

Enlaces de hidrógeno asistidos por resonancia. Análisis de la constante de acoplamiento, J, con orbitales moleculares localizados.

M. Natalia C. Zarycz¹, Ramiro S. Galeano Carrano², M. Cristina Caputo³ y Patricio F. Provasi¹

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura - Universidad Nacional del Nordeste. Av. Libertad 5460. CP: 3400. Corrientes. Argentina.

E-mail: mnzarycz@gmail.com

²Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales - Universidad Nacional de Misiones

³Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires

Introducción

Los enoles de las β -dicetonas presentan un sistema conjugado neutro donde se forman enlaces de hidrógeno (EH), O-H...O inter e intra moleculares muy cortos y fuertes, con una distancia O-O que va desde 2.3 hasta 2.7 Å aproximadamente.[1] Para explicar este tipo de EH Gilli y colaboradores[2] propusieron el modelo de enlace de hidrógeno asistido por resonancia, RAHB. Este modelo establece que la deslocalización π -electrónica introduce una carga parcial sobre los oxígenos causando el desplazamiento del H positivo hacia el oxígeno cetónico negativo y la consiguiente disminución de la energía del sistema.

En este trabajo se estudió el fenómeno RAHB considerando su efecto sobre las contribuciones de los orbitales moleculares localizados (OML) a las constantes de acoplamiento indirecto espín-espín (J) entre átomos que forman parte o están cercanos al EH de interés. Para ello se analizaron enlaces de hidrógeno del tipo O-H...O en las β -dicetonas y sus contrapartes saturadas que se muestran en la Figura 1.

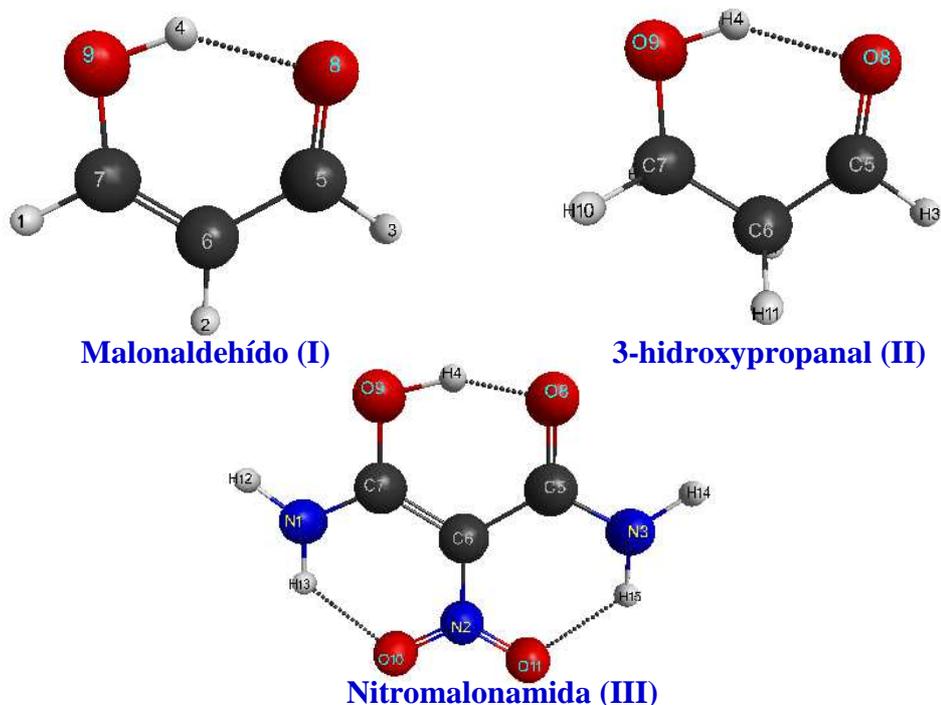


Figura 1: Estructuras moleculares analizadas

Método de cálculo

Los cálculos de los acoplamientos Js se realizaron con la aproximación del propagador de polarización al segundo orden[3] usando la base de funciones gaussianas cc-pVTZ[4] con el programa Dalton[5]. Los orbitales moleculares canónicos se reemplazaron por orbitales moleculares localizados (LMO) empleando el método de Foster y Boys.

Resultados

En las tablas 1-3 se muestran las contribuciones por OML más importantes a los términos FC, SD y PSO del acoplamiento ${}^2J(\text{O}-\text{O})$ para las estructuras de la Figura 1. La geometría del compuesto **II** se obtuvo fijando las distancias y ángulos que determinan el EH y los enlaces adyacentes a éste iguales a los de equilibrio del malonaldehído. Las estructuras **I_90**, **II_90** y **III_90** fueron obtenidas a partir de **I**, **II** y **III**, respectivamente, rotando 90° el enlace O-H entorno al enlace C7-O9, sin modificar el resto de los parámetros geométricos.

Tabla 1: Contribuciones por orbital localizado al término FC del ${}^2J(\text{O8}-\text{O9})$ [Hz] para las estructuras **I**, **II**, **I_90** y **II_90**.

Orbitales Localizados *	I	II	I_90	II_90
C(O8)	-0.60	-0.04	0.50	0.22
C(O9)	-0.82	-1.93	-0.01	0.63
LP-SP _{xy} (O9) [LP-SP _{yz} (O9)]	-0.76	-0.38	0.62	0.58
$\sigma(\text{C5}-\text{O8})$	-0.25	-0.16	-0.02	-0.06
$\sigma(\text{O9}-\text{H4})$	2.28	2.27	0.05	0.09
$\sigma(\text{C7}-\text{O9})$	-0.14	-0.04	-0.10	-0.02
LP-SP _y (O8)	3.04	1.85	1.37	1.19
suma	2.76	1.57	2.42	2.63

* Entre corchetes se indica el orbital localizado de las estructuras rotadas (**I_90** y **II_90**).

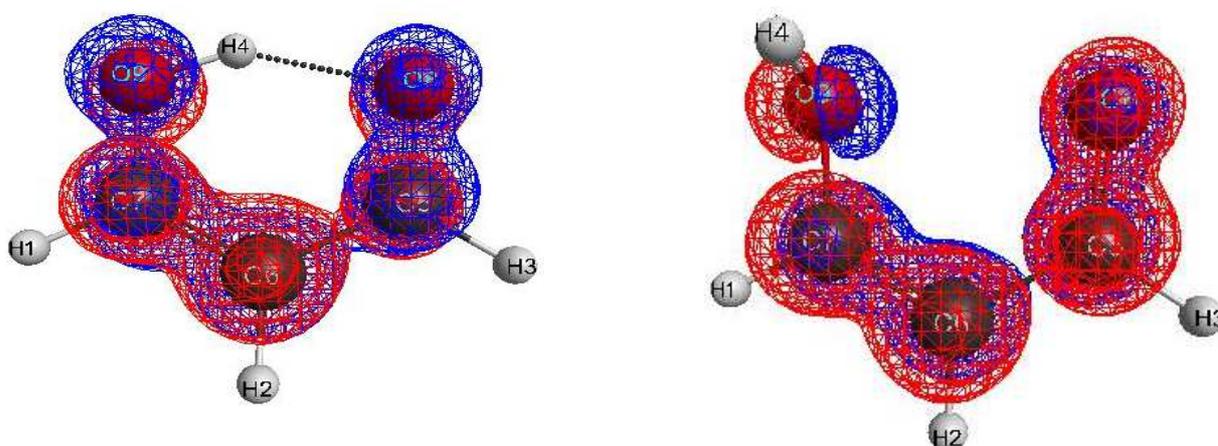


Figura 2. Representación de la estructura π en **I** (izquierda) y en **I_90** (derecha)

Tabla 2: Contribuciones por orbital localizado al término SD del $^2J(O8-O9)$ [Hz] para las estructuras **I**, **II**, **I_90** y **II_90**.

Orbitales Localizados *	I	II	I_90	II_90
LP-SPxy(O9) [LP-SPyz(O9)]	0.16	0.02	0.09	~0.0
$\sigma(O9-H4)$	0.37	0.04	0.14	~0.0
LP-Pz-> $\pi(O9-C7)$ [LP-Px(O9)]	0.64	-0.03	0.34	0.01
$\pi(C5-O8)$	0.54	-0.01	0.19	~0.0
LP-Px(O8)	0.76	0.07	0.41	0.01
$\pi(C6-C7)^+$	0.19	--	0.04	--
Suma	2.66	0.09	1.21	0.02

* Entre corchetes se indica el orbital localizado de las estructuras rotadas (**I_90** y **II_90**).

+ El orbital $\pi(C6-C7)$ no existe para **II** y **II_90**.

Tabla 3: Contribuciones por orbital localizado al término PSO del $^2J(O8-O9)$ [Hz] para las estructuras **I**, **II**, **I_90** and **II_90**.

Orbitales Localizados *	I	II	I_90	II_90
LP-SPxy(O9) [LP-SPyz(O9)]	0.51	-0.04	0.07	~0.0
$\sigma(O9-H4)$	1.22	-0.20	0.12	~0.0
LP-Pz-> $\pi(O9-C7)$ [LP-Px(O9)]	0.61	-0.20	1.24	0.01
$\pi(C5-O8)$	0.33	-0.10	0.10	~0.0
LP-Px(O8)	2.61	-0.31	1.52	0.01
$\pi(C6-C7)^+$	0.14	--	0.03	--
suma	5.42	-0.86	3.08	0.02

* Entre corchetes se indica el orbital localizado de las estructuras rotadas (**I_90** y **II_90**).

+ El orbital $\pi(C6-C7)$ no existe para **II** y **II_90**.

Conclusiones

- El valor total del término FC del $^2J(O-O)$ depende más de la distancia R(O-O) que de la existencia de un sistema de dobles enlaces conjugados que une el donador y el aceptor del H, para los términos SD y PSO ocurre lo contrario. En particular, el análisis de esos términos revela la influencia del sistema π conjugado sobre el EH proporcionando evidencia a favor de la existencia del fenómeno RAHB

- En los compuestos **I_90** y **II_90** los valores del término $J^{FC}(O-O)$ tienden a estar más próximos entre sí en comparación a lo que ocurre entre **I** y **II**. Esto se debe a que en **I_90** no existe solapamiento entre los orbitales LP-SPz(O9) y $\pi(C6-C7)$, lo que implica la ausencia de resonancia y la disminución de la deslocalización de la nube π en la molécula.

- Para las estructuras con EH las contribuciones más importantes al término FC están dadas por los orbitales $\sigma(O9-H4)$ y LP-SPx(O8), mientras que para los términos PSO y SD las dan los orbitales $\sigma(O9-H4)$ y LP-Px(O8).

- En el caso de las estructuras sin EH las contribuciones más importantes están dadas por pares libres de tipo s para el término FC y de tipo p para los términos SD y PSO, mientras que la contribución $\sigma(O9-H4)$ se desvanece.

Referencias

- [1] Madsen, G.; Wilson, C.; Nymand, T.; McIntyre, G.; Larsen, F. J. Phys. Chem. A 103, 8684, 1999.
- [2] Gilli, G.; Bellucci, F.; Ferretti, V.; Bertolasi, V., J. Am. Chem. Soc. 111, 1023, 1989.
- [3] Nielsen, E. S.; Jørgensen, P. J.; Oddershede, J. J. Chem. Phys. 1980, 73, 6238.
- [4] Dunning, T. H. J. J. Chem. Phys. 1989, 90, 1007.
- [5] Dalton, a molecular electronic structure program, Release 2011
<http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.