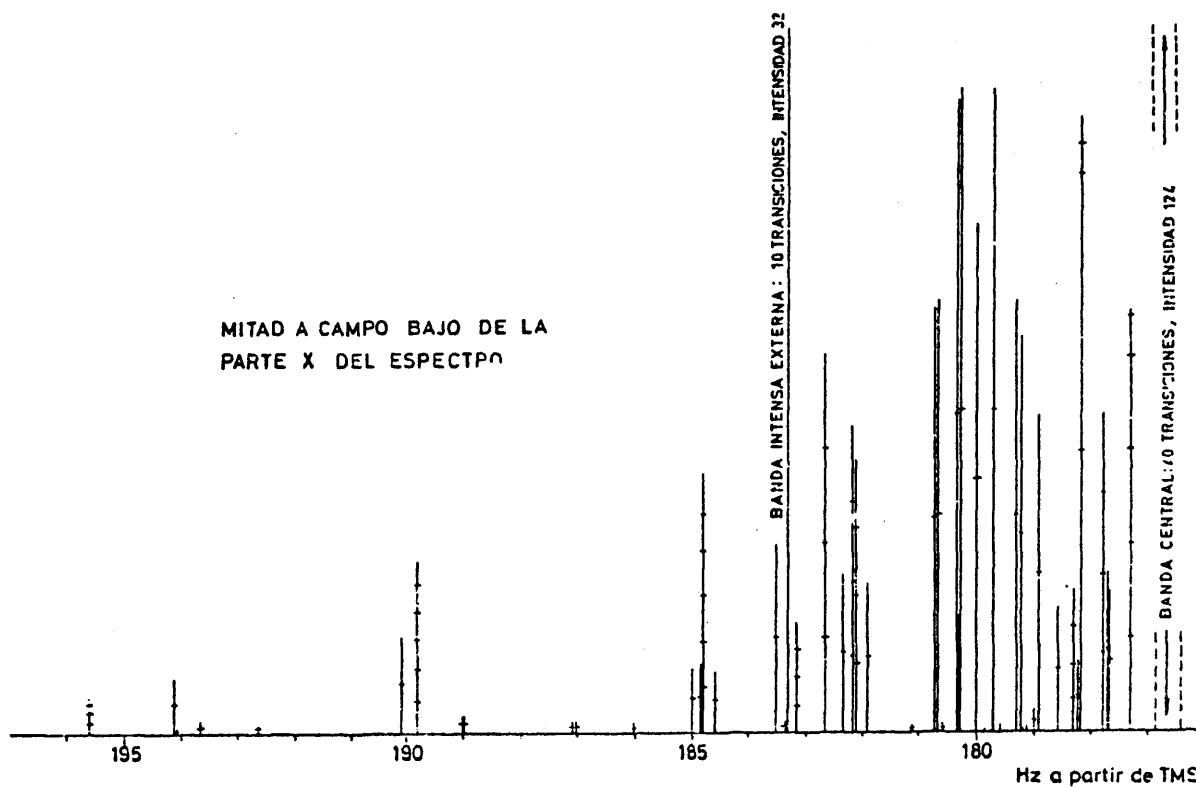
$$\begin{aligned}
 {}^2J_A &= -8,95 & {}^3J_X^c &= 8,80 & {}^3J_{AX}^c &= 7,40 & {}^4J &= 0 \\
 {}^2J_X &= -12,85 & {}^3J_X^t &= 6,10 & {}^3J_{AX}^t &= 5,87 & &
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

En la Figura 9 aparece el espectro calculado para el anterior conjunto de valores. Las zonas A y X no son idénticas pero ambas son simétricas respecto a sus centros individuales, ν_A y ν_X , por lo que en la Figura 9 sólo se ha representado una mitad de cada zona. Entre los rasgos comunes presentes en ambas zonas está una banda muy intensa centrada en ν_A (y ν_X). Cada una de estas bandas se debe a ~ 40 transiciones y su intensidad es el $\sim 12\%$ de la intensidad total. A ambos lados de estas bandas centrales aparece una zona de señales de intensidad media que termina en las bandas intensas externas. Cada una de estas bandas intensas externas es debida a ~ 10 transiciones (la mayoría de ellas son las dadas por la ecuación {2}) con una intensidad igual al $\sim 3\%$ de la intensidad total. Estas cuatro bandas intensas externas, junto con las dos bandas centrales dan el 40% de la intensidad total del espectro. Fuera del rango de frecuencias delimitado por las líneas intensas externas aparecen líneas de intensidad pequeña a las que nos referiremos como líneas externas.

Este espectro calculado simplificado (${}^4J=0$ y aproximación X) permite discutir las características generales de la dependencia espectral respecto a los parámetros magnéticos usando la tabla de dependencias. La Tabla 10 muestra los coeficientes de la ecuación {3} para algunas transiciones seleccionadas de las que se puede extraer información significativa sobre los valores de las constantes de acoplamiento.



MITAD A CAMPO ALTO DE LA
PARTE A DEL ESPECTRO



MITAD A CAMPO BAJO DE LA
PARTE X DEL ESPECTRO

Figura 9. Espectro calculado usando la aproximación X para el siguiente conjunto de constantes de acoplamiento (Hz):
 ${}^2J_A = -8,95$, ${}^2J_X = -12,85$, ${}^3J_X^c = 8,80$, ${}^3J_X^t = 6,10$, ${}^3J_{AX}^c = 7,40$
 ${}^3J_{AX}^t = 5,87$ y todas las ${}^4J = 0$

TABLA 10

Dependencia de las frecuencias respecto a los acoplamientos de algunas transiciones seleccionadas del espectro representado en la Figura 9

Freq.	Int. ^a	2D	$^3J^c_X$	$^3J^t_X$	$^3J^c_{AX}$	$^3J^t_{AX}$	$^4J^c_A$	$^4J^t_A$	$^4J^c_{AX}$	$^4J^t_{AX}$
178.19	9.86 (2)	0.00	-0.14	-0.13	0.26	0.26	0.00	0.00	-0.26	-0.26
178.59	1.11	0.71	-0.16	-0.44	-0.16	0.75	-0.16	0.44	0.12	0.29
178.59	1.11	0.71	-0.16	-0.44	-0.16	0.75	0.16	-0.44	0.12	0.29
181.93	1.31	-0.25	-0.22	0.47	0.16	0.71	-0.23	-0.47	0.09	0.04
181.93	1.31	-0.25	-0.22	0.47	0.16	0.71	0.23	0.47	0.09	0.04
182.11	4.84 (4)	0.00	-0.40	0.40	0.49	0.49	0.00	0.00	-0.49	-0.49
182.17	1.32	0.01	-0.30	0.30	0.39	0.57	0.30	-0.31	0.06	-0.03
182.17	1.32	0.01	-0.30	0.30	0.39	0.57	-0.30	0.31	0.06	-0.03
182.19	1.38	0.00	-0.31	0.31	0.41	0.55	-0.31	-0.31	0.04	0.00
182.19	1.38	0.00	-0.31	0.31	0.41	0.55	0.31	0.31	0.04	0.00
182.36	1.41	-0.04	-0.29	0.29	0.63	0.34	-0.31	0.28	0.14	-0.11
182.36	1.41	-0.04	-0.29	0.29	0.63	0.34	0.31	-0.28	0.14	-0.11
183.32	32.00(10)	0.00	0.00	0.00	0.50	0.50	0.00	0.00	0.50	0.50
183.51	3.24 (2)	0.00	-0.13	-0.03	0.61	0.61	0.00	0.00	-0.61	-0.61
184.59	0.55	-0.26	0.77	-0.52	0.12	0.76	0.77	-0.52	-0.02	0.15
184.59	0.55	-0.26	0.77	-0.52	0.12	0.76	-0.77	-0.52	-0.02	0.15
184.80	3.20 (4)	0.00	0.60	-0.60	0.49	0.49	0.00	0.00	-0.49	-0.49
184.81	0.68	0.03	0.67	-0.67	0.33	0.63	-0.69	0.65	-0.10	0.14
184.81	0.68	0.03	0.67	-0.67	0.33	0.63	0.69	-0.65	-0.10	0.14
184.85	0.61	-0.01	0.69	-0.67	0.37	0.59	0.69	0.67	-0.08	0.11
184.85	0.61	-0.01	0.69	-0.67	0.37	0.59	-0.69	-0.67	-0.08	0.11
184.99	0.57	-0.01	0.68	-0.68	0.56	0.40	-0.68	0.69	-0.02	0.06
184.99	0.57	-0.01	0.68	-0.68	0.56	0.40	0.68	-0.69	-0.02	0.06
186.01	0.09	-0.73	0.87	-0.21	0.79	-0.01	-0.87	-0.21	0.12	0.11
186.01	0.09	-0.73	0.87	-0.21	0.79	-0.01	0.87	0.21	0.12	0.11
189.82	1.12 (2)	0.00	0.88	0.78	0.06	0.06	0.00	0.00	-0.06	-0.06
189.82	0.48	0.00	0.49	0.35	0.50	0.52	-0.73	0.73	-0.01	0.00
189.82	0.48	0.00	0.49	0.35	0.50	0.52	0.73	-0.73	-0.01	0.00
189.82	0.48	0.00	0.49	0.35	0.51	0.51	0.73	0.73	-0.01	-0.01
189.82	0.48	0.00	0.49	0.35	0.51	0.51	-0.73	-0.73	-0.01	-0.01
190.09	1.62 (2)	0.00	0.46	0.36	0.54	0.54	0.00	0.00	-0.54	-0.54
192.65	0.07	0.73	0.85	0.50	-0.10	0.57	-0.48	0.20	0.21	0.32
192.65	0.07	0.73	0.85	0.50	-0.10	0.57	0.48	-0.20	0.21	0.32
194.12	1.02 (2)	0.00	0.87	0.87	0.33	0.33	0.00	0.00	-0.33	-0.33
195.62	0.17	0.00	0.96	0.96	0.36	0.35	0.96	0.96	0.15	0.15
195.62	0.17	0.00	0.96	0.96	0.36	0.35	-0.96	-0.96	0.15	0.15
195.62	0.17	0.00	0.96	0.96	0.37	0.34	-0.96	0.96	0.15	0.15
195.62	0.17	0.00	0.96	0.96	0.37	0.34	0.96	-0.96	0.15	0.15
348.83	0.45	0.00	-0.45	-0.31	-0.37	-0.35	-0.77	0.77	0.36	0.36
348.83	0.45	0.00	-0.45	-0.31	-0.37	-0.35	0.77	-0.77	0.36	0.36
348.83	0.91	0.00	-0.45	-0.31	-0.36	-0.36	-0.27	-0.27	0.36	0.36
348.83	0.91	0.00	-0.45	-0.31	-0.36	-0.36	0.27	0.27	0.36	0.36
349.83	0.91	0.00	-0.52	-0.38	-0.21	-0.20	0.21	0.21	0.21	0.21
349.84	0.91	0.00	-0.52	-0.38	-0.20	-0.21	0.71	0.71	0.21	0.21
349.83	0.46	0.00	-0.52	-0.38	-0.21	-0.20	-0.71	0.71	0.23	0.19
349.84	0.46	0.00	-0.52	-0.38	-0.20	-0.21	0.71	-0.71	0.18	0.23

a) Los números entre paréntesis indican el número de líneas que están situadas a la misma frecuencia y muestran idéntica dependencia respecto a los acoplamientos.

Cada banda central está formada por transiciones cuyas frecuencias, en general, no dependen apreciablemente de las constantes de acoplamiento. De las demás transiciones sólo una tercera parte de ellas muestran coeficientes no nulos para las constantes 2J dependiendo sus frecuencias siempre de ${}^2D = {}^2J_A - {}^2J_X$, es decir, los acoplamientos geminales afectan al espectro a través de su diferencia solamente. Además son las transiciones cuyas frecuencias dependen de 2D las que presentan valores más diferentes para los coeficientes de ${}^3J_{AX}^c$ y ${}^3J_{AX}^t$ y también para los de ${}^4J_{AX}^c$ y ${}^4J_{AX}^t$. Las transiciones cuyas frecuencias no dependen de 2D , dependen de las constantes J_{AX} a través de las sumas ${}^3S_{AX}$ y ${}^4S_{AX}$, mientras que de las constantes 4J_A y 3J_X pueden depender a través de las sumas y diferencias 4S_A o 4D_A y 3S_X o 3D_X .

Los rasgos generales y los más notables del espectro vendrán determinados, pues, por ${}^3S_{AX}$, 3S_X y 3D_X , mientras que ${}^3D_{AX}$, ${}^4D_{AX}$ y 2D influirán principalmente en la estructura fina, dadas las características de la dependencia espectral respecto a estas diferencias de acoplamientos. También afectarán a la estructura fina principalmente ${}^4S_{AX}$, 4S_A y 4D_A , debido a los valores pequeños de las constantes 4J . El parámetro 2S no alterará apreciablemente el espectro.

Cuando el valor de 2D se disminuye los coeficientes de 2D en la tabla de dependencias disminuyen paralelamente al igual que el número de líneas que dependen de 2D . Las líneas de intensidad apreciable al disminuir su dependencia de 2D solapan con líneas próximas mientras que las líneas débiles disminuyen la intensidad.

Al disminuir el desplazamiento químico relativo ($\nu_A - \nu_B$)

aparecen algunas desviaciones respecto al espectro calculado con la aproximación X. La simetría de cada zona se pierde. Sin embargo, para separaciones pequeñas de la aproximación X, puede aún establecerse una correspondencia entre las líneas a cada lado de las bandas centrales. También aparecen algunas transiciones con coeficientes de 2J_A apreciables en la ecuación {3}, pero se trata de casos en los que la linearización no da buenos resultados. Estas transiciones pueden agruparse por parejas de líneas separadas sólo por décimas de Hz y que muestran diferencias grandes en sus intensidades. Al aumentar 2S la línea débil de cada pareja se aproxima a la línea intensa y disminuye de intensidad.

Los espectros protónicos de las moléculas $(CH_2)_4X$, ($X=O,S,Se$) dependen fundamentalmente de los parámetros ${}^3S_{AB}$, ${}^4S_{AB}$, 3S_B , 3D_B , 4S_A y 4D_A tal como se ha descrito. De dichos espectros pueden obtenerse con cierta facilidad valores de prueba para estos parámetros muy próximos a los verdaderos. Para el espectro calculado que nos ha servido de base para estudiar la dependencia espectral (Figura 9 y Tabla 10) esto puede hacerse en la forma que se describe a continuación. Por medida directa de la separación entre las bandas intensas externas de la zona A (o de la B) se obtiene el valor de S_{AB} ($\approx {}^3S_{AB}$). El valor de 3S_B puede obtenerse de la separación respecto de la banda central de las líneas débiles más externas, como son, por ejemplo, las cuatro transiciones a 195,62 Hz (Figura 9) cuya dependencia de los parámetros magnéticos viene dada por (Tabla 10)

$$v_i = v_A + 0,96 {}^3S_B + 0,35 {}^3S_{AB} + 0,15 {}^4S_{AB} \pm 0,96 ({}^4J_A^c \pm {}^4J_A^t) \quad \{5\}$$

Sustituyendo en esta expresión los valores de ν_i , ν_A y ${}^3S_{AB}$ y despreciando el efecto de las constantes 4J , puede despejarse el valor de 3S_B . Cerca de las líneas intensas externas aparecen dos grupos de líneas cuya separación respecto a las primeras depende de 3D_B ($\approx 0,6$ 3D_B para el grupo externo y $\approx 0,3$ 3D_B para el interno) lo que permite obtener el valor de este parámetro.

Los valores absolutos de las dos constantes 4J_A pueden obtenerse de la separación entre las líneas más externas de la zona B, como son los que corresponden a las cuatro transiciones antes citadas cuyas frecuencias vienen dadas por la ecuación {5}. De acuerdo con esta ecuación el desdoblamiento de dichas líneas sólo depende de los valores absolutos de ${}^4J_A^c$ y ${}^4J_A^t$. El signo de estos acoplamientos influyen en la estructura de algunos grupos de líneas externas de la zona A del espectro. Tal es el caso de las transiciones centradas a 348,83 Hz y a 349,83 Hz cuyas dependencias se dan en la Tabla 10. Calculando las frecuencias de estas transiciones para pocos valores absolutos dados de ${}^4J_A^c$ y ${}^4J_A^t$ y distintas combinaciones de signos resultan desdoblamientos diferentes.

El valor de ${}^4S_{AB}$ puede obtenerse por ejemplo de la línea a 183,51 Hz en la Figura 9, que depende de 0,61 (${}^3S_{AB} - {}^4S_{AB}$). Una vez obtenidos los valores de prueba de todos estos parámetros un ajuste de las frecuencias de las líneas que dependen sólo de ellos proporcionará valores precisos de los mismos.

La obtención de los valores de 2D , ${}^3D_{AB}$ y ${}^4D_{AB}$ es más complicada. Comparando el espectro experimental con el calculado para valores nulos de estas diferencias entre acoplamientos, habrá zonas de ambos que apenas difieran y habrá otras zonas en las que

se noten diferencias más o menos acusadas. Dando valores no nulos a 2D , ${}^3D_{AB}$ y ${}^4D_{AB}$ aparecerán en estas últimas zonas transiciones cuyas frecuencias dependen de dichos parámetros. Estas frecuencias han de modificarse convenientemente para que el espectro calculado concuerde con el experimental, lo que permite evaluar correcciones para 2D , ${}^3D_{AB}$ y ${}^4D_{AB}$ usando la tabla de dependencias. Desgraciadamente, las dependencias reales son escasamente lineales por lo que esta etapa del análisis resulta sumamente laboriosa y ha de recurrirse a realizar repetidos cálculos directos de espectros.

El signo de ${}^2D = {}^2J_A - {}^2J_B$ puede tomarse como positivo puesto que la constante 2J en fragmentos $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{X}- \\ | \end{array}$, (X=O,S,Se), es de esperar que sea más positiva que en fragmentos $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ | \end{array}$. La elección del signo de los demás parámetros consistentes en diferencias de acoplamientos (D) no puede hacerse, en principio, en base a datos experimentales de moléculas relacionadas ni tampoco pueden obtenerse todos ellos del análisis espectral debido a la existencia de intercambios de acoplamientos que dejan invariante el espectro de RMN (I.1.5). Este último hecho puede usarse para simplificar el análisis en la forma siguiente. Dado que la permutación de constantes ${}^3J_{B^c} \rightleftharpoons {}^3J_B^t$, ${}^4J_{A^c} \rightleftharpoons {}^4J_A^t$ y ${}^4J_{AB^c} \rightleftharpoons {}^4J_{AB}^t$ no altera el espectro de RMN puede elegirse arbitrariamente el signo de 3D_B . Una vez elegido el signo de 3D_B el signo de 4D_A afectará al espectro y habrá de tenerse en cuenta la posibilidad de que sea positivo o de que sea negativo. La permutación ${}^3J_{AB^c} \rightleftharpoons {}^3J_{AB}^t$ y ${}^4J_{AB^c} \rightleftharpoons {}^4J_{AB}^t$ también deja invariante el espectro por lo que puede elegirse arbitrariamente el signo de ${}^3D_{AB}$ o bien el de ${}^4D_{AB}$.

II.3. TETRAHIDROFURANO (THF)

II.3.1.-Muestras, espectrómetro y espectros

Se usó THF comercial (MERK, 99,7%) cuyo espectro de RMN no presenta señales debidas a impurezas por lo que no fue necesario someterlo a ningún proceso de purificación. Con este THF se preparó una disolución diluída en SC_2 añadiendo una pequeña cantidad de tetrametilsilano (TMS) para usar su señal de resonancia como referencia y "lock" internos. La disolución se preparó directamente en un tubo standard de vidrio de 5 mm de diámetro externo determinándose por pesada las cantidades de cada sustancia introducidas en él. La concentración resultante, en fracciones molares fue: $x_{THF} = 0,10$; $x_{TMS} = 0,10$ y $x_{CS_2} = 0,80$. El oxígeno disuelto se eliminó por desgasificación en línea de vacío mediante la repetición del proceso de congelado con aire líquido, obtención del vacío para extraer el aire de la muestra y fusión del sólido a temperatura ambiente. Después de repetir el proceso cuatro veces se cerró el tubo a la llama. El objeto de la desgasificación es eliminar el oxígeno disuelto que, por ser paramagnético, da origen a un ensanchamiento de las líneas de absorción. La operación se llevó a cabo sin pérdida apreciable de sustancia y las concentraciones relativas de THF y TMS, determinadas a partir de la curva integral del espectro de RMP, fueron igual que las iniciales.

El espectro de RMP del THF a 100 MHz se muestra en las Figuras 10, 11 y 12 y se obtuvo, al igual que los de las demás sustancias, con un espectrómetro VARIAN, modelo XL-100, instalado en el Centro Nacional de Química Orgánica de Madrid.

Este espectrómetro está formado por un electroimán que proporciona un campo magnético intenso \vec{H}_0 (23.490 gauss), homogéneo (variación espacial pequeña) y estable (variación con el tiempo pequeña). El electroimán recibe voltaje regulado de una fuente de potencia y está termostatzado por medio de un intercambiador de calor con doble circuito de agua. En el entrehierro del imán van situadas una serie de bobinas que permiten optimizar la homogeneidad introduciendo campos magnéticos débiles función de x , y , y^2 , xy , etc. Los cambios rápidos de \vec{H}_0 , estabilización de tiempo corto, se eliminan con un estabilizador de flujo mediante bobinas situadas en ambas caras del imán que corrigen cambios de flujo magnético. Los cambios lentos de \vec{H}_0 (drift) se eliminan mediante el sistema de "lock". En el entrehierro del imán va situada la sonda que lleva un orificio cilíndrico en el que se introduce un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro externo y unos 14 cm de longitud que contiene la muestra. El tubo se hace rotar para promediar los gradientes de campo en la zona ocupada por la muestra lo que equivale a un aumento de la homogeneidad del campo. En la sonda está la bobina transmisora en cuyo eje, perpendicular a \vec{H}_0 y en posición vertical, queda situada la muestra. Por esta bobina circula una corriente de frecuencia ν , obtenida de un oscilador de cristal, que crea en el eje de la misma un campo magnético rotatorio débil \vec{H}_1 , perpendicular a \vec{H}_0 , denominado campo de observación.

El campo \vec{H}_0 orienta los imanes nucleares de la muestra dando origen a una magnetización nuclear \vec{M} que varía cuando al barrer ν se alcanza la condición de resonancia ($h\nu = \Delta E$). Esta variación de \vec{M} induce corrientes en la bobina detectora que está situada con su eje perpendicular al de la bobina transmisora y

a \vec{H}_0 . La señal detectada puede registrarse gráficamente o exponerse en un osciloscopio.

A la sonda se alimenta además una frecuencia constante que satisface la condición de resonancia para una línea intensa de la muestra, la del TMS en nuestro caso, sobre la que se hace el "lock". La señal detectada para esta línea se mantiene siempre máxima, es decir, bajo condición de resonancia, corrigiéndose automáticamente el campo magnético, si es preciso, por medio del estabilizador de flujo. Se evita así el "drift" del \vec{H}_0 .

Los espectros experimentales usados en análisis espectral deben de ser de calidad óptima para poder apreciar con claridad las líneas componentes del contorno y medir con exactitud sus frecuencias. La calidad de un espectro viene dada principalmente por la anchura de las líneas a mitad de altura (resolución), que debe ser mínima, y por la razón señal/ruido, que debe ser máxima. Para una muestra desgasificada la anchura de las líneas a mitad de altura suele estar determinada por la homogeneidad de \vec{H}_0 que es preciso ajustar antes de registrar los espectros. Para este ajuste se usó una muestra desgasificada de ortodichlorobenceno disuelto en acetona deuterada con algo de TMS. Se hizo el "lock" en la señal del TMS y se variaron los catorce controles correspondientes del espectrómetro hasta obtener la máxima intensidad y la mejor forma de línea para la señal del "lock". A continuación se repitió la misma operación con la muestra de THF y se registraron los espectros que se muestran en las Figuras 10, 11 y 12. Los espectros de las Figuras 10 y 11 se registraron con una velocidad de barrido de 0,005 Hz/seg., la menor del espectrómetro, y con un campo de observación (campo de rf) de 45 dB.

Las zonas externas de líneas débiles, Figura 12, se registraron con una velocidad de barrido doble y con un campo de rf de 55 dB.

La velocidad de barrido debe mantenerse suficientemente baja ya que a medida que aumenta, la forma de línea pierde simetría y llega a aparecer un batido característico después de pasar la frecuencia de resonancia. La anchura a mitad de altura de las líneas de los espectros obtenidos es 0,10 Hz y su forma es algo asimétrica sin que aparezcan batidos. La razón señal/ruido aumenta al elevar la intensidad de rf hasta que aparece el fenómeno de saturación que se caracteriza por la distorsión y pérdida de intensidad de las líneas. Cuanto menor es la velocidad de barrido antes se alcanza el nivel de intensidad de rf que produce saturación. Los espectros de las Figuras 10 y 11 muestran una ligera saturación en algunas zonas que se aprecia porque aparecen con menor intensidad en el espectro experimental que en el calculado. Por ello, y para evitar la saturación, al registrar las zonas externas de líneas débiles, Figura 12, usando una intensidad de rf mayor que para las demás zonas, se aumentó también la velocidad de barrido.

Las frecuencias de las líneas del espectro se determinaron por interpolación lineal entre las frecuencias de dos puntos del espectro medidas directamente con un contador de frecuencias incorporado al espectrómetro, tomando hasta las centésimas de Hz. Previamente se comprobó la linealidad de frecuencias del registro gráfico usando dicho contador. Teniendo en cuenta que la anchura a mitad de altura de una línea es 0,10 Hz, el error en la determinación de su centro es menor de 0,02 Hz a

menos que esté muy próxima a otras y no pueda apreciarse claramente en cuyo caso puede ser mayor.

II.3.2.-Análisis espectral

El espectro protónico del THF depende principalmente de los parámetros ${}^3S_{AB}$, ${}^4S_{AB}$, 3S_B , 3D_B , 4S_A y 4D_A para los que pueden obtenerse valores de prueba con relativa facilidad en la forma descrita en el capítulo precedente. El valor de ${}^3S_{AB}$ es aproximadamente igual a la separación entre las bandas intensas externas de la zona A o de la zona B. El valor de 3S_B puede obtenerse de la separación de las líneas débiles más externas respecto a la banda central y el de 3D_B de la separación respecto a las bandas intensas externas de los grupos de líneas más próximas a ellas.

El valor y signo de las constantes 4J_A y 4J_B se obtiene examinando la estructura fina de las zonas externas del espectro. En la zona B, Figura 12, aparecen dos líneas a 195,16 y 195,79 Hz que corresponden a las cuatro transiciones que aparecen a 195,62 Hz en la Figura 9 y cuyas frecuencias están dadas por la ecuación {5} de II.2. Puesto que sólo aparecen dos líneas, una de las 4J_A ha de ser casi nula. De la separación entre estas líneas 0,63 Hz $\approx 1,9 \left| {}^4S_A \right|$ se deduce que la otra constante 4J_A debe valer $\approx 0,35$ Hz. El signo de esta constante afecta a la estructura de algunos grupos de líneas de la zona A del espectro. Uno de estos es el formado por las seis líneas entre 348,50 y 349,96 Hz en la Figura 12, que corresponden a las ocho transiciones de frecuencias 348,83 y 349,83 Hz en la Tabla 10. Cuatro de estas transiciones están centradas a 348,83 Hz, dos con intensidad 0,45, que dependen de $\pm 0,77 {}^4D_A$, y otras dos con intensidad 0,91, una

que depende de $-0,27 \ ^4S_A$ y la otra que depende de $-0,77 \ ^4S_A$. Para $\ ^4S_A = \pm 0,35$ resultan dos modelos de desdoblamiento diferentes. Los modelos de desdoblamiento para las cuatro transiciones centradas en 349,83 Hz son casi simétricos de los anteriores. Comparando ambos desdoblamientos con el espectro real éste coincide con el correspondiente a $\ ^4S_A < 0$ mientras que para $\ ^4S_A > 0$ se obtiene un modelo de desdoblamiento muy diferente del experimental.

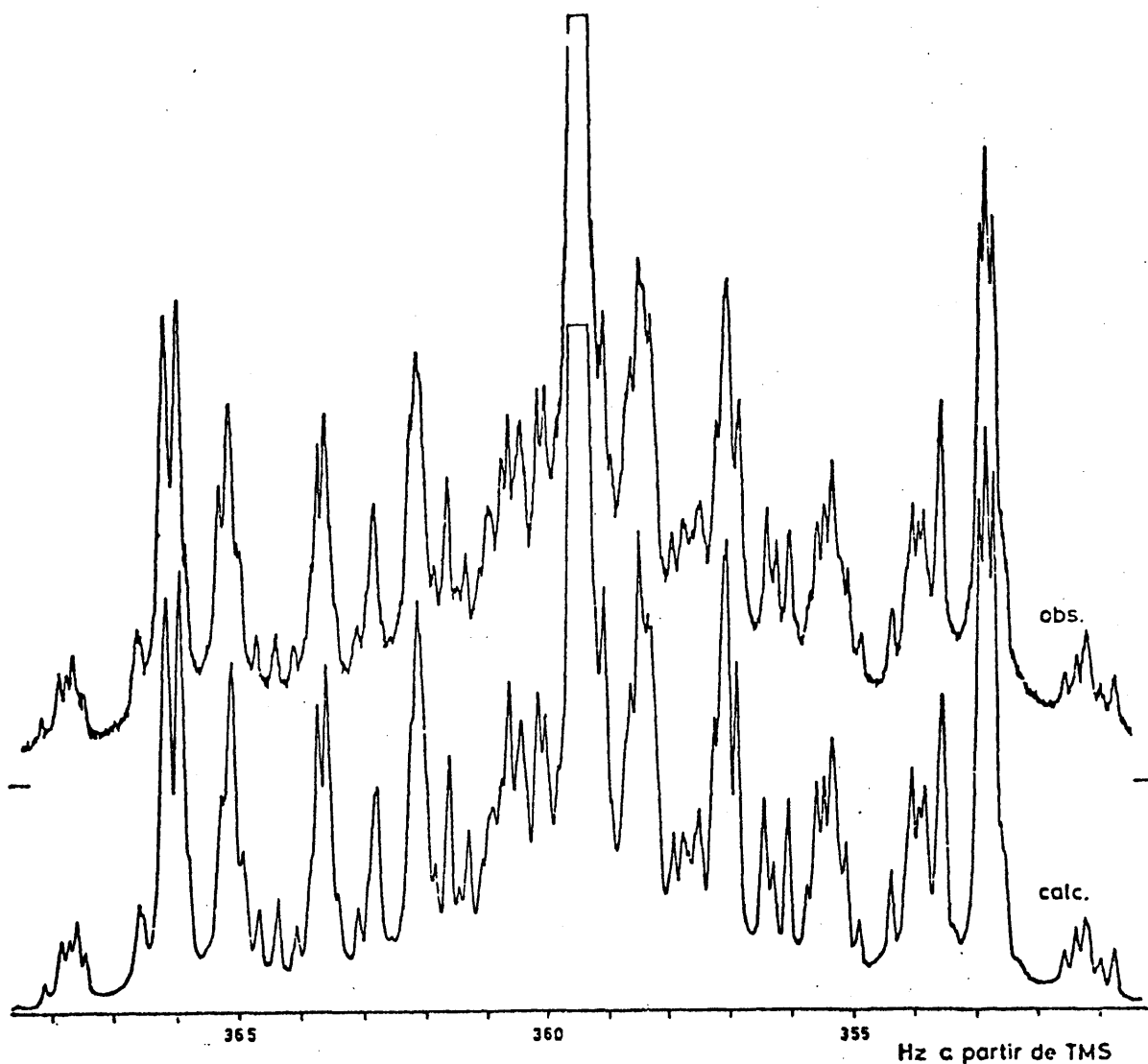


Figura 10. Espectro observado y calculado (simulado) para los protones A del THF.

Finalmente, ${}^4S_{AB}$ debe tomar un valor de $\approx -0,5$ Hz para reproducir, entre otros rasgos, la posición de la línea a 183,88 Hz, Figura 11, que corresponde a la línea a 183,51 Hz de la Tabla 10 y que depende de $0,61 ({}^3S_{AB} - {}^4S_{AB})$. Si ${}^4S_{AB} = 0$ esta línea aparece demasiado próxima a la línea externa intensa a 183,1 Hz.

Una vez obtenidos los valores de prueba de todos estos parámetros se asignaron las frecuencias de las líneas que dependen sólo de ellos y se llevó a cabo un refinamiento iterativo

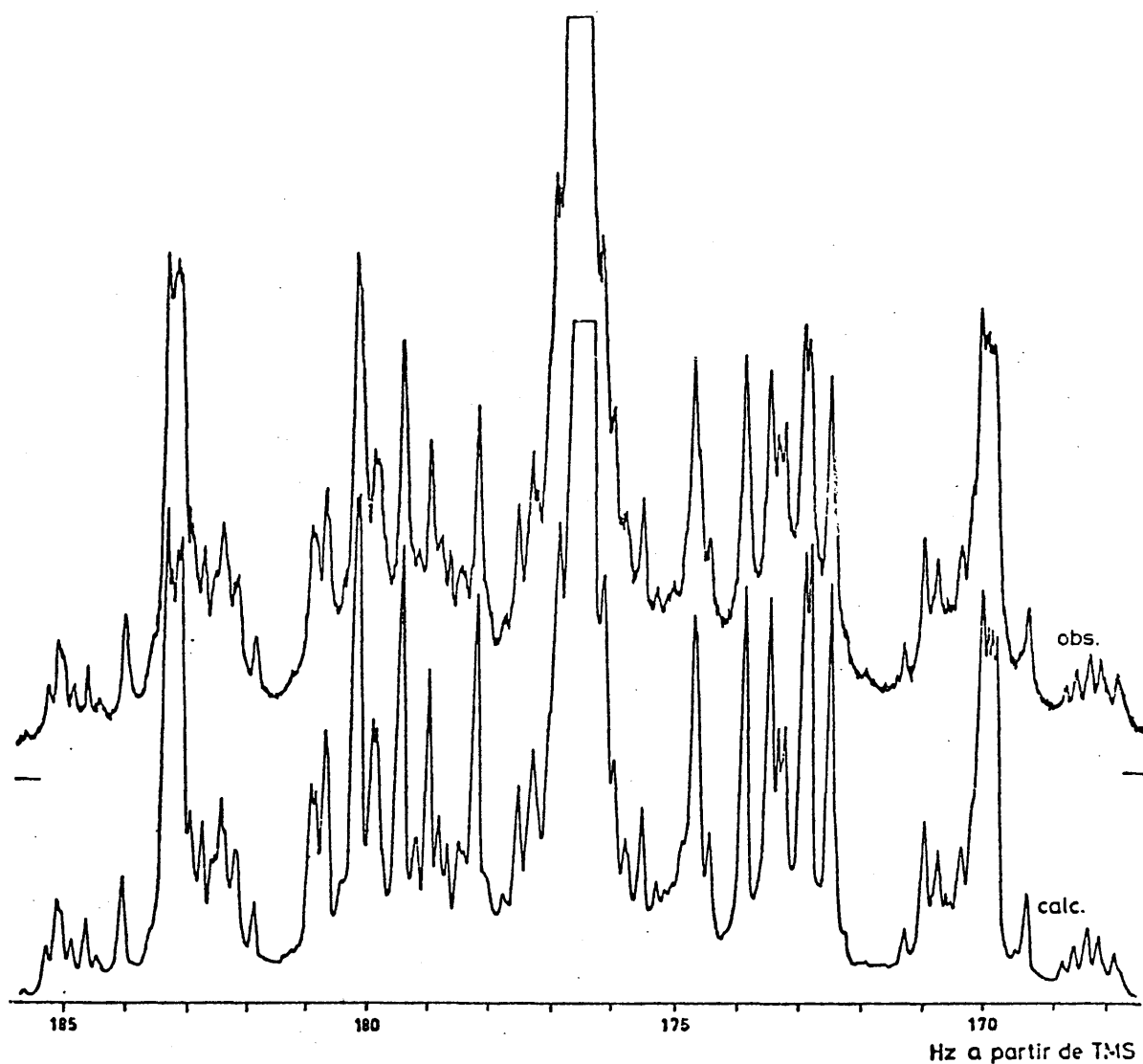


Figura 11. Espectro observado y calculado (simulado) para los protones B del THF.

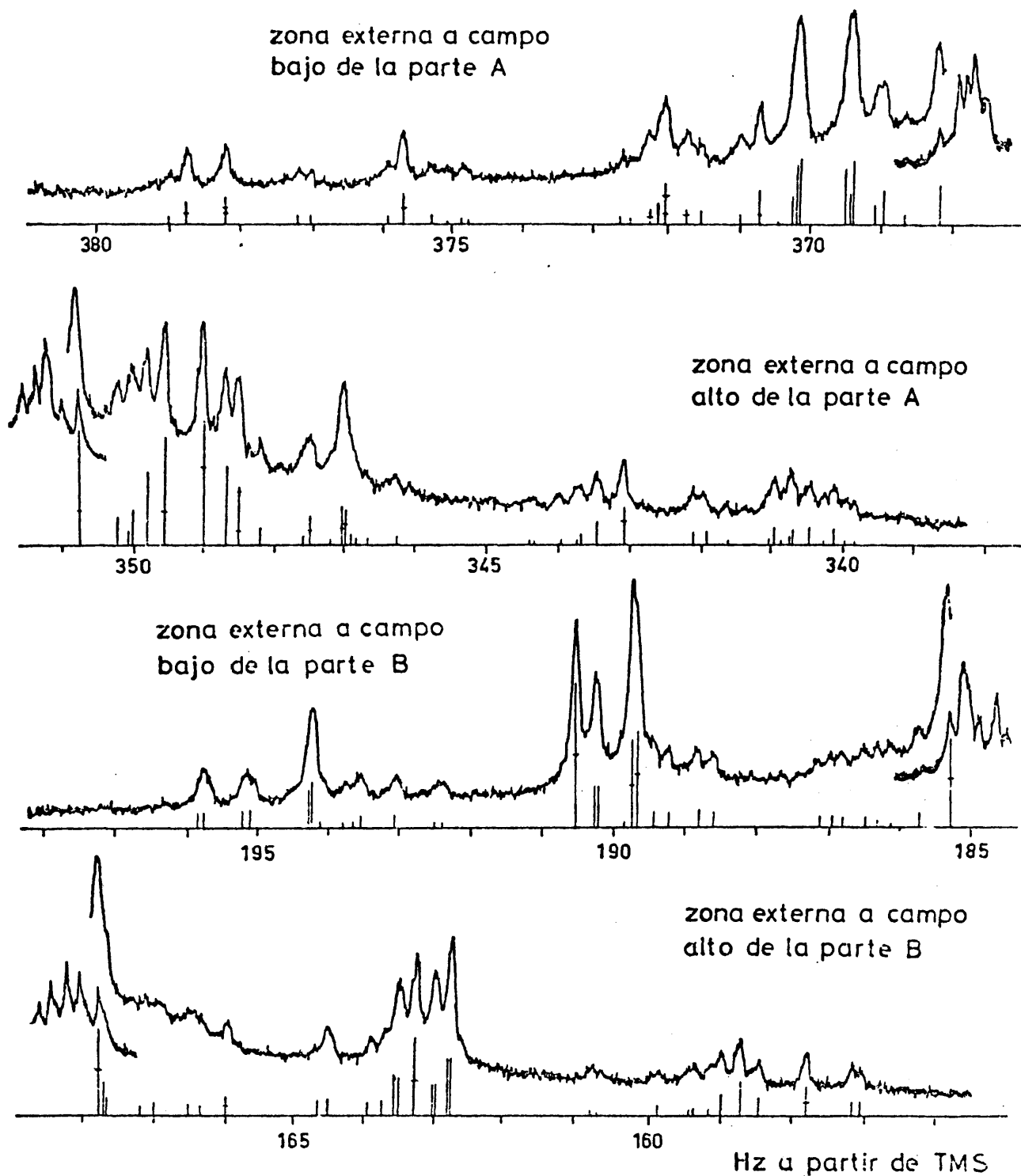


Figura 12. Espectro observado y calculado (diagrama de líneas) para las regiones externas de las zonas A y B del THF.

para los mismos. Con los valores resultantes de este cálculo iterativo y tomando ${}^2D = {}^3D_{AB} = {}^4D_{AB} = 0$ se calculó un espectro cuya estructura fina difiere notoriamente de la del espectro experimental en algunas zonas. Para corregir estas diferencias se calcularon espectros dando valores distintos de cero a dichos parámetros D. Se tomó ${}^3D_B = 2,70 \text{ Hz} > 0$ y se consideraron las dos alternativas de que ${}^4D_A = 0,33 \text{ Hz} > 0$ y ${}^4D_A = -0,33 \text{ Hz} < 0$. De acuerdo con II.2.2 a ${}^3D_{AB}$ y a 2D se les dieron siempre valores positivos mientras que a ${}^4D_{AB}$ se le dieron valores positivos y negativos. Las tablas de dependencias se usaron para obtener nuevos valores de 2D , ${}^3D_{AB}$ y ${}^4D_{AB}$ a partir de las correcciones de las frecuencias de las líneas que dependen de ellos. Con estos valores se calcularon nuevos espectros que permitieron obtener valores mejores de dichos parámetros D. El proceso se repitió hasta conseguir un espectro calculado suficientemente próximo al experimental como para poder realizar una asignación espectral que incluyese transiciones cuyas frecuencias dependiesen de las diferencias de acoplamientos. Esto condujo a unos valores de los parámetros magnéticos muy poco diferentes de los finales (Tabla 11). Las diferencias más notorias entre el espectro experimental y el calculado para ${}^2D = {}^3D_{AB} = {}^4D_{AB} = 0$ desaparecen casi, haciendo ${}^2D \simeq 4$ y ${}^3D_{AB} \simeq 1,5 \text{ Hz}$. Las pequeñas diferencias que restan y que se apreciarían difícilmente con espectros de menor resolución que los que hemos utilizado, sólo pueden eliminarse haciendo ${}^4D_{AB} \simeq 0,5 \text{ Hz}$ para ${}^4D_A > 0$.

Comparando el espectro experimental con el calculado para los anteriores valores de los parámetros magnéticos, se realizó una asignación espectral incluyendo sólo las líneas experimentales mejor definidas y las transiciones calculadas que pudiesen asignarse con certeza. Para esta asignación de frecuencias

se llevó a cabo un refinamiento iterativo de los parámetros magnéticos dejando fija una de las constantes 2J ya que, en otro caso aparecían problemas de indeterminación en los cálculos. Con los valores refinados de los parámetros se completó más la asignación y se hizo un nuevo cálculo iterativo. El proceso se repitió varias veces hasta obtener los valores de los parámetros que aparecen en la Tabla 11 y que resultaron de un cálculo iterativo correspondiente a una asignación de 490 transiciones de un total de 713 transiciones calculadas de intensidad mayor de 0,05. Las transiciones no asignadas pertenecen a las bandas centrales y a líneas débiles oscurecidas por otras más intensas próximas a ellas. Para este cálculo iterativo no fue preciso fijar ninguna de las constantes 2J . La desviación media entre las frecuencias calculadas y observadas fue de 0,015 Hz y, como puede apreciarse en las Figuras 10, 11 y 12, la concordancia entre el espectro calculado y el experimental es excelente.

II.3.3.-Resultados

En la Tabla 11 se dan los valores finales de los parámetros magnéticos del THF, obtenidos del análisis iterativo de su espectro de RMP, junto con sus errores probables, los "vectores de error" y los errores standard de éstos.

Los errores de los acoplamientos 2J son notoriamente mayores que los de las restantes constantes de acoplamiento y el coeficiente de correlación entre ellas, 0,99, es el mayor de todos. Esto está de acuerdo con el hecho de que su influencia en el espectro es debida casi exclusivamente a su diferencia 2D . Los errores de los demás acoplamientos son pequeños siendo los

TABLA 11

Desplazamientos químicos (ν , Hz a partir de TMS; 100 MHz), constantes de acoplamiento (J(Hz)), errores probables de los parámetros estimados y vectores de error para el espectro de RMP del tetrahidrofurano (Solución en S₂C, x=0,1)

Parámetro	Valor	Error probable	Vectores de error																	
ν_A	359,354	0,002	0,45	0,84	0,28	0,10	-0,02	0,05	0,01	0,00	0,02	-0,02	0,01	0,00	0,02	-0,02	0,01	0,00		
ν_B	176,686	0,003	0,56	-0,53	0,61	0,18	0,01	-0,02	0,01	0,05	0,03	0,00	0,01	0,05	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	
$2J_A$	-8,97	0,053	-0,02	0,00	-0,01	-0,03	-0,03	0,00	-0,03	0,06	0,62	-0,34	-0,01	0,06	0,62	-0,34	-0,01	0,06	0,70	
$2J_B$	-12,77	0,053	0,02	0,00	0,01	0,02	0,03	0,00	0,03	-0,06	-0,61	0,33	0,01	-0,06	-0,61	0,33	0,01	-0,06	0,71	
$3J_C$	8,800	0,003	-0,47	0,06	0,45	0,28	-0,11	0,09	0,12	-0,67	0,09	0,03	0,05	-0,67	0,09	0,03	0,05	-0,67	0,00	
$3J_B$	6,102	0,003	-0,38	0,06	0,36	0,01	-0,54	0,15	0,07	0,61	-0,14	-0,08	-0,09	0,61	-0,14	-0,08	-0,09	0,61	0,00	
$3J_{AB}$	7,626	0,005	-0,22	0,07	0,11	0,31	0,46	-0,09	0,00	0,34	0,32	0,61	-0,18	0,34	0,32	0,61	-0,18	0,34	0,00	
$3J_{AB}^t$	6,094	0,005	-0,19	0,04	0,09	0,36	0,54	-0,11	0,11	0,20	-0,30	-0,59	0,19	0,20	-0,30	-0,59	0,19	0,20	0,00	
$4J_C$	-0,022	0,003	0,07	-0,05	-0,28	0,66	-0,22	0,29	-0,59	0,00	-0,02	-0,02	0,00	0,00	-0,02	-0,02	0,00	0,00	0,00	
$4J_A$	-0,351	0,003	0,16	-0,03	-0,03	0,46	-0,30	-0,18	0,72	0,01	0,06	0,04	-0,02	0,01	0,06	0,04	-0,02	0,01	0,00	
$4J_B$	0,007	0,009	0,03	-0,04	-0,04	-0,07	0,10	0,65	0,22	0,11	0,10	0,16	0,68	0,11	0,10	0,16	0,68	0,11	0,00	
$4J_{AB}^t$	-0,463	0,008	0,05	-0,04	-0,05	-0,04	0,21	0,64	0,23	-0,07	-0,06	-0,15	-0,68	-0,07	-0,06	-0,15	-0,68	-0,07	0,00	
Error standard			0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,007	0,010	0,018	0,011	0,007	0,010	0,018	0,011	0,011	0,11

mayores los de las constantes ${}^4J_{AB}$, entre las que aparece un coeficiente de correlación de $-0,88$ de acuerdo con el hecho de que el espectro depende principalmente de la suma ${}^4S_{AB}$. Siguen en magnitud los errores de las constantes ${}^3J_{AB}$ cuyo coeficiente de correlación, igual a $-0,72$, refleja de nuevo la dependencia espectral de ${}^3S_{AB}$. De los restantes coeficientes de correlación sólo el de las constantes 3J_B , $-0,51$, es mayor de $0,5$ en valor absoluto.

Los "vectores de error" son las combinaciones lineales de parámetros que dan errores máximos o mínimos. El error máximo $0,11$, lo da un "vector de error" que es prácticamente $\sim 0,7 {}^2S$, de acuerdo con la pequeña influencia de 2S en el espectro. Los errores individuales de las constantes 2J se deben principalmente al error involucrado en la suma ya que el error de su diferencia es sólo de $0,01$ Hz, como se deduce del "vector de error" que es $\sim -0,6 {}^2D + 0,3 {}^3D_{AB}$ cuyo error es $0,007$. Lo contrario ocurre para los errores de las ${}^4J_{AB}$ que provienen de ${}^4D_{AB}$ principalmente ya que en este caso el error de ${}^4S_{AB}$ es bastante menor. Lo mismo puede decirse de los acoplamientos ${}^3J_{AB}$.

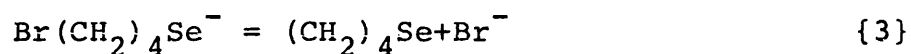
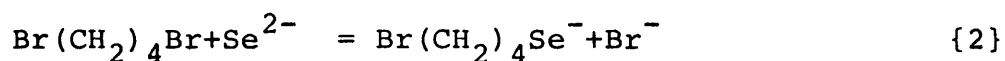
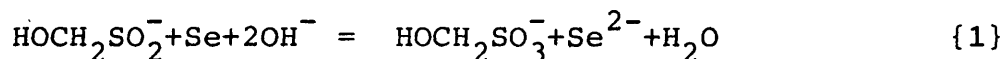
Los errores reales de las constantes 2J y más concretamente el de 2S son bastante mayores que los dados en la Tabla 1. En efecto, cuando 2S se cambia en 1 Hz manteniendo constante el valor de 2D , el espectro no cambia prácticamente. Las transiciones que dependen de 2S_A no cambian apenas su frecuencia debido a que paralelamente cambia su derivada respecto a 2J_A . Estas transiciones pueden agruparse en pares de líneas con una separación de $0,2-0,3$ Hz e intensidades muy diferentes. Al aumentar 2S la línea débil de cada pareja se aproxima a la línea intensa. La localización en el espectro de dichas líneas débiles es poco segura, lo que no permite incluirlas en la asignación de frecuencias.

Los errores reales de las demás constantes de acoplamiento pueden estimarse que son $\pm 0,02$ Hz.

II.4.-TETRAHIDROSELENOFENO (THS)

II.4.1.-Síntesis y espectros

El THS se sintetizó según el método de McCullough y Lefohn (52) haciendo reaccionar 1,4-dibromobutano con el ión Se^{2-} obtenido por reducción del selenio metálico con la sal sódica del ácido hidroximetanosulfónico ($\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$) en medio básico. Aunque el mecanismo de las reacciones de síntesis no es conocido, la estequiometría está representada por las ecuaciones

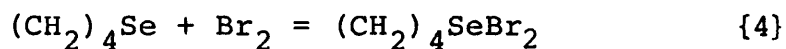


El THS se purifica convirtiéndolo en dibromuro de THS que, una vez recristalizado, se reduce nuevamente a THS.

El procedimiento práctico seguido es el siguiente. Se mezclan en un matraz de tres bocas 90 gr de la sal sódica del ácido hidroximetanosulfónico, 25 gr de polvo de selenio y 70 gr de lentejas de NaOH. Se agregan 300 ml de agua y se calienta a reflujo durante 15 minutos. A continuación, manteniendo un reflujo suave, se añaden lentamente durante unos 30 minutos, con un embudo de decantación, 38 ml (0,32 moles) de 1,4-dibromobutano. El aparato se modifica luego para extraer el THS por destilación con arrastre de vapor con un condensador de refrigerante de serpentín y un receptor sumergido en una mezcla de hielo y agua. La destilación se continúa hasta que

deja de condensar THS aceitoso. El THS se separa con un embudo de decantación y se seca sobre SO_4Mg anhidro.

El THS obtenido contiene algo de $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ sin reaccionar que puede interferir en el análisis de su espectro de RMP. Para purificarlo se convierte en dibromuro de THS disolviéndolo en 15-20 veces su peso de Cl_4C y añadiendo gota a gota, agitando, una disolución de Br_2 en Cl_4C (2-3 M) hasta una cantidad dentro del 5 % de la cantidad estequiométrica.



Si el Br_2 se añade demasiado rápidamente, o en exceso, puede formarse perbromuro. Los cristales de dibromuro de THS se disuelven en metanol en ebullición (1 gr por 12 ml) del que se recristalizan como agujas amarillas brillantes. El dibromuro se reduce por reflujo con metabisulfito sódico acuoso. En una reducción típica se calientan a reflujo, durante 10-15 minutos, en un matraz de tres bocas, 20 gr de dibromuro de THS, 72 gr de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ y 250 ml de agua. Se forma un complejo entre el SO_2 y el THS que da a la muestra un color amarillo brillante. Para eliminar el SO_2 se agrega una disolución de 30 gr de NaOH en 75 ml de agua. El THS se extrae por destilación con arrastre de vapor, se separa y se seca.

La obtención del THS se realizó a partir de productos MERK para síntesis. Debido al desagradable olor del THS y a la toxicidad de los gases que se desprenden las reacciones se llevaron a cabo en vitrina.

El THS purificado no presenta señales de impurezas en RMP ni en cromatografía gaseosa y su espectro de masas puede explicarse satisfactoriamente como debido a la molécula de $(\text{CH}_2)_4\text{Se}$.

Con este THS se preparó una muestra desgasificada de características análogas a las de la muestra de THF descrita en II.3.1. La concentración resultante, en fracciones molares, fué: $x_{\text{THS}}=0,07$, $x_{\text{TMS}}=0,03$ y $x_{\text{CS}_2}=0,90$.

El espectro de RMP a 100 MHz aparece en las Figuras 13, 14, 15 y 16. Los espectros de las Figuras 13 y 14 se registraron con una velocidad de barrido de 0,005 Hz/seg y una intensidad de rf de 40 dB. Presentan una anchura de línea a mitad de altura de 0,09 Hz. Los espectros de las zonas externas de líneas débiles, Figuras 15 y 16, se registraron con la misma velocidad de barrido y una intensidad de rf de 50 dB. Algunos fragmentos de las zonas externas aparecen también en las Figuras 15 y 16 obtenidos con una intensidad de rf de 60 dB.

II.4.2.-Análisis espectral

La separación entre las bandas centrales de las dos zonas de señales del espectro de RMP del THS es de 83 Hz por lo que su desviación de la aproximación X es mayor que la del espectro del THF para el que dicha separación es 183 Hz. Las desviaciones de la aproximación X que cabe esperar pueden conocerse comparando el espectro calculado para $\nu_A - \nu_B = 83$ Hz con el calculado haciendo la aproximación X. Aunque la estructura fina cambia bastante la dependencia espectral general respecto a los parámetros magnéticos sigue siendo la descrita en II.2.2.

La obtención de valores de prueba de los parámetros $^3S_{AB}$, $^4S_{AB}$, 3S_B , 3D_B , 4S_A y 4D_A puede hacerse en forma análoga a la descrita para el THF, pero ha de tenerse en cuenta que las desviaciones de la aproximación X son ahora mayores. Las transiciones de cada una de las bandas intensas externas,

que haciendo la aproximación X aparecen a la misma frecuencia y en el THF se esparcen $\sim 0,25$ Hz, en el espectro del THS se esparcen $\sim 0,5$ Hz (ver Figuras 13 y 14). La separación entre los centros de las bandas intensas externas de cada zona, ~ 13 Hz, es igual a S_{AB} . Los grupos de líneas situados a ambos lados de cada banda intensa externa están separados de éstas aproximadamente lo mismo que en el espectro del THF por lo que el valor de $|^3D_B|$ del THS debe ser similar al de esta molécula, 2,7 Hz. El valor de 3S_B , sin embargo, debe ser $\sim 2,5$ Hz menor que el del THF ya que la separación, en cada zona del espectro, entre las líneas débiles más externas y las bandas centrales es menor, en dicha frecuencia, en el espectro del THS que en el del THF.

Dada la notoria influencia de las desviaciones de la aproximación X sobre la estructura fina del espectro del THS, los valores de prueba de $^4S_{AB}$, 4S_A y 4D_A han de obtenerse usando espectros calculados con los valores precedentes de $^3S_{AB}$, 3S_B y 3D_B y un desplazamiento químico relativo $\nu_A - \nu_B = 83$ Hz. Los valores absolutos de las constantes 4J_A pueden obtenerse del desdoblamiento de las líneas más externas de la zona A. Las cuatro transiciones que aparecen a 195,62 Hz en la Figura 9 y cuyas frecuencias están dadas por la ecuación {5} de II.2 corresponden en el espectro del THS a tres bandas cuyas frecuencias son 212,63, 213,11 y 213,49 Hz y cuyas intensidades están en la relación 2/1/1 (ver Figura 16). De acuerdo con {5} debía aparecer un multiplete simétrico, pero no es así debido a la desviación de la aproximación X. En el espectro calculado haciendo $^4J_A^c = ^4J_A^t = 0$ las cuatro transiciones citadas aparecen en un intervalo de frecuencias de $\sim 0,2$ Hz. Usando la tabla de

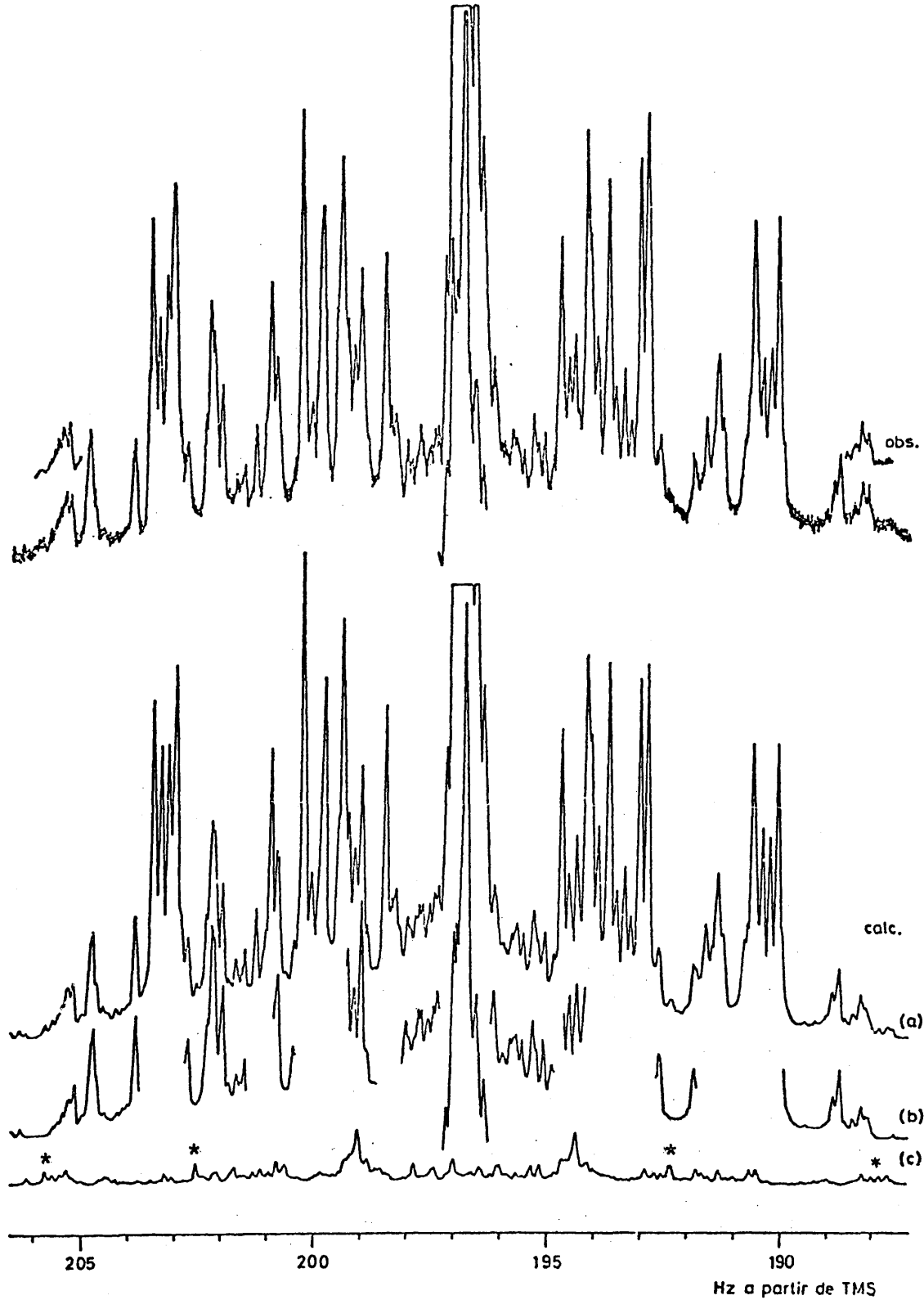


Figura 13. Espectro observado y calculado para los protones B del THS. Debajo del contorno calculado total, (a), aparecen la contribución de los "satélites de ^{77}Se ", (c), y algunas zonas del contorno calculado sin considerar estos satélites, (b).

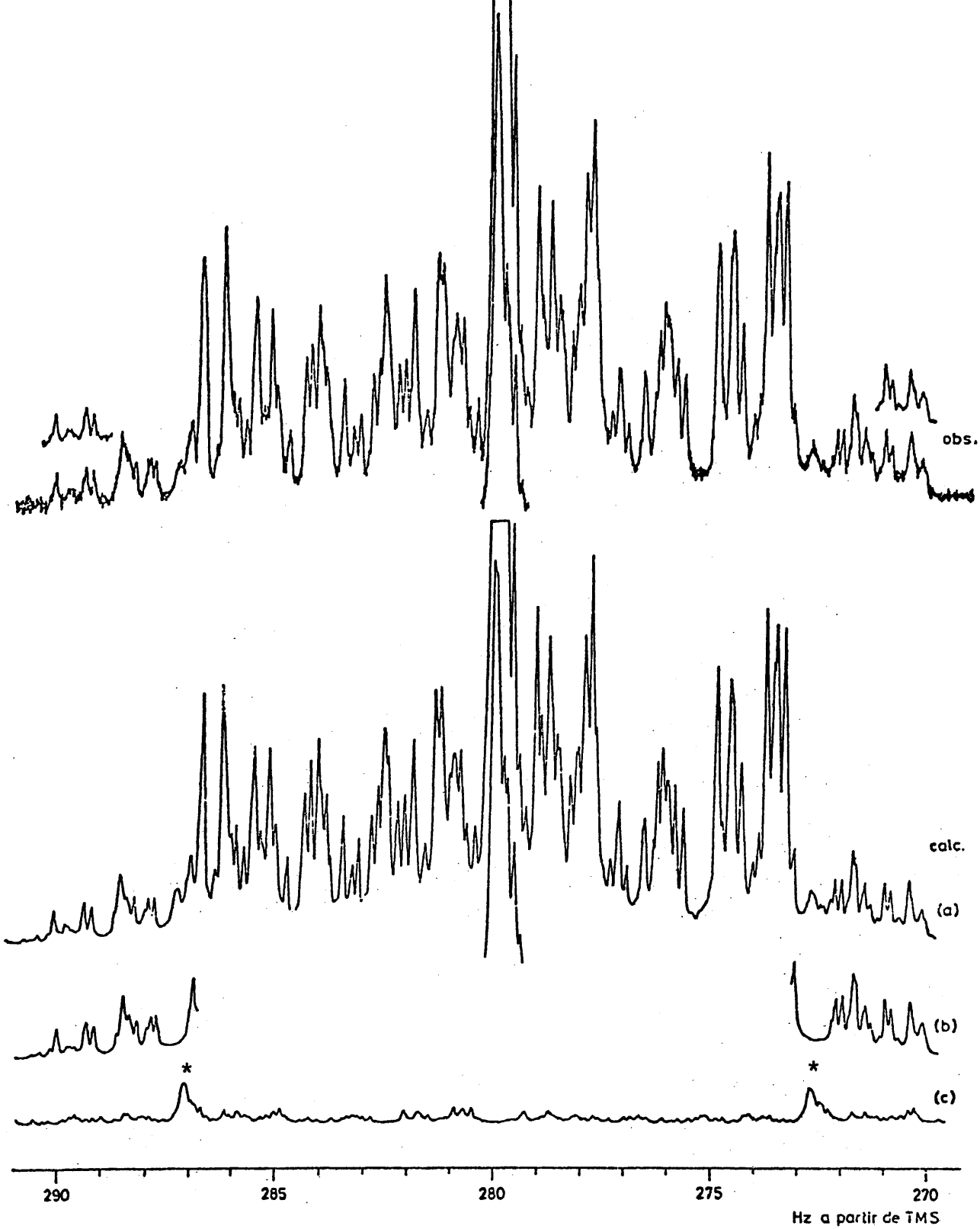


Figura 14. Espectro observado y calculado para los protones A del THS. Debajo del contorno calculado total, (a), aparecen la contribución de los "satélites de ^{77}Se ", (c), y algunas zonas del contorno calculado sin considerar estos satélites, (b).

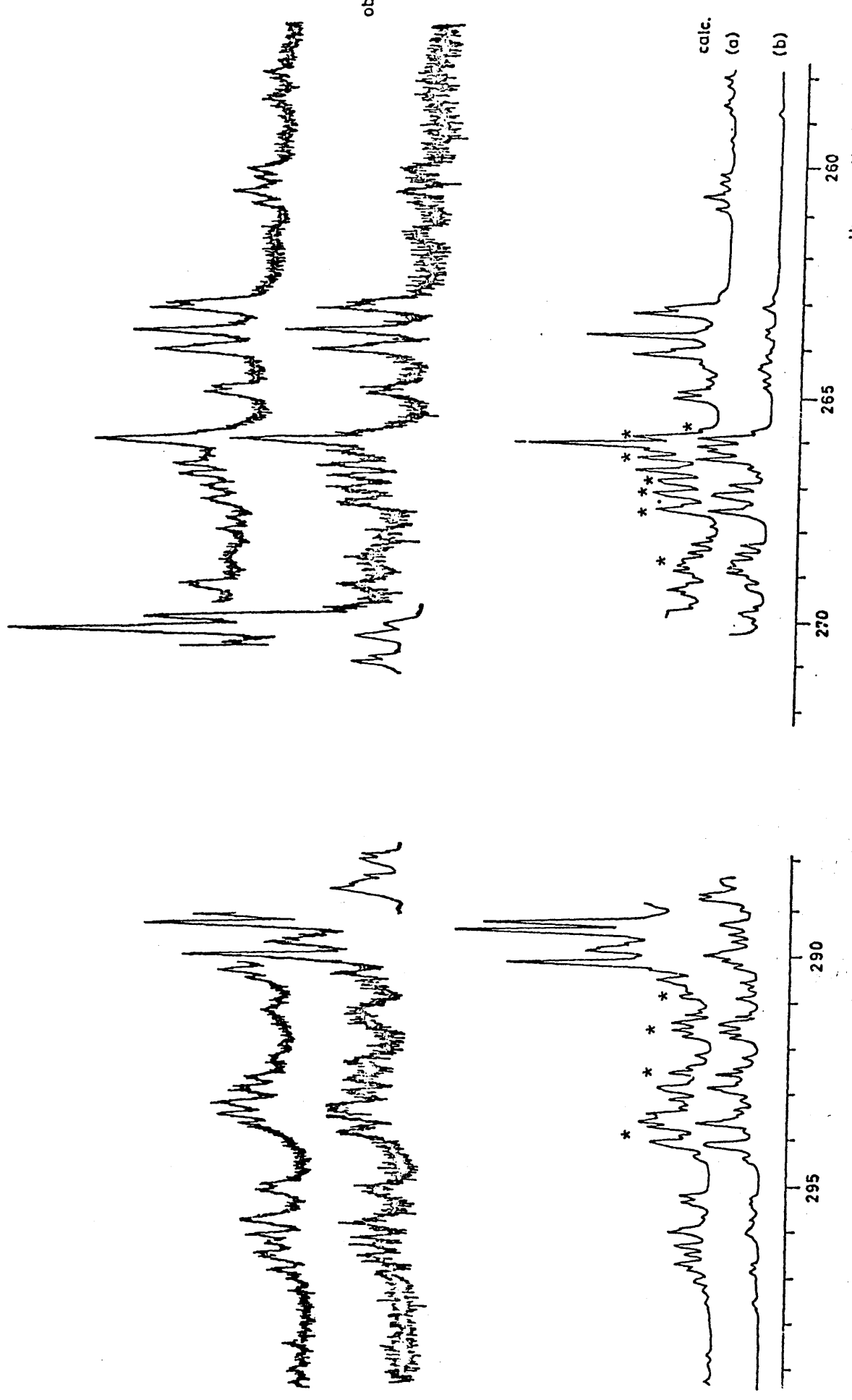


Figura 15. Espectro observado y calculado para las regiones externas de la zona A del TMS. Debajo del contorno calculado total, (a), aparece la contribución de los "satélites de ^{77}Se ", (b).

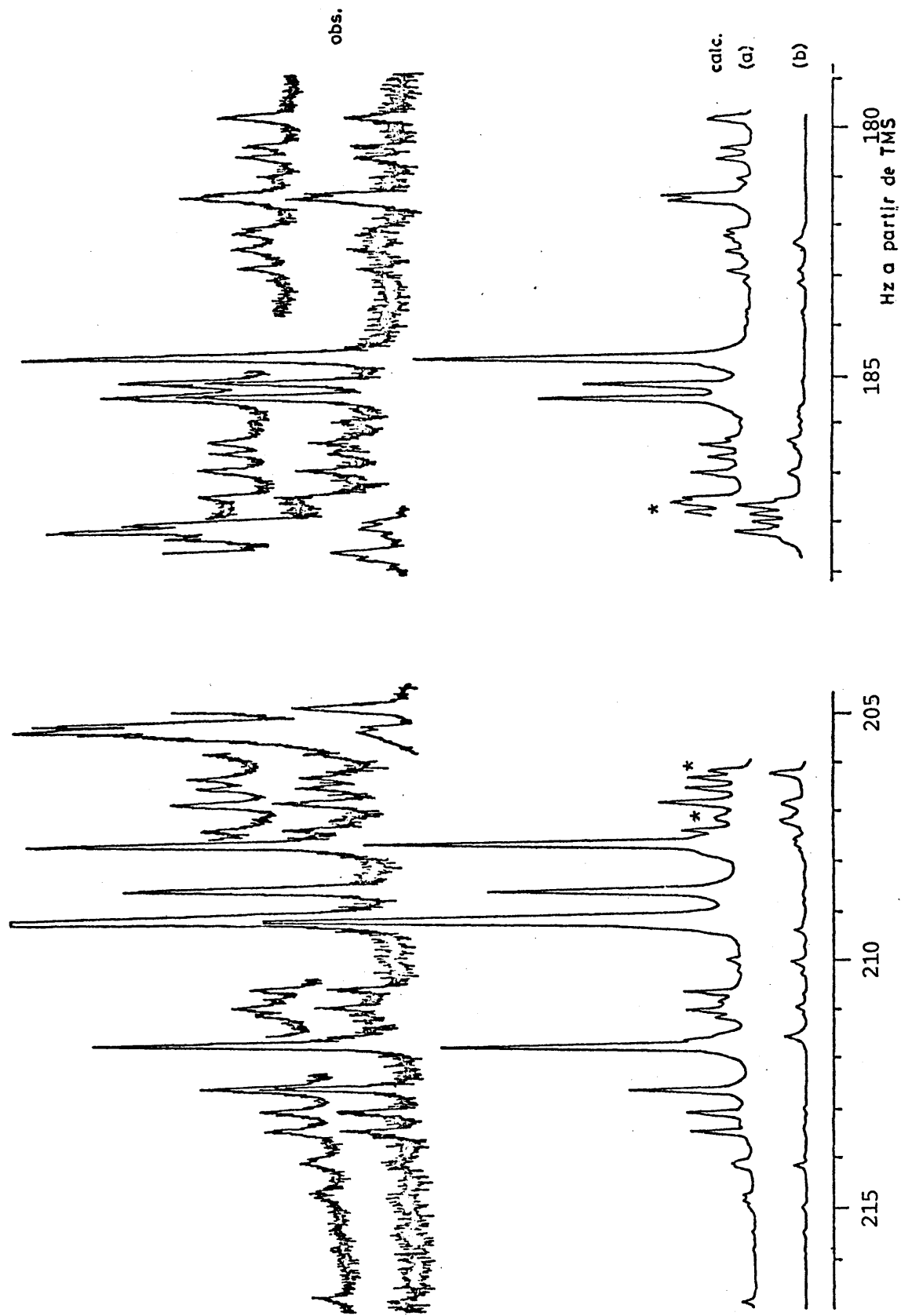


Figura 16. Espectro observado y calculado para las regiones externas de la zona B del TMS. Debajo del contorno calculado total, (a), aparece la contribución de los "satélites de ^{77}Se ", (b).

dependencias para calcular sus frecuencias, para valores no nulos de dichas constantes, se reproduce el espectro experimental dándoles valores absolutos de $\sim 0,1$ y $\sim 0,4$ Hz. El valor de ${}^4S_{AB}$ puede estimarse como $\sim -0,1$ Hz a partir de varias líneas del espectro y en especial de la línea a 203,88 Hz (Figura 13) que depende de $0,6 ({}^3S_{AB} - {}^4S_{AB})$ y que corresponde a la línea a 183,15 Hz de la Figura 9. Esta línea aparece próxima a una banda intensa externa y su separación del centro de ésta es menor que la separación correspondiente en el espectro del THF de acuerdo con los valores respectivos de ${}^4S_{AB}$. El signo de las constantes 4J_A se determinó comparando los espectros calculados para las distintas combinaciones de signos con el espectro experimental. Se obtuvo concordancia adecuada únicamente para los valores $+0,1$ y $-0,4$ de las constantes 4J_A .

Una vez obtenidos los valores de prueba de todos estos parámetros se asignaron las frecuencias de las líneas que dependen sólo de ellos y se llevó a cabo un refinamiento iterativo para los mismos. Con los valores resultantes y tomando ${}^2D = {}^3D_{AB} = {}^4D_{AB}$ se calculó un espectro cuya estructura fina difiere notablemente de la del espectro experimental en algunas zonas. Para corregir estas diferencias se calcularon espectros dando valores distintos de cero a dichos parámetros D. Se tomó ${}^3D_B = -2,95$ Hz < 0 y se consideraron las dos alternativas de que ${}^4D_A = 0,45$ Hz > 0 y ${}^4D_A = -0,45$ Hz < 0 . De acuerdo con II.2.2 a ${}^4D_{AB}$ y a 2D se les dieron siempre valores positivos mientras que a ${}^3D_{AB}$ se le dieron valores positivos y negativos. Al igual que para el THF (II.3.2), los valores de 2D , ${}^3D_{AB}$ y ${}^4D_{AB}$ se fueron variando sistemáticamente hasta conseguir un espectro calculado suficientemente próximo al experimental como para poder realizar una asignación es-

pectral incluyendo transiciones cuyas frecuencias dependiesen de dichas diferencias de acoplamientos. Esto condujo a unos valores de los parámetros magnéticos muy próximos a los finales (Tabla 12). El espectro calculado con dichos valores de los parámetros concordaba bastante bien con el experimental excepto que las bandas a 272,67 y 287,32 Hz de éste no aparecían en el calculado. Estas bandas se interpretaron como "satélites de ^{77}Se ". El isótopo ^{77}Se tiene spin 1/2 y su abundancia natural es del 7,5 %, por lo que la influencia de sus "satélites" en el contorno espectral es pequeña. En consecuencia, se procedió como en el THF haciendo asignaciones cada vez más completas en base a los espectros calculados con los parámetros resultantes de un refinamiento iterativo basado en la asignación precedente. En cada asignación sólo se añadían las transiciones que podían asignarse con certeza y las líneas experimentales débiles que no aparecían en el espectro calculado se suponían debidas a las moléculas con ^{77}Se . Los valores finales de los parámetros aparecen en la Tabla 12 y resultaron de un cálculo iterativo correspondiente a una asignación de 475 transiciones de las 790 transiciones calculadas, de intensidad mayor de 0,05. Al igual que en el THF las transiciones no asignadas pertenecen a las bandas centrales y a líneas débiles oscurecidas por otras más intensas próximas a ellas. En el cálculo iterativo correspondiente a los valores finales de los parámetros magnéticos del THS no se dejó fijo el valor de ningún parámetro. La desviación media entre las frecuencias calculadas y observadas fué de 0,017 Hz. La concordancia entre el espectro calculado y el experimental es, en general, excelente excepto en las zonas en que hay una contribución apreciable de los "satélites de ^{77}Se ".

En las moléculas de THS con ^{77}Se este núcleo se acopla con los hidrógenos unidos a los carbonos en α - y β - con constantes de acoplamiento $^2J^*$ y $^3J^*$, respectivamente. Las señales de ^{77}Se aparecen muy separadas de las de ^1H y puede aplicarse la aproximación X para calcular el espectro protónico de dichas moléculas. Este espectro estará formado por dos subespectros que corresponden a sistemas de spin $[\text{AB}]_4(\text{C}_{2\nu})$ con frecuencias de Larmor efectivas $\nu_{\text{A}}^* + \frac{1}{2} ^2J^*$ y $\nu_{\text{B}}^* + \frac{1}{2} ^3J^*$ ($m=+1/2$ para el ^{77}Se), y $\nu_{\text{A}}^* - \frac{1}{2} ^2J^*$ y $\nu_{\text{B}}^* - \frac{1}{2} ^3J^*$ ($m=-1/2$ para el ^{77}Se). Las frecuencias de resonancia de los hidrógenos ν_{A}^* y ν_{B}^* diferirán muy poco de las frecuencias ν_{A} y ν_{B} de la Tabla 12 y las constantes de acoplamiento serán las mismas que las de dicha tabla. Las constantes $^2J^*$ y $^3J^*$ serán bastante menores que $\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}}$ por lo que cada subespectro será semejante al espectro experimental total, pero su intensidad será sólo un 3,8 % de la intensidad de éste. Dispuestas casi simétricamente respecto a la banda central de cada zona del espectro experimental aparecerán las zonas correspondientes de los "satélites de ^{77}Se ". En la zona a campo bajo las bandas centrales de las zonas "satélites" son, sin duda, las bandas a 272,67 y 287,32 Hz que no aparecen en el espectro calculado con los parámetros de la Tabla 12. En la zona a campo alto las diferencias más notorias entre el espectro experimental y el calculado con dichos parámetros son una banda débil a 192,36 Hz y los contornos de los intervalos de frecuencias 205-207 y 187-189 Hz, que no se reproducen con la exactitud de los de otras zonas del espectro. Estas diferencias se interpretaron como debidas al efecto de las bandas intensas externas de las zonas "satélites".

La optimización de las frecuencias de Larmor "efectivas"

de los "satélites de ^{77}Se " se realizó calculando el espectro total, suma de la contribución del espectro ordinario (92,5 %) y las contribuciones de los dos subspectros de los "satélites de ^{77}Se " (3,75 % cada uno), para diversos valores de dichas frecuencias. Estos valores se fueron variando hasta reproducir satisfactoriamente las zonas en que la contribución de los "satélites de ^{77}Se " es más apreciable.

En las Figuras 13 a 16 se han representado, debajo de los contornos experimentales, los contornos calculados totales usando los valores de los parámetros magnéticos de la Tabla 12 y unos valores de las frecuencias de Larmor "efectivas" de 194,76, 199,32, 272,39 y 287,10 Hz. La concordancia entre ambos es excelente. También se ha representado el contorno correspondiente a la contribución de los "satélites de ^{77}Se " indicando con asteriscos las bandas cuya influencia puede apreciarse en el contorno experimental. La posición de dichas bandas no se modifica al cambiar los signos de $^2J^*$ y $^3J^*$ que se tomaron siempre como positivos. En las Figuras 13 y 14 se han representado algunas zonas del espectro calculado sin incluir la contribución de los "satélites de ^{77}Se " que ponen de manifiesto también la existencia de esta contribución. En las Figuras 15 y 16 aparecen algunos fragmentos de las zonas externas, registrados con una intensidad de rf de 60 dB, en los que se aprecia claramente que las bandas de los "satélites de ^{77}Se " se saturan más fácilmente que las demás.

II.4.3.-Resultados

En la Tabla 12 se dan los valores finales de los parámetros magnéticos del THS, obtenidos del análisis iterativo de

TABLA 12

Desplazamientos químicos (ν , Hz a partir de TMS; 100 MHz), constantes de acoplamiento (J(Hz)), errores probables de los parámetros estimados y vectores de error para el espectro de RMP del tetrahidroselenofeno (Solución en S₂C, $x=0,07$)

Parámetro	Valor	Error probable	Vectores de error																							
ν_A	279,724	0,001	0,99	-0,09	0,05	0,02	-0,06	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
ν_B	197,026	0,001	0,09	0,98	0,13	0,06	0,07	-0,06	-0,05	0,01	-0,02	-0,01	-0,02	0,01	-0,02	-0,01	0,01	-0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	
2J _A	-9,168	0,126	0,00	0,01	-0,03	-0,02	0,00	-0,03	-0,06	0,01	0,70	-0,02	0,00	0,01	0,70	-0,02	0,01	-0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
2J _B	-12,395	0,126	0,00	-0,01	0,03	0,02	0,00	0,03	0,06	-0,01	-0,70	0,02	0,00	0,06	-0,70	0,02	-0,01	0,02	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
3J _C	4,704	0,001	-0,06	-0,02	0,50	0,14	-0,27	0,48	0,03	0,65	0,04	0,07	-0,27	0,48	0,03	0,65	0,03	0,04	0,07	0,05	0,04	0,07	-0,01	0,00	0,00	
3J _B	7,640	0,001	-0,05	-0,06	0,67	0,09	-0,09	0,18	0,05	-0,71	0,05	-0,03	-0,09	0,18	0,05	-0,71	0,05	-0,03	0,07	0,05	0,04	0,07	-0,03	0,00	0,00	
3J _{AB}	6,378	0,003	0,01	-0,10	0,33	0,00	0,48	-0,35	-0,07	0,15	0,00	0,42	0,48	-0,35	-0,07	0,15	0,00	0,42	0,00	0,15	0,00	0,42	-0,56	0,00	0,00	
3J _{AB}	6,716	0,003	0,01	-0,11	0,35	0,00	0,46	-0,31	-0,10	0,22	-0,01	-0,43	0,46	-0,31	-0,10	0,22	-0,01	-0,43	0,07	0,02	-0,01	-0,43	0,56	0,00	0,00	
4J _C	-0,371	0,001	0,00	-0,01	-0,08	0,67	0,07	-0,16	0,71	0,02	0,07	-0,03	0,07	0,16	0,71	0,02	0,07	-0,03	0,01	0,02	0,07	-0,03	0,01	0,00	0,00	
4J _A	0,077	0,001	-0,02	-0,06	-0,12	0,72	-0,01	0,03	-0,68	-0,06	-0,04	0,02	-0,01	0,03	-0,68	-0,06	-0,06	-0,04	0,02	0,06	-0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	
4J _{AB}	0,318	0,003	0,02	0,01	-0,13	0,01	0,47	0,52	0,04	-0,03	0,00	-0,55	0,47	0,52	0,04	-0,03	0,00	-0,55	0,00	0,04	0,00	-0,55	-0,43	0,00	0,00	
4J _{AB}	-0,437	0,003	0,02	0,02	-0,14	0,00	0,49	0,47	0,06	-0,09	0,04	0,57	0,49	0,47	0,06	-0,09	0,04	0,57	0,04	0,06	0,04	0,57	0,44	0,00	0,00	
Error standard			0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,004	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,004	0,005	0,002	0,002	0,004	0,005	0,007	0,007	0,002

su espectro de RMP, junto con sus errores probables, los "vectores de error" y los errores standard de éstos.

Los errores de los parámetros y los "vectores de error" presentan muchos rasgos comunes con los correspondientes del THF (Tabla 11). El error de las constantes 2J es mayor que el del THF debido al mayor error, 0,26, del "vector de error" 0,71 2S . El error de $\sim 0,70$ 2D es solamente de 0,004. El error real de 2S es bastante mayor de 0,26. En efecto cuando 2S cambia en 1 Hz, manteniendo 2D constante, el espectro no varía de forma apreciable, especialmente si las 2J se hacen más negativas. El coeficiente de correlación entre las 2J es 1.00.

El error de las demás constantes de acoplamiento es menor que en el THF presentando los errores mayores, 0,003, las constantes J_{AB} . Los mayores coeficientes de correlación, aparte del que existe entre las 2J , aparecen entre las constantes $^3J_{AB}$, entre las constantes $^4J_{AB}$ y entre las constantes 3J_B y son, respectivamente, -0,85, -0,81 y -0,36. Al "vector de error" 0,71 2S le siguen, por la magnitud de sus errores, los vectores -0,56 $^3D_{AB}$ -0,43 $^4D_{AB}$, con un error de 0,007 y 0,43 $^3D_{AB}$ -0,56 $^4D_{AB}$, con un error de 0,005. Todos los datos precedentes reflejan la dependencia espectral respecto a los parámetros magnéticos. Los errores reales de las constantes de acoplamiento son mayores que los que aparecen en la Tabla 12 y pueden estimarse en $\pm 0,02$ Hz excepto para las constantes 2J que son mucho mayores, como se ha dicho previamente.

El error de las frecuencias de Larmor "efectivas" de los "satélites de ^{77}Se " es de $\pm 0,02$ Hz. Variaciones de dicha magnitud en sus valores tienen efectos negativos apreciables

en la concordancia entre los espectros observado y calculado. Los valores de las constantes $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ son, por consiguiente:

$$\begin{aligned} |^2J^*| &= 14,71 \pm 0,04 \text{ Hz} \\ |^3J^*| &= 4,56 \pm 0,04 \text{ Hz} \end{aligned} \tag{5}$$

Los valores de las frecuencias de resonancia de los hidrógenos en las moléculas de THS con ^{77}Se son

$$\begin{aligned} \nu_A^* &= 279,75 \pm 0,02 \text{ Hz} \\ \nu_B^* &= 197,04 \pm 0,02 \text{ Hz} \end{aligned} \tag{6}$$

Estos valores son $\sim 0,03$ Hz mayores que los correspondientes de la Tabla 12, diferencia que cae dentro del error experimental.

II.5.-TETRAHIDROTIOFENO (THT)

II.5.1.-Muestras y espectros

Se usó THT comercial de FLUKA (96%) y de MERCK (98%). Los espectros de RMP de ambos productos muestran señales de impurezas de tiofeno y de 2,5- y 2,3-dihidrotiofeno. Las líneas del espectro del THT aparecen en los intervalos de frecuencias 172-208 y 250-291 Hz, por lo que no hay interferencias en él de las bandas del tiofeno cuyos desplazamientos químicos δ son 7,1 y 7,3 ppm. Tampoco interfieren las bandas del 2,5-dihidrotiofeno cuyos valores de δ , para el líquido neto, son 3,66 y 5,99 ppm (53). El 2,3-dihidrotiofeno es el que está en mayor proporción de los tres y, a 60 MHz y disuelto en Cl_4C , da un espectro complejo (54) formado por dos multipletes debidos a los hidrógenos olefínicos, cuyos valores de δ son 6,06 y 5,48 ppm, y un multiplete centrado a 2,85 ppm originado por los hidrógenos de los grupos metileno, cuyos valores de δ son 2,62 y 3,08 ppm. Las líneas de este último multiplete aparecen en la misma región del espectro que las líneas de la zona a campo bajo del espectro del THT.

En la región del espectro entre $\delta=0$ y $\delta=2,5$ ppm aparecen señales, algunas de ellas entre las líneas del THT, debidas a impurezas no identificadas. Estas impurezas están en menor proporción que las del tiofeno y los dos dihidrotiofenos, según se deduce por cromatografía en fase gaseosa y, probablemente, se deben a tioles y tioéteres de cadena abierta.

Con el THT de FLUKA (96%) se preparó una primera muestra desgasificada de características análogas a las de la mues-

tra de THF descrita en II.3.1. La concentración resultante, en fracciones molares, fué: $x_{\text{THT}}=0,09$, $x_{\text{TMS}}=0,05$ y $x_{\text{CS}_2}=0,86$. El THT de MERCK se sometió a destilación fraccionada usando una columna de Vigreux de 50 cm. En la primera fracción destila casi todo el tiofeno y en el residuo queda una sustancia polimerizada ($\delta 10,8$ ppm). La pureza del destilado, establecida por cromatografía en fase gaseosa, fué del 99% y no aumenta al redestilar en las mismas condiciones. Con este destilado se preparó una segunda muestra desgasificada de concentración, en fracciones molares, $x_{\text{THT}}=0,12$, $x_{\text{TMS}}=0,08$ y $x_{\text{CS}_2}=0,80$.

El espectro de RMP a 100 MHz, del THT se muestra en las Figuras 17, 18 y 19. Los espectros de las Figuras 17 y 18 pertenecen a la segunda muestra y se obtuvieron con una velocidad de barrido de 0,005 Hz/seg y una intensidad de radiofrecuencia de 40 dB. Presentan una anchura a mitad de altura de las líneas de 0,09 Hz. Los espectros de la Figura 19 pertenecen a la primera muestra y se registraron con una velocidad de barrido doble que los precedentes y una intensidad de rf de 55 dB. Las dos únicas señales de impurezas que interfieren en el análisis del espectro del THT aparecen en las zonas externas de la mitad a campo alto y se han señalado con asteriscos en la Figura 19. Una de estas señales no aparece en el espectro de la segunda muestra y la otra aparece desplazada como se aprecia en la Figura 19.

II.5.2.-Análisis espectral

La separación entre las bandas centrales de las dos zonas de señales en el espectro de RMP del THT es casi la misma

que en el espectro del THS (II.4.2). Al igual que en éste las desviaciones de la aproximación X afectan bastante a la estructura fina del espectro, pero la dependencia espectral general respecto a los parámetros magnéticos sigue siendo la descrita en II.2.2.

La obtención de valores de prueba de los parámetros ${}^3S_{AB}$, ${}^4S_{AB}$, 3S_B , 3D_B , 4S_A y 4D_A se realizó de forma semejante a la descrita para el THS (II.4.2). La separación entre los centros de las bandas intensas externas de cada zona del espectro de THT, ~ 13 Hz, es igual a S_{AB} . Las transiciones de cada una de estas bandas se esparcen en un intervalo de $\sim 0,5$ Hz debido a la desviación de la aproximación X. Los grupos de líneas situados a ambos lados de cada banda intensa externa están más próximos a éstas (Figuras 17 y 18) que en los espectros de THF y THS debido al menor valor de $|{}^3D_B| \sim 2$ Hz del THT. El valor de ${}^3S_B \sim 13$ Hz en el THT es un poco mayor que en el THS lo que se traduce en que las líneas débiles más externas están algo más separadas de las bandas centrales respectivas en el espectro del THT que en el espectro del THS. Los valores absolutos de las constantes 4J_A son ambos 0,3 Hz de acuerdo con lo cual las líneas a 205,73, 206,07 y 206,80 Hz (Figura 19), que corresponden a las transiciones centradas a 195,62 Hz en la Figura 9, aparecen como un triplete que, debido a la desviación de la aproximación X, está deformado. Las dos constantes 4J_A tienen signos opuestos, lo que se dedujo comparando con el espectro experimental los espectros calculados dándoles el mismo signo y dándoles signos contrarios. El signo relativo de las constantes 4J_A afecta apreciablemente la estructura fina del espectro y en concreto la estructura de algunos gru-

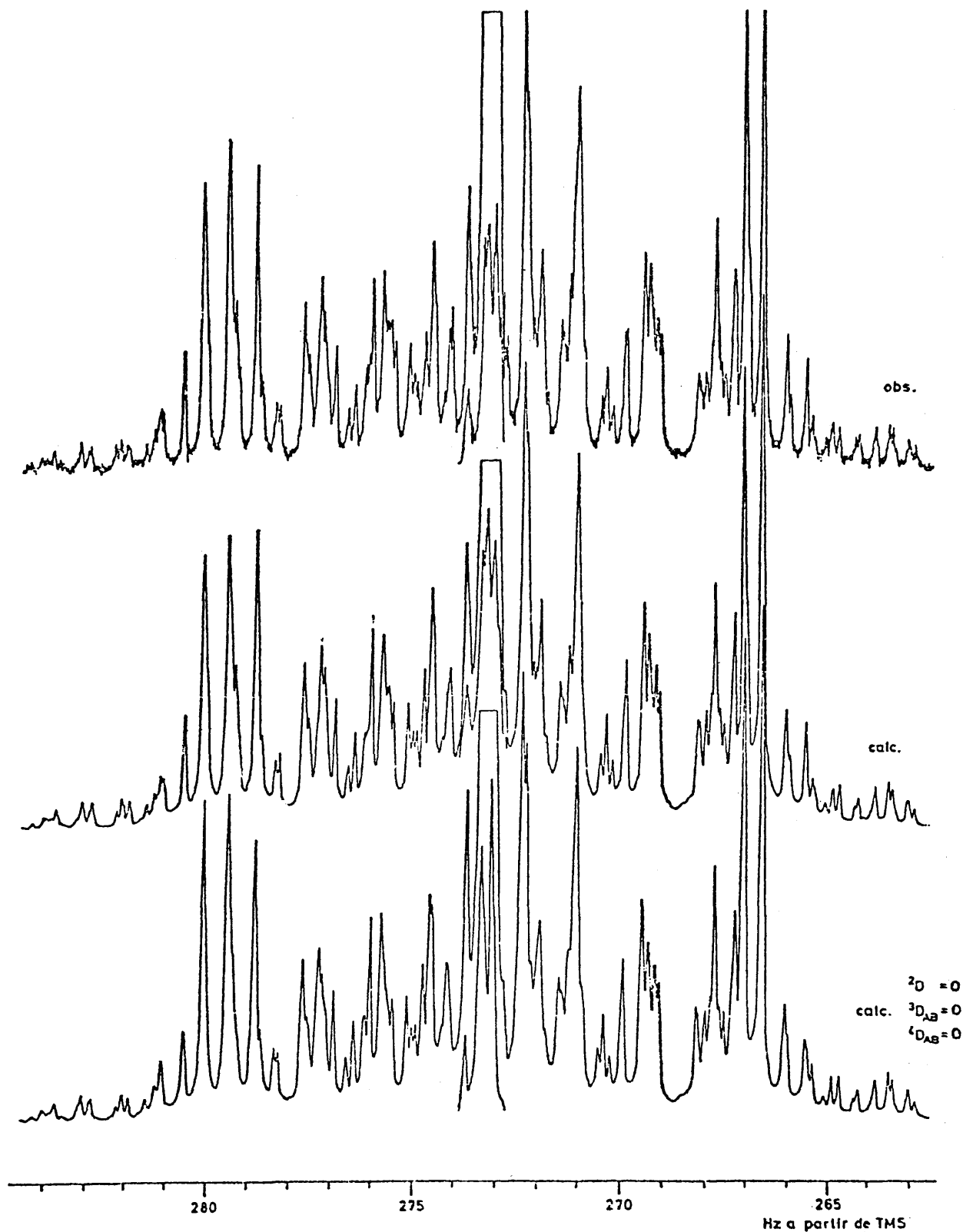


Figura 17. Espectro observado y calculado para los protones A del THT.
 Debajo del contorno calculado se ha representado el que resulta haciendo ${}^2D = {}^3D_{AB} = {}^4D_{AB} = 0$.

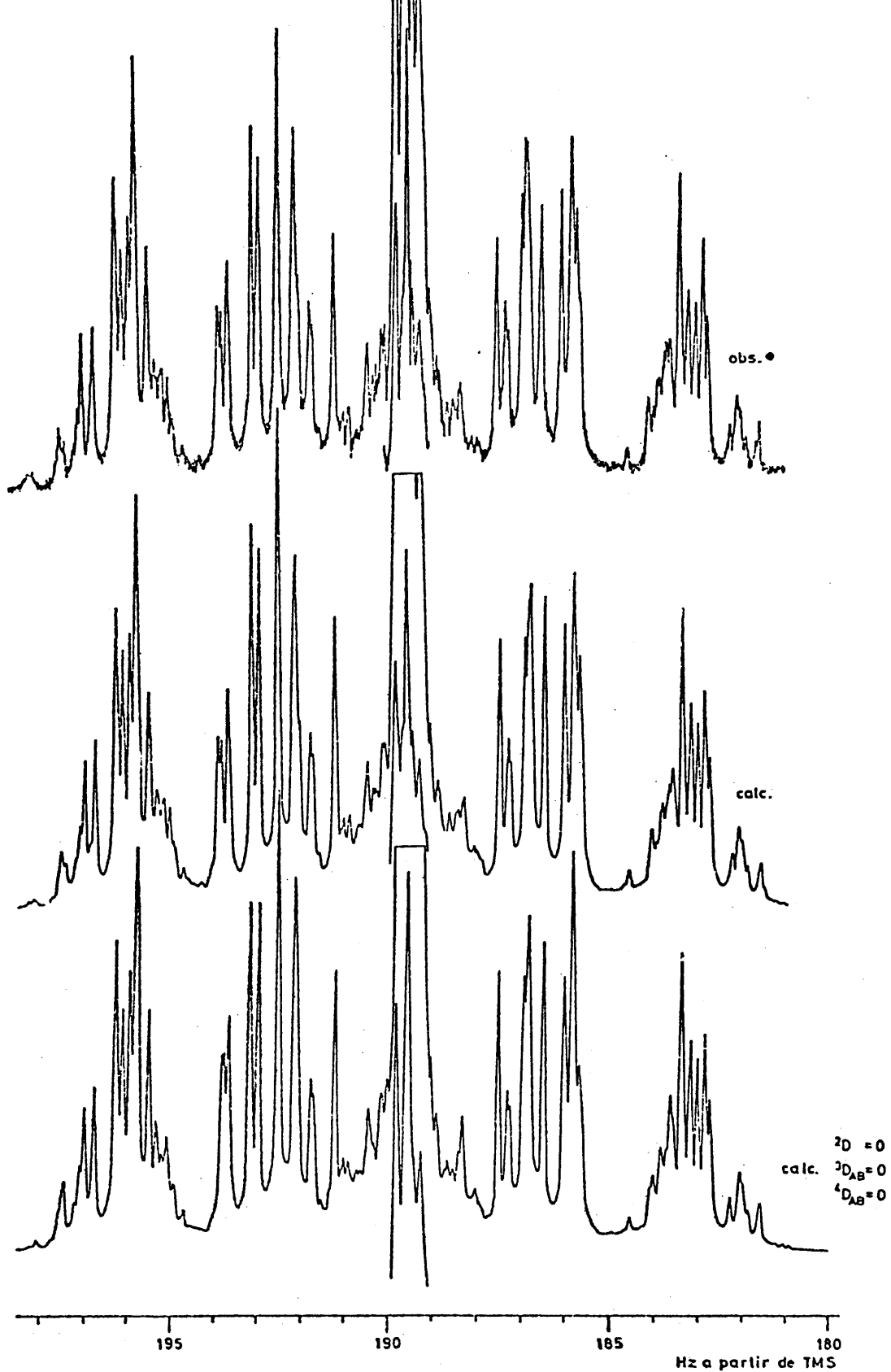


Figura 13. Espectro observado y calculado para los protones B del THF. Debajo del contorno calculado se ha representado el que resulta haciendo ${}^2D = {}^3D_{AB} = {}^4D_{AB} = 0$.

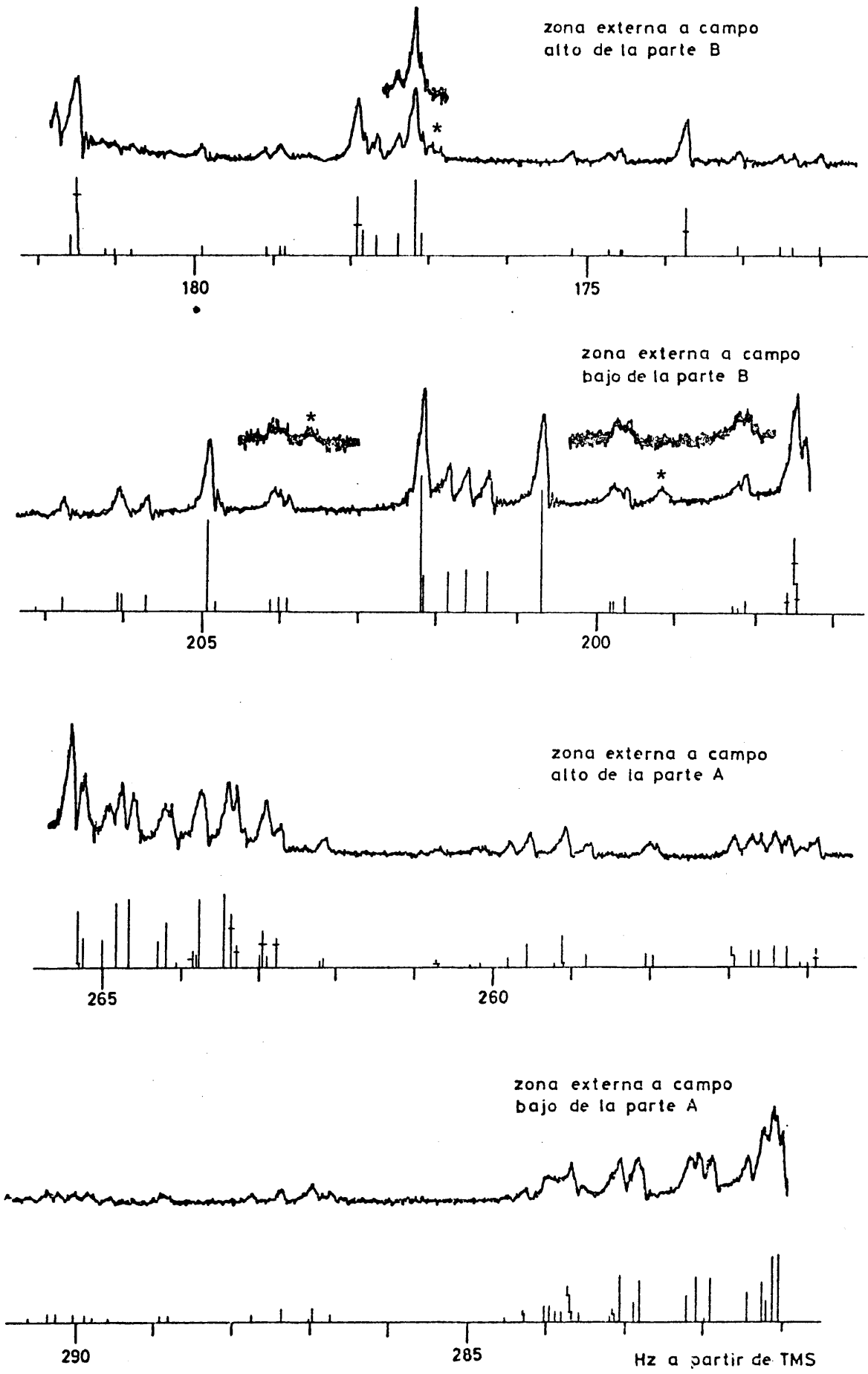


Figura 19. Espectro observado y calculado (diagrama de líneas) para las regiones externas de las zonas A y B del THT.

pos de líneas externas de la zona B. El valor de ${}^4S_{AB} \approx -0,2$ se dedujo de la separación entre la línea a 196,74 Hz (Figura 18) y el centro de la banda intensa a que está próxima.

Una vez obtenidos los valores de prueba de todos estos parámetros se asignaron las frecuencias de las líneas que dependen sólo de ellos y se llevó a cabo un refinamiento iterativo para los mismos. El espectro calculado para los valores resultantes de este cálculo iterativo, y tomando ${}^2D = {}^3D_{AB} = {}^4D_{AB} = 0$, difiere muy poco del experimental. Para corregir estas pequeñas diferencias se calcularon espectros dando valores distintos de cero a dichos parámetros. Se tomó ${}^3D_B = 1,8 \text{ Hz} > 0$ y se consideraron las dos alternativas de que ${}^4D_A = -0,57 > 0$ y ${}^4D_A = 0,57 > 0$. De acuerdo con II.2.2 a ${}^4D_{AB}$ y 2D se les dieron siempre valores positivos. Las tablas de dependencias se usaron para obtener nuevos valores de los 2D , ${}^3D_{AB}$ y ${}^4D_{AB}$ a partir de las correcciones de las frecuencias de las pocas líneas que dependen de ellos. Con estos valores se calcularon nuevos espectros que permitieron obtener valores mejores de dichos parámetros D. Después de repetir este proceso varias veces se obtuvieron unos valores de los parámetros magnéticos muy poco diferentes de los finales (Tabla 13). Comparando el espectro calculado para estos valores de los parámetros magnéticos con el espectro experimental se realizó una asignación espectral coincidente prácticamente con la final. Para esta asignación espectral se llevó a cabo un refinamiento iterativo de los parámetros magnéticos dejando fija la constante 2J_B . A partir de los resultados obtenidos se modificó ligeramente la asignación espectral y se hizo un nuevo refinamiento iterativo, dejando fija también la 2J_B , que condujo a los valores finales de los parámetros mag-

néticos que se dan en la Tabla 13. En este cálculo iterativo se asignaron 430 transiciones, de las 620 calculadas, de intensidad mayor de 0,05, dejando sin asignar las transiciones pertenecientes a las bandas centrales y las correspondientes a líneas débiles situadas junto a otras de intensidad mucho mayor y cuya posición no resulta clara debido a ello. La desviación media entre las frecuencias calculadas y las observadas fué de 0,016 y, como puede apreciarse en las Figuras 17, 18 y 19 la concordancia entre el espectro calculado y el experimental es excelente. Debajo del espectro calculado para los valores finales de los parámetros magnéticos se ha representado el espectro calculado haciendo ${}^2D = {}^3D_{AB} = {}^4D_{AB} = 0$ que, como ya hemos señalado, difiere muy poco del anterior. Las diferencias existentes entre ambos se discutirán en el apartado siguiente en relación con los valores de dichos parámetros D y con el signo de 4D_A .

II.5.3.-Resultados

En la Tabla 13 se dan los valores finales de los parámetros magnéticos del THT, obtenidos del análisis iterativo de su espectro de RMP, junto con sus errores probables, los "vectores de error" y los errores standard de éstos.

El valor de la constante 2J_B se dejó fijo en el cálculo iterativo, lo que explica el pequeño error de 2J , que es prácticamente el error de la diferencia 2D . El espectro del THT es casi insensible a variaciones de ± 2 Hz de la suma 2S .

Los errores de las constantes 4J_A y 3J_B son pequeños y similares a los que éstas presentan en el THF y THS. Los coeficientes de correlación de dichas constantes son todos menores de 0,5 en valor absoluto.

TABLA 13

Desplazamientos químicos (ν , Hz a partir de TMS; 100 MHz), constantes de acoplamiento (J(Hz)), errores probables de los parámetros estimados y vectores de error para el espectro de RMP del tetrahidrotiofeno (Solución en S₂C, $\alpha=0,12$)

Parámetro	Valor	Error probable	Vectores de error											
ν_A	273,001	0,001	0,95	-0,12	0,24	0,00	-0,12	0,09	0,03	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
ν_B	189,764	0,001	0,11	0,98	0,12	-0,06	0,08	-0,06	-0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
2J_A	-10,416	0,006	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,02	0,00	0,97	0,23	0,01	
$^2J_B^*$	-12,6													
3J_B	5,532	0,002	-0,19	0,01	0,42	-0,02	-0,23	0,52	0,29	0,62	0,01	0,02	0,03	
$^3J_B^t$	7,307	0,002	-0,19	-0,01	0,56	-0,15	-0,21	0,29	-0,20	-0,67	0,00	0,01	-0,05	
$^3J_{AB}$	6,802	0,011	-0,03	-0,11	0,39	-0,21	0,46	-0,27	0,01	0,07	-0,02	0,05	0,71	
$^3J_{AB}^t$	6,374	0,010	-0,03	-0,11	0,38	-0,20	0,46	-0,28	0,04	0,15	0,02	-0,05	-0,70	
4J_A	-0,318	0,001	-0,03	0,02	0,17	0,66	0,14	-0,09	0,66	-0,28	0,01	0,00	0,00	
$^4J_A^t$	0,250	0,001	-0,02	-0,01	0,22	0,67	0,11	0,01	-0,66	0,21	-0,01	0,00	0,00	
$^4J_{AB}$	0,260	0,006	0,06	0,01	-0,17	-0,01	0,47	0,50	-0,01	-0,09	0,16	-0,68	0,04	
$^4J_{AB}^t$	-0,469	0,006	0,06	0,01	-0,19	-0,01	0,47	0,47	-0,02	-0,09	-0,16	0,70	-0,06	
Error standard			0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,009	0,013	0,022	

* El valor de 2J_B se dejó fijo en los cálculos iterativos

Los errores mayores, 0,01, los presentan las constantes ${}^3J_{AB}$, entre las que existe un coeficiente de correlación de -0,99. Este error proviene del error de la diferencia ${}^3D_{AB}$ como se deduce del "vector de error" $0,7 {}^3D_{AB}$ (última columna de la Tabla 13), cuyo error es 0,022. Entre las constantes ${}^4J_{AB}$ existe un coeficiente de correlación de -0,95. Sus errores, 0,006, provienen del error de ${}^4D_{AB}$ como se deduce del "vector de error" $0,2 {}^2J_A - 0,7 {}^4D_{AB}$ (penúltima columna de la Tabla 13), cuyo error es 0,013. Todos estos datos están de acuerdo con la escasa influencia que en el espectro de RMP del THT tienen ${}^4D_{AB}$ y, especialmente, ${}^3D_{AB}$. Por ello hemos creído imprescindible hacer un estudio más detallado de dicha influencia considerando también el efecto de cambiar el signo de 4D_A . Este estudio se discute a continuación.

En la tabla de dependencias correspondientes a los parámetros finales del THT, de la que se han extraído los datos de la Tabla 14, las líneas cuyas frecuencias dependen apreciablemente de 2D , ${}^3D_{AB}$ y/o ${}^4D_{AB}$ son de dos tipos: líneas con coeficientes de 2D próximos a cero, menores de 0,1 en valor absoluto, y líneas débiles con coeficientes de 2D próximos a la unidad, mayores de 0,9 en valor absoluto. Cada línea del primer tipo forma una pareja con una línea del segundo tipo de modo que las variaciones de 2D , ${}^3D_{AB}$ y ${}^4D_{AB}$ afectan a sus intensidades correlativamente, manteniéndose prácticamente constante la suma de ambas. Cuando estos parámetros D se anulan las líneas del primer tipo cambian de frecuencia menos de 0,1 Hz y aumentan ligeramente de intensidad mientras que la intensidad de las líneas del segundo tipo se anula.

En la Tabla 14 aparecen algunas de dichas parejas de líneas. Las líneas débiles de las parejas con frecuencias

TABLA 14

Dependencia respecto a los acoplamientos de las frecuencias de algunas transiciones seleccionadas del espectro correspondiente a los parámetros magnéticos de la Tabla 13.

Frec.	Int.	2_D	$3_{J_B}^C$	$3_{J_B}^t$	$3_{J_{AB}}^C$	$3_{J_{AB}}^t$	$4_{J_A}^C$	$4_{J_A}^t$	$4_{J_{AB}}^C$	$4_{J_{AB}}^t$
193,12	5,84	-0,04	0,00	-0,01	0,29	0,24	0,00	0,00	0,05	0,38
194,25	0,12	-0,95	-0,09	0,09	0,52	0,44	-0,63	-0,31	-0,23	0,26
194,57	0,24	-0,95	0,52	0,25	0,16	0,15	0,53	-0,26	0,57	0,16
195,13	1,60	-0,04	0,31	-0,31	0,33	0,56	0,29	-0,33	0,17	-0,14
196,74	1,36	0,01	-0,56	0,56	0,51	0,41	0,55	-0,56	-0,09	0,10
197,42	0,92	0,04	-0,65	0,65	0,55	0,33	-0,63	0,67	-0,15	0,18
198,19	0,07	0,97	-0,16	0,15	0,44	0,38	-0,40	-0,57	0,15	-0,14
198,30	0,12	0,95	-0,25	0,25	0,35	0,45	0,29	0,66	0,25	-0,22
265,25	0,58	-0,01	0,65	-0,65	-0,50	-0,41	0,65	-0,65	-0,04	0,01
265,32	1,01	0,00	0,66	-0,67	-0,46	-0,42	0,66	-0,66	0,04	-0,07
265,47	1,80	0,00	0,61	-0,61	-0,51	-0,45	-0,14	-0,12	-0,02	-0,02
265,48	1,66	0,05	0,61	-0,65	-0,48	-0,46	0,61	0,65	0,18	-0,20
265,88	1,70	0,00	0,64	-0,64	-0,40	-0,42	0,15	0,13	-0,08	0,07
265,96	0,53	0,00	0,55	-0,55	-0,48	-0,46	-0,55	0,55	0,00	-0,01
265,97	1,73	0,00	0,63	-0,63	-0,42	-0,40	-0,63	-0,63	-0,01	-0,04
265,99	1,44	0,00	0,55	-0,55	-0,48	-0,44	-0,55	0,55	-0,03	0,03

197,42 y 198,30, 196,74 y 198,19, 193,12 y 194,57, y 194,25 y 195,13 Hz se aprecian bien en el espectro del THT y se han señalado con asteriscos en las Figuras 20 c₁ y 20 d₁. Al variar ²D las frecuencias e intensidades de estas líneas cambian apreciablemente. El efecto sobre dichas líneas de variar ³D_{AB} y ⁴D_{AB} se ilustra en la Figura 20. Mientras que pequeñas variaciones de ³D_{AB} apenas las afectan, Figuras 20 c₂ y 20 d₂, al disminuir ⁴D_{AB} sus intensidades disminuyen rápidamente, anulándose para ⁴D_{AB}=0, Figuras 20 c₃ y 20 d₃, y sus frecuencias varían algo más que al variar ³D_{AB}, pero mucho menos que al variar ²D. El efecto de cambiar de signo a ³D_{AB} o a ⁴D_{AB} es pequeño, Figuras 20 c₄ y 20 d₄. Debido a que el efecto de cambiar de signo a ambos parámetros no afecta al espectro, el efecto de cambiar de signo a ³D_{AB} es idéntico al de cambiar de signo a ⁴D_{AB}. En resumen, las líneas débiles del espectro del THT a 194,25, 194,56 y 198,25 Hz permiten determinar ²D y, con menos precisión, $|\sup{4}D_{AB}|$.

El efecto de pequeñas variaciones de ³D_{AB} o ⁴D_{AB} sobre las frecuencias de las líneas que dependen de ²D con coeficientes próximos a cero es del orden de la anchura a mitad de altura de las líneas del espectro del THT, 0,1 Hz, y se aprecia claramente sólo en algunas zonas de este espectro. En la Figura 20 se ilustran, para cinco de estas zonas, los efectos de anular ³D_{AB}, de anular ⁴D_{AB}, y de cambiar de signo a ³D_{AB} o a ⁴D_{AB}. Se puede apreciar que los cambios de los contornos son más acusados para ⁴D_{AB}=0 que para ³D_{AB}=0. Los cambios de los contornos al cambiar de signo a ³D_{AB} o a ⁴D_{AB} muestran claramente que ambos tienen el mismo signo.

En la Tabla 15 se dan las variaciones de las frecuen-

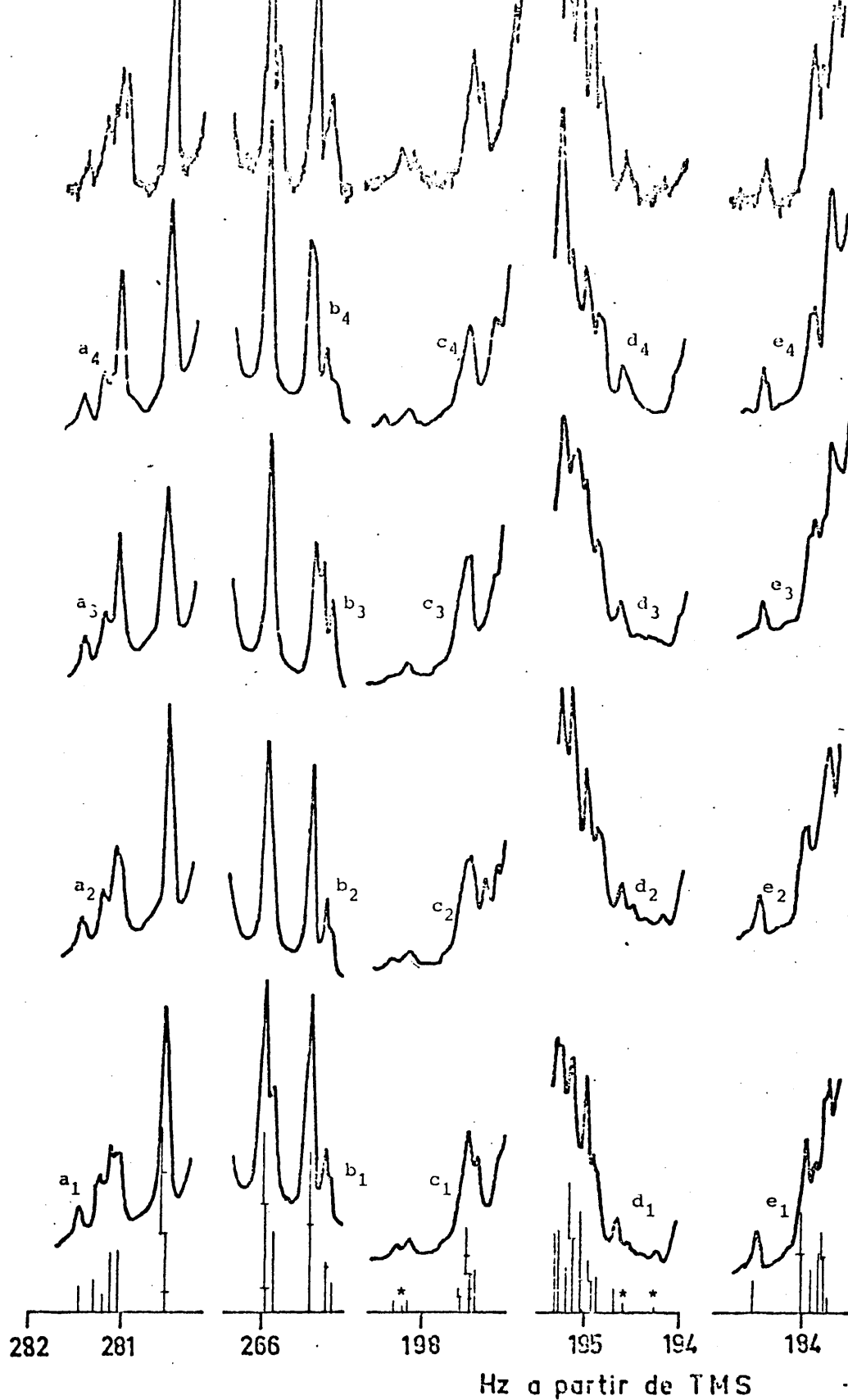


Figura 20. Efecto sobre algunas zonas seleccionadas del espectro del THT de pequeñas variaciones de los parámetros ${}^3D_{AB}$ y ${}^4D_{AB}$. De abajo hacia arriba se han representado los contornos calculados 1) para los valores finales de los parámetros (Tabla 13), 2) haciendo ${}^3D_{AB}=0$, 3) haciendo ${}^4D_{AB}=0$ y 4) cambiando de signo a ${}^3D_{AB}$ (o a ${}^4D_{AB}$)

cias de las transiciones del contorno 20 b al anular ${}^3D_{AB}$, al anular ${}^4D_{AB}$, al cambiar de signo a ${}^3D_{AB}$ o a ${}^4D_{AB}$, al cambiar de signo a 4D_A y al cambiar de signo a 4D_A y ${}^3D_{AB}$. Sus dependencias respecto a los parámetros se dan en la Tabla 14. La Tabla 15 muestra que los cambios correspondientes en

TABLA 15

Incremento de las frecuencias de algunas transiciones seleccionadas del espectro del THT al variar los parámetros ${}^3D_{AB}$, ${}^4D_{AB}$ y 4D_A .

Frec.	Int.	Valores nulos		Cambio de signo		
		${}^3D_{AB}$	${}^4D_{AB}$	${}^3D_{AB}$ o ${}^4D_{AB}$	4D_A	4D_A y ${}^3D_{AB}$
265,25	0,58	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05
265,32	1,01	0,02	-0,01	0,05	-0,03	0,00
265,47	1,80	0,02	0,02	0,07	0,00	0,00
265,48	1,66	0,01	-0,06	0,01	-0,01	0,07
265,88	1,70	0,02	0,05	0,09	0,00	0,08
265,96	0,53	0,01	0,00	0,02	-0,02	0,00
265,97	1,73	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01
265,99	1,44	0,00	0,01	0,01	0,03	0,06

los contornos se deben a variaciones de las frecuencias de las transiciones de pocas centésimas de Hz. Como se aprecia en las últimas columnas de esta Tabla el efecto de cambiar el signo a 4D_A y a 4D_A y ${}^3D_{AB}$ debe traducirse en cambios apreciables del contorno del espectro por lo que 4D_A debe tener el mismo signo que 3D_B tal como aparece en la Tabla 13.

II.6.-PROGRAMAS CPCOOR Y PSROT

En el Capítulo I.4 se han descrito los métodos utilizados para estudiar la influencia de la pseudorrotación restringida en los factores geométricos de los anillos $(CH_2)_4X$. A continuación se describen los programas de cálculo CPCOOR y PSROT basados en dichos métodos y escritos en FORTRAN IV. El programa CPCOOR se usa para determinar la geometría y energía de las conformaciones del circuito pseudorrotacional (Figura 3a) y el programa PSROT para calcular sus poblaciones. Estos programas se aplican a las moléculas estudiadas en el presente trabajo.

II.6.1.-Programa CPCOOR

El programa CPCOOR calcula las coordenadas cartesianas de los núcleos, los ángulos de enlace, los ángulos diedros y las energías de cada una de las veinte conformaciones del tipo sobre o semisilla del circuito pseudorrotacional. Los métodos de cálculo se han descrito en I.4.2. Los cálculos se realizan para un valor determinado de la amplitud del plegamiento q y partiendo de una conformación plana de referencia ({5} de I.4). Entre los datos figuran los parámetros que involucran al heteroátomo X en las ecuaciones {16}, {17} y {18} de I.4 relativos al cálculo de energías. Se han realizado tres versiones de este programa que difieren en el método de cálculo de las coordenadas de los átomos del esqueleto del anillo. Una de ellas utiliza el método de Kilpatrick (14), otra el de Pitzer (17) y la tercera el de Adams (18).

En la Figura 21 aparece un diagrama de operación del

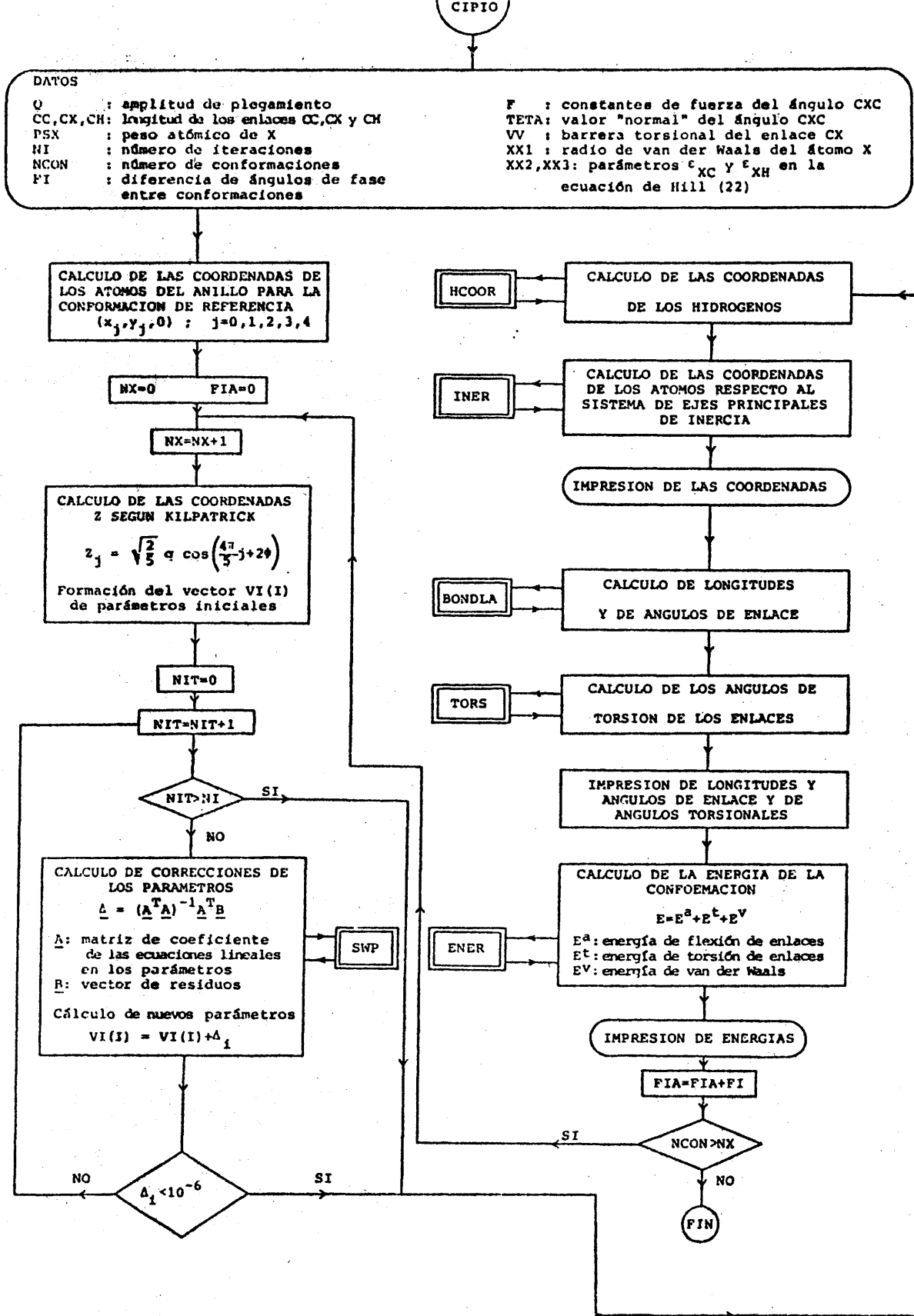


Figura 21. Diagrama de flujo del programa CPCOOR.

programa CPCOOR. Después de una sección inicial de entrada de datos se calculan las coordenadas de los átomos para la conformación plana de referencia y se pone a cero el ángulo de fase de pseudorrotación $FIA(\varphi)$ y el contador de conformaciones NX. Las conformaciones se tratan secuencialmente. La operación para cada conformación se realiza como se describe a continuación. Después de pasar el contador de conformaciones en una unidad se calculan las coordenadas de los átomos del esqueleto del anillo para el modelo de Kilpatrick usando la ecuación {1} de I.4 para calcular las z_j . El cálculo de dichas coordenadas para los modelos de Pitzer o de Adams se hace por el procedimiento iterativo descrito en I.4.2 partiendo de los valores del modelo de Kilpatrick.

El cálculo iterativo se comienza poniendo a cero el contador de iteraciones NIT. En la instrucción 88 se pasa dicho contador en una unidad y, si su valor es menor que el número de iteraciones NI, se lleva a cabo la iteración correspondiente. Sustituyendo los valores de las incógnitas del ciclo precedente en las ecuaciones {5} a {9} de I.4 para el modelo de Adams, o {6} a {9} para el de Pitzer, se obtiene (cambiando el signo) el vector de residuos \underline{B} de {1}. La matriz \underline{A} es la matriz de derivadas de dichas ecuaciones respecto de las incógnitas. Se forma el vector $\underline{A}^T \underline{B}$ y la matriz $\underline{A}^T \underline{A}$. Se invierte la matriz $\underline{A}^T \underline{A}$ mediante la subrutina SWP. Multiplicando la matriz que resulta por $\underline{A}^T \underline{B}$ se obtiene el vector $\underline{\Delta}$ de correcciones de las incógnitas {12}. Después de aplicar las correcciones a los valores de las incógnitas, si todas las correcciones son menores que 10^{-6} , se da por concluido el proceso iterativo. En otro caso se vuelve a la instrucción 88 para comenzar una nueva ite-

ración a menos que $NIT > NI$, pues entonces se pasa a calcular las coordenadas de los hidrógenos tal como se ha descrito en I.4.2. Dicho cálculo se realiza con la subrutina HCOOR.

Concluido el cálculo de las coordenadas de todos los átomos se hace un cambio de sistema de coordenadas para pasar el origen al centro de masas y hacer coincidir los ejes de coordenadas con los ejes principales de inercia. Esta operación la hace la subrutina INER que calcula el centro de masas de la molécula y el tensor de inercia, diagonalizando la matriz correspondiente. A continuación se imprimen las coordenadas de los átomos referidas al nuevo sistema.

La información geométrica se completa con el cálculo e impresión de las longitudes y ángulos de enlace (subrutina BONDLA) y de los ángulos de torsión de los enlaces intracíclicos y ángulos diedros de las cadenas HCCH (subrutina TORS).

La energía de la conformación se calcula mediante la subrutina ENER como suma de las energías de flexión y torsión de enlaces y de van der Waals, imprimiéndose cada una de ellas y la energía total. Se incrementa el ángulo de fase de pseudorrotación en FI (normalmente, 9°) y se compara el número máximo de conformaciones NCON (normalmente 20) con el contador de conformaciones NX. Si la conformación en curso es la última el cálculo termina. En otro caso se devuelve el control a la instrucción 70 para realizar el cálculo de la conformación que corresponde al nuevo ángulo φ almacenado en FIA.

II.6.2.-Programa PSROT

El programa PSROT calcula la probabilidad de las conformaciones del circuito pseudorrotacional a varias temperaturas

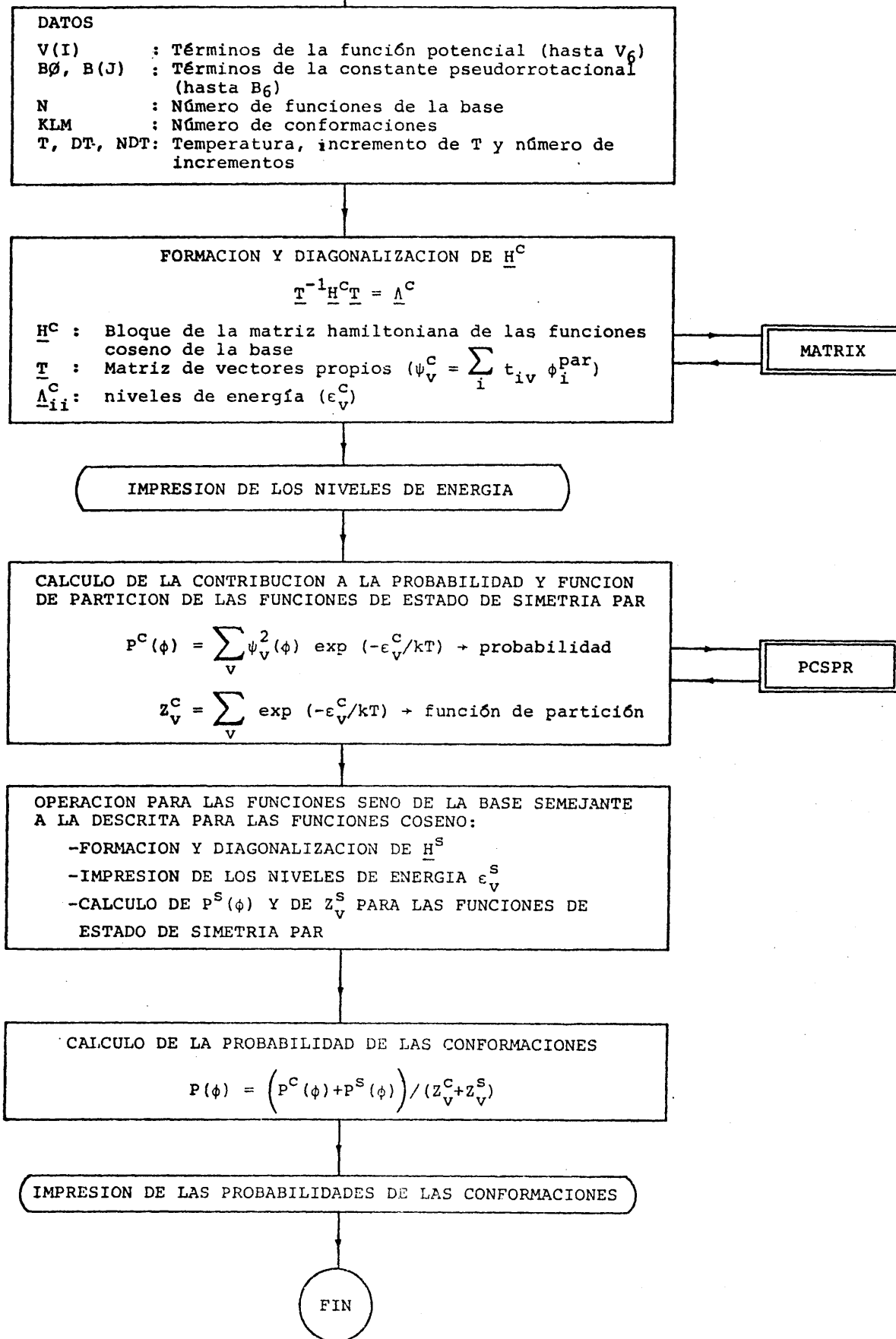


Figura 22. Diagrama de flujo del programa PSROT.

siguiendo el método descrito en I.4.3 y (23). Los datos son la constante pseudorrotacional B y la función potencial V dadas por {20} y {19} de I.4. Los términos permitidos de mayor orden son B_6 y V_6 . Las funciones de estado y niveles de energía de pseudorrotación se calculan primero para las funciones coseno de la base y luego para las funciones seno, ya que su simetría es diferente. Se pueden usar 80 funciones en cada caso en una memoria de ordenador de 32.000 palabras, si bien a partir de 50 funciones los resultados que se obtienen apenas varían.

La Figura 22 representa el diagrama de operación del programa PSROT. Después de una sección inicial de entrada de datos se forma la matriz hamiltoniana \underline{H}^C , correspondiente a las funciones coseno de la base, usando las ecuaciones {24} de I.4 para calcular sus elementos. Dicha matriz se diagonaliza con la subrutina MATRIX obteniéndose las funciones de estado $\psi_V^C(\phi)$ y niveles de energía ϵ_V^C que se imprimen a continuación.

A partir de las funciones de estado y niveles de energía se calculan las funciones $P^C(\phi)$ que son proporcionales a la contribución a la probabilidad $P(\phi)$ de las funciones de estado de simetría impar. También se calcula z_V^C que es la contribución a la función de partición de los niveles de energía correspondientes. Estos cálculos los realiza la subrutina PCSPR.

Para las funciones seno de la base se procede de manera semejante, formando y diagonalizando \underline{H}^S y calculando $P^S(\phi)$ y z_V^S que, con los $P^C(\phi)$ y z_V^C de las funciones coseno, son los datos necesarios para calcular $P(\phi)$. El programa finaliza calculando estas probabilidades P para diversos ϕ a varias temperaturas e imprimiéndolas.

II.7. GEOMETRIA DE LAS CONFORMACIONES DE LAS MOLECULAS (CH₂)₄X

En las moléculas que experimentan pseudorrotación restringida (Ver I.4), el hamiltoniano correspondiente a los dos modos vibracionales fuera del plano es separable en una parte que depende de la amplitud del plegamiento q y otra parte que depende de la fase del plegamiento $\varphi (= \phi/2)$. La parte que depende de q puede considerarse como una oscilación armónica y existirá una función de probabilidad $P(q)$ para cada temperatura. Por simplicidad supondremos que q es constante y que su valor es el de equilibrio o el de algún tipo de promedio de q . El problema se reduce entonces a estudiar el efecto de φ para dicho valor de q .

En el capítulo precedente se ha descrito el programa CPCOOR que permite calcular la geometría de las conformaciones del circuito pseudorrotacional para un valor de la amplitud del plegamiento q y una conformación plana de referencia determinados. La elección del valor de q y de la conformación plana de referencia para cada molécula se hará de acuerdo con su geometría en fase gaseosa determinada por difracción de electrones y por métodos espectroscópicos.

II.7.1.-Estudios de difracción de electrones

En la Tabla 16 se recogen los valores de las longitudes de enlace en anillos (CH₂)₄X obtenidas por difracción de electrones. Para el ciclopentano (18) las intensidades de difracción experimentales se explican bien para cualquier ángulo de fase de pseudorrotación φ , pero son bastante sensibles al valor de la amplitud del plegamiento q obteniéndose para ella

unos valores medios y de equilibrio: $\langle q \rangle = 0,427 \pm 0,015 \text{ \AA}$ y $q_e = 0,438 \text{ \AA}$. Para el ángulo CCH se obtiene un valor de $111,7 \pm 0,2$ grados. Las geometrías de las conformaciones se calcularon usando el método de Adams (Ver I.4.2). Para el

TABLA 16

Valores de las longitudes de enlace en anillos $(\text{CH}_2)_4\text{X}$ obtenidos por difracción de electrones. Las desviaciones standard se dan entre paréntesis.

Molécula	C-C (Å)	C-X (Å)	C-H (Å)
Ciclopentano (18)	1,546 (0,001)	1,546 (0,001)	1,114 (0,002)
THF (19)	1,536 (0,002)	1,428 (0,002)	1,115 (0,002)
THF (55)	1,538 (0,003)	1,428 (0,003)	1,110 (0,005)
THT (56)	1,536 (0,002)	1,839 (0,002)	1,120 (0,005)
THS (57)	1,538 (0,004)	1,975 (0,003)	1,116 (0,012)

THF, usando un método muy parecido al de Adams, se encontró (19) que las intensidades de difracción se explican ligeramente mejor suponiendo pseudorrotación libre que suponiendo que φ toma un único valor. Se obtuvo el valor $q_g = 0,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$ para el centro de gravedad de la distribución de q . En otro estudio de difracción de electrones del THF (55) se encontró que no puede obtenerse un acuerdo satisfactorio entre las curvas experimentales y teóricas suponiendo que sólo existe la conformación con simetría C_2 , a menos que se usen parámetros moleculares poco razonables físicamente. La existencia de una única conformación con simetría C_s puede, probablemente, rechazarse también, pero no pueden rechazarse otras con-

formaciones menos simétricas o mezclas de varias conformaciones. Suponiendo pseudorrotación casi libre se obtiene un buen ajuste, variando los ángulos de enlace COC, OCC y CCC en unos rangos de 106,4-109,7; 103,7-107,4 y 100,3-104,1 grados, respectivamente, y tomando los ángulos de torsión de los enlaces O-C₁, C₁-C₂ y C₂-C₃ unos valores máximos de 41,0 ; 39,5 y 38,0 grados.

Para el THT (56) y THS (57) no fué posible obtener un buen acuerdo entre los datos experimentales de difracción de electrones y los calculados suponiendo que las moléculas adoptan una conformación con simetría C_s mientras que se logró un acuerdo satisfactorio suponiendo que adoptan una conformación con simetría C₂. Los valores obtenidos se dan en la Tabla 17.

TABLA 17

Ángulos de enlace y ángulos de torsión (en grados) obtenidos por difracción de electrones para el THT y THS suponiendo que adoptan una conformación con simetría C₂

		<u>Molécula</u>	
		THT (56)	THS (57)
Ángulos de enlace	CXC	93,4 (0,5)	89,1 (0,5)
	XCC	106,1 (0,4)	105,8 (0,3)
	CCC	105,0 (0,5)	106,0 (0,7)
	HCH	107,5 (2,6)	----
Ángulos torsionales	X -C ₁	14,8 (0,5)	15,4 (0,5)
	C ₁ -C ₂	-40,5 (1,2)	-42,7 (1,4)
	C ₂ -C ₃	52,5 (1,6)	56,9 (1,7)

Aunque de los estudios de difracción de electrones no pueda concluirse que estas dos moléculas adoptan solamente una con-

formación con simetría C_2 , dada la sensibilidad de los datos de difracción de electrones al valor de la amplitud del plegamiento q , sí puede concluirse que cuando la adoptan los ángulos de enlace y de torsión tomarán los valores de la Tabla 17.

Los parámetros geométricos precedentes, obtenidos por difracción de electrones suponiendo que el ciclopentano y el THF presentan pseudorrotación libre y que el THT y THS adoptan una conformación con simetría C_2 , tienen mayor validez si se consideran los resultados obtenidos por métodos espectroscópicos de MW, FIR, IR y RAMAN (II.8.1) y las funciones potenciales de pseudorrotación calculadas teóricamente (II.8.2). De acuerdo con estos estudios el ciclopentano y THF presentan pseudorrotación casi libre y el THT y THS presentan barreras a la pseudorrotación de varias kilocalorías correspondiendo los mínimos a conformaciones con simetría C_2 .

II.7.2.-Geometría de las conformaciones del ciclopentano

En el capítulo I.4 se describieron tres métodos diferentes para calcular la geometría de las conformaciones del circuito pseudorrotacional que corresponden a una amplitud del plegamiento q y a una conformación plana de referencia dados. Estos métodos que se denominaron de Kilpatrick, de Pitzer y de Adams, dan resultados diferentes, como se puede apreciar en la Tabla 18 que resume las geometrías del ciclopentano calculadas por dichos métodos para las conformaciones sobre (C_s) y semisilla (C_2) que corresponden a las conformaciones 1 y 6 de la Figura 3a, respectivamente. Los cálculos se realizaron para una amplitud del plegamiento $q=0,45 \text{ \AA}$ y

una conformación de referencia que es un pentágono regular de lados $r_{CC}=1.546 \text{ \AA}$ y ángulos de enlace $\alpha_j=108$ grados.

En el método de Kilpatrick se calculan las z_j con la fórmula {1} de I.4 y se conservan las x_j e y_j de la conformación plana de referencia lo que se traduce en un incremento de las longitudes de enlace que no es razonable físicamente y que llega a ser del 6% para $r_{01}=1,64 \text{ \AA}$ en la conformación C_2 . En la conformación sobre en que el átomo C_0 está desplazado respecto al plano $C_1C_2C_3C_4$ el valor de α_0 disminuye 7,7 grados respecto al valor que toma en la conformación de referencia mientras que $\alpha_2=\alpha_3$ sólo disminuye 0,4 grados.

TABLA 18

Ángulos de enlace α_j y ángulos torsionales ϕ_j (en grados), correspondientes a las conformaciones C_s y C_2 del ciclopentano calculados con $r_{CC}=1,546 \text{ \AA}$ y $q=0,45 \text{ \AA}$.

Método	Conf.	α_0	α_1	α_2	ϕ_0	ϕ_1	ϕ_2
Kilpatrick	C_s	100,3	102,9	107,6	0,0	-26,0	40,6
"	C_2	108,5	105,4	101,0	-42,5	35,1	-13,9
Pitzer	C_s	101,3	103,1	105,9	0,0	-26,9	43,4
"	C_2	106,3	104,7	101,8	-45,6	37,0	-14,2
Adams	C_s	101,8	103,7	106,0	0,0	-25,8	41,5
"	C_2	106,3	105,1	102,3	-43,5	35,4	-13,6

Para dicha conformación el ángulo torsional $C_1C_2C_3C_4$ toma el valor $\phi_0=0$ y el ángulo $\phi_2=-\phi_3$ toma un valor próximo al máximo. El máximo, en valor absoluto, para los ángulos torsionales aparece para ϕ_0 en la conformación de semisilla en que los átomos C_2 y C_3 están a ambos lados del plano $C_4C_0C_1$. Su valor es ϕ_0 (grados) $\simeq 100 q$ (\AA). Para esta conformación α_0 es 0,5

grados mayor que en la conformación de referencia mientras que α_2 es 7,0 grados menor.

En el método de Pitzer los valores de z_j son los mismos que en el de Kilpatrick, pero las x_j e y_j se calculan de forma que las longitudes de enlace permanezcan constantes. Por razones que se describirán más adelante se impone también la condición de que los ángulos de enlace sean lo más próximos posible a los de la conformación de referencia (energía de flexión mínima). El pentágono definido por los puntos $(x_j, y_j, 0)$, siendo x_j e y_j coordenadas calculadas con el método de Pitzer, será de menor tamaño que el de la conformación de referencia, por lo que los valores absolutos de los ángulos torsionales predichos por el método de Pitzer serán mayores que los predichos por el método de Kilpatrick. Los ángulos de enlace calculados por el método de Pitzer difieren menos entre sí para cada conformación que los calculados por el método de Kilpatrick. Las diferencias entre los valores de los ángulos de enlace calculados por ambos métodos sólo son superiores a 1,0 grados para α_2 en la conformación C_s y α_0 en la conformación C_2 . En estos casos los valores calculados por el método de Pitzer son 1,7 y 2,2 grados menores, respectivamente.

En el método de Adams los átomos se sitúan en las líneas que unen el centro de la conformación de referencia con sus posiciones calculadas por el método de Kilpatrick imponiendo la condición de que las longitudes de enlace sean constantes. Al igual que en el método de Pitzer, el pentágono definido por los puntos $(x_j, y_j, 0)$ será menor que el de la conformación de referencia, pero a diferencia de él las z_j se reducen paralelamente.

En consecuencia los ángulos torsionales son menores que los calculados por el método de Pitzer. Los ángulos de enlace calculados por el método de Adams difieren menos de 1,0 grados de los calculados por el método de Pitzer y, para cada conformación, son más parecidos entre sí que los calculados por este último método.

Los valores de los ángulos torsionales calculados con la fórmula de Altona ($\{2\}$ de I.4) tomando el valor máximo del ángulo torsional ϕ_m igual a ϕ_0 para la conformación C_2 en la Tabla 18 concuerdan muy bien con los calculados por los métodos de Adams y Pitzer, siendo las diferencias correspondientes menores de 0,2 grados. Para el método de Kilpatrick estas diferencias no superan los 1,0 grados.

Al variar q entre 0,0 y 0,7 Å los valores de los ángulos de enlace y de los ángulos torsionales varían de manera regular y continua. Los ángulos de enlace calculados con el método de Pitzer, sin imponer la condición de que la energía de flexión sea mínima, varían con q de una forma discontinua. La razón de esto es que existen distintos conjuntos de valores de los ángulos de enlace que, para valores dados de las z_j , cumplen la condición de que las longitudes de enlace sean constantes. Eligiendo entre ellos el conjunto de valores de los ángulos de enlace más parecidos entre sí, las citadas discontinuidades desaparecen.

La representación de ϕ_0 de la conformación C_2 , ϕ_m , frente a q es una curva casi recta de pendiente ≈ 100 grados/Å. La pendiente disminuye ligeramente al aumentar q y hace más rápidamente para el método de

siendo para el método de Pitzer cuando las desviaciones de la linealidad son menores.

Aunque los resultados obtenidos por los métodos de Adams y Pitzer para un mismo valor de q difieren apreciablemente, estas diferencias son mucho menores si se comparan los resultados obtenidos para valores de q ligeramente diferentes de modo que sea menor el usado en el método de Pitzer que el usado en el método de Adams. Para un valor de $q=0,425$ el método de Pitzer predice unos valores de los ángulos de enlace que difieren menos de $0,3$ grados de los calculados por el método de Adams para $q=0,45$. Las diferencias correspondientes entre los ángulos torsionales no sobrepasan los $0,5$ grados.

El método de Pitzer sólo puede usarse para conformaciones simétricas mientras que el de Adams puede aplicarse a cualquier conformación del circuito pseudorrotacional. Dado que ambos métodos predicen prácticamente las mismas geometrías, si se eligen adecuadamente los valores de q , en lo sucesivo usaremos el método de Adams que es más general.

II.7.3.-Geometría de las conformaciones del THF, THT y THS

La elección de las conformaciones planas de referencia del THF, THT y THS no es tan obvia como la del ciclopentano. Se usó el modelo de conformación plana descrito en I.4.2 y representado en la Figura 4, que se basa en las suposiciones I, II y III de {5} en I.4. Las suposiciones I y II son razonables, pero la III es bastante artificial y se introduce para que el modelo se parezca lo más posible al del ciclopentano. En la Tabla 19 se dan las distancias y ángulos de enlace de las conformaciones planas de referencia usados para el THF, THT y THS.

En el estudio de difracción de electrones del THF reali-

zado por Geise y otros (19) obtienen un valor de $0,38 \text{ \AA}$ para el centro de gravedad de la distribución de probabilidad de q . Para el cálculo de las geometrías usan un método ligeramente diferente del de Adams, pero, como puede apreciarse en la Tabla 20, sus resultados difieren poco de los obtenidos por nosotros usando este método y dando a q el citado valor de $0,38 \text{ \AA}$. En la Tabla 20 figuran también los resultados obtenidos por difracción de electrones por Almennigen y otros (55) que determinan las geometrías minimizando la energía calculada por un método de Westheimer-Hendrickson.

TABLA 19

Distancias y ángulos de enlace de las conformaciones planas de referencia del THF, THT y THS.

	THF	THT	THS
Distancia C-C (\AA)	1,538	1,536	1,538
" C-X (\AA)	1,428	1,839	1,975
Angulo CXC (grados)	111,66	98,79	95,08
" XCC (grados)	108,61	106,46	105,85
" CCC (grados)	105,56	114,14	116,61

TABLA 20

Intervalos de valores de los ángulos de enlace y torsionales (en grados) del THF determinados por difracción de electrones (19, 55) y calculados por el método de Adams para $q=0,38 \text{ \AA}$.

Angulos	Ref. (19)	Ref. (55)	Adams ($q=0,38 \text{ \AA}$)
COC	106,4-110,6	106,4-109,7	106,8-110,5
CCO	104,0-107,5	103,7-107,4	103,6-106,8
CCC	101,5-104,4	100,3-104,1	100,8-104,7
CCCC	0,0- 35,4	? - 38,0	0,0- 36,0
CCCO	0,9- 37,5	? - 39,5	0,9- 38,0
CCOC	1,0- 40,5	? - 41,0	0,9 -41,2

Los estudios de difracción de electrones del THT (56) y THS (57) proporcionan los valores de los ángulos de enlace y de los ángulos torsionales que aparecen en la Tabla 17 y que corresponden a la conformación con simetría C_2 . Para obtener los valores de q de estos compuestos se calculó la geometría de dicha conformación para ambos, dando diversos valores a q . Para intervalos pequeños de q la variación de $\phi_o = \phi_m$ con q puede considerarse lineal

$$\phi_o = \phi_m = a q + b \quad \{1\}$$

y los valores de q que corresponden a los valores de ϕ_o de la Tabla 17 pueden obtenerse por interpolación lineal. Los valores de q obtenidos aparecen en la Tabla 21, junto con los valores de a y b de {1} obtenidos ajustando la recta para un intervalo de $0,1 \text{ \AA}$ de q . En la Tabla 22 se dan los valores de los ángulos de enlace y de los ángulos torsionales de la conformación con simetría C_2 del THT y THS calculados con el método de Adams para q igual a $0,48$ y $0,51 \text{ \AA}$, respectivamente.

TABLA 21

Amplitud del plegamiento q correspondiente al ángulo torsional ϕ_o y parámetros a y b del ajuste lineal de ϕ_o frente a q

Molécula	ϕ_o (grados)	q (\AA)	a (grados/ \AA)	b (grados)
THF	36,0	0,38	84,5	3,8
THT	52,5	0,48	88,4	9,5
THS	56,9	0,51	88,6	11,8

Las diferencias entre los valores calculados y los experimentales son de pocos grados y aparecen entre paréntesis en dicha tabla. Estas diferencias son del mismo signo y de magnitud parecida para cada parámetro en ambos compuestos.

TABLA 22

Ángulos de enlace y ángulos torsionales calculados por el método de Adams para la conformación con simetría C_2 del THT ($q=0,48 \text{ \AA}$) y THS ($q=0,51 \text{ \AA}$). Entre paréntesis figuran las diferencias entre los valores calculados y los experimentales (56 y 57)

Molécula	Ángulos de enlace			Ángulos torsionales		
	CXC	XCC	CCC	X-C ₁	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃
THT	96,8 (+3,4)	103,4 (-2,7)	107,0 (+2,0)	13,9 (-0,9)	-38,5 (+2,0)	51,9 (-0,6)
THS	92,9 (+3,8)	102,5 (-3,3)	108,3 (+2,3)	14,5 (-1,0)	-40,9 (+1,8)	57,1 (-0,2)

Para calcular la geometría de las conformaciones del circuito pseudorrotacional se eligieron los valores de q de la Tabla 21 para el THF, THT y THS y un valor de $q = 0,435 \text{ \AA}$ para el ciclopentano. Con estos valores de q se calcularon las geometrías de las 20 conformaciones de tipo sobre o semisilla del circuito pseudorrotacional (Ver Figura 3a) y, además, las de otras 20 conformaciones intermedias con objeto de disponer de un número mayor de puntos en las gráficas y en los ajustes. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

En la Figura 23 se muestra la variación de los ángulos de enlace intracíclicos del ciclopentano, THF, THT y THS, con el ángulo de fase del plegamiento φ para valores de éste entre 0 y 90 grados, en que aparece un periodo completo. Los valores de los ángulos de enlace α_j son siempre menores que en la conformación plana de referencia y los valores que toma cada uno de ellos a lo largo del circuito pseudorrotacional oscilan entre un valor máximo y un valor mínimo que difieren entre sí en

magnitud de 3 a 6,5 grados. Para el ciclopentano los valores mínimo y máximo de cada ángulo α_j aparecen para las conformaciones con simetría C_s y C_2 respecto del carbono C_j . Así, para α_0 el valor mínimo corresponde a la conformación 1 de la Figura 3a en que el átomo de carbono C_0 está desplazado respecto al plano $C_1C_2C_3C_4$, y el valor máximo corresponde a la conformación 6 en que los átomos C_2 y C_3 están a ambos lados del plano $C_4C_0C_1$. En el primer caso el valor de α_0 difiere más del que toma en la conformación plana que en el segundo. Los máximos y mínimos de las curvas de $\alpha_0(\varphi)$ de THF, THT y THS aparecen asimismo para las conformaciones con simetría C_2 y C_s respecto al heteroátomo. Las demás conformaciones de tipo sobre o semisilla de estas moléculas no son simétricas y los máximos y mínimos de $\alpha_1(\varphi)$ y $\alpha_2(\varphi)$ aparecen ligeramente desplazados respecto a los correspondientes del ciclopentano. Para el THF, en que la longitud de los enlaces C-O es mayor que la de los C-C, los puntos singulares de $\alpha_1(\varphi)$ y $\alpha_2(\varphi)$ aparecen a valores de φ algo menores que en el ciclopentano. Lo contrario ocurre para el THT y THS, en los que los enlaces C-X son de mayor longitud que los C-C. Para el THF el orden de magnitud de los ángulos α_j es $\alpha_0 > \alpha_1 > \alpha_2$ mientras que para el THT y THS ocurre lo contrario, $\alpha_0 < \alpha_1 < \alpha_2$.

Los ángulos de enlace HC_jH , θ_j , calculados de modo que la energía de flexión de los ángulos de enlace sobre el átomo C_j sea mínima (I.4.2), varían casi linealmente con α_j . El ajuste por mínimos cuadrados correspondiente conduce a la ecuación

$$\theta_j = -(0,30 \pm 0,01)\alpha_j + (142,9 \pm 0,1) \quad \{2\}$$

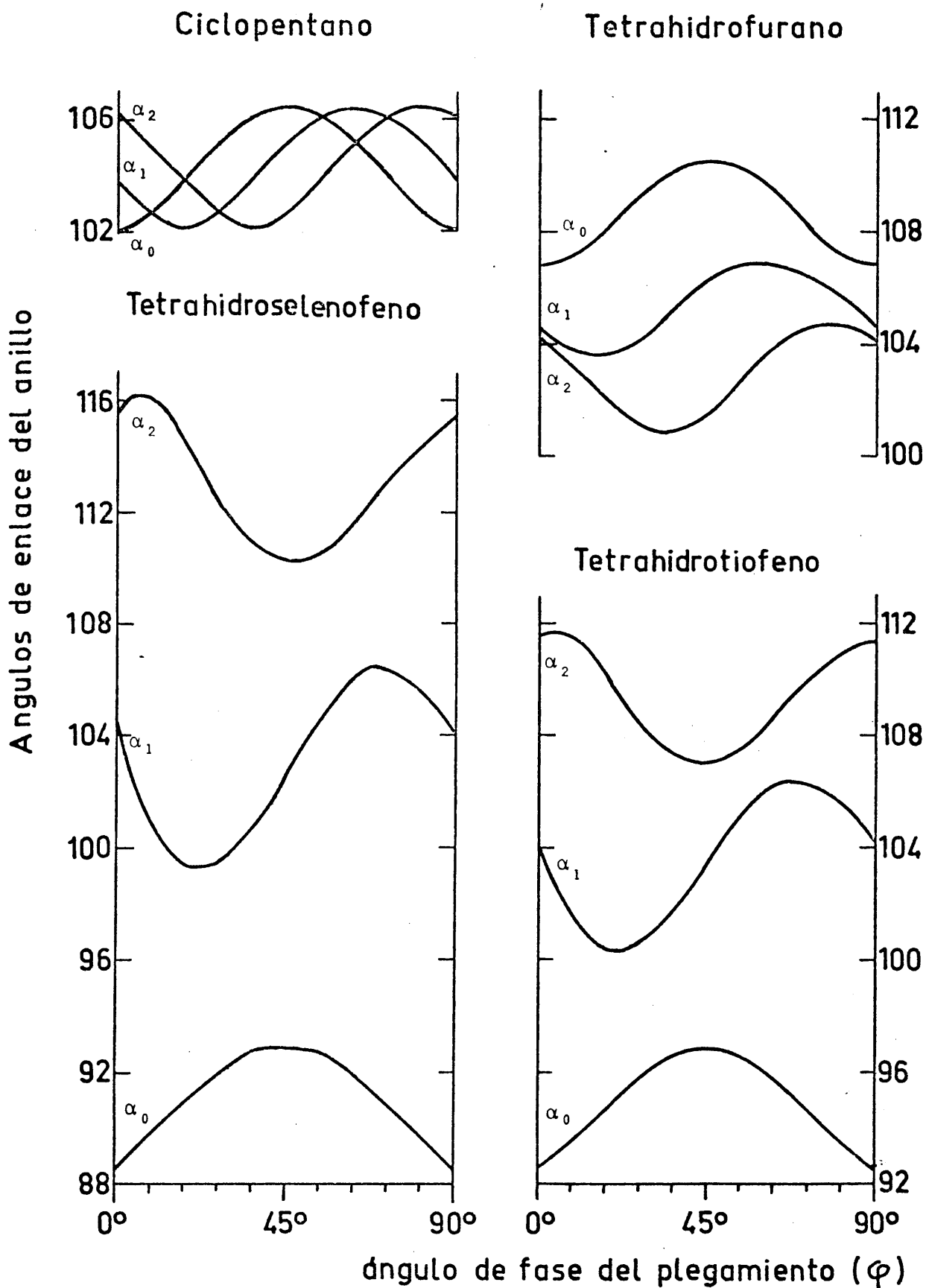


Figura 23. Variación de los ángulos de enlace intracíclicos α_j frente al ángulo de fase del plegamiento ϕ para el ciclopentano ($q=0,435 \text{ \AA}$), THF ($q=0,38 \text{ \AA}$), THT ($q=0,48 \text{ \AA}$) y THS ($q=0,51 \text{ \AA}$)

La variación de θ_j con φ puede obtenerse de las curvas $\alpha_j(\varphi)$ siendo de destacar que el intervalo de variación de cada ángulo θ_j de cada molécula es sólo el 30% del intervalo del ángulo α_j correspondiente, por lo que cada ángulo θ_j variará menos de 1 grado alrededor de su valor medio.

En las Figuras 24 y 25 aparece la variación de los ángulos torsionales de los enlaces intracíclicos ϕ_j con φ para las moléculas estudiadas. Estas variaciones pueden expresarse con la fórmula de Altona {2} de I.4, usando valores diferentes de ϕ_m para cada ángulo torsional y sustituyendo Δ por $(\Delta + \delta_j)$, siendo δ_j también distinto para cada ángulo. En la Tabla 23 se dan los valores máximos de los ángulos torsionales ϕ_{jm} y los desplazamientos δ_j del ángulo de fase del plegamiento Δ . Puede apreciarse que mientras que para el THF es $\phi_{2m} > \phi_{1m} > \phi_{0m}$ y $\delta_j < 0$ para el THT y THS ocurre lo contrario, es decir, $\phi_{2m} < \phi_{1m} < \phi_{0m}$ y $\delta_j > 0$. Esta diferencia de comportamiento es análoga a la descrita

TABLA 23

Ángulos torsionales máximos ϕ_{jm} y desplazamientos de la fase de plegamiento δ_j (en grados) para las moléculas que se indican. Entre paréntesis figuran los valores menores de los ϕ_j en las 20 conformaciones de tipo sobre o semisilla del circuito pseudorrotacional

Parámetros Ciclopentano		THF	THT	THS
ϕ_{0m}	42,3	36,0-(0,0)	51,9-(0,0)	57,1-(0,0)
ϕ_{1m}	42,3	38,0-(0,9)	46,4-(2,3)	49,2-(3,3)
ϕ_{2m}	42,3	41,2-(1,0)	38,2-(2,4)	37,5-(3,3)
δ_0	0,0	0,0	0,0	0,0
δ_1	0,0	-2,0	3,9	5,1
δ_2	0,0	-2,0	4,8	6,7

previamente para las α_j y se debe a que el enlace C-X en el THF es más corto que el enlace C-C, y en el THT y THS es más largo.

Si no se incluyen los δ_j en la fórmula de Altona los valores de ϕ_j calculados con ella difieren apreciablemente de los valores calculados con el método de Adams. Las diferencias máximas, para ϕ_1 y ϕ_2 aparecen en las conformaciones en las que los ϕ_j son nulos en el ciclopentano y son iguales a los valores que figuran entre paréntesis en la Tabla 23. Cuando se usan los valores de δ_j de la Tabla 23 en la fórmula de Altona estas diferencias máximas, al igual que las desviaciones medias, se reducen a la tercera parte.

Los ángulos diedros entre los hidrógenos no difieren exactamente 120 grados de los ángulos torsionales respectivos, como correspondería a ángulos de enlace tetrahédricos. El valor que hay que sumar a un ángulo torsional para obtener un ángulo diedro HCCH varía con φ tomando valores de un intervalo cuya amplitud no sobrepasa los 3 grados en ningún caso. Las amplitudes de estos intervalos, junto con los valores medios, aparecen en la Tabla 24. Las gráficas de los ángulos diedros HCCH

TABLA 24

Valores medios de las diferencias entre los ángulos diedros HC_aC_bH y los ángulos torsionales respectivos XC_aC_bY para las moléculas que se indican. Entre paréntesis figura la amplitud de los intervalos de dichos valores medios

Angulo	Ciclopentano	THF	THT	THS
$H_2C_1C_2H_2, ({}^3J_{AB}^C)$	-0,7 (1,6)	-0,3 (1,3)	0,2 (2,2)	0,2 (2,9)
$H_2C_1C_3H_1, ({}^3J_{AB}^t)$	-122,9 (2,1)	-124,1 (1,7)	-119,9 (1,7)	-118,9 (2,4)
$H_2,C_2C_3H_3, ({}^3J_B^C)$	0,0 (1,6)	0,0 (1,7)	0,0 (0,3)	0,0 (0,8)
$H_2,C_2C_3H_4, ({}^3J_B^t)$	-122,9 (2,1)	-123,9 (1,6)	-120,0 (2,6)	-119,0 (3,0)

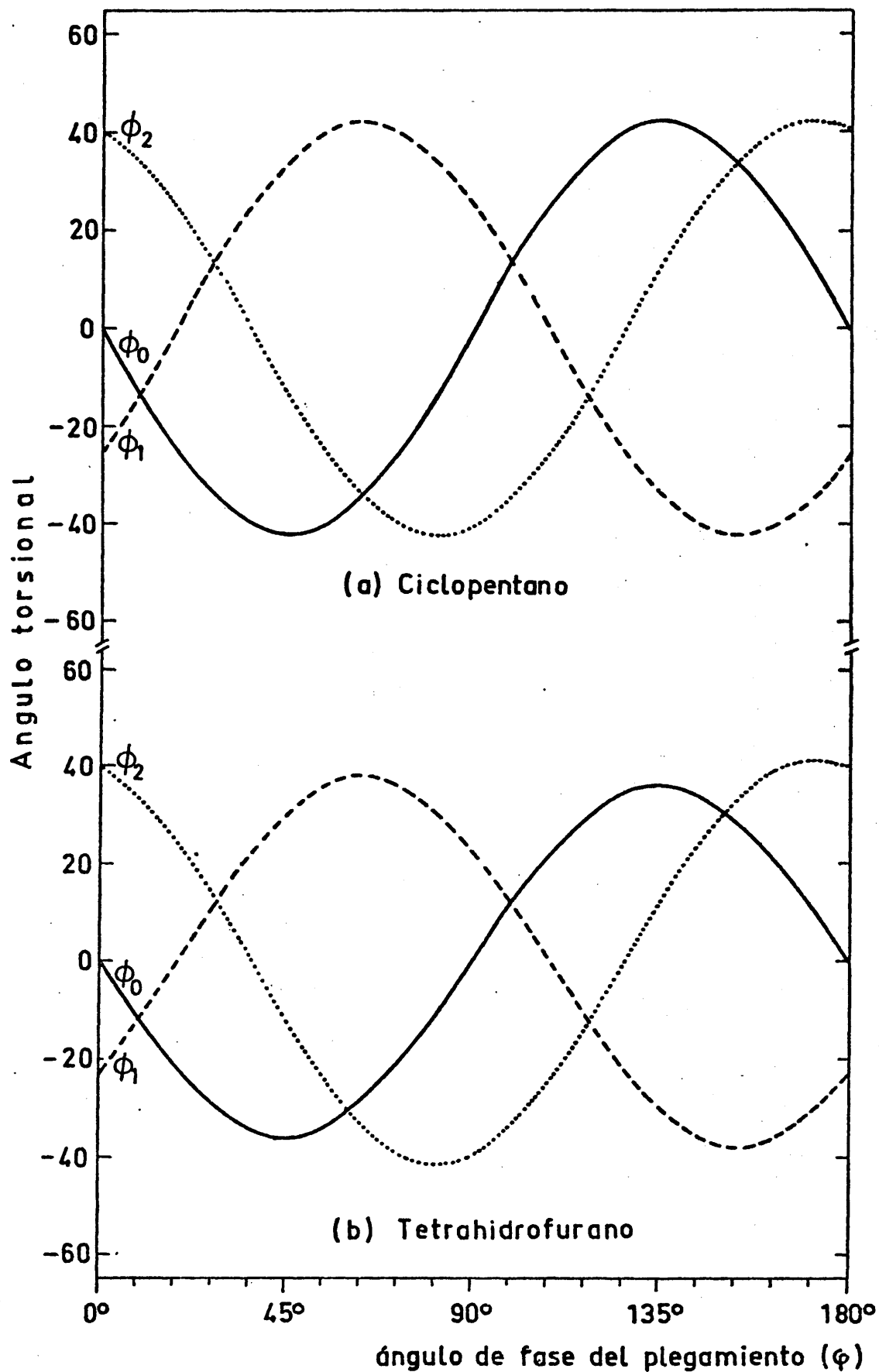


Figura 24. Variación de los ángulos torsionales de los enlaces intracíclicos ϕ_j frente al ángulo de fase del plegamiento ϕ : a) ciclopentano, $q=0,435 \text{ \AA}$, b) THF, $q=0,38 \text{ \AA}$

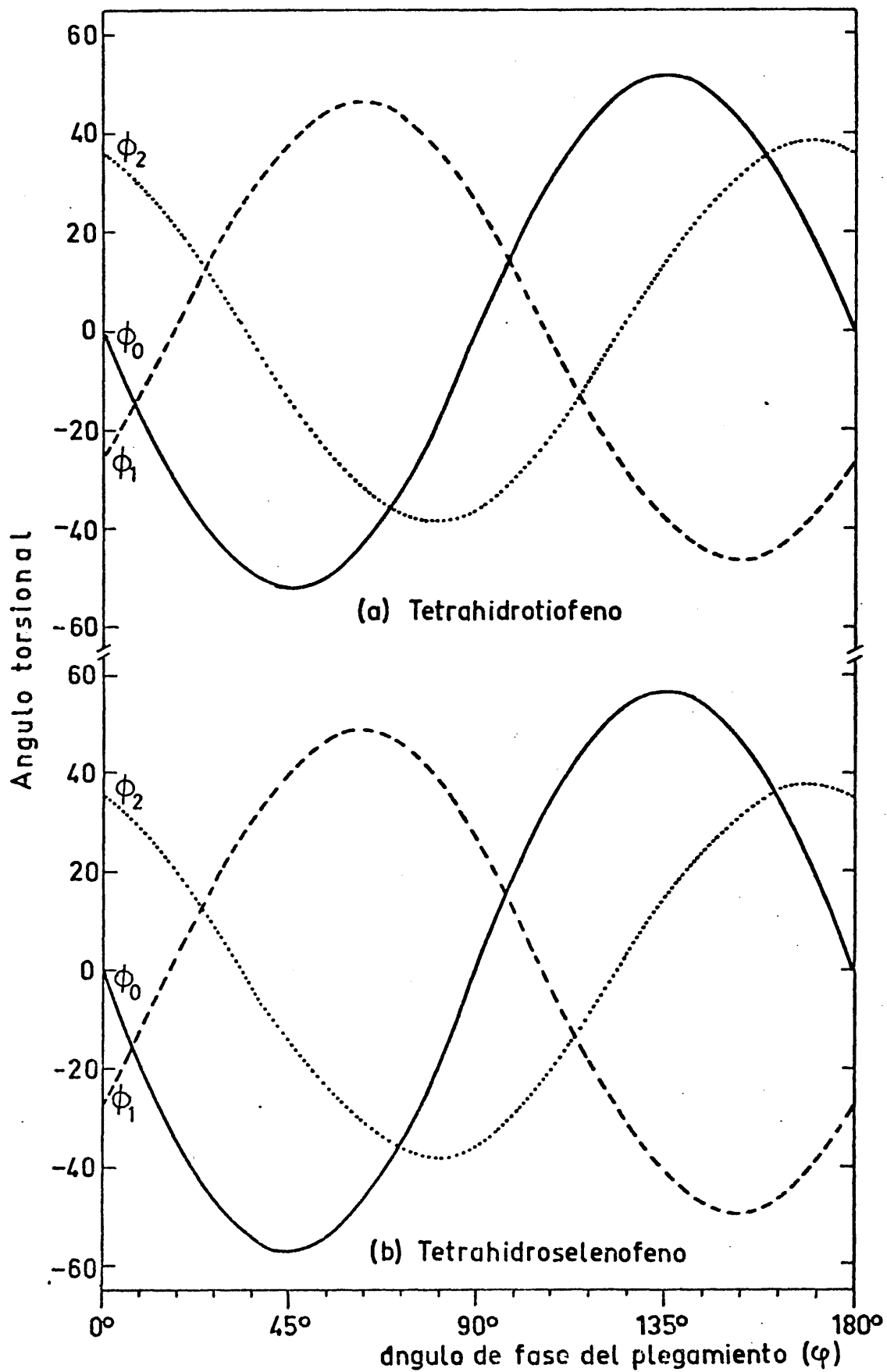


Figura 25. Variación de los ángulos torsionales de los enlaces intracíclicos ϕ_j frente al ángulo de fase del plegamiento φ : a) THT, $q=0,48 \text{ \AA}$, b) THS, $q=0,51 \text{ \AA}$

frente a φ pueden obtenerse, en forma aproximada, de las curvas $\phi_j(\varphi)$ de las Figuras 24 y 25 desplazándolas los valores medios de la Tabla 24.

II.8. ENERGIA Y POBLACION DE LAS CONFORMACIONES DE LAS

MOLECULAS (CH₂)₄X

El cálculo de la población de las conformaciones del circuito pseudorrotacional para una molécula (CH₂)₄X se realiza a partir de la constante pseudorrotacional B y de la función potencial de pseudorrotación V(φ) en la forma descrita en I.4.3 utilizando el programa PSROT. La constante B y la función V(φ) pueden determinarse empíricamente por espectroscopía de microondas, MW, de infrarrojo lejano, FIR, de infrarrojo, IR, y Raman. La primera sección del presente capítulo se dedica a revisar los resultados obtenidos aplicando estos métodos. Los valores espectroscópicos de B y V(φ) se han usado para calcular la población de las conformaciones del THF, THT y THS, a varias temperaturas describiéndose los resultados obtenidos en la tercera sección del capítulo. La segunda sección se dedica a describir las funciones V(q,φ) obtenidas por el método de Westheimer-Hendrickson usando el programa CPCOOR.

II.8.1.-Estudios de MW, FIR, IR y Raman

La primera evidencia espectroscópica directa de pseudorrotación en ciclopentano fué obtenida por Durig y Wertz (58) examinando el espectro IR del ciclopentano gaseoso. En el IR-medio, cerca de 1460 cm⁻¹, observaron estructura fina debida a bandas de suma y diferencia de una deformación CH₂ y de una pseudorrotación libre. El análisis de esta estructura fina proporciona un valor $m q_0^2 = (11,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-40}$ gr cm². Tomando para la masa reducida del grupo CH₂ el valor m=28,1 amu (14) se obtiene q₀=0,479 Å en buen acuerdo con el valor q₀=0,472 Å obte-

nido por Kilpatrick y otros (14) para ajustar la entropía del ciclopentano y algo mayor que el valor $q_e = 0,438 \text{ \AA}$ obtenido por difracción de electrones (18). Recientemente Carreira y otros (59) han medido el espectro Raman del modo radial (q) del ciclopentano gaseoso encontrando que la transición radial del estado fundamental a $272,5 \text{ cm}^{-1}$ tiene dos ramas Q asociadas a $265,3$ y $257,8 \text{ cm}^{-1}$ que corresponden a las dos primeras transiciones excitadas del modo radial. Con esta información y la antes citada, obtenida por Durig y Wertz (58) determinan el valor $q_e = 0,47 \pm 0,03 \text{ \AA}$ y la barrera a la planaridad, $1824 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ ($= 5,21 \text{ Kcal}$), usando una ecuación de Schrödinger en dos dimensiones (60) en vez de resolver sólo la ecuación angular.

La primera observación espectroscópica directa de transiciones entre niveles de energía pseudorrotacionales de un anillo de cinco átomos fué realizada por Lafferty y otros (61), estudiando el espectro FIR del THF. Este espectro, entre 20 y 95 cm^{-1} , muestra muchos máximos de absorción agudos superpuestos a una absorción continua intensa. Las frecuencias se asignaron suponiendo pseudorrotación libre y se obtuvo un valor $m q_0^2 = (8,56 \pm 0,13) \cdot 10^{-40} \text{ gr cm}^2$ para el estado radial fundamental. En un estudio posterior, incluyendo también las bandas radiales (62), se encontró que el modelo de pseudorrotación libre no era adecuado y que existía una pequeña barrera a la pseudorrotación de 50 cm^{-1} . El espectro de MW del THF (63) se interpretó usando la función potencial que se da en la Tabla 25. La variación del momento dipolar con el estado pseudorrotacional indica que la configuración de tipo semisilla (C_2) es de menor energía que la configuración tipo sobre (C_s). La barrera a la planaridad se estimó en 1220 cm^{-1} .

TABLA 25

Constante pseudorrotacional B_0 y parámetros V_n de la función potencial $V=(1/2) \sum_n V_n (1-\cos n\phi)$, en cm^{-1} , de las moléculas que se indican

Molécula	B_0	V_2	V_4	V_6
THF (61-63)	3,19	-30	-40	-
THT (64)	2,35	-773	169	-
THS (65)	1,55	-1795	13,5	-86

El espectro FIR del THT (64) muestra una serie de ramas Q pronunciadas, en el intervalo $60-120 \text{ cm}^{-1}$ que se asignaron como transiciones pseudorrotacionales suponiendo una barrera a la pseudorrotación de 773 cm^{-1} . El espectro FIR del THS (65) consta de una serie de bandas agudas desde 90 a 140 cm^{-1} que se asignaron también como transiciones pseudorrotacionales suponiendo una barrera a la pseudorrotación de 1882 cm^{-1} . Para ambos compuestos la conformación más estable debe ser de tipo semisilla puesto que no se observaron bandas radiales. Para el THS el espectro Raman (65) confirma los resultados obtenidos del espectro FIR. Los valores de B_0 y de los parámetros V_n de la función potencial $V(\phi)$ del THT y THS, obtenidos de sus espectros FIR, se dan en la Tabla 25.

II.8.2.-Cálculo de energías por el método de Westheimer-Hendrickson

Los cálculos de la energía potencial del ciclopentano de Kilpatrick y otros (14), considerando sólo la energía torsional asociada con la rotación de enlaces C-C y la energía de flexión de los ángulos CCC, indican que la energía potencial es máxima en la configuración plana y disminuye hasta un mínimo, unas 4 Kcal/mol más bajo, para $q \approx 0,3 \text{ \AA}$. Cálculos más refina-

dos (17), incluyendo la energía de correlación electrónica entre átomos no enlazados (London), desplazan el mínimo a $q \approx 0,5$ Å y predicen una barrera a la planaridad de $\sim 4,8$ Kcal/mol en buen acuerdo con los datos experimentales (59). La energía de London disminuye al aumentar q y contribuye a la barrera a la planaridad con 1,2 Kcal/mol. La mayor contribución a dicha barrera se debe a la energía torsional, 6,0 Kcal/mol, que disminuye al aumentar q . La energía de flexión es sólo 2,1 Kcal/mol mayor para $q=0,5$ que para $q=0$, pero para $q>0,5$ aumenta más rápidamente que lo que disminuyen las energías torsionales y de London juntas dando lugar a la aparición del mínimo de la energía potencial en función de q .

El cálculo de las energías potenciales de THF, THT y THS por el método de Westheimer-Hendrickson, aplicando las ecuaciones {16}, {17} y {18} de I.4, exige conocer los parámetros que aparecen en estas ecuaciones. Dichos parámetros están bien establecidos para los hidrocarburos (66), pero para otros tipos de moléculas han de seleccionarse adecuadamente en base a sus valores en moléculas relacionadas.

En la expresión de la energía de flexión de un ángulo de enlace, $E_i^a = (1/2)K_i(\theta_i - \theta_i^0)^2$, aparecen como parámetros el valor "normal" del ángulo de enlace θ_i^0 y la constante de fuerza de flexión K_i . Los valores utilizados para estos parámetros se dan en la Tabla 26. Los parámetros de los ángulos de enlace sobre átomos de carbono son los de hidrocarburos (66) y los de los ángulos sobre los heteroátomos son los de las moléculas CH_3XCH_3 recopilados de la bibliografía en (67, 56 y 57).

En la expresión de la energía de torsión alrededor de un enlace sencillo, $E_i^t = (1/2)V_i^0(1 + \cos 3\phi_i)$, aparece la barrera

torsional V_i^0 para la que se han usado los valores de la Tabla 27 recopilados de la bibliografía en (67, 56 y 57). Se han considerado los valores de las barreras torsionales de los enlaces C-X en las moléculas CH_3XH y CH_3XCH_3 .

TABLA 26

Valores "normales" de los ángulos de enlace (grados) y constantes de fuerza de flexión ($\text{Kcal/mol}\cdot\text{grado}^2$) utilizados en el cálculo de la energía de flexión de anillos $(\text{CH}_2)_4\text{X}$

Angulo	Valor "normal"	Constantes de fuerza
CCC	109,47	0,035
CCX	109,47	0,035
CCH	109,47	0,024
HCH	109,47	0,014
COC	111,5	0,049
CSC	98,87	0,044
CSeC	96,18	0,041

TABLA 27

Valores de las barreras torsionales de los enlaces C-X
(Kcal/mol)

	C-C	C-O	C-S	C-Se
CH_3XH	2,9 (etano)	1,07	1,27	1,01
CH_3XCH_3		2,72	2,176	1,50

La energía de interacción entre cada pareja de átomos no enlazados se calculó usando la ecuación de Hill ({8} de I.4), en la que aparece el parámetro ϵ , característico del tipo de átomos, y el parámetro $\alpha=r/(r_i^*+r_j^*)$ que depende de la distancia

r entre los átomos y de sus radios de van der Waals, r_i^* y r_j^* . En la Tabla 28 se dan los valores utilizados para ϵ y para los radios de van der Waals tomados de (66).

TABLA 28

Parámetro ϵ de la ecuación de Hill (Kcal/mol), y radios de van der Waals, r^* (en Å), utilizados en el cálculo de la energía de interacción entre cada pareja de átomos no enlazados en las moléculas $(CH_2)_4X$

X=	H	C	O	S	Se
$\epsilon(X-H)$	0,042	0,067	0,069	0,115	0,136
$\epsilon(X-C)$	0,067	0,107	0,111	0,183	0,215
r^*	1,2	1,7	1,4	1,85	2,0

El método de Westheimer-Hendrickson se aplicó al cálculo de la energía potencial del THF, THT y THS en función de la amplitud q y de la fase ϕ del plegamiento. Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

En la Figura 26 se muestra la variación de la energía potencial con q para las conformaciones con simetría C_s ($\phi=0^\circ$) y C_2 ($\phi=90^\circ$) de cada molécula. La línea continua corresponde a energías calculadas con barreras torsionales de enlaces C-X de moléculas CH_3XCH_3 y la línea discontinua a energías calculadas con barreras torsionales de moléculas CH_3XH (ver Tabla 27). Puede apreciarse que los mínimos aparecen a valores de q ligeramente menores que los experimentales, (Tabla 21) y en el mismo orden que estos, es decir, el valor de q_e del THF es menor que el del THT y el de éste es menor que el del THS. Las diferencias de energía entre estos mínimos, para las conformaciones C_s y C_2 , ΔV_s , son del orden de las obtenidas experimentalmente, como puede verse en la Tabla 29.

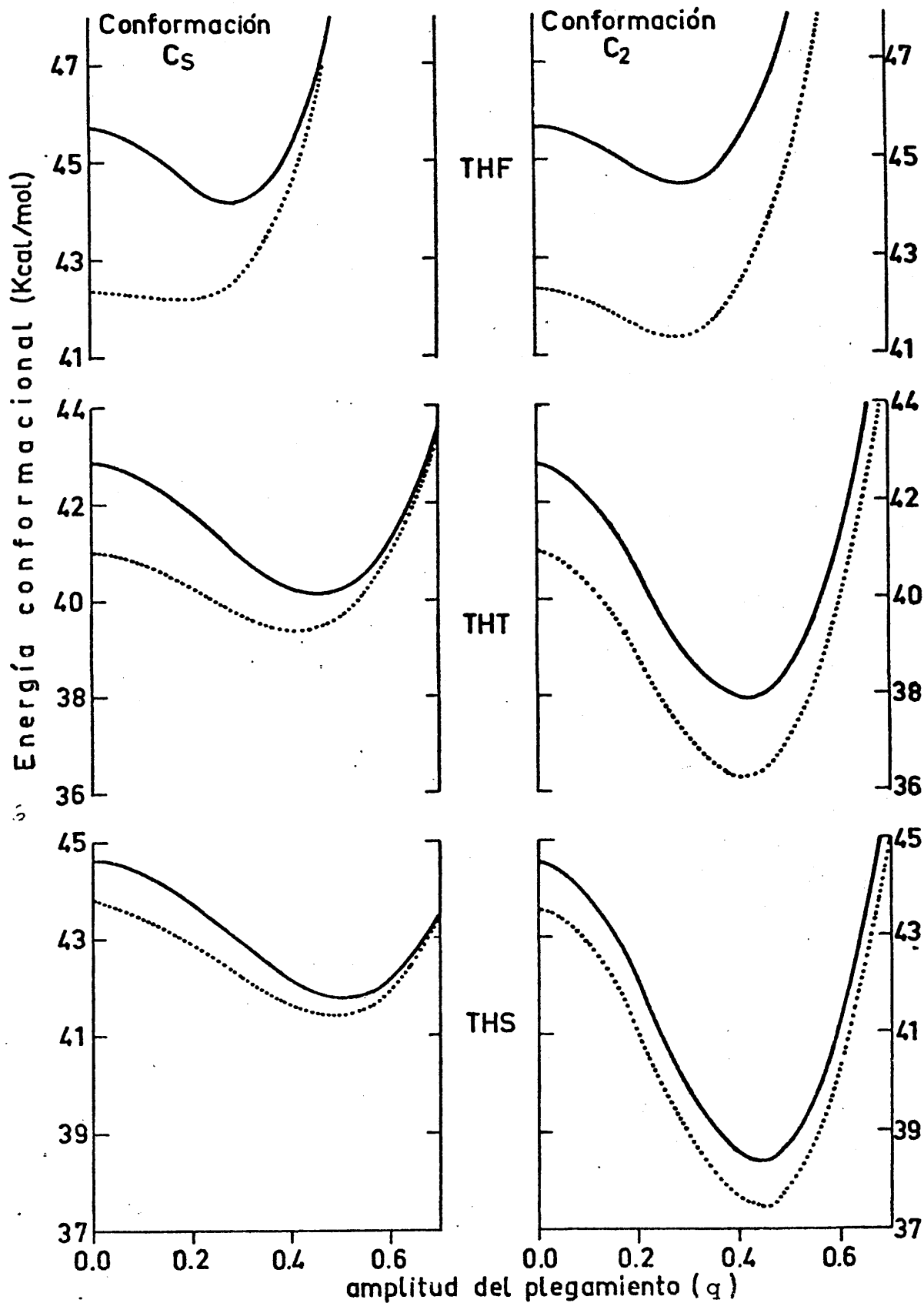


Figura 26. Variación de la energía conformacional con la amplitud del plegamiento q usando para las barreras torsionales de los enlaces C-X los valores de las moléculas CH_3XCH_3 (línea continua) y CH_3XH (línea de puntos)

TABLA 29

Valores experimentales y calculados de las barreras de potencial $\Delta V_s = V(q_e^a, 0) - V(q_e^a, 90)$ y $\Delta V_p = V(0, 0) - V(q_e^e, 0)$ (Kcal/mol), de los compuestos que se indican

	THF	THT	THS
ΔV_s^a	0,08	2,20	5,38
ΔV_s^b	-0,37	2,13	3,35
ΔV_s^c	0,76	3,09	3,85
ΔV_p^a	3,48	----	----
ΔV_p^b	1,17	4,79	6,18
ΔV_p^c	0,96	4,70	6,07

^a Valores experimentales (ver II.8.1). ^b Valores calculados con las barreras torsionales de las moléculas CH_3XCH_3 . ^c Valores calculados con las barreras torsionales de las moléculas CH_3XH

Para el THF y THT las ΔV_s^b están más próximos a los ΔV_s^a que las ΔV_s^c . Para el THS ocurre lo contrario. Las diferencias de energía entre la conformación plana y la de equilibrio de la conformación C_s , ΔV_p , se dan en la Tabla 29, y para el THF, los valores calculados son bastante menores que los experimentales.

En la Figura 27 se han representado con línea continua las funciones potenciales de pseudorrotación, $V(\phi)$, obtenidas experimentalmente (Tabla 25), y con puntos las funciones $V(\phi)$ calculadas con los valores de q experimentales (Tabla 21), y usando para los enlaces C-X, las barreras torsionales de las moléculas CH_3XCH_3 . En la Tabla 30 se dan los valores correspondientes de la energía potencial para cada una de las seis conformaciones canónicas energéticamente diferentes del circuito pseu-

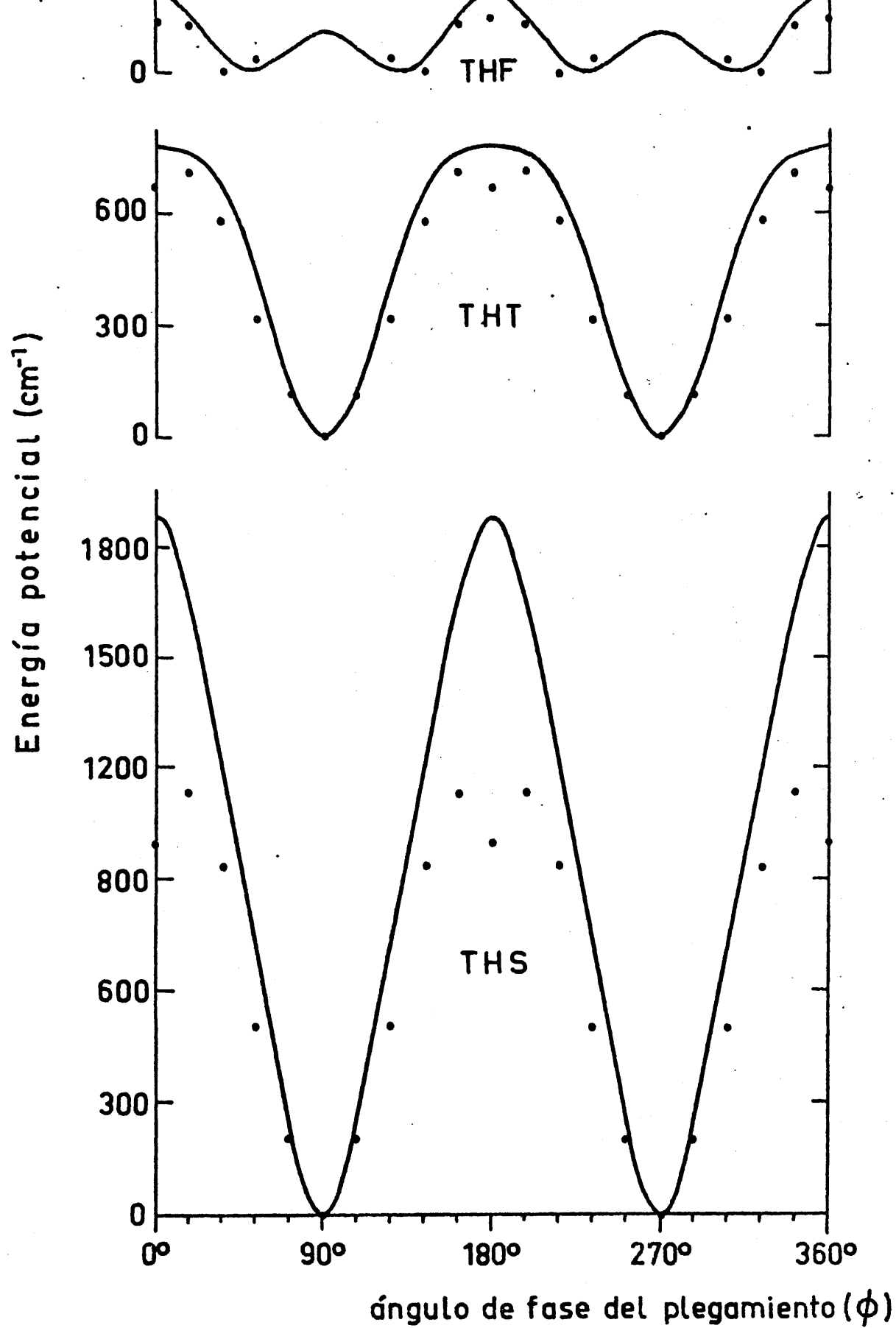


Figura 27. Variación experimental (línea continua) y calculada (puntos) de la energía conformacional con la fase del plegamiento

dorrotacional, Figura 3a, junto con las contribuciones de las energías de flexión, de torsión y de van der Waals a la energía total. En la Figura 27 se han usado para el THF una escala de energías cuatro veces mayor que la utilizada para el THT y THS, debido a la menor

TABLA 30

Contribuciones a la energía potencial de pseudorrotación, E , de las energías de flexión, E^a , torsión, E^t , y de van der Waals, E^v (Kcal/mol), para las seis primeras conformaciones del circuito pseudorrotacional (Figura 3a) de las moléculas que se indican.

Conformaciones		1	2	3	4	5	6
THF	E^a	2,59	2,61	2,65	2,72	2,81	2,84
	E^t	8,28	8,32	8,42	8,57	8,70	8,76
	E^v	33,96	33,90	33,66	33,46	33,40	33,37
	E	44,82	44,82	44,72	44,75	44,91	44,97
THT	E^a	2,13	2,25	2,20	1,99	1,87	1,78
	E^t	7,93	7,67	7,04	6,34	5,80	5,58
	E^v	30,11	30,38	30,70	30,86	30,94	30,92
	E	40,17	40,30	39,94	39,19	38,61	38,28
THS	E^a	2,93	3,17	3,02	2,59	2,36	2,18
	E^t	7,39	6,96	5,98	4,97	4,22	3,94
	E^v	31,47	32,05	32,62	32,81	32,93	32,82
	E	41,79	42,17	41,62	40,37	39,51	38,93

variación de $V(\phi)$ en el primer compuesto. En el THT y THS la energía torsional varía con ϕ más acusadamente que las energías de flexión y de van der Waals y es la responsable principal de la barrera de pseudorrotación de dichas moléculas. Al ser bastante menor la barrera torsional de los enlaces C-S y C-Se que la de los enlaces C-C la energía torsional es menor en la conformación con simetría C_2 que en la conformación con simetría C_s . La energía de

flexión aumenta al pasar de la conformación 1 a la 2 y luego disminuye para pasar por un mínimo en la conformación 6, siendo la responsable de los mínimos relativos de $V(\phi)$. La energía de van der Waals, por el contrario, aumenta al pasar de la conformación 1 a la 5 y presenta un mínimo relativo en la conformación 6. En el THF la barrera torsional del enlace C-O (2,72), es similar a la de los enlaces C-C (2,9), y la energía torsional aumenta ligeramente al pasar de la conformación 1 a la 6. La variación de las energías de flexión y de van der Waals es de signo contrario que en el THF y THS cuyas moléculas tienen longitudes de enlaces C-X mayores que las C-C, mientras que en el THF son menores. Cuando en el THF se usa la barrera torsional del CH_3OH (1,07) la variación de $V(\phi)$ es similar a las del THT y THS resultando una barrera de pseudorrotación de 1,97 Kcal/mol. Esto es debido a que la energía torsional varía con ϕ de forma análoga a como varía en el THT y THS.

II.8.3.-Población de las conformaciones de las moléculas de THF, THT y THS

La población de las conformaciones del circuito pseudorrotacional de las moléculas de THF, THT y THS se ha calculado usando los valores espectroscópicos de B y $V(\phi)$ que figuran en la Tabla 25. Las funciones $V(\phi)$ aparecen representadas con línea continua en la Figura 27.

En la Figura 28 se muestra la variación de la población de las conformaciones con el ángulo de fase del plegamiento , $P(\phi)$, a temperatura ambiente, para las tres moléculas estudiadas. En el THT y THS, en los que la energía potencial disminuye varias Kcal/mol al pasar de la conformación con simetría C_s a la con-

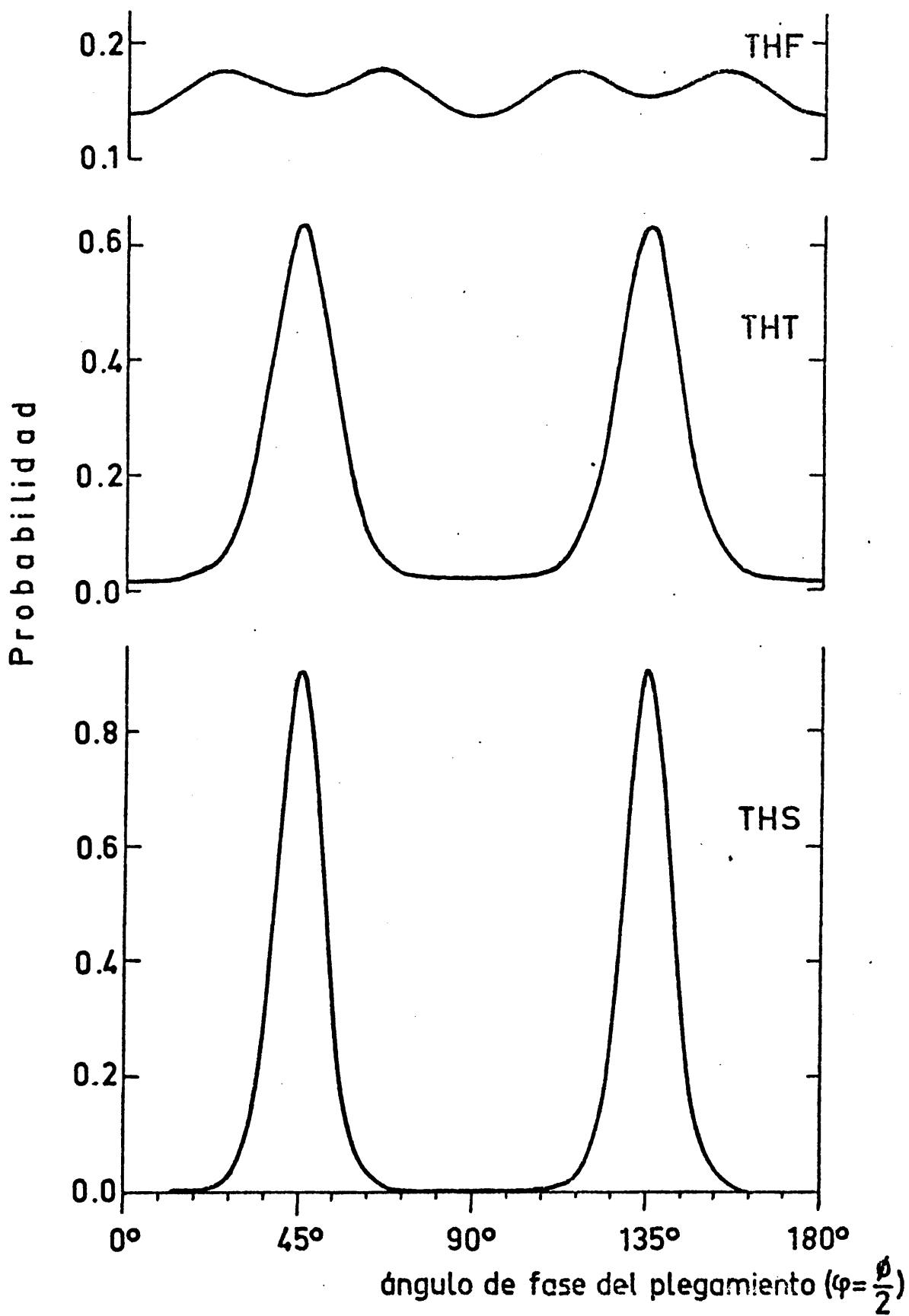


Figura 28. Distribución de la población de las conformaciones del circuito pseudorrotacional a la temperatura de 303°K

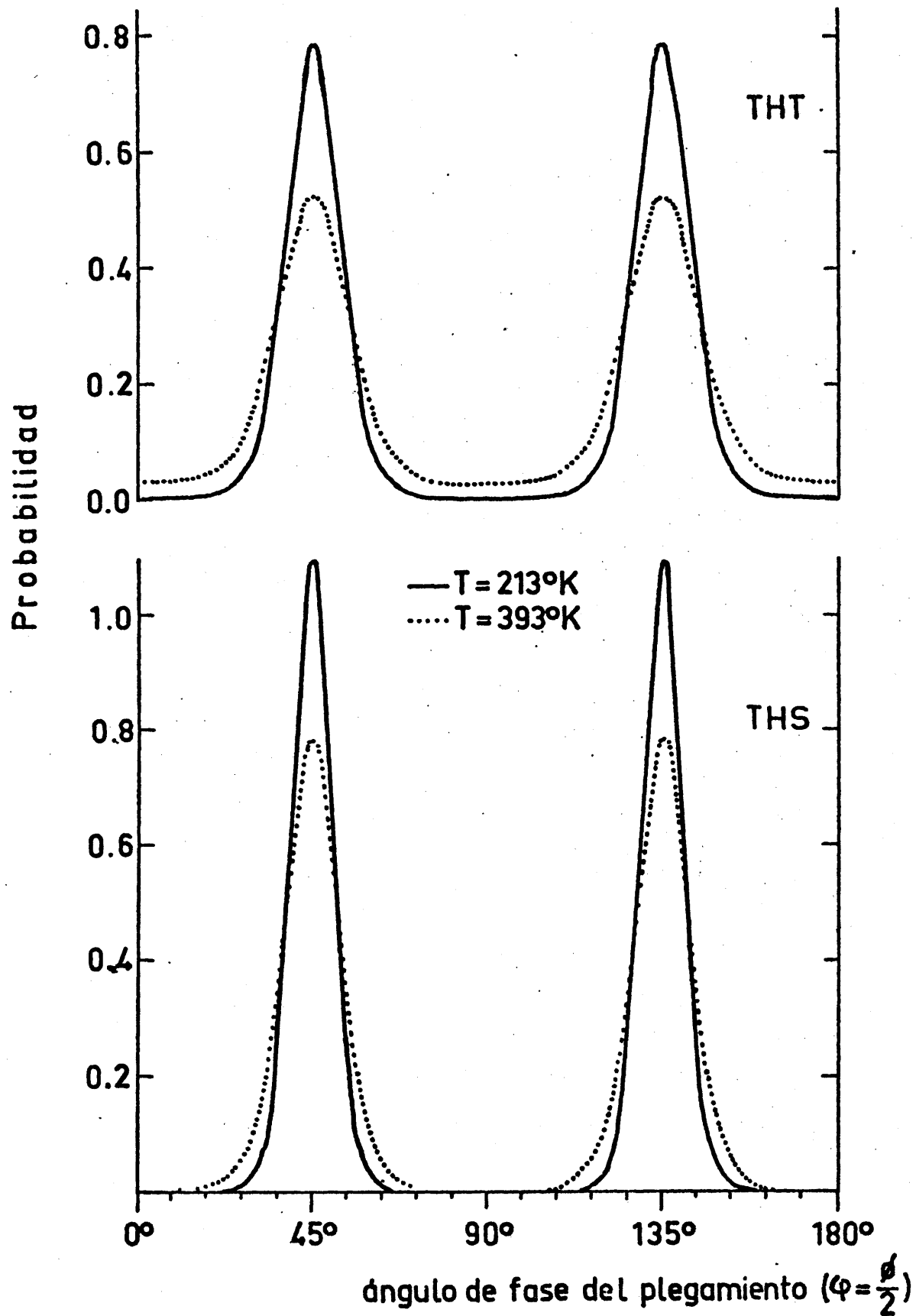


Figura 29. Efecto de la temperatura sobre la distribución de población de las conformaciones del circuito pseudorrotacional

formación con simetría C_2 , la probabilidad es máxima para estas últimas conformaciones y casi nula para las primeras. El efecto es más acusado en el THS que presenta una barrera a la pseudorrotación mayor que el THT. En el THF, con una barrera a la pseudorrotación de sólo 50 cm^{-1} , la población se distribuye más homogéneamente.

En la Figura 29 se ilustra el efecto de la temperatura sobre la distribución de población de las conformaciones del circuito pseudorrotacional del THT y del THS. En dicha figura se ha representado la variación de la población con el ángulo de fase φ a 213°K (línea continua) y a 393°K (línea de puntos). El THF no se ha incluido por presentar variaciones menores del 2% entre ambas temperaturas.

En una primera aproximación puede considerarse que el THT y THS adoptan únicamente conformaciones con simetría C_2 . El intercambio entre las dos conformaciones C_2 de cada molécula es suficientemente rápido como para que en RMN se observe el espectro promedio de ambas, en vez de el de cada una por separado. Que esto es así se deduce de la altura de las barreras de pseudorrotación y se comprueba en el análisis de los espectros de RMN, que puede realizarse de forma completa suponiendo que la simetría de las moléculas es C_{2v} en vez de C_2 . De acuerdo con esto el valor de las constantes de acoplamiento observadas será

$$J_{ij} = \frac{\int_0^{180} J_{ij}(\varphi) P(\varphi) d\varphi}{\int_0^{180} P(\varphi) d\varphi} \quad \{1\}$$

y, para el THT y THS, diferirá poco del obtenido promediando el valor de J_{ij} de las dos conformaciones C_2 de cada molécula, mientras que para el THF diferirá poco del obtenido suponiendo pseudorrotación libre ($P(\varphi)$ constante).

El aumento de la temperatura tiende a igualar la población de las conformaciones siendo su efecto, por tanto, contrario al de la barrera de pseudorrotación. El efecto de la temperatura en las constantes de acoplamiento será pequeño. En el THT y THS, con barreras a la pseudorrotación de varias Kcal/mol, habría que aumentar mucho la temperatura para homogeneizar la distribución de poblaciones. En el THF, con una barrera a la pseudorrotación de 50 cm^{-1} , habría que disminuir mucho la temperatura para que la población se concentrara en los mínimos de potencial. Los rangos de temperaturas a utilizar caen fuera de las posibilidades experimentales por lo que sólo se podrán detectar pequeños efectos de la temperatura en las J_{ij} , lo que exige determinar los valores de estas con la máxima precisión posible.

III. DISCUSION DE RESULTADOS

III.1. DISCUSION GENERAL

La discusión de los valores de los parámetros magnéticos de las moléculas $(\text{CH}_2)_4\text{X}$, obtenidos del análisis de sus espectros protónicos, presenta dificultades especiales por dos razones. Una de ellas es la existencia de intercambios de acoplamiento que dejan invariante el espectro de RMN de los sistemas de spin $[\text{AB}]_4(\text{C}_{2v})$, (ver I.1). La otra es que las moléculas estudiadas experimentan pseudorrotación restringida poblándose de forma diferente las conformaciones del circuito pseudorrotacional (ver I.4, II.7 y II.8).

Existen 24 conjuntos de constantes de acoplamiento (Tabla 1), para los sistemas $[\text{AB}]_4(\text{C}_{2v})$ a los que corresponde el mismo espectro de RMN. La elección del conjunto físicamente correcto para cada molécula ha de realizarse basándose en las relaciones entre las constantes de acoplamiento y los parámetros geométricos moleculares. La estimación de los valores de los acoplamientos de las moléculas $(\text{CH}_2)_4\text{X}$ es complicada por no ser dichas relaciones cuantitativas (I.5), y porque los parámetros geométricos, debido a la pseudorrotación, toman valores de intervalos con pesos diferentes. Por ello se discuten separadamente, en los próximos capítulos, las relaciones entre los acoplamientos vecinales y de largo alcance y la geometría de las moléculas de THF, THT y THS.

III.1.1. -Desplazamientos químicos

En la Tabla 31 se dan los valores de los desplazamientos químicos protónicos de las moléculas $(\text{CH}_2)_4\text{X}$. Se usan las letras A y B para representar hidrógenos unidos a carbonos en posiciones

α - y β - respecto al grupo X. Junto con los valores ν^a , obtenidos en este trabajo mediante análisis completo de los espectros del THF, THT y THS correspondientes a disoluciones diluídas en S_2C , figuran los valores de ν^b y ν^c obtenidos por Strom y otros (68) midiendo las bandas centrales intensas de los espectros correspondientes a disoluciones diluídas en Cl_4C y C_6D_6 y extrapolando a dilución infinita. Nuestros valores de ν^a para el THF y THT son entre 2,5 y 3,0 Hz menores que los valores de ν^b dados en (68). Para el THS, sin embargo, las diferencias

TABLA 31

Desplazamientos químicos protónicos (ν , Hz a partir del TMS; 100 MHz) de las moléculas $(CH_2)_4X$

X=	-CH ₂	O	S	S _e	S _e ^d	CO	SO ₂
ν_A^a	---	359,4	273,0	279,7	279,7	---	---
ν_A^b	150,9	362,1	275,5	340,5	282,1	205,4	291,0
ν_A^c	145,6	357,7	254,2	274,1	258,4	170,4	227,2
ν_B^a	---	176,7	189,8	197,0	197,0	---	---
ν_B^b	150,9	179,6	191,8	204,0	198,8	192,2	218,7
ν_B^c	145,6	142,1	146,5	140,2	155,2	130,2	119,0
$\nu_A^b - \nu_A^c$	5,3	4,4	21,3	66,4	23,7	35,0	63,8
$\nu_B^b - \nu_B^c$	5,3	37,5	45,3	63,8	43,6	62,0	99,7
μ^e	0,00	1,69	1,89	1,81	1,81	2,93	4,69

^a Este trabajo, solución en S_2C , $x=0,07$. ^b Ref. (68), solución en Cl_4C , dilución infinita. ^c Ref. (68), solución en C_6D_6 , dilución infinita. ^d Este trabajo, mismas condiciones que la columna precedente. ^e Momento dipolar en C_6H_6 tomado de A.L.McClellan, "Tables of Experimental Dipole Moments", W.H. Freeman and Co., San Francisco, California, 1963

son tan elevadas, $\nu_A^b - \nu_A^a = 60,8$ y $\nu_B^b - \nu_B^a = 7,0$ Hz, que no pueden explicarse como un efecto del disolvente o de la concentración y parecen indicar que el compuesto utilizado por Strom y otros no fué realmente THS. Para confirmarlo determinamos los valores de ν^b y ν^c del THS y, como puede apreciarse en la Tabla 31, son completamente diferentes de los dados en (68). Las pendientes de las rectas de ν_A^b , ν_B^b , ν_A^c y ν_B^c frente a la fracción molar de THS, para disoluciones diluídas, son -0,5, -2,2, 47,5 y 82,7 Hz/f.m., respectivamente.

Strom y otros (68) estudian el desplazamiento por el disolvente benceno de las frecuencias de resonancia protónica de las moléculas $(CH_2)_4X$. En la representación gráfica que hacen de $\Delta^\beta = \nu_B^b - \nu_B^c$ frente al momento dipolar μ en benceno, los puntos caen sobre una recta a excepción del correspondiente al THS. Usando nuestro valor de Δ^β del THS, también este punto aparece sobre la recta

$$\Delta^\beta = 20,2\mu + 5,3 \quad \{1\}$$

La desviación máxima entre los Δ^β experimentales y los calculados con {1} la presenta el THF (1,1 Hz). La desviación media es 0,8 Hz. Con los datos de (68) no parece que para $\Delta^\alpha = \nu_A^b - \nu_A^c$ exista una relación semejante a la {1}. Sin embargo, usando nuestro valor de Δ^α para el THS los cuatro puntos correspondientes al THT, THS, ciclopentanona y sulfolano se ajustan a la recta

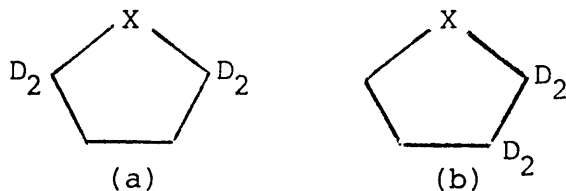
$$\Delta^\alpha = 12,5\mu \quad \{2\}$$

con una desviación media de 0,9 Hz. Los valores de Δ^α del ciclopentano y THF se desvían de las calculadas con {2}, 5,3 y 16,7 Hz, respectivamente.

La relación lineal entre Δ y μ se explica (68) suponiendo que el benceno solvata preferencialmente los sitios de la molécula deficientes en electrones. En general, a mayor momento dipolar, mayor es la deficiencia electrónica de estos sitios. Por tanto, la molécula con mayor μ será la que presente mayor Δ . Una descripción tan sencilla no será válida si hay efectos estéricos y Strom y otros insinúan que ésta puede ser la razón del comportamiento anómalo del THS y de la no linealidad de Δ^α frente a μ . El comportamiento anómalo del THS no existe y se debe a que usan valores de Δ incorrectos para dicha molécula. De la linealidad de Δ^α frente a μ se desvían el THF y el ciclopentano, moléculas que experimentan pseudorrotación casi libre, y no se desvían las demás moléculas con barreras altas a la pseudorrotación.

III.1.2.-Constantes de acoplamiento

En la Tabla 32 se dan los valores de las constantes de acoplamiento del THF, THT y THS, obtenidos en este trabajo, mediante análisis completo de sus espectros protónicos, junto con los valores de los acoplamientos vecinales del ciclopentano, THF y THT, obtenidos por otros autores, mediante análisis completo de los "satélites de ^{13}C " de los derivados deuterados (a) y de los espectros protónicos de los derivados deuterados (b). Los



espectros de estos derivados deuterados se obtuvieron con irradiación simultánea a la frecuencia de resonancia del deuterio.

TABLA 32

Constantes de acoplamiento hidrógeno-hidrógeno, (Hz), de las moléculas $(\text{CH}_2)_4\text{X}$

X=	CH_2^b	CH_2^c	O^a	O^b	S^a	S^b	S_e^a
${}^2J_A - {}^2J_B$	0,00	0,00	3,80	--	2,18	--	3,33
${}^3J_B^c$	7,90	8,18	8,80	8,65	5,53	5,45	4,70
${}^3J_B^t$	6,30	6,33	6,10	6,25	7,31	7,35	7,64
${}^3J_{AB}^c$	7,90	8,18	7,63	7,94	6,80	6,66	6,38
${}^3J_{AB}^t$	6,30	6,33	6,09	6,14	6,37	6,66	6,72
${}^4J_A^c$	--	--	-0,02	--	-0,32	--	-0,37
${}^4J_A^t$	--	--	-0,35	--	0,25	--	0,08
${}^4J_{AB}^c$	--	--	0,01	--	0,26	--	0,32
${}^4J_{AB}^t$	--	--	-0,46	--	-0,47	--	0,44

^a Este trabajo. ^b Refs. (46) y (69). ^c Ref. (47)

La precisión de nuestros valores para los acoplamientos del THF, THS y THT se han discutido ampliamente en los capítulos II.3, II.4 y II.5. Los errores probables resultantes del ajuste iterativo son menores de 0,01 Hz y aparecen en las Tablas 11, 12 y 13. Los errores reales se han estimado en 0,02 Hz a excepción de los de las constantes ${}^3J_{AB}$ del THT que son algo mayores, ~0,05 Hz. El error de las diferencias 2D es también de 0,02 Hz mientras que el de las sumas 2S es considerablemente mayor, ~1 Hz. Los errores de las constantes ${}^3J_{AB}$ y ${}^4J_{AB}$ provienen principalmente del error de las diferencias ${}^3D_{AB}$ y ${}^4D_{AB}$ que es mayor que el de las sumas ${}^3S_{AB}$ y ${}^4S_{AB}$.

Los espectros de los "satélites de ^{13}C " de los compuestos (a) son del tipo AA'A''X con acoplamientos hidrógeno-hidrógeno 2J_B , $^3J_B^c$ y $^3J_B^t$, y con acoplamientos hidrógeno-carbono 1J_C y 2J_C siendo $^1J_C \gg ^2J_C$. Aplicando la aproximación X estos espectros pueden considerarse formados por dos subspectros del tipo MM'NN' siendo las frecuencias de Larmor efectivas $\nu_B + \frac{1}{2} ^1J_C$ y $\nu_B + \frac{1}{2} ^2J_C$, para uno de ellos y $\nu_B - \frac{1}{2} ^1J_C$ y $\nu_B - \frac{1}{2} ^2J_C$ para el otro. Un estudio de la dependencia espectral en la región de interés del espacio de los parámetros muestra que se pueden determinar con precisión los valores de 3S_B y 3D_B , mediante un análisis completo (47), si la resolución espectral es buena. Cada mitad de un subspectro tiene la apariencia de un triplete siendo la separación entre las líneas externas $\sim ^3S_B$. De las cuatro transiciones con intensidad semejante que contribuyen a la banda central, dos de ellas aparecen como un doblete con una separación $\sim ^3D_B$. Los espectros protónicos de los compuestos (b) corresponden a sistemas de spin MM'NN' con acoplamientos 2J_A , 2J_B , $^3J_{AB}^c$ y $^3J_{AB}^t$. Al ser diferentes las dos constantes 2J la influencia de $^3D_{AB}$ es menos notoria que la antes discutida de 3D_B . El doblete de la banda central separado 3D_B pasa a ser ahora prácticamente un sistema AB con constante de acoplamiento efectiva 2D y desplazamiento químico efectivo relativo $^3D_{AB}$.

El espectro del "satélite de ^{13}C " del ciclopentano (a) a 17°C aparece en la Figura 2 de (47). Fué obtenido con una velocidad de barrido de 0,05 Hz/seg., diez veces mayor que la usada por nosotros y muestra una anchura a mitad de altura de las líneas de $\sim 0,3$ Hz. Los errores de $^3J_B^c$ y $^3J_B^t$ resultantes del ajuste iterativo son 0,007 Hz. Los errores reales los hemos estimado en $\sim 0,05$ Hz. El valor de $^3J_B^c$ obtenido por Lambert y otros

(46 y 69) es 0,28 Hz mayor que el obtenido por Lipnic (47) y cae fuera del intervalo de error con que fué determinado por este último investigador.

La única diferencia notoria entre los valores de 3J_B del THF y THT obtenidos por nosotros y los dados por Lambert y otros (ver Tabla 32), es el valor 3D_B del THF. Nuestro valor para este parámetro es 0,3 Hz mayor. La concordancia entre los espectros experimental y calculado para el "satélite de ${}^{13}C$ " del THF (Figura 1 de (69)), no es completamente satisfactoria. La banda central está formada por tres líneas mostrando en el espectro experimental la línea a campo alto una intensidad algo mayor que las otras dos. A esta línea más intensa contribuyen dos transiciones, una de las cuales depende de $\sim 0,5 {}^3D_B$. La intensidad calculada para ella es apreciablemente mayor que la experimental sugiriendo que las frecuencias de las transiciones están demasiado juntas en el espectro calculado. Esta falta de concordancia puede subsanarse usando para 3D_B un valor ligeramente mayor y similar al obtenido por nosotros.

Los valores de ${}^3J_{AB}$ del THF y THT, dados por Lambert y otros (69), están obtenidos por análisis de los espectros protónicos de los compuestos (b). El valor de ${}^3S_{AB}$ del THF, 0,36 Hz mayor que el nuestro, es poco explicable dado que este parámetro influye notoriamente en el espectro. La separación entre los centros de los dobletes externos de cada mitad del espectro es prácticamente igual a ${}^3S_{AB}$. Midiendo la citada separación en los espectros experimental y calculado de la Figura 1 de (69) ésta es $\sim 0,3$ Hz menor en el experimental de acuerdo con nuestros resultados. Más explicable es que en el THT den para ${}^3D_{AB}$ el valor 0,0 Hz frente a nuestro valor de 0,43 Hz. Usando nuestros

valores ${}^2D=2,18$ y ${}^3D_{AB}=0,43$ Hz el sistema AB antes citado está formado por dos líneas intensas separadas solamente $0,05$ Hz y dos líneas débiles separadas de ellas 2D . Al anular ${}^3D_{AB}$ las líneas intensas se juntan y las débiles desaparecen. La intensidad de las líneas débiles, para ${}^3D_{AB}=0,43$ Hz es la cuarta parte que en el THF (b), en cuyo espectro, dado en la Figura 1 de (69), se aprecian con dificultad. Estos efectos de ${}^3D_{AB}$ son inapreciables si el espectro del THT (b), que no aparece en (69), fué obtenido en las mismas condiciones que el del THF (b).

La asignación que se da en la Tabla 32 de los valores de los acoplamientos a parejas de núcleos es la que, para cada molécula, se ha elegido como físicamente correcta entre las 24 que figuran en la Tabla 1 a las que corresponde el mismo espectro de RMN. Las otras 23 asignaciones se obtienen de ésta realizando algunos intercambios concertados de acoplamientos. La mayor parte de los conjuntos de acoplamientos resultantes pueden rechazarse con confianza, ya que están en claro desacuerdo con los valores empíricos esperados. Esto ocurre para aquellos conjuntos que incluyen uno de los siguientes intercambios: ${}^3J_{AB} \leftrightarrow {}^4J_{AB}$, ${}^2J_A \leftrightarrow {}^4J_A$ o ${}^2J_B \leftrightarrow {}^3J_B$. De hecho puede establecerse con seguridad que sólo es necesario considerar, junto con el conjunto seleccionado como la solución correcta, los obtenidos a partir de él realizando los siguientes intercambios concertados

$${}^3J_{AB}^c \leftrightarrow {}^3J_{AB}^t \quad \text{y} \quad {}^4J_{AB}^c \leftrightarrow {}^4J_{AB}^t \quad \{3\}$$

$${}^4J_A^c \leftrightarrow {}^4J_A^t \quad , \quad {}^3J_B^c \leftrightarrow {}^3J_B^t \quad \text{y} \quad {}^4J_{AB}^c \leftrightarrow {}^4J_{AB}^t \quad \{4\}$$

$${}^4J_A^c \leftrightarrow {}^4J_A^t \quad , \quad {}^3J_B^c \leftrightarrow {}^3J_B^t \quad \text{y} \quad {}^3J_{AB}^c \leftrightarrow {}^3J_{AB}^t \quad \{5\}$$

y que son el tercero, quinto y séptimo de la Tabla 1.

(46 y 69) es 0,28 Hz mayor que el obtenido por Lipnic (47) y cae fuera del intervalo de error con que fué determinado por este último investigador.

La única diferencia notoria entre los valores de 3J_B del THF y THT obtenidos por nosotros y los dados por Lambert y otros (ver Tabla 32), es el valor 3D_B del THF. Nuestro valor para este parámetro es 0,3 Hz mayor. La concordancia entre los espectros experimental y calculado para el "satélite de ${}^{13}C$ " del THF (Figura 1 de (69)), no es completamente satisfactoria. La banda central está formada por tres líneas mostrando en el espectro experimental la línea a campo alto una intensidad algo mayor que las otras dos. A esta línea más intensa contribuyen dos transiciones, una de las cuales depende de $\sim 0,5 {}^3D_B$. La intensidad calculada para ella es apreciablemente mayor que la experimental sugiriendo que las frecuencias de las transiciones están demasiado juntas en el espectro calculado. Esta falta de concordancia puede subsanarse usando para 3D_B un valor ligeramente mayor y similar al obtenido por nosotros.

Los valores de ${}^3J_{AB}$ del THF y THT, dados por Lambert y otros (69), están obtenidos por análisis de los espectros protónicos de los compuestos (b). El valor de ${}^3S_{AB}$ del THF, 0,36 Hz mayor que el nuestro, es poco explicable dado que este parámetro influye notoriamente en el espectro. La separación entre los centros de los dobletes externos de cada mitad del espectro es prácticamente igual a ${}^3S_{AB}$. Midiendo la citada separación en los espectros experimental y calculado de la Figura 1 de (69) ésta es $\sim 0,3$ Hz menor en el experimental de acuerdo con nuestros resultados. Más explicable es que en el THT den para ${}^3D_{AB}$ el valor 0,0 Hz frente a nuestro valor de 0,43 Hz. Usando nuestros

valores ${}^2D=2,18$ y ${}^3D_{AB}=0,43$ Hz el sistema AB antes citado está formado por dos líneas intensas separadas solamente 0,05 Hz y dos líneas débiles separadas de ellas 2D . Al anular ${}^3D_{AB}$ las líneas intensas se juntan y las débiles desaparecen. La intensidad de las líneas débiles, para ${}^3D_{AB}=0,43$ Hz es la cuarta parte que en el THF (b), en cuyo espectro, dado en la Figura 1 de (69), se aprecian con dificultad. Estos efectos de ${}^3D_{AB}$ son inapreciables si el espectro del THT (b), que no aparece en (69), fué obtenido en las mismas condiciones que el del THF (b).

La asignación que se da en la Tabla 32 de los valores de los acoplamientos a parejas de núcleos es la que, para cada molécula, se ha elegido como físicamente correcta entre las 24 que figuran en la Tabla 1 a las que corresponde el mismo espectro de RMN. Las otras 23 asignaciones se obtienen de ésta realizando algunos intercambios concertados de acoplamientos. La mayor parte de los conjuntos de acoplamientos resultantes pueden rechazarse con confianza, ya que están en claro desacuerdo con los valores empíricos esperados. Esto ocurre para aquellos conjuntos que incluyen uno de los siguientes intercambios: ${}^3J_{AB} \leftrightarrow {}^4J_{AB}$, ${}^2J_A \leftrightarrow {}^4J_A$ o ${}^2J_B \leftrightarrow {}^3J_B$. De hecho puede establecerse con seguridad que sólo es necesario considerar, junto con el conjunto seleccionado como la solución correcta, los obtenidos a partir de él realizando los siguientes intercambios concertados

$${}^3J_{AB}^c \leftrightarrow {}^3J_{AB}^t \quad \text{y} \quad {}^4J_{AB}^c \leftrightarrow {}^4J_{AB}^t \quad \{3\}$$

$${}^4J_A^c \leftrightarrow {}^4J_A^t \quad , \quad {}^3J_B^c \leftrightarrow {}^3J_B^t \quad \text{y} \quad {}^4J_{AB}^c \leftrightarrow {}^4J_{AB}^t \quad \{4\}$$

$${}^4J_A^c \leftrightarrow {}^4J_A^t \quad , \quad {}^3J_B^c \leftrightarrow {}^3J_B^t \quad \text{y} \quad {}^3J_{AB}^c \leftrightarrow {}^3J_{AB}^t \quad \{5\}$$

y que son el tercero, quinto y séptimo de la Tabla 1.

Los intercambios {4} y {5} pueden rechazarse con bastante confianza comparando los valores estimados para 3D_B (ver III.2.1) con los valores experimentales. El intercambio {3} puede rechazarse para el THF comparando el valor estimado de ${}^3D_{AB}$ (ver III.2.2) con el experimental. Para el THT y THS los valores de ${}^3D_{AB}$ son pequeños y el intercambio {3} no puede rechazarse basándose en ellos. Sin embargo los valores estimados de ${}^4J_{AB}^c$ y ${}^4J_{AB}^t$ (ver III.3.1) soportan fuertemente la asignación dada en la Tabla 32.

III.1.3.-Acoplamientos geminales

Los valores de las diferencias ${}^2D = {}^2J_A - {}^2J_B$ para el THF, THT y THS se dan en la Tabla 32. Los valores obtenidos para las sumas 2S están afectados de errores tales que su discusión comparativa carece de sentido. En I.5.2 se ha discutido el efecto sobre las constantes de acoplamiento geminales del ángulo de enlace H^1CH^2 y de la naturaleza y orientación de los sustituyentes.

Los valores calculados para los ángulos de enlace H^1CH^2 de las moléculas estudiadas aparecen en un intervalo de ~ 3 grados, por lo que este factor no parece ser decisivo para explicar las diferencias entre sus valores de 2D (ver Figuras 5a y 5b).

En la Tabla 33 se dan, junto con los valores de 2D obtenidos por nosotros para las moléculas $(CH_2)_4X$, los valores de 2D , ${}^2J_\alpha$ y ${}^2J_\gamma$ de las moléculas $(CH_2)_5X$ obtenidos por Lambert y otros (70-72) analizando los espectros de las moléculas deuteradas en posición γ y los espectros de las moléculas deuteradas en posición β . Los errores elevados de los parámetros del $(CH_2)_5Te$ se deben a que su espectro muestra bandas muy anchas. También figuran en la Tabla 33 los valores de 2J de los haluros

de metilo (33), que como puede apreciarse, presentan un valor mínimo para el CH_3Cl . Análogamente en las moléculas $(\text{CH}_2)_5\text{X}$

TABLA 33

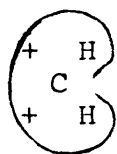
Valores de 2J y 10^2D en moléculas $(\text{CH}_2)_4\text{X}$, $(\text{CH}_2)_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) y en haluros de metilo CH_3Y . Entre paréntesis figuran los errores respectivos.

X= Y=		O F	S Cl	Se Br	Te I
$(\text{CH}_2)_4\text{X}$	2D	3,80(0,02)	2,18(0,02)	3,23(0,02)	
$(\text{CH}_2)_5\text{X}$	2D	2,4	0,0	1,5	2,5
"	$^2J_\alpha$	-11,2(0,1)	-13,6(0,1)	-12,3(0,1)	-11,0(1,2)
"	$^2J_\gamma$	-13,2(0,1)	-13,9(0,1)	-13,9(0,1)	-13,0(1,2)
"	$^2J_\alpha - ^2D$	-13,6	-13,6	-13,8	-13,5
CH_3Y	2J	-9,6(0,4)	-10,8(0,4)	-10,2(0,2)	-9,2(0,4)

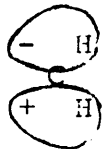
el valor de 2J es mínimo para $\text{X}=\text{S}$. Los valores de $^2J_\beta$ ($\approx ^2J_\alpha - ^2D$) de las moléculas $(\text{CH}_2)_5\text{X}$ difieren poco entre sí por lo que la variación de 2D con X resulta similar a la variación de $^2J_\alpha$ con X . Los valores de 2D de las moléculas $(\text{CH}_2)_4\text{X}$ son apreciablemente mayores, de 1,6 a 2,2 Hz, que los valores de 2D correspondientes de las moléculas $(\text{CH}_2)_5\text{X}$ y, al igual que en estos, el valor mínimo aparece para $\text{X}=\text{S}$ y las diferencias entre ellos deben atribuirse a un efecto del heteroátomo sobre $^2J_\alpha$.

El efecto del sustituyente oxígeno sobre el valor de 2J en fragmentos $-\text{O}-\text{CH}_2-$ se explica de la siguiente manera (33). Los cuatro electrones de los dos enlaces $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ se colocan en los dos orbitales moleculares ψ_1 y ψ_2 obtenidos como combinación lineal de los orbitales atómicos $1s$ de los hidrógenos y de dos orbitales adecuados del carbono. Habrá, por una parte, una cap-

tación inductiva de electrones a través del enlace σ C-O, que eliminará electrones de ψ_1 y conducirá a una contribución positiva a 2J independiente de la rotación alrededor del enlace



$\psi_1 \rightarrow$ orbital molecular simétrico enlazante



$\psi_2 \rightarrow$ orbital molecular antisimétrico enlazante

C-O. Por otra parte habrá una cesión de electrones de los pares solitarios del oxígeno al orbital ψ_2 que también proporcionará una contribución positiva a 2J que dependerá de la rotación alrededor del enlace C-O (Ver Figura 5c) y que será máxima cuando el plano C-O-C sea perpendicular al eje internuclear X y los pares solitarios del oxígeno solapen con los enlaces H-C-H.

La captación inductiva de electrones de ψ_1 será menor para el S que para el O, debido a su menor electronegatividad, lo que explicaría que el valor de 2D del THT sea menor que el valor de 2D del THF. La misma razón explica el que el valor de 2J del CH_3Cl sea menor que el del CH_3F . La electronegatividad del Se difiere poco de la del S y el mayor valor de 2D del THS con respecto al THF hay que atribuirlo a que la cesión electrónica a ψ_2 es más importante para el Se que para el S. Puesto que tanto el THT como el THS adoptan una conformación C_2 con geometrías muy semejantes (Tabla 17), la diferencia de sus valores de 2D no puede achacarse a un efecto de la orientación del sustituyente. La misma razón explica el que el valor de 2J del CH_3I sea mayor que el del CH_3Cl (33) y el efecto parece presentarse, por consiguiente, al sustituir, para una columna del sistema pe-

riódico, el átomo de la tercera fila por el de la cuarta fila.

El valor de 2D del THF es 1,5 Hz mayor que el del $(CH_2)_5O$, diferencia que puede explicarse como un efecto de la orientación del sustituyente sobre $^2J_\alpha$ (Figura 5a). El THF experimenta pseudorrotación casi libre y el ángulo diedro H^1COC (equivalente al ángulo diedro H^1COH de la Figura 5a), toma valores entre 200 y 282 grados, que es el intervalo en que el efecto del incremento de 2J por cesión electrónica a ψ_2 es máximo. En el $(CH_2)_5O$, si se supone que los ángulos torsionales intracíclicos son de 60 grados, los ángulos H^1COC y H^2COC toman valores de 180 y 300 grados a los que corresponden valores de 2J próximos a los mínimos. Los valores calculados para $^2J_\alpha$ del THF y $(CH_2)_5O$, usando los resultados obtenidos para el metanol por el método INDO-FPT, son respectivamente -0,9 y -2,4 Hz y su diferencia, 1,5 Hz, está en perfecto acuerdo con la diferencia entre los valores de 2D de los dos compuestos.

Los valores de 2D del THT y THS son 2,2 y 1,7 Hz mayores que los del $(CH_2)_5S$ y $(CH_2)_5Se$, respectivamente, diferencias que pueden explicarse, al igual que para el oxígeno, como un efecto de la orientación del sustituyente sobre $^2J_\alpha$. El THT y THS adoptan conformaciones con simetría C_2 para las que los valores de los ángulos diedros H^1CXC y H^2CXC son 230 y 260 grados, muy próximos al valor de 240 grados para el que 2J es máxima. Usando los resultados INDO-FPT para el metanol, antes citados, el valor de 2J calculado para ambas moléculas es -0,5 Hz que es 1,9 Hz mayor que el valor de -2,4 Hz calculado para las moléculas $(CH_2)_5X$ y que está en buen acuerdo con los valores de 2D experimentales.

III.1.4.-Parámetros magnéticos del $(\text{CH}_2)_4^{77}\text{Se}$

El análisis de los "satélites de ^{77}Se " del THS se realizó usando para los acoplamientos hidrógeno-hidrógeno los valores obtenidos del análisis del espectro ordinario (Tabla 12).

Las frecuencias de resonancia de los hidrógenos de la molécula $(\text{CH}_2)_4^{77}\text{Se}$, ν_A^* y ν_B^* , son ambas 0,03 Hz mayores que las frecuencias ν_A y ν_B correspondientes al espectro ordinario (Tabla 12). Esta diferencia que es poco significativa si se tiene en cuenta que los errores de las ν y ν^* son 0,02 Hz, indica que el efecto isotópico sobre los desplazamientos químicos es pequeño.

El acoplamiento Se-C-H es mayor, en valor absoluto en el THS, $|^2J^*|=14,71$ Hz, que en el $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$, +10,5 Hz, y que en el $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Se}$, +10,7 Hz (73). Esto sugiere una dependencia de $^2J^*$ con el ángulo diedro CSeCH. En el THS este ángulo es de ~ 15 grados y un par solitario del Se eclipsa casi, al H. En el $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ y $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Se}$ dicho ángulo es de 60° . Para el P trivalente se ha encontrado (74) que los acoplamientos P-C-H dependen de la geometría, siendo máximos cuando el par solitario del P eclipsa al H.

El acoplamiento Se-C-C-H es bastante menor en valor absoluto en el THS, $|^3J^*|=4,56$ Hz, que en el $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Se}$, +10,8 Hz. Esta diferencia ha de atribuirse a la estereoespecificidad de dicho acoplamiento $^3J^*$. Los acoplamientos P-C-C-H presentan una dependencia con el ángulo diedro que es de tipo Karplus, es decir, $^3J^*(180^\circ) > ^3J^*(0^\circ) \gg ^3J^*(90^\circ) \approx 0$ Hz (74). Para los acoplamientos Se-C-C-H una dependencia de este tipo es poco consistente con los datos experimentales. Ajustando éstos a la ecuación de Karplus

({8} de I.5), el valor de $^3J^*$ del $(CH_3CH_2)_2Se$ proporciona un valor de $A=10,8$ Hz ({9} de I.5). En el THS los ángulos diedros SeCCH son 79 y 161 grados; llevando estos valores a la ecuación de Karplus para $^3J^*=+4,56$ Hz queda

$$0,37 B + 0,07 C = 6,2 \quad \{6\}$$

Si se impone la condición de que $^3J^*(180^\circ) \geq ^3J^*(0^\circ)$ se obtienen resultados poco razonables físicamente. Así, por ejemplo, la condición de igualdad ocurre para $B=0$ y $C \approx 90$ y conduce a los valores $^3J^*(0^\circ) = ^3J^*(180^\circ) \approx 100$ y $^3J^*(90^\circ) \approx -80$ Hz. Si se impone la condición de que $^3J^*(90^\circ) = 0$ Hz resulta que $A=C$ y $B \approx 15$, obteniéndose los valores $^3J^*(0^\circ) \approx 37$ y $^3J^*(180^\circ) \approx 7$ Hz. En resumen, el ajuste de los acoplamientos $^3J^*$ con la ecuación de Karplus soporta la idea de que $^3J^*(0^\circ) \gg ^3J^*(180^\circ)$.

Tomando $^3J^*(60^\circ) \approx ^3J^*(79^\circ) \approx a$ y $^3J^*(161^\circ) \approx ^3J^*(180^\circ) \approx b$, los valores de $^3J^*$ del THS y $(CH_3CH_2)_2Se$ conducen a las ecuaciones

$$a + b = 9,9 \quad \{7\}$$

$$2a + b = 32,4$$

de donde resulta $a \approx 23$ y $b \approx -14$ Hz. Por consiguiente, si la dependencia de $^3J^*$ con el ángulo diedro SeCCH es monótona, ha de decrecer al aumentar éste desde 0 a 180 grados.

III.2.-CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO VECINALES (3J)

En I.5.3 se ha descrito el efecto sobre las constantes de acoplamiento vecinales de los parámetros geométricos moleculares y de la naturaleza y orientación de los sustituyentes. Las constantes $^3J_{H^1H^2}$ dependen acusadamente del ángulo diedro H^1CCH^2 , ϕ , lo que las hace excepcionalmente útiles en estudios conformacionales. Esta dependencia en el etano está dada por la ecuación de Karplus ({8} de I.5), y se ha representado en la Figura 6a para cuatro conjuntos de valores de los parámetros de dicha ecuación. Al sustituir un átomo de hidrógeno del etano por un grupo electronegativo la variación de $^3J_{H^1H^2}$ depende de la orientación y electronegatividad del sustituyente como muestran las Figuras 6b y 6c correspondientes a los sustituyentes -OH y -CH₃, respectivamente. El efecto del sustituyente es tanto más acusado cuanto más electronegativo es y puede incluirse en una ecuación de Karplus generalizada ({11} de I.5).

De acuerdo con lo anterior, en las moléculas $(CH_2)_4X$ el efecto de los sustituyentes -CH₂X sobre las constantes 3J_B será semejante al de los sustituyentes -CH₃ y, por tanto, pequeño (ver Figura 6c). Por ello comenzaremos discutiendo estas constantes de acoplamiento.

III.2.1.-Acoplamientos 3J_B

En el estudio de las constantes 3J_B de las moléculas $(CH_2)_4X$ es razonable usar la función $^3J(\phi)$ del etano, si se considera la escasa influencia que sobre dichas constantes es de suponer que ejercen los sustituyentes. De acuerdo con Pachler (39), (ver I.5.3), para el etano se cumple que

$${}^3J(\phi) = 8,0 + B \cos \phi + C \cos 2\phi \quad \{1\}$$

$$C = 7 + B \quad \{2\}$$

siendo unos valores razonables de B y C

$$B = -1, \quad C = 6 \quad \{3\}$$

La función ${}^3J(\phi)$ que resulta sustituyendo los valores {3} en {1} la denominaremos en adelante ecuación de Pachler. Si en vez de los valores {3} se usan

$$B = -2, \quad C = 5 \quad \{4\}$$

los valores de ${}^3J(\phi)$ son menores para $0^\circ < \phi < 60^\circ$ y mayores para $60^\circ < \phi < 180^\circ$. Los valores calculados por el método INDO-FPT también difieren de los dados por la ecuación de Pachler (ver Figura 6a). Puesto que ${}^3J(\phi) = {}^3J(-\phi)$, consideraremos los ángulos siempre positivos excepto cuando se calculen efectos de sustituyentes.

Los ángulos diedros ϕ , H^1CCH^2 , de las moléculas $(CH_2)_4X$ varían con la fase del plegamiento φ , $\phi(\varphi)$. Sustituyendo en la expresión ${}^3J(\phi)$ los valores $\phi(\varphi)$ se obtienen las funciones ${}^3J(\varphi)$ que dan las variaciones de las constantes de acoplamiento a lo largo del circuito pseudorrotacional. En la Figura 30 se ha representado la variación de ${}^3J_B^c$ y ${}^3J_B^t$ con φ , para las moléculas estudiadas, usando la ecuación de Pachler. Los ángulos diedros correspondientes, $H_2, C_2C_3H_3$, $\phi_B^c(\varphi)$ y $H_2, C_2C_3H_4$, $\phi_B^t(\varphi)$, están relacionados con los ángulos torsionales $C_1C_2C_3C_4$, $\phi_O(\varphi)$, por las ecuaciones (ver Tabla 24)

$$\phi_B^c(\varphi) \simeq |\phi_O(\varphi)| \quad \{5\}$$

$$\phi_B^t(\varphi) \simeq |\phi_O(\varphi) - 120| \quad \{6\}$$

Los ángulos torsionales $\phi_O(\varphi)$ varían sinusoidalmente con φ , como

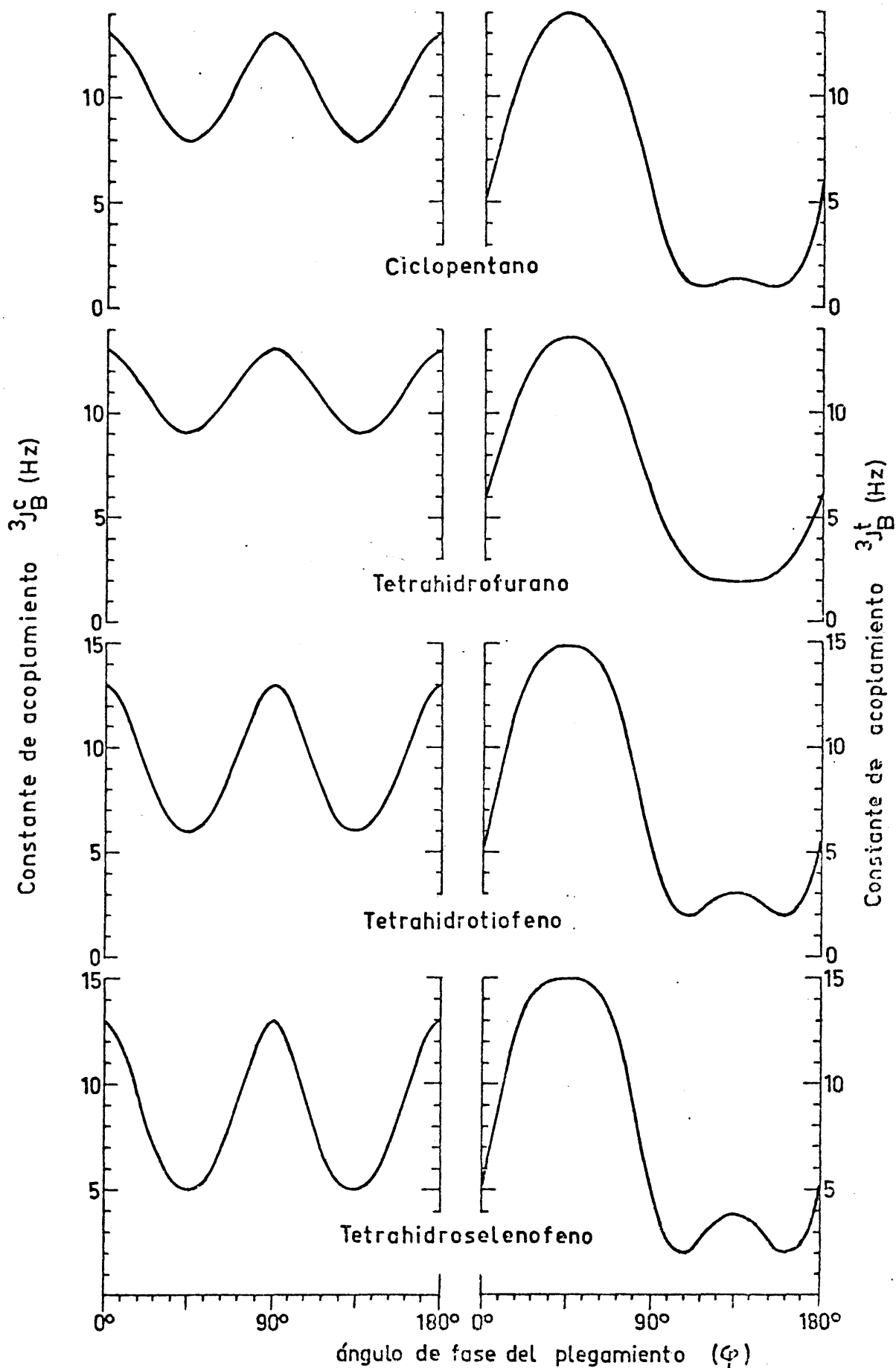


Figura 30. Variación a lo largo del circuito pseudorrotacional de las constantes 3J_B calculadas usando la ecuación de Pachler para el etano.

se aprecia en las Figuras 24 y 25, tomando el valor 0° para $\varphi=0^\circ, 90^\circ$ y 180° y tomando valores extremos $\phi_o(45^\circ)=-\phi_{om}$ y $\phi_o(135^\circ)=\phi_{om}$. Los valores de ϕ_{om} del THF, ciclopentano, THT y THS son, respectivamente, 36,0 , 42,3 , 51,9 y 57,1 grados (Tabla 23).

Las funciones ${}^3J_B^C(\varphi)$ presentan simetría respecto a 90° y respecto a 45° y toman valores máximos iguales, ${}^3J(0^\circ)$, para $\varphi=0^\circ, 90^\circ$ y 180° y valores mínimos, ${}^3J(\phi_{om})$, para $\varphi=45^\circ$ y 135° . Los mínimos se hacen más acusados al aumentar ϕ_{om} . Las funciones $\phi_B^C(\varphi)$ varían de forma análoga a las ${}^3J_B^C(\varphi)$ oscilando entre 0° y ϕ_{om} , {5}, intervalo en el que la función ${}^3J(\phi)$ es decreciente. Las funciones ${}^3J_B^t(\varphi)$ no son simétricas respecto a 90° y presentan un máximo absoluto para $\varphi=45^\circ$ y un máximo relativo para $\varphi=135^\circ$. Ambos máximos se hacen más acusados al aumentar ϕ_{om} , el primero porque $\phi_B^t(45^\circ)\simeq 120+\phi_{om}$ se aproxima a 180° y el segundo porque $\phi_B^t(135^\circ)\simeq 120-\phi_{om}$ se separa de 90° .

Los valores experimentales de las constantes de acoplamiento J_{ij} están dados por

$$J_{ij} = \int_0^{180} J_{ij}(\varphi) P(\varphi) d\varphi \quad \{7\}$$

siendo $P(\varphi)$ una función normalizada que proporciona la población o densidad de probabilidad de las conformaciones del circuito pseudorrotacional. Las funciones $P(\varphi)$ del THF, THT y THS, a temperatura ambiente, aparecen representadas en la Figura 28. Para el ciclopentano $P(\varphi)$ es constante.

En la Figura 31 se han representado los productos ${}^3J_B(\varphi)P(\varphi)$ para los compuestos estudiados. El área encerrada por estas curvas es igual a los valores de las constantes 3J_B

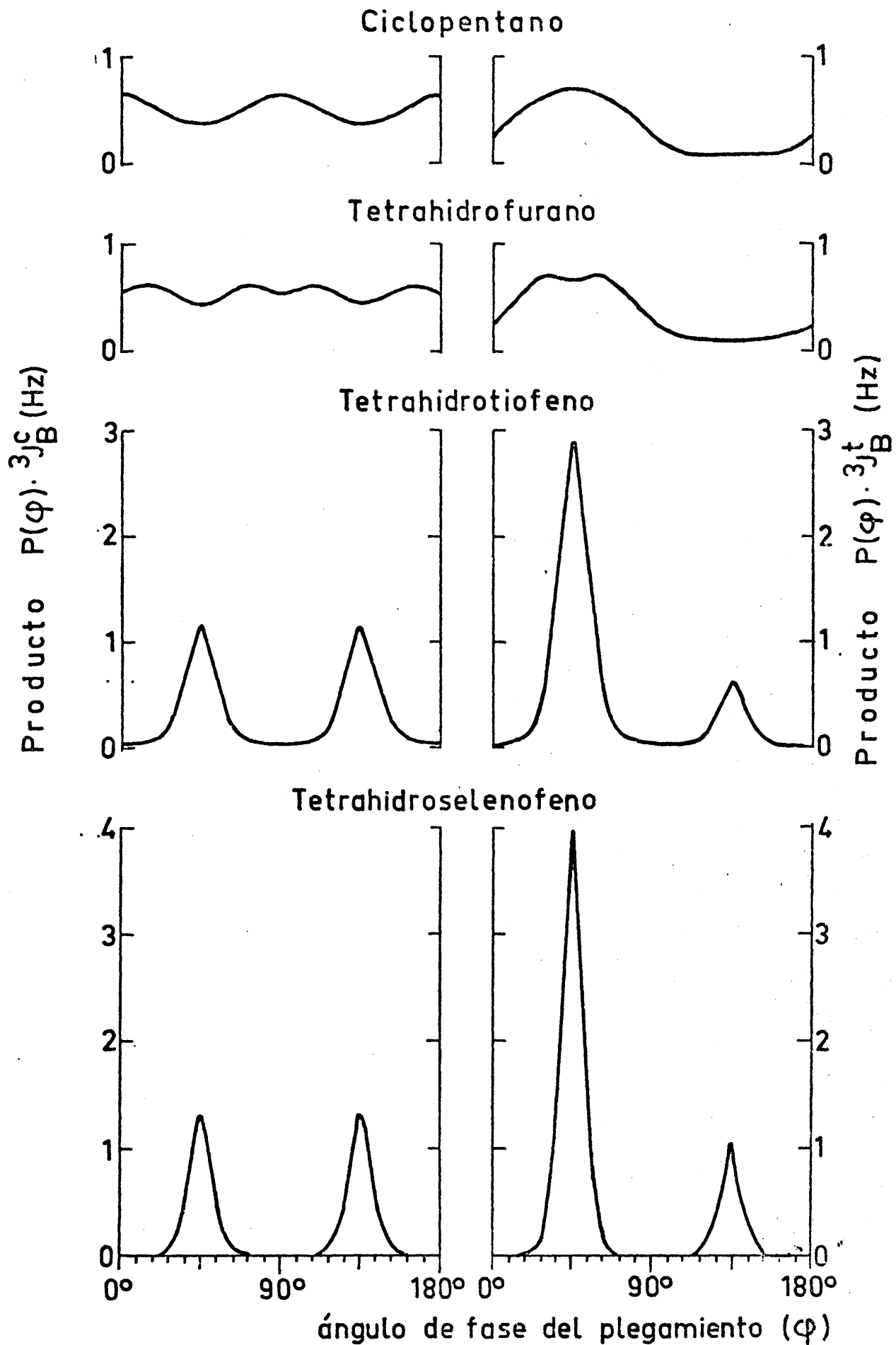


Figura 31. Variación a lo largo del circuito pseudorrotacional del producto $3J_B^C(\varphi) \cdot P(\varphi)$.

obtenidas aplicando {7}. Las curvas ${}^3J_B(\varphi)P(\varphi)$ son proporcionales a las curvas ${}^3J_B(\varphi)$ en el ciclopentano y casi proporcionales en el THF, ($P(\varphi) \Delta \text{ constante}$). En el THT y THS las funciones $P(\varphi)$ sólo toman valores apreciables para valores de φ próximos a 45° y 135° (conformaciones con simetría C_2), lo que se traduce en un comportamiento análogo de las funciones ${}^3J_B(\varphi)P(\varphi)$. Para las funciones ${}^3J_B^t(\varphi)P(\varphi)$ el máximo a $\varphi=135^\circ$ es menor que el máximo a $\varphi=45^\circ$ de acuerdo con los valores respectivos de ${}^3J_B^t(\varphi)$.

En la Tabla 34 se dan los valores de 3J_B , 3S_B y 3D_B calculados para el ciclopentano y THF usando las tres funciones ${}^3J(\phi)$ a que nos hemos referido al comienzo de este apartado. Los valores de 3J_B calculados para el THF suponiendo pseudorrotación libre difieren menos de 0,1 Hz de los dados en la Tabla 34. Los valores calculados de las 3J_B son mayores que los experimentales, como era de prever, al no incluirse los efectos de los sustituyentes. Las diferencias correspondientes son las mismas en el ciclopentano y en el THF cuando se usa la ecuación de Pachler (última columna de la Tabla 34). Por ello, aunque esta ecuación predice valores excesivos para 3S_B y 3D_B , las diferencias entre los valores de estos parámetros en el THF y en el ciclopentano ($\Delta {}^3S_B$ y $\Delta {}^3D_B$ en las últimas filas de la Tabla 34) coinciden con las diferencias experimentales. La coincidencia no es tan buena usando la función ${}^3J(\phi)$ definida por {1} y {4}, ($B=-2$), o la obtenida por el método INDO-FPT, pero el hecho experimental de que 3S_B y 3D_B son algo mayores en el THF que en el ciclopentano es predicho correctamente por ambas funciones. La explicación de este hecho reside en que ϕ_{Om} es menor para el THF que para el ciclopentano. Al disminuir ϕ_{Om} los mínimos de la función ${}^3J_B^c(\varphi)$ se hacen menos acusados y los máximos de la función ${}^3J_B^t(\varphi)$ disminuyen (ver Figura 30), lo que se traduce en un aumento de ${}^3J_B^c$ y una disminución ${}^3J_B^t$ con el consiguiente aumento de 3D_B y 3S_B .

TABLA 34

Valores de 3J_B , 3S_B y 3D_B (en Hz), calculados para el ciclo-
pentano y THF usando las funciones ${}^3J(\phi)$ del etano represen-
tadas por A ({1} y {3}), B ({1} y {4}) y C (INDO-FPT).

Parámetros	Exp.	A	B	C	A-Exp.
${}^3J_B^C$ Ciclopentano	8,18	10,3	8,9	9,8	2,1
${}^3J_B^t$ "	6,33	7,2	7,8	8,1	0,9
3S_B "	14,51	17,5	16,7	17,9	3,0
3D_B "	1,85	3,1	1,1	1,7	1,2
${}^3J_B^C$ THT	8,80	10,9	9,4	10,6	2,1
${}^3J_B^t$ "	6,10	7,0	7,8	8,0	0,9
3S_B "	14,90	17,9	17,2	18,6	3,0
3D_B "	2,70	3,9	1,6	2,6	1,2
Δ^3S_B Diferencias	0,39	0,4	0,5	0,7	0,0
Δ^3D_B "	0,85	0,8	0,5	0,9	0,0

En la Tabla 35 se dan los valores de 3J_B , 3S_B y 3D_B calculados, incluyendo el efecto de los sustituyentes, para las moléculas estudiadas. A los valores de 3J_B calculados usando la ecuación de Pachler se les ha restado el efecto de los sustituyentes $-CH_2X$, Δ^3J_B , obtenido considerandolo igual que el de los grupos $-CH_3$ predicho por el método INDO-FPT (I.5.3 y Figura 6c). Los valores calculados para ΔJ_B son menores de 0,5 Hz por lo que en el ciclopentano y THF son insuficientes para corregir las diferencias, dadas en la última columna de la Tabla 34, entre los valores calculados con la fórmula de Pachler y los experimentales. Estas diferencias son mayores para ${}^3J_B^C$ que para

TABLA 35

Valores de 3J_B , 3S_B y 3D_B (en Hz), calculados para las moléculas que se indican usando la ecuación de Pachler y restando el efecto de los sustituyentes Δ^3J_B (INDO-FPT)

Parámetros	Ciclopentano	THF	THT	THS
${}^3J_B^c$ experimental	8,18	8,80	5,53	4,70
${}^3J_B^t$ "	6,33	6,10	7,31	7,64
3S_B "	14,51	14,90	12,84	12,34
3D_B "	1,85	2,70	-1,78	-2,90
${}^3J_B^c$ calculado	9,8	10,5	6,3	4,9
${}^3J_B^t$ "	7,1	7,0	8,3	9,0
3S_B "	16,9	17,5	14,6	13,9
3D_B "	2,7	3,5	-2,0	-4,1
$\Delta^3J_B^c$ sustituyentes	0,4	0,4	0,3	0,3
$\Delta^3J_B^t$ "	0,1	0,1	0,3	0,4
Δ^3S_B "	0,5	0,5	0,6	0,7
Δ^3D_B "	0,3	0,3	0,0	-0,1

${}^3J_B^t$ y de acuerdo con ello $\Delta^3J_B^c > \Delta^3J_B^t$. En el THT y THS es $\Delta^3J_B^c \approx \Delta^3J_B^t$.

Las barreras a la pseudorrotación en el THT y THS hacen que el signo de 3D_B en estas moléculas sea distinto que en el ciclopentano y THF. En la Tabla 36 se comparan los valores de 3J_B calculados para el THT y THS suponiendo pseudorrotación libre y utilizando la barrera experimental a la pseudorrotación. El efecto de la barrera sobre las 3J_B es disminuir el valor de ${}^3J_B^c$

TABLA 36

Valores de 3J_B , 3S_B y 3D_B (en Hz), calculados para el THT y THS: con la barrera a la pseudorrotación experimental, A, para las conformaciones con simetría C_2 , B, y suponiendo pseudorrotación libre, C.

Parámetros	exp.	A	B	C
${}^3J_B^C$ THT	5,53	6,3	5,6	8,8
${}^3J_B^t$ "	7,31	8,3	8,6	7,0
3S_B "	12,84	14,6	14,2	15,8
3D_B "	-1,78	-2,0	-3,0	1,8
${}^3J_B^C$ THS	4,70	4,9	4,7	8,2
${}^3J_B^t$ "	7,64	9,0	9,0	7,2
3S_B "	12,34	13,9	13,7	15,4
3D_B "	-2,90	-4,1	-4,3	1,0
$\Delta {}^3S_B$ Diferencias	-0,50	0,7	0,5	0,4
$\Delta {}^3D_B$ "	1,12	2,1	1,3	0,8

y aumentar, en menor proporción, el valor de ${}^3J_B^t$. Esto se debe a que los mínimos de las funciones ${}^3J_B^C(\varphi)$ y los máximos de las funciones ${}^3J_B^t(\varphi)$ corresponden a las conformaciones con simetría C_2 para las que la población es máxima (ver las Figuras 30, 28 y 31), cuando se considera la barrera a la pseudorrotación. Para cada molécula, el valor de 3D_B se aproxima tanto más al valor que tendría si solo existiese en las conformaciones con simetría C_2 cuanto mayor es su barrera a la pseudorrotación. En el THS la diferencia calculada correspondiente es de sólo 0,2 Hz, mientras que en el THT, con una barrera menos acusada, es de 1,0 Hz (Tabla 36).

El valor de ϕ_{om} del THT es menor que el del THS por lo que, al igual que ocurría con el THF y ciclopentano, los valores de 3S_B y 3D_B son mayores para el THT que para el THS debido a que los mínimos de las funciones ${}^3J^C(\varphi)$ y los máximos de las funciones ${}^3J^t(\varphi)$ son menos acusados cuando menor es ϕ_{om} (ver Figura 30). Las diferencias calculadas correspondientes son del mismo signo que las experimentales, pero su magnitud depende de la función potencial de pseudorrotación, como puede comprobarse en las últimas filas de la Tabla 36.

Toda la discusión precedente, pese a su carácter aproximado, permite confirmar la validez, en fase líquida, de los parámetros geométricos y de las funciones potenciales de pseudorrotación que las moléculas $(CH_2)_4X$ poseen en fase gaseosa y que hemos utilizado en el cálculo de las 3J_B . Asimismo, soporta firmemente la conclusión de que en el THF y ciclopentano es ${}^3D_{AB} > 0$, mientras que en el THT y THS es ${}^3D_B < 0$, lo que permite rechazar los intercambios de acoplamientos {4} y {5} de III.1.2 en la asignación de los valores de los acoplamientos a parejas de núcleos de las moléculas.

Los valores de 3J_B del ciclopentano, THT y THS se reproducen con diferencias menores de 0,1 Hz usando la ecuación

$${}^3J(\phi) = 6,7 - 1,0 \cos \phi + 3,9 \cos 2\phi \quad \{8\}$$

El THF no se incluyó en el ajuste que proporcionó {8} por ser la electronegatividad del oxígeno bastante mayor que las del carbono, azufre y selenio. El valor de ${}^3J_B^C$ del THF calculado con {8} es 0,16 Hz mayor que el experimental mientras que el valor calculado para ${}^3J_B^t$ es 0,52 Hz mayor que el experimental.

III.2.2.- Acoplamientos ${}^3J_{AB}$

Los sustituyentes afectan más acusadamente el valor de las constantes 3J cuando están en posición α - que cuando están en posición β -. Por ello, el uso de la ecuación de Pachler para el etano en el cálculo de las constantes ${}^3J_{AB}$ de las moléculas $(CH_2)_4X$ es menos razonable que su uso en el cálculo de las constantes 3J_B descrito en la sección precedente. Si el efecto sobre 3J de un sustituyente en posición α - dependiese sólo de su electronegatividad sería pequeño para $X=S, Se$ y sería importante para $X=O$. Puesto que las electronegatividades de los átomos de C, S y Se difieren entre sí menos de 0,1 en la escala de Pauling, usaremos para el THT y THS el efecto sobre 3J de los sustituyentes $-CH_3$ predicho por el método INDO-FPT, mientras que para el THF usaremos el efecto predicho por este método para el sustituyente $-OH$ (ver Figuras 6b y 6c).

En la Figura 32 se han representado, por líneas de puntos, las funciones ${}^3J_{AB}(\varphi)$ para el THF calculadas usando la ecuación de Pachler para el etano. Estas curvas son similares a las de la Figura 30, pero están desplazadas 18° respecto a ellas. Los ángulos diedros correspondientes, $H_3, C_3 C_4 H_3$, $\phi_{AB}^C(\varphi)$ y $H_3, C_3 C_4 H_4$, $\phi_{AB}^t(\varphi)$, están relacionados con los ángulos torsionales $C_2 C_3 C_4 X$, $\phi_1(\varphi)$, por las ecuaciones (ver Tabla 24)

$$\phi_{AB}^C(\varphi) \simeq |\phi_1(\varphi)| \quad \{9\}$$

$$\phi_{AB}^t(\varphi) \simeq |120 + \phi_1(\varphi)| \quad \{10\}$$

El desplazamiento de los $\phi_1(\varphi)$ respecto a los $\phi_0(\varphi)$ (ver las Figuras 24 y 25), es la razón del desplazamiento de las ${}^3J_{AB}(\varphi)$ respecto a las ${}^3J_B(\varphi)$.

Los valores calculados, usando la ecuación de Pachler,

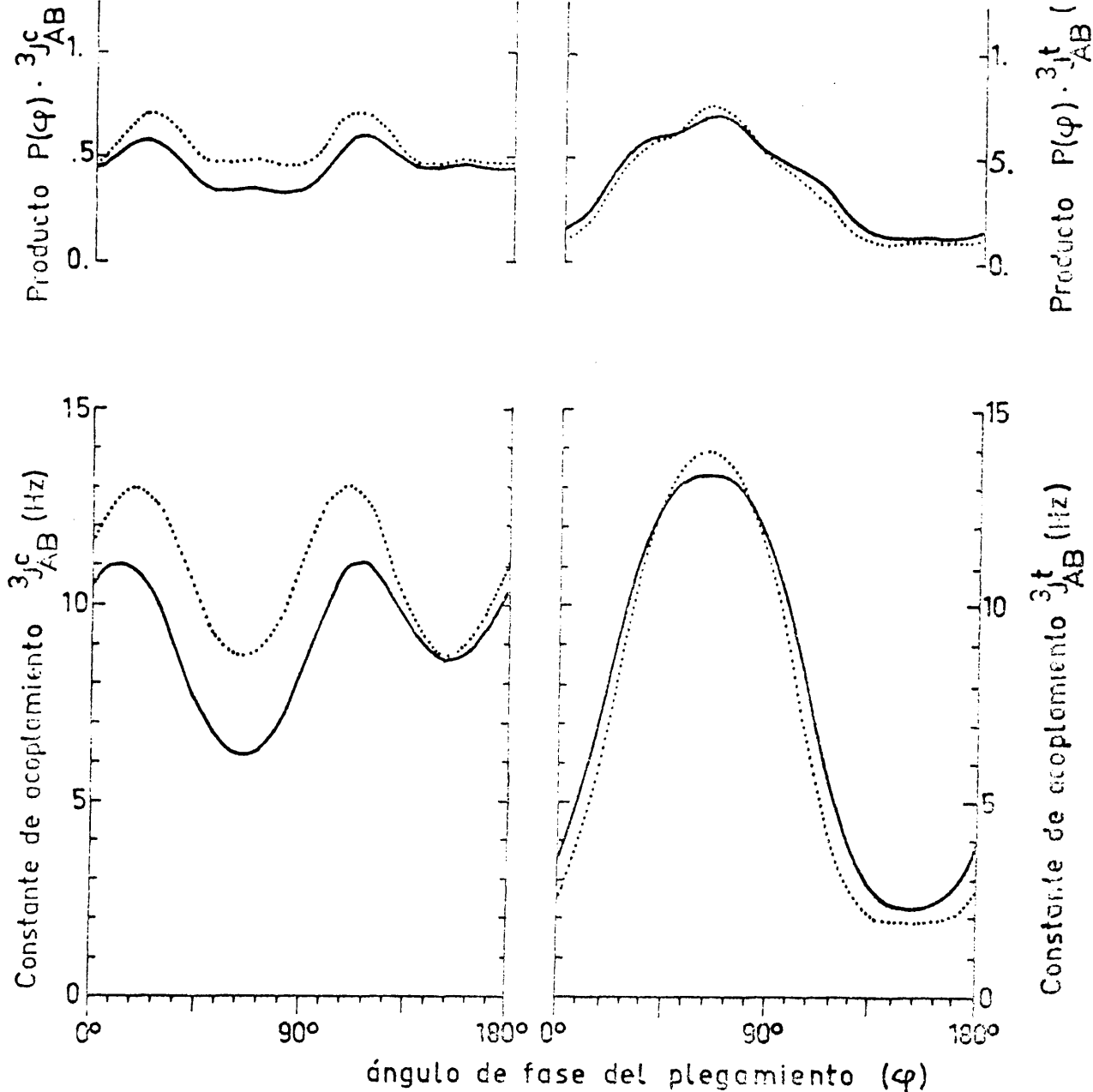


Figura 32. Variación a lo largo del circuito pseudorrotacional de ${}^3J_{AB}$ y ${}^3J_{AB}(\varphi) \cdot P(\varphi)$ calculado para el THF con la ecuación de Pachler para el etano (línea de puntos), e incluyendo el efecto del sustituyente $-OH$ predicho por el método INDO-FPT (línea continua).

para las constantes ${}^3J_{AB}$ del THF son ${}^3J_{AB}^c = 10,6$ y ${}^3J_{AB}^t = 7,3$ Hz, muy próximos, respectivamente, a los valores ${}^3J_B^c = 10,9$ y ${}^3J_B^t = 7,0$ Hz, calculados del mismo modo (Tabla 34). Las diferencias correspondientes se deben en parte a que $\phi_{1m} = \phi_{0m} + 2^\circ$ (Tabla 23). Experimentalmente resulta que ${}^3J_{AB}^t = {}^3J_B^t$ y que ${}^3J_{AB}^c$ es 1,2 Hz

menor que ${}^3J_B^C$ lo que indica que el oxígeno apenas afecta a ${}^3J_{AB}^t$ y que tiene un efecto acusado sobre ${}^3J_{AB}^C$. En la Figura 32 se han representado con línea continua las funciones ${}^3J_{AB}(\varphi)$ calculadas incluyendo el efecto de los sustituyentes. Para calcular el efecto del oxígeno, $\Delta^3J(\varphi)$, ha de tomarse $\phi_{AB}^C(\varphi) \simeq -\phi_1(\varphi)$ y $\phi_{AB}^t(\varphi) \simeq -124^\circ - \phi_1(\varphi)$ (ver Tabla 24). Teniendo en cuenta que ${}^3J(-\phi) = {}^3J(360^\circ - \phi)$, y como puede apreciarse en la Figura 6b, al intervalo de valores de $\phi_{AB}^C(\varphi)$, 0° a 38° y 322° a 360° , le corresponden valores positivos altos de $\Delta^3J(\varphi)$ mientras que al intervalo de valores de $\phi_{AB}^t(\varphi)$, 198° a 274° , le corresponden valores negativos de $\Delta^3J(\varphi)$, excepto para $\varphi \simeq 198^\circ$. Como consecuencia de esto para ${}^3J_{AB}^C(\varphi)$ la línea continua aparece por debajo de la línea de puntos resultando que $\Delta^3J_{AB}^C = 1,8$ Hz, mientras que para ${}^3J_{AB}^t(\varphi)$ la línea continua aparece por encima de la línea de puntos y $\Delta^3J_{AB}^t = -0,4$ Hz. Los efectos sobre las ${}^3J_{AB}$ calculados para el oxígeno están, por consiguiente, de acuerdo con los hechos experimentales aunque su magnitud parece excesiva.

Los valores calculados para las constantes ${}^3J_{AB}$ del THF se dan en la Tabla 37 junto con los del THT y THS. Comparando dichos valores con los experimentales, y teniendo en cuenta la discusión precedente sobre la relación entre las ${}^3J_{AB}$ y las 3J_B , puede establecerse con confianza que ${}^3D_{AB} > 0$, lo que permite rechazar el intercambio de acoplamientos {3} de III.1 y concluir, dado que ${}^3D_B > 0$, que la asignación de los acoplamientos del THF que figura en la Tabla 32 es la físicamente correcta.

Al comparar los valores experimentales de las constantes ${}^3J_{AB}$ con los de las constantes 3J_B , en el THT y THS (Tablas 35 y 37), se observa que ${}^3J_{AB}^C > {}^3J_B^C$ y ${}^3J_{AB}^t < {}^3J_B^t$ resultando que $|{}^3D_{AB}| < |{}^3D_B|$. Las mismas diferencias se observan al comparar

TABLA 37

Valores de ${}^3J_{AB}$, ${}^3S_{AB}$ y ${}^3D_{AB}$ (en Hz), calculados para el THF, THT y THS, usando la ecuación de Pachler y restando el efecto de los sustituyentes.

Parámetros	THF	THT	THS
${}^3J_{AB}^c$ experimental	7,63	6,81	6,38
${}^3J_{AB}^t$ "	6,09	6,37	6,72
${}^3S_{AB}$ "	13,72	13,18	13,10
${}^3D_{AB}$ "	1,54	0,44	-0,34
${}^3J_{AB}^c$ calculado	8,8	8,5	7,8
${}^3J_{AB}^t$ "	7,7	7,4	7,6
${}^3S_{AB}$ "	16,5	15,9	15,4
${}^3D_{AB}$ "	1,1	1,1	-0,2

los valores calculados y se deben principalmente al desplazamiento de 18° de las curvas ${}^3J_{AB}(\varphi)$ respecto a las curvas ${}^3J_B(\varphi)$ que hace que las conformaciones con simetría C_2 , adoptadas por las moléculas, no coincidan con los mínimos de ${}^3J_{AB}^c(\varphi)$ ni con los máximos de ${}^3J_{AB}^t(\varphi)$, al contrario de lo que ocurre para ${}^3J_B^c(\varphi)$ y ${}^3J_B^t(\varphi)$. Los efectos calculados de los sustituyentes sobre las ${}^3J_{AB}$ son $\Delta{}^3J_{AB}^c=0,4$ y $\Delta{}^3J_{AB}^t=0,2$ Hz.

Los valores de ϕ_{1m} del THT y THS utilizados en el cálculo de las ${}^3J_{AB}$ fueron 46,4 y 49,2 grados (Tabla 23). De acuerdo con ello el valor de ${}^3D_{AB}$ calculado para el THS resulta 1,3 Hz mayor que el calculado para el THT. La diferencia experimental correspondiente es 0,78 Hz si se toma ${}^3D_{AB}>0$ para el THT y ${}^3D_{AB}<0$ para el THS. Esta elección de los signos de las

${}^3D_{AB}$ es la única que conduce a un acuerdo aceptable entre los valores calculados y observados y es la que hemos considerado físicamente correcta. Aceptando dichos signos puede rechazarse el intercambio de acoplamientos {3} de III.1.2. En contra de la validez de dicho intercambio están también los valores de las constantes ${}^4J_{AB}$ como se discutirá en III.3.1.

III.2.3.-Efecto de la temperatura sobre las constantes 3J

En II.8.3 se ha descrito el efecto de la temperatura sobre la población de las conformaciones del circuito pseudorrotacional para las moléculas estudiadas. En el rango de temperaturas utilizado en RMN de alta resolución dicho efecto es pequeño. En el THF, con una barrera a la pseudorrotación pequeña, habría que disminuir mucho la temperatura para que la población se concentrara en los mínimos de potencial. En el THT y THS, con barreras altas, habría que aumentar mucho la temperatura para homogeneizar la distribución de las poblaciones. De acuerdo con esto el efecto de la temperatura sobre los valores de 3S y 3D es pequeño como puede apreciarse en la Tabla 38.

En el ciclopentano la variación experimental de 3S_B y 3D_B con la temperatura (47), no es nula, como corresponde a la existencia de pseudorrotación libre, y podría interpretarse como una disminución de ϕ_{om} , o de q , al aumentar la temperatura. Al disminuir q en el ciclopentano $0,02 \text{ \AA}$, el valor calculado de 3S_B aumenta $0,10 \text{ Hz}$ y el de 3D_B aumenta $0,26 \text{ Hz}$. Esta disminución de q habría que interpretarla como un ligero desplazamiento de la población $P(q)$ hacia valores menores de q , es decir, como un incremento de población de las conformaciones casi planas. Este efecto debe ser más acusado en el THF ya que su barrera a la planaridad es menor que la del ciclopentano (ver II.8.1 y II.8.2),

y de acuerdo con ello está el valor $\Delta^3 D_B = 0,6$ Hz determinado experimentalmente para el THF (69).

TABLA 38

Variación calculada (c) y experimental (e) de los parámetros 3S y 3D al aumentar la temperatura

Molécula	Temperaturas (°K)		$\Delta^3 S_B$	$\Delta^3 D_B$	$\Delta^3 S_{AB}$	$\Delta^3 D_{AB}$
Ciclopentano (c)	213	393	0,00	0,00	0,00	0,00
" (e)	173	300	0,13	0,25	0,13	0,25
THF (c)	213	393	0,03	0,03	0,01	0,01
" (e)	220	360	0,0	0,6	-----	-----
THT (c)	213	393	0,38	0,96	0,13	0,41
" (e)	215	365	0,5	0,7	-----	-----
THS (c)	213	393	0,14	0,32	0,06	0,21

En el THT la barrera a la pseudorrotación no es excepcionalmente alta y los valores calculados de $\Delta^3 S_B$ y $\Delta^3 D_B$ son apreciables y concuerdan aceptablemente con los valores experimentales (69).

III.2.4.-Valor de R en las moléculas $(CH_2)_4X$

En I.5.3 se ha descrito la aplicación del método del valor de R a la determinación de los ángulos torsionales intracíclicos de las moléculas $(CH_2)_4X$. En la Tabla 39 se dan los valores experimentales de R y los ángulos torsionales ϕ_O^a calculados a partir de ellos usando la ecuación {18} de I.5. También se dan en dicha Tabla los valores de ϕ_O^b calculados a partir de la expresión

$$\int_{-\phi_{Om}}^{\phi_{Om}} P(\phi_O) \cos^2 \phi_O = \cos^2 \phi_O^b \quad \{11\}$$

TABLA 39

Valores de R y de ϕ_O^a , ϕ_O^b y ϕ_{om} (ver texto) para las moléculas estudiadas

	Ciclopentano	THF	THT	THS
R	0,79	0,69	1,32	1,62
ϕ_O^a (grados)	40	37	50	56
ϕ_O^b (grados)	29	25	49	54
ϕ_{om} (grados)	42	36	52	57

obtenida igualando los primeros miembros de las ecuaciones {18} y {19} de I.5. Mientras que para el THT y THS las diferencias entre los valores de ϕ_O^a y ϕ_O^b no superan los 2 grados, para el ciclopentano y THF los valores de ϕ_O^a son ~ 12 grados mayores que los de ϕ_O^b .

Lambert (46), considera que el hecho de que en las moléculas $(CH_2)_4X$ sea $\phi_O^a > \phi_O^b$ se debe principalmente a que los ángulos diedros HC_2C_3H no difieren exactamente 120 grados del ángulo torsional ϕ_O como se supone en la deducción de la fórmula {18} de I.5. Esta no es sin duda la razón en el caso del ciclopentano y THF ya que dichas diferencias son ~ 123 y ~ 124 grados respectivamente (ver Tabla 24). La explicación ha de buscarse en el uso de una ecuación de Karplus aproximada

$${}^3J(\phi) = A' \cos^2 \phi = \frac{A'}{2} + \frac{A'}{2} \cos 2\phi \quad \{12\}$$

en la deducción de la fórmula {18} de I.5. La ecuación {12} predice valores ${}^3J(0^\circ) = {}^3J(180^\circ) = A'$ y ${}^3J(90^\circ) = 0$ mientras que la ecuación de Karplus

$${}^3J(\phi) = A + B \cos \phi + C \cos 2\phi \quad \{13\}$$

predice valores ${}^3J(0^\circ) < {}^3J(180^\circ) > {}^3J(90^\circ) > 0$ como puede verse en la Figura 6a. Si se elige A' de modo que los valores de ${}^3J(180^\circ)$ calculados con la {12} y la {13} coincidan, los valores de ${}^3J(\phi)$ calculados con la {12} serán mayores que los calculados con la {13} en el intervalo $0^\circ < \phi < 60^\circ$ y serán menores en el intervalo $60^\circ < \phi < 180^\circ$. Para anillos exagonales, en que los ángulos diedros interprotónicos son ~ 60 y ~ 180 grados, el uso de la {12} o la {13} conducirá por consiguiente a resultados muy semejantes y el método del valor de R es aplicable. Una situación semejante se da en las moléculas de THT y THS. En el ciclopentano y THF, por el contrario, el ángulo ϕ varía entre 0° y ϕ_{om} para ${}^3J_B^c(\phi)$ y entre $120 - \phi_{om}$ y $120 + \phi_{om}$ para ${}^3J_B^t(\phi)$. Por consiguiente los valores de ${}^3J_B^c$ calculados con la ecuación {12} serán demasiado altos y los valores calculados de ${}^3J_B^t$ serán demasiado bajos resultando un valor de R calculado menor que el experimental o un valor calculado de ϕ_o^a mayor que el de ϕ_o^b .

Lipnick (47), incluye el término $B \cos \phi$ en la {12} y con los valores $R=0,793$ y $\phi_m=47^\circ$ del ciclopentano obtiene $\frac{B}{A'} = -0,153$. Aunque la inclusión de este término conduce a valores ${}^3J(0^\circ) < {}^3J(180^\circ)$ sigue siendo ${}^3J(90^\circ)=0$ como para la {12}. Usando para A' el valor

$$A' = A + C = 8 + 6 = 14 \quad \{14\}$$

el valor calculado para B es $-2,2$ Hz, algo menor que el valor utilizado en la ecuación de Pachler del etano.

Al no proporcionar el método de R buenos valores de los ángulos torsionales intracíclicos de las moléculas $(CH_2)_4X$, Lambert (47), propone calcular éstos a partir de los valores de ${}^3J_B^c$ aplicando la ecuación {12}. Sustituyendo en {12} los valores ${}^3J_B^c=8,18$ Hz

y $\phi_O^b = 29^\circ$, correspondientes al ciclopentano, resulta $A' = 10,7$ Hz. Con este valor de A' y los valores ${}^3J_B^C$ del THF, THT y THS dados en la Tabla 35, la {12} proporciona para los ángulos ϕ_O los valores de $25^\circ, 44^\circ$ y 48° , respectivamente. Estos valores para el THT y THS son 5° menores que los valores de ϕ_O^b dados en la Tabla 39. Esta discrepancia se debe a que la {12} no predice adecuadamente la variación de ${}^3J(\phi)$ en el intervalo $0^\circ < \phi < 90^\circ$. Al predecir un valor correcto de 3J para $\phi \sim 29^\circ$ y un valor nulo para $\phi = 90^\circ$, proporciona valores bajos de 3J en el intervalo $\sim 29^\circ < \phi < 90^\circ$. Por consiguiente, el uso de {12} con $A' = 10,7$ Hz proporcionará valores de ϕ_O menores que los experimentales para ángulos torsionales ϕ_B^C mayores de $\sim 29^\circ$.

III.3.-CONSTANTES DE ACOPLAMIENTO DE LARGO ALCANCE (4J)

En las moléculas $(CH_2)_4X$ los acoplamientos $^4J_{AB}$ ocurren a través de átomos de carbono, H^1CCCH^2 . La dependencia de este tipo de acoplamientos con los ángulos diedros ϕ , H^1CCC y ϕ' , $CCCH^2$, se ha descrito en I.5.4. En la Figura 7a se ha representado la función $^4J(\phi, \phi')$, (curvas de nivel), calculada para el propano por el método INDO-FPT. La introducción de un sustituyente $-F$ o $-OH$ en los carbonos H^1C o CH^2 conduce a valores calculados ligeramente mayores que los del propano (menos de 0,1 Hz).

Los acoplamientos 4J_A ocurren a través de un heteroátomo, H^1CXCH^2 . En la Figura 7b se ha representado la función $^4J(\phi, \phi')$ calculada para el dimetileter. La sustitución del carbono central H^1CCCH^2 por un oxígeno H^1COCH^2 da lugar a variaciones de hasta 0,6 Hz para las constantes 4J .

III.3.1.-Acoplamientos $^4J_{AB}$

Los valores de los acoplamientos 4J predichos por la función $^4J(\phi, \phi')$ calculada para el propano por el método INDO-FPT, están en razonable acuerdo con los datos experimentales excepto quizá para valores de $\phi \Delta \phi' \approx 0^\circ$ en que resultan demasiado negativos. Puesto que en las moléculas $(CH_2)_4X$ el efecto del heteroátomo sobre los valores de las $^4J_{AB}$ debe ser pequeño, es razonable usar dicha función (Figura 7a), para el estudio de estas constantes de acoplamiento.

En la parte superior de la Figura 33 se muestra la variación de ϕ y ϕ' a lo largo del circuito pseudorrotacional para el acoplamiento $^4J_{AB}^C$, $H_3C_3C_2C_1H_2$, del THF. La representación de ϕ' frente a ϕ es una elipse en la que los números

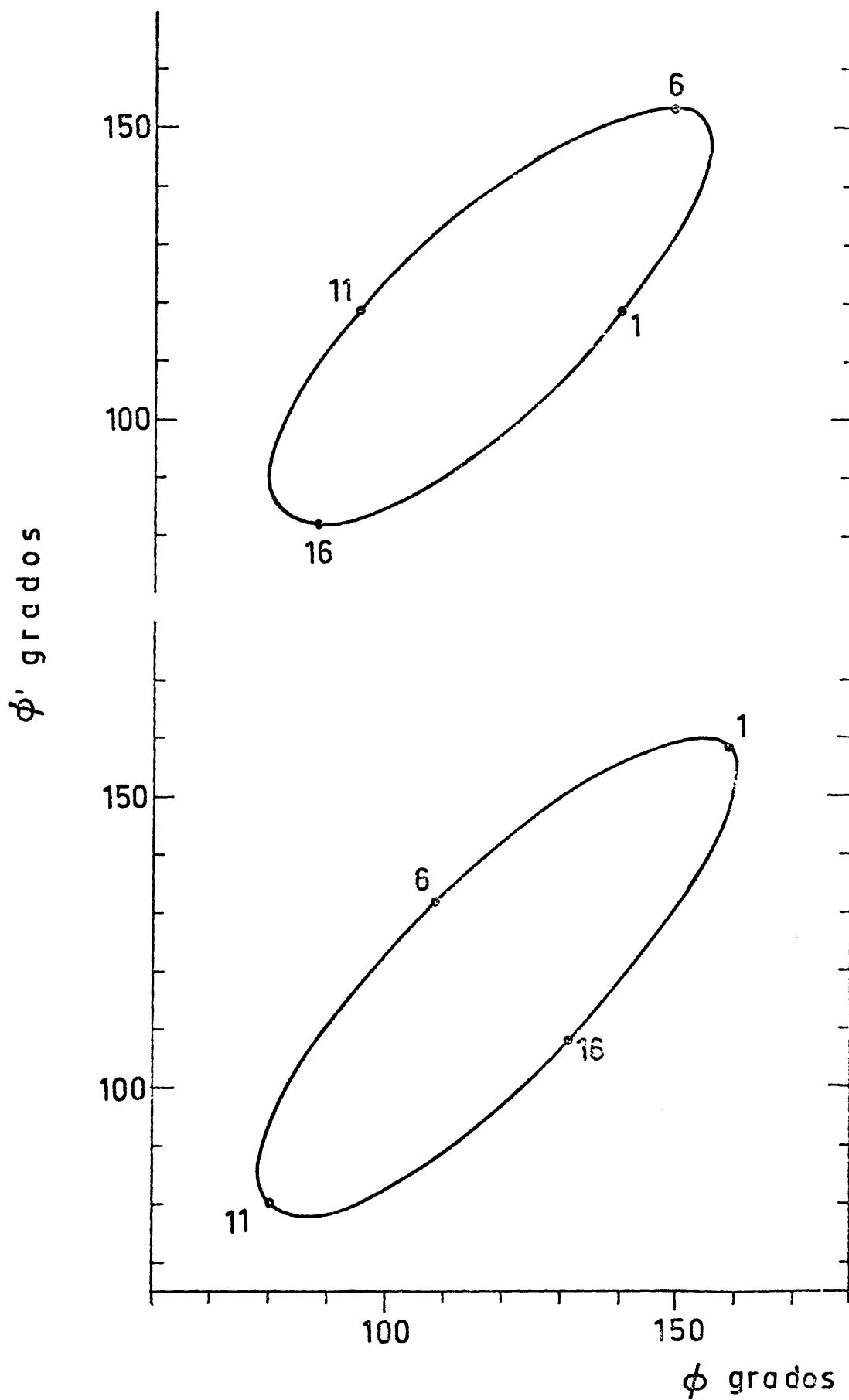


Figura 33. Variación de ϕ y ϕ' a lo largo del circuito pseudorrotacional correspondiente a los acoplamientos ${}^4J_{AB}^C$ (parte superior) y ${}^4J_A^C$ (parte inferior). Los números indican las conformaciones (ver Figura 3a).

indican las conformaciones del circuito pseudorrotacional (ver Figura 3a). Para el acoplamiento ${}^4J_{AB}^t$ resulta una elipse semejante, pero con valores de ϕ , o de ϕ' , que son $\sim 120^\circ$ mayores. Los extremos de los ejes mayores de las elipses corresponden a las conformaciones 5 y 15 y los extremos de los ejes menores a las conformaciones 20 y 10. En la Tabla 40 se dan los valores de ϕ y ϕ' , que corresponden a ${}^3J_{AB}^c$ y ${}^3J_{AB}^t$, para dichas conformaciones y para las conformaciones 6 y 16 que son las más pobladas en el THT y THS. Para cada pareja de valores de ϕ y ϕ' de una elipse se puede obtener el valor correspondiente de

TABLA 40

Valores de los ángulos ϕ y ϕ' (en grados), para los acoplamientos ${}^4J_{AB}^c$ y ${}^4J_{AB}^t$ de las conformaciones del circuito pseudorrotacional cuyos números se indican

Conformación		${}^4J_{AB}^c$			${}^4J_{AB}^t$		
		THF	THT	THS	THF	THT	THS
5	ϕ	152	169	174	152	169	174
	ϕ'	154	164	167	278	285	287
15	ϕ	84	70	65	84	70	65
	ϕ'	82	75	72	206	196	193
10	ϕ	129	137	140	129	137	140
	ϕ'	105	108	109	230	227	226
20	ϕ	107	104	103	107	104	103
	ϕ'	130	133	133	255	251	251
6	ϕ	154	171	177	154	171	177
	ϕ'	149	159	161	272	278	280
16	ϕ	82	67	62	82	67	62
	ϕ'	88	82	79	211	201	198

${}^4J(\phi, \phi')$, por interpolación numérica, y disponer de la función ${}^4J_{AB}(\varphi)$ que da la variación de la constante a lo largo del circuito pseudorrotacional.

Llevando las elipses de las ${}^4J_{AB}^C$ sobre la Figura 7a los ejes mayores caen sobre la recta $\phi \Delta \phi'$ correspondiendo a la conformación 5 el valor más alto de ${}^4J_{AB}^C(\varphi)$ (próximo al ecuatorial-ecuatorial), y a la conformación 15 el valor más bajo (próximo al axial-axial). Para el THF dichos valores son 1,3 y -0,6 Hz respectivamente y, siguiendo la elipse en el sentido contrario al de las agujas del reloj, la función ${}^4J_{AB}^C(\varphi)$ decrece al pasar de la conformación 5 a la 16 y crece al pasar de ésta a aquella.

En la Tabla 41 se dan los valores calculados para las constantes ${}^4J_{AB}$ del THF, THT y THS. El valor de ${}^4J_{AB}^C$ calculado para el THF es prácticamente el promedio de todos los que ${}^4J_{AB}^C(\varphi)$ toma a lo largo del circuito pseudorrotacional. Los

TABLA 41

Valores de las constantes ${}^4J_{AB}$ (en Hz), calculados usando la función ${}^4J(\phi, \phi')$ obtenida para el propano por el método INDO FPT

Parámetro	THF	THT	THS
${}^4J_{AB}^C$ (experimental)	0,01	0,26	0,32
${}^4J_{AB}^C$ (calculado)	0,10	0,43	0,52
${}^4J_{AB}^t$ (experimental)	-0,46	-0,47	-0,44
${}^4J_{AB}^t$ (calculado)	-0,39	-0,44	-0,46

valores de ${}^4J_{AB}^C$ calculados para el THT y THS son muy próximos al promedio de los que ${}^4J_{AB}^C(\varphi)$ toma para las conformaciones 6 y 16 y que son, respectivamente, 1,64 y -0,68 Hz, para el THT, y 1,76

y $-0,70$ Hz para el THS. Los valores calculados de las constantes ${}^4J_{AB}^c$, aunque son excesivamente altos, están en un acuerdo razonable con los experimentales siendo de destacar que, al igual que estos, los valores para el THT y THS son muy próximos entre sí y mayores que el del THF. El menor valor de ${}^4J_{AB}^c$ del THF hay que atribuirlo principalmente a que sus moléculas experimentan pseudorrotación casi libre.

Llevando las elipses de las ${}^4J_{AB}^t$ sobre Figura 7a los ejes menores caen sobre la recta $\phi \sim 360 - \phi'$ correspondiendo a la conformación 10 el valor más alto de 4J . Este valor es pequeño, $0,2$ Hz para el THF, debido a que los valores de ϕ y ϕ' (ver Tabla 40), difieren bastante de 180° . Las funciones ${}^4J_{AB}^t(\varphi)$ decrecen al separarse de la conformación 10 tomando el valor $\sim -0,5$ Hz para las conformaciones 15 y 5. Entre estas conformaciones, pasando por la 1, toman valores entre $-0,5$ y $-0,7$ Hz. De acuerdo con esto las ${}^4J_{AB}^t$ calculadas resultan valer $\sim -0,4$ Hz, en buen acuerdo con los datos experimentales. Para el THT y THS las ${}^4J_{AB}^t(\varphi)$ toman el valor $-0,38$ Hz para la conformación 6 y el valor $-0,56$ Hz para la conformación 16 (próximos al axial-ecuatorial).

La discusión precedente soporta firmemente el hecho de que ${}^4J_{AB}^c > {}^4J_{AB}^t$ y permite rechazar el intercambio de acoplamientos {3} de III.1.2 en la asignación de los acoplamientos experimentales a parejas de protones de las moléculas de THF, THT y THS.

El hecho de que las constantes ${}^4J_{AB}^c$ sean positivas se debe a que las funciones ${}^4J_{AB}^c(\varphi)$ toman valores positivos próximos al máximo para algunas conformaciones en las que el camino del acoplamiento, HCCCH, es casi en zig-zag ("W"). Puesto que

los valores calculados para las constantes ${}^4J_{AB}^C$ son mayores que los experimentales esto sugiere que los valores de ${}^4J(\phi, \phi')$ predichos para $\phi \simeq \phi' \simeq 180^\circ$ por el método INDO-FPT son demasiado altos.

III.3.2.-Acoplamiento 4J_A

En la parte inferior de la Figura 33 se muestra la variación de ϕ y ϕ' a lo largo del circuito pseudorrotacional para el acoplamiento ${}^4J_A^C$, $H_2C_1XC_4H_3$, del THF. Resulta una elipse similar a la de la constante ${}^4J_{AB}^C$, representada en la parte superior de dicha figura, pero con una situación diferente de las conformaciones a lo largo de ella. Los extremos de los ejes mayores de las elipses de las 4J_A corresponden a las conformaciones 1 y 11 y los extremos de los ejes menores a las conformaciones 16 y 6. En la Tabla 42 se dan los valores de ϕ y ϕ' que corresponden a ${}^4J_A^C$ y ${}^4J_A^t$ para dichas conformaciones. Las elipses de las ${}^4J_A^t$ presentan valores de ϕ , o de ϕ' , que son $\simeq 120^\circ$ mayores que los de las elipses de las ${}^4J_A^C$.

En la Tabla 43 se comparan los valores experimentales de las constantes 4J_A del THF, THT y THS, con los valores calculados para ellas utilizando la función ${}^4J(\phi, \phi')$ del propano obtenida con el método INDO-FPT. El uso de esta función, aunque poco razonable, es obligado por no conocerse con detalle el efecto sobre las 4J de cambiar el carbono central H^1CCCH^2 por un heteroátomo H^1CXCH^2 .

Debido a la existencia de pseudorrotación casi libre los valores calculados para las constantes 4J_A del THF difieren poco de los calculados para las ${}^4J_{AB}$ (ver Tablas 41 y 43). La concordancia con los valores experimentales es aceptable y, al

TABLA 42

Valores de los ángulos ϕ y ϕ' (en grados), para los acoplamientos ${}^4J_A^c$ y ${}^4J_A^t$ de las conformaciones del circuito pseudorrotacional cuyos números se indican

Conformación		${}^4J_A^c$			${}^4J_A^t$		
		THF	THT	THS	THF	THT	THS
1	ϕ	159	152	150	159	152	150
	ϕ'	159	152	150	280	280	280
11	ϕ	80	80	80	80	80	80
	ϕ'	80	80	80	201	208	210
16	ϕ	108	102	100	108	102	100
	ϕ'	132	130	129	252	258	260
6	ϕ	132	130	129	132	130	129
	ϕ'	108	102	100	229	230	131

TABLA 43

Valores de las constantes 4J_A (en Hz), calculados usando la función ${}^4J(\phi, \phi')$ obtenida para el propano por el método INDO-FPT

Parámetro	THF	THT	THS
${}^4J_A^c$ (experimental)	-0,02	-0,32	-0,37
${}^4J_A^c$ (calculado)	0,18	-0,14	-0,21
${}^4J_A^t$ (experimental)	-0,35	0,25	0,08
${}^4J_A^t$ (calculado)	-0,36	-0,26	-0,24

igual que la ${}^4J_{AB}^c$, la ${}^4J_A^c$ calculada es mayor que la experimental. Usando la función ${}^4J(\phi, \phi')$ calculada para el dimetil-eter por el método INDO-FPT se obtienen para el THF los valores ${}^4J_A^c=0,10$ y ${}^4J_A^t=0,23$ Hz, en total desacuerdo este último

con el valor experimental. Parece pues que la función ${}^4J(\phi, \phi')$ para el fragmento HCOCH debe diferir poco de la del fragmento HCCCH.

Los valores calculados para las constantes 4J_A del THT y THS no tienen por qué ser similares a los calculados para las ${}^4J_{AB}$ ya que las conformaciones 6 y 16 están en los extremos de los ejes menores de las elipses de las 4J_A mientras que en las elipses de las ${}^4J_{AB}$ están casi en los extremos de los ejes mayores. Para dichas conformaciones las funciones ${}^4J_A^C(\varphi)$ del THT y THS toman los valores $-0,20$ y $-0,23$ Hz, respectivamente, y los valores calculados para las ${}^4J_A^C$ son $0,7$ Hz menores que los calculados para las ${}^4J_{AB}^C$ en buen acuerdo con los datos experimentales. Las funciones ${}^4J_A^t(\varphi)$ del THT y THS toman, respectivamente, los valores $0,24$ y $0,18$ Hz para la conformación 6 y $-0,50$ y $-0,53$ Hz para la conformación 16. Los valores calculados para las ${}^4J_A^t$ son algo mayores que los calculados para las ${}^4J_{AB}^t$, pero las diferencias entre ellos son bastante menores que las diferencias experimentales. Esta discrepancia se corregiría con una función ${}^4J(\phi, \phi')$ que, como la del dimetileter, (Figura 7b), presentase una pendiente menor entre $(180^\circ, 180^\circ)$ y $(300^\circ, 60^\circ)$ que entre $(180^\circ, 180^\circ)$ y $(60^\circ, 60^\circ)$.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se han desarrollado y puesto a punto métodos para el análisis de los espectros de RMN de alta resolución de sistemas de ocho spines del tipo $[AB]_4$ con simetría C_{2v} . Estos métodos se han aplicado al análisis de los espectros protónicos de los heterociclos pentagonales saturados $(CH_2)_4X$, ($X=O, S, Se$). Las moléculas $(CH_2)_4X$ experimentan pseudorrotación restringida poblándose de forma diferente las conformaciones del circuito pseudorrotacional. Con objeto de poder interpretar adecuadamente los valores obtenidos para las constantes de acoplamiento se han desarrollado métodos para estimar las geometrías y poblaciones de las conformaciones que adoptan los anillos $(CH_2)_4X$.

Para el análisis de los espectros de RMN de sistemas $[AB]_4(C_{2v})$, objetivo principal de este trabajo, se ha desarrollado el programa de cálculo AB4C2V (II.1), escrito en FORTRAN IV para el ordenador IBM 7090 de la Universidad Complutense y posteriormente adaptado a los ordenadores IBM 365 de CETECSA, (Alicante), IBM 360 del CSIC, y UNIVAC 1108 del Ministerio de Educación y Ciencia. Con este programa es posible calcular el espectro correspondiente a un conjunto dado de valores de prueba de los parámetros magnéticos de un sistema $[AB]_4(C_{2v})$ y, una vez realizada la asignación espectral, obtener los valores óptimos de dichos parámetros por un procedimiento iterativo. En el programa AB4C2V se factoriza la matriz hamiltoniana en cuatro bloques diagonales que corresponden a las distintas especies de simetría (I.2), lo que se traduce, frente a los programas generales para el análisis de espectros de RMN, en una disminución

de los requerimientos de ordenador y en un uso más eficiente de éste. El cálculo iterativo de los valores óptimos de los parámetros magnéticos se programó inicialmente siguiendo el método de Swalen y Reilly pero, debido a las dificultades que éste plantea, se substituyó posteriormente por el método de Castellano y Bothner-By (I.3).

Se ha realizado un estudio del efecto de las permutaciones de núcleos del sistema $[AB]_4(C_{2v})$ sobre el operador hamiltoniano y sobre el espectro de RMN, que ha puesto de manifiesto la relación existente entre estas permutaciones nucleares y las permutaciones de parámetros magnéticos que dejan invariante el espectro de RMN (I.1). A partir de un conjunto de valores de los parámetros magnéticos estas últimas permutaciones permiten obtener nuevos conjuntos de valores a los que corresponde el mismo espectro y cuyo conocimiento es sumamente importante ya que permite simplificar el análisis espectral (II.2) y, una vez completado éste, ha de seleccionarse entre todos ellos el que es físicamente correcto (III.1).

El análisis de los espectros de RMN del THF, THS y THT se describe en II.3, II.4 y II.5, respectivamente. Los espectros se obtuvieron a 100 MHz utilizando muestras desgaseadas ($x \sim 0,1$ en S_2C), preparadas a partir de THF y THT comerciales y de THS sintetizado por nosotros. Se alcanzó una resolución de 0,1 Hz y se midieron ~ 400 líneas para cada compuesto. Los espectros calculados constan de 600-800 transiciones con intensidad mayor de 0,05.

Las derivadas parciales de las frecuencias de las líneas respecto a los parámetros magnéticos, impresas en forma de tabla

de dependencias por el programa AB4C2V, han resultado sumamente útiles en el estudio de la dependencia espectral en la región de interés del espacio de los parámetros y en la asignación espectral (II.2). Estas derivadas parciales permiten determinar en forma aproximada la variación de las frecuencias de las líneas cuando se modifican ligeramente los valores de los parámetros. El análisis de las tablas de dependencias muestra que los espectros estudiados dependen principalmente de los parámetros ${}^3S_{AB}$, ${}^4S_{AB}$, 3S_B , 3D_B , 4S_A y 4D_A para los que pueden obtenerse valores de prueba con relativa facilidad. Asignando las frecuencias de las líneas que dependen sólo de ellos se obtuvieron, en cada caso, valores más precisos de los mismos mediante un cálculo iterativo. Con los valores resultantes para los parámetros citados y haciendo ${}^2D = {}^3D_{AB} = {}^4D_{AB} = 0$ se calcularon espectros cuyas diferencias con los experimentales se fueron corrigiendo gradualmente, modificando los valores de los parámetros D.

En los cálculos iterativos finales se asignaron 400~500 transiciones dejándose sin asignar las transiciones de las bandas centrales intensas (a cada una de las cuales contribuyen ~50 transiciones con frecuencias muy próximas), y las de líneas débiles oscurecidas por otras más intensas próximas a ellas. La desviación media entre las frecuencias calculadas y observadas fué, en todos los casos, menor de 0,02 Hz y la concordancia entre los espectros calculados y observados resultó excelente.

Para estudiar la influencia de la pseudorrotación restringida en los parámetros geométricos de las moléculas $(CH_2)_4X$ se han desarrollado los programas CPCOOR y PSROT (II.6), escri-

tos en FORTRAN IV y adaptados a los mismos ordenadores que el programa AB4C2V. Con el programa CPCOOR se pueden calcular las geometrías y energías de las conformaciones del circuito pseudorrotacional para un valor determinado de la amplitud del plegamiento q y una conformación plana de referencia (I.4). Con el programa PSROT se puede calcular la probabilidad de las conformaciones del circuito pseudorrotacional a varias temperaturas usando como datos la función potencial de pseudorrotación $V(\varphi)$ y la constante pseudorrotacional B (I.4).

El programa CPCOOR se aplicó al estudio de la geometría de las conformaciones del ciclopentano, THF, THT y THS (II.7), utilizando los datos resultantes de los estudios de difracción de electrones de dichas moléculas. También se aplicó al estudio, por el método de Westheimer-Hendrickson, de la variación de la energía a lo largo del circuito pseudorrotacional (II.8). El programa PSROT se aplicó al cálculo de la población de las conformaciones del circuito pseudorrotacional del THF, THT y THS (II.8), utilizando las funciones potenciales y constantes pseudorrotacionales obtenidas espectroscópicamente (FIR) para dichas moléculas.

En la discusión de resultados se utilizaron relaciones ya establecidas entre las constantes de acoplamiento y los parámetros geométricos moleculares junto con otras predichas por el método INDO-FPT para moléculas sencillas (I.4). Sustituyendo en dichas relaciones los parámetros geométricos de las conformaciones del circuito pseudorrotacional, proporcionados por el programa CPCOOR, se obtienen las funciones $J(\varphi)$ que dan la variación de las constantes de acoplamiento a lo largo de dicho

circuito pseudorrotacional. Multiplicando las funciones $J(\varphi)$ por las poblaciones $P(\varphi)$, proporcionadas por el programa PSROT, e integrando adecuadamente, se obtienen los valores esperados para las constantes de acoplamiento. Comparando estos valores con los experimentales se eligió el conjunto de parámetros magnéticos físicamente más correcto entre los conjuntos espectroscópicamente posibles (Tabla 1).

Como resultado de estos estudios se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. Las permutaciones nucleares son transformaciones unitarias que no afectan al espectro de RMN de alta resolución. Su efecto sobre el operador hamiltoniano de un sistema de spin sin simetría es equivalente al de permutar parámetros magnéticos, por lo que dan origen a conjuntos de valores de los parámetros a los que corresponde el mismo espectro.
2. Las permutaciones nucleares en el sistema $[AB]_4(C_{2v})$ son de tres tipos. Hay permutaciones nucleares que dejan invariante al operador hamiltoniano y que corresponden a operaciones de simetría. Otras permutaciones nucleares son equivalentes a permutaciones de parámetros dando lugar a las 24 permutaciones de acoplamientos de la Tabla 1 a las que corresponde el mismo espectro de RMN. La mayoría de las $8!$ permutaciones nucleares posibles no pertenecen a ninguno de estos tipos y son equivalentes a permutaciones de parámetros si no se exige la conservación de la simetría del sistema de spin.
3. Mediante la utilización del programa AB4C2V, desarrollado en este trabajo, es posible llevar a cabo análisis completos de

espectros de RMN de sistemas de ocho spines del tipo $[AB]_4$ con simetría C_{2V} o mayor. Este programa tiene en cuenta explícitamente la simetría molecular factorizando la matriz hamiltoniana en cuatro bloques diagonales que corresponden a las distintas especies de simetría. Sus requerimientos de ordenador son menores que los de los programas generales para el análisis de espectros de RMN de sistemas de siete núcleos de spin $\frac{1}{2}$.

4. En la determinación de los valores de los parámetros magnéticos de los sistemas $[AB]_4(C_{2V})$ a partir de las frecuencias experimentales asignadas a transiciones entre niveles de energía, el método iterativo de Castellano y Bothner-By resulta más conveniente que el de Swalen y Reilly. En este último método se itera sobre las energías cuyo cálculo plantea a veces problemas de indeterminaciones. En el método de Castellano y Bothner-By se itera directamente sobre las frecuencias y los problemas de indeterminaciones son menos frecuentes al ser menor el número de parámetros magnéticos que el de niveles de energía. Cuando se presentan se pueden eliminar dejando fijos los valores de uno o más parámetros en el proceso iterativo. Una solución semejante no es fácilmente aplicable en el método de Swalen y Reilly.
5. Los parámetros magnéticos protónicos del THF, THT y THS, obtenidos por análisis completo de sus espectros utilizando el programa AB4C2V, son los dados en las Tablas 11, 12 y 13, respectivamente. En dichas Tablas figuran también sus errores, los "vectores de error" y los errores de estos. Los errores de las constantes 2J provienen principalmente del error de

2S y los de las constantes $^3J_{AB}$ y $^4J_{AB}$ de los de $^3D_{AB}$ y $^4D_{AB}$ respectivamente. Los errores reales de los parámetros magnéticos son mayores que los resultantes de su ajuste iterativo y se han estimado en $\pm 0,02$ Hz a excepción de los de 2S que son mucho mayores (± 1 Hz).

6. Utilizando el programa CPCOOR es posible calcular la geometría, por el método de Adams, y la energía, por un método de Westheimer-Hendrickson, de cada una de las conformaciones del circuito pseudorrotacional de las moléculas $(CH_2)_4X$ que corresponden a una amplitud del plegamiento, q , y una conformación plana de referencia dados.
7. La variación de los ángulos torsionales intracíclicos ϕ_j a lo largo del circuito pseudorrotacional, calculada con el programa CPCOOR, puede expresarse adecuadamente mediante la fórmula de Altona modificada

$$\phi_j = \phi_{jm} \cos \left(\frac{\Delta - \delta_j}{2} + j \frac{4\pi}{5} \right)$$

Los valores de ϕ_{jm} y δ_j calculados para el THF, THT y THS, utilizando datos obtenidos por difracción de electrones, se dan en la Tabla 23.

8. Las energías de las conformaciones del THF, THT y THS, $V(q, \varphi)$, calculadas por el método de Westheimer-Hendrickson, usando los parámetros de hidrocarburos y de moléculas CH_3XCH_3 ($X=O, S, Se$), están en razonable acuerdo con los datos experimentales en fase gaseosa. Las barreras a la pseudorrotación del THT y THS aparecen por ser bastante menores las barreras torsionales de sus enlaces C-X que las de los enlaces C-C debido a lo cual la energía torsional es menor para las con-

formaciones son simetría C_2 que para las conformaciones con simetría C_s .

9. La población de las conformaciones del circuito pseudorrotacional del THF, THT y THS, $P(\varphi)$, calculada con el programa PSROT utilizando datos espectroscópicos, FIR, aparece representada en la Figura 28. Para el THF, con una barrera a la pseudorrotación pequeña, la población se distribuye con bastante homogeneidad entre todas las conformaciones del circuito pseudorrotacional mientras que para el THT y THS, con barreras de varias kilocalorías, la población se concentra en la proximidad de las conformaciones con simetría C_2 .
10. Los valores calculados para los acoplamientos vecinales 3J , y los parámetros 3S y 3D , del ciclopentano, THF, THT y THS, son los dados en las Tablas 35 y 37. En los cálculos se utilizó la ecuación de Pachler (ecuación de Karplus con los coeficientes de Pachler para el etano) y el efecto de los sustituyentes predicho por el método INDO-FPT. Teniendo en cuenta el carácter aproximado de los valores calculados para las 3J su concordancia con los valores experimentales es satisfactoria y permite confirmar la validez en fase líquida de los parámetros geométricos y de las funciones potenciales de pseudorrotación utilizados que son los que las moléculas poseen en fase gaseosa.
11. Los valores calculados de 3D_B son positivos para el ciclopentano y THF y negativos para el THT y THS debido a que estas últimas moléculas están prácticamente congeladas en conformaciones con simetría C_2 mientras que los primeros experimentan

pseudorrotación casi libre. Los valores absolutos de los parámetros 3D_B son suficientemente altos como para que la asignación de sus signos no ofrezca dudas. Los valores experimentales y calculados de 3S_B y 3D_B son algo mayores para el THF y THT que para el ciclopentano y THS, respectivamente. Esto se debe a que el valor máximo del ángulo torsional $C_1C_2C_3C_4$, ϕ_{om} , es menor para el THF que para el ciclopentano y también es menor para el THT que para el THS.

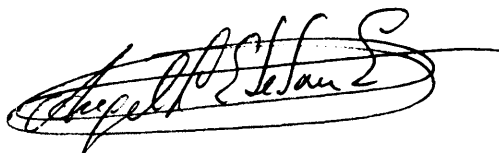
12. Las diferencias entre los valores de las constantes ${}^3J_{AB}$ y 3J_B del THF, al experimentar sus moléculas pseudorrotación casi libre, han de atribuirse a efectos del sustituyente. A no ser que estos efectos fueran inusuales el signo de ${}^3D_{AB}$ debe ser el mismo que el de 3D_B . De acuerdo con esto están los valores calculados utilizando el efecto del grupo -OH predicho por el método INDO-FPT. Para las moléculas de THT y THS el efecto de la barrera a la pseudorrotación tiende a igualar los valores de ${}^3J_{AB}^c$ y ${}^3J_{AB}^t$. Los valores de ${}^3D_{AB}$ experimentales son pequeños y para que los valores calculados concuerden aceptablemente con ellos, ha de tomarse ${}^3D_{AB}$ positivo para el THT y negativo para el THS. El que el valor calculado de ${}^3D_{AB}$ sea mayor para el THT que para el THS se debe a que el valor de ϕ_{1m} es menor para el primero que para el segundo.
13. Los valores calculados para los acoplamientos de largo alcance 4J del THF, THT y THS, utilizando la función ${}^4J(\phi, \phi')$ predicha para el propano por el método INDO-FPT, son los dados en las Tablas 41 y 43. Los valores calculados para las constantes ${}^4J_{AB}$ concuerdan satisfactoriamente con los expe-

rimentales y soportan firmemente el hecho de que ${}^4J_{AB}^c > {}^4J_{AB}^t$. La barrera a la pseudorrotación afecta poco a los valores de las constantes ${}^4J_{AB}^t$, pero es la responsable principal de que los valores de ${}^3J_{AB}^c$ del THT y THS sean $\sim 0,3$ Hz mayores que el del THF. La concordancia de los valores calculados de las constantes 4J_A con los experimentales no es satisfactoria debido a que la función ${}^4J(\phi, \phi')$ del propano no es adecuada para los fragmentos HCXCH. Pequeñas modificaciones en dicha función harían que esta concordancia fuera aceptable.

14. La asignación que se da en la Tabla 32 de los valores de los acoplamientos a parejas de núcleos es la que, para cada molécula, se ha elegido como la físicamente correcta entre las 24 que figuran en la Tabla 1. La mayor parte de estas pueden rechazarse con confianza basándose en los datos empíricos bien conocidos de que las constantes 4J son un orden de magnitud menores que las constantes 3J y 2J y que ${}^3J > 0$ y ${}^2J < 0$. Las demás pueden rechazarse si se admite que los parámetros 3D_B tienen los signos dados en la conclusión n° 11 y que, de acuerdo con la conclusión n° 13, las constantes ${}^4J_{AB}^c$ son mayores que las ${}^4J_{AB}^t$.
15. Los errores observados (46) en la evaluación de los ángulos torsionales ϕ_0 a partir del valor experimental de $R = {}^3J_B^t / {}^3J_B^c$, en compuestos $(CH_2)_4X$, deben atribuirse más a los errores implicados en el uso de una ecuación de Karplus incompleta que a los derivados de suponer una simetría de proyección trigonal ($\chi_{HCH} = 120^\circ$), en la deducción de la función $R(\phi)$.
16. Los valores de los desplazamientos químicos de los protones B del THS a dilución infinita en Cl_4C , ν_B^b , y en C_6D_6 , ν_B^c , muestran que este compuesto cumple la relación lineal encon-

trada, para moléculas $(\text{CH}_2)_4\text{X}$, por Strom y otros (68) entre $\nu_B^b - \nu_B^c$ y el momento dipolar de la molécula medido en benceno. Los valores de ν_B^b y ν_B^c medidos por nosotros difieren de los obtenidos por Strom y otros en 5,2 y 15,0 Hz, respectivamente, mientras que para los protones A, estas diferencias son 58,4 y 15,7 Hz, lo que indica que el compuesto utilizado por estos investigadores no fué realmente THS.

17. El espectro del THS es la superposición del espectro ordinario (^{74}Se , 0,9%; ^{76}Se , 9,0%; ^{78}Se , 23,5%; ^{80}Se , 49,8%; ^{82}Se , 9,2%; todos $I=0$) y el de los "satélites de ^{77}Se " (7,5%, $I=\frac{1}{2}$). La diferencia entre las frecuencias de resonancia de los protones A y B del THS en el espectro ordinario y en los "satélites de ^{77}Se " es solamente de $0,03 \pm 0,02$ Hz. Los valores absolutos de los acoplamientos $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$ son $^2J^* = 14,71$ y $^3J^* = 4,56$ Hz frente a los valores $^2J^* = +10,7$ y $^3J^* = +10,8$ Hz para el $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Se}$. Las diferencias entre los valores de cada tipo de acoplamiento han de atribuirse a la estereoespecificidad de los mismos.



B I B L I O G R A F I A

- (1) C.W. Haigh, "A Simple Guide to the Use of Iterative Computer Programmes in the Analysis of NMR Spectra", en "Annual Reports on N.M.R. Spectroscopy", Vol. 4, Academic Press, London y New York, 1971.
- (2) H.S. Gutowsky, D.W. McCall y C.P. Slichter, J. Chem. Phys., 21,279(1953).
- (3) P.L. Corio, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance", Academic Press, New York, 1967.
- (4) E. Díez, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid,1970.
- (5) P.A.M. Dirac, "Principios de Mecánica Cuántica", Ariel, Barcelona, 1967 (original, 1958).
- (6) H. Kummer, Helv. Phys. Acta, 36,901(1963).
- (7) R.W. Fessenden y J.S. Waugh, J. Chem. Phys.,31,996(1959).
- (8) C.M. Woodman, Mol. Phys., 11,109(1966).
- (9) R.G. Jones y S.M. Walker, Mol. Phys.,10,349(1966).
- (10) J.A. Pople, W.G. Schneider y H.J. Bernstein, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw Hill, New York, 1959.
- (11) P. Diehl, H. Kellerhals y E. Lustig, "Computer Assistance in the Analysis of High-Resolution NMR Spectra" en "NMR Basic Principles and Progress", Vol. 6, Springer-Verlag, Berlin, 1972.
- (12) J.D. Swalen y C.A. Reilly, J. Chem. Phys.,37,21(1962).
- (13) S. Castellano y A.A. Bothner-By, J. Chem. Phys.,41,3863(1964).
- (14) J.E. Kilpatrick, K.S. Pitzer y R. Spitzer, J. Amer. Chem. Soc.,69,2483(1947).
- (15) C. Altona, H.J. Geise y C. Romers, Tetrahedron, 24,13(1968).

- (16) D.O. Harris, G.G. Engerholm, C.A. Tolman, A.C. Luntz, R.A. Keller, H. Kim y W.D. Gwinn, J. Chem. Phys., 50, 2438(1969).
- (17) K.S. Pitzer y W.E. Donath, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3213(1959).
- (18) W.J. Adams, H.J. Geise y L.S. Bartell, J. Amer. Chem. Soc., 92, 5013(1970).
- (19) H.J. Geise, W.J. Adams y L.S. Bartell, Tetrahedron, 25, 3045(1969).
- (20) J.B. Hendrickson, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4537(1961).
- (21) F.H. Westheimer, "Steric Effects in Organic Chemistry", John Wiley and Sons, New York, 1956.
- (22) T.L. Hill, J. Chem. Phys., 16, 399(1948).
- (23) J.D. Lewis, T.B. Malloy, T.H. Chao y J. Laane, J. Mol. Structure, 12, 427(1972).
- (24) N.F. Ramsey, Phys. Rev., 91, 303(1953).
- (25) J.N. Murrel, "The Theory of Nuclear Spin-spin Coupling", en "Progress in NMR Spectroscopy", Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1971.
- (26) J.A. Pople y G.A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289(1966).
- (27) J.A. Pople, D.L. Beveridge y P.A. Dobosh, J. Chem. Phys., 47, 2026(1967).
- (28) J.A. Pople y D.P. Santry, Mol. Phys., 8, 1(1964).
- (29) J.A. Pople, J.W. McIver y N.S. Ostlund, J. Chem. Phys., 49, 2960(1968).
- (30) J.A. Pople, J.W. McIver y N.S. Ostlund, J. Chem. Phys., 49, 2965(1968).
- (31) N.S. Ostlund, Q.C.P.E., programa n°224.
- (32) J.A. Pople y D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York, 1970.

- (33) A.A. Bothner-By, "Geminal and Vicinal Proton-Proton Coupling Constants in Organic Compounds" en "Advances in Magnetic Resonance", Vol. 1, Academic Press, New York, 1965.
- (34) J.A. Pople y A.A. Bothner-By, J. Chem. Phys., 42,1339(1965).
- (35) G.E. Maciel, J.W. McIver, N.S. Ostlund y J.A. Pople, J. Amer. Chem. Soc., 92,4151(1970).
- (36) M. Booth, "Applications of ^1H NMR Spectroscopy to the Conformational Analysis of Cyclic Compounds" en "Progress in NMR Spectroscopy", Vol. 5, Pergamon Press, Oxford,1969.
- (37) M. Karplus, J. Chem. Phys., 30,11(1959).
- (38) M. Karplus, J. Amer. Chem. Soc., 85,2870(1963).
- (39) K.G.R. Pachler y P.L. Wessels, J. Mol. Struct., 3,207(1969).
- (40) K.G.R. Pachler, Tetrahedron, 27,187(1971).
- (41) R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39,1397(1963).
- (42) K.G.R. Pachler, J. Magn. Resonance, 8,183(1972).
- (43) J.B. Lambert, J. Amer. Chem. Soc., 89,1836(1967).
- (44) M.R. Buys, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 88,1003(1969).
- (45) J.B. Lambert, Accounts Chem. Res., 4,87(1971).
- (46) J.B. Lambert, J.J. Papay, E.S. Magiar y M.K. Neuberger, J. Amer. Chem. Soc., 95,4458(1973).
- (47) R.L. Lipnick, J. Mol. Structure, 21,411(1974).
- (48) M. Barfield y B. Chakrabarti, Chem. Rev., 69,757(1969).
- (49) M. Barfield, A.M. Dean, C.J. Fallicr, R.J. Spear, S. Sternhell y P.W. Wetermann, J. Amer. Chem. Soc., 97,1482(1975).
- (50) M. Barfield, R.J. Spear y S. Sternhell, J. Amer. Chem. Soc., 93,5322(1971).
- (51) M. Barfield, J. Amer. Chem. Soc., 93,1067(1971).
- (52) J.D. McCullough y A. Lefohn, Inorg. Chem., 5,150(1966).
- (53) R. Lozac'h y B. Brailion, J. Magn. Resonance, 12,244(1973).
- (54) P.K. Korver, P.J. Van der Haak, H. Steinberg y T.J. de Boer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 84,129(1965).

- (55) A. Almenningen, H.M. Seip y T. Willadsen, Acta Chem. Scand., 23, 2748 (1969).
- (56) Z. Nahlovska, B. Nahlovsky y H.M. Seip, Acta Chem. Scand., 23, 3534 (1969).
- (57) Z. Nahlovska, B. Nahlovsky y H.M. Seip, Acta Chem. Scand., 24, 1903 (1970).
- (58) J.R. Durig y D.W. Wertz, J. Chem. Phys., 49, 2118 (1968).
- (59) L.A. Carreira, G.J. Jiang, W.B. Person y J.N. Willis, J. Chem. Phys., 56, 1440 (1972).
- (60) T. Ikeda, R.C. Lord, T.B. Malloy y T. Ueda, J. Chem. Phys., 56, 1434 (1972).
- (61) W.J. Lafferty, D.W. Robinson, R. V. St. Louis, J.W. Russell y H.L. Strauss, J. Chem. Phys., 42, 2915 (1965).
- (62) J.A. Greenhouse y H.L. Strauss, J. Chem. Phys., 50, 124 (1969).
- (63) G.G. Engerholm, A.C. Luntz, W.D. Gwinn y D.O. Harris, J. Chem. Phys., 50, 2446 (1969).
- (64) D.W. Wertz, J. Chem. Phys., 51, 2133 (1969).
- (65) W.H. Green, A.B. Harvey y J.A. Greenhouse, J. Chem. Phys., 54, 850 (1971).
- (66) E.L. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angial y G.A. Morrison, "Conformational Analysis", Interscience, New York, 1965.
- (67) H.M. Seip, Acta Chem. Scand., 23, 2741 (1969).
- (68) E.T. Strom, B.S. Snowden, H.C. Custard, D.E. Woessner y J.R. Norton, J. Org. Chem., 33, 2555 (1968).
- (69) J.B. Lambert, J.J. Papay, S.A. Khan, K.A. Kappavf y E.S. Magyar, J. Amer. Chem. Soc., 96, 6112 (1974).
- (70) J.B. Lambert, R.G. Keske y D.K. Weary, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5921 (1967).
- (71) J.B. Lambert, D.H. Johnson, R.G. Keske y C.E. Mixan, J. Amer. Chem. Soc., 94, 8172 (1972).

(72) J.B. Lambert, C.E. Mixan y D.M. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 95, 4634 (1973).

(73) W. McFarlane y D.S. Rycroft, J.C.S. Chem. Comm., 10 (1973).

(74) G. Mavel, "NMR Studies of Phosphorous Compounds" en Annual Reports on NMR Spectroscopy", Vol. 5B, Academic Press, London, New York, 1973.