

ANALISIS CLOPPA EN 1-NAFTALDEHIDO

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

Departamento de Física (Grupo de Física Molecular), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón I, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires

Se analizan las contribuciones de anisotropía magnética¹ y campo eléctrico² a la constante de apantallamiento del protón peri respecto del grupo aldehído en el 1-naftaldehído. Para ello se evalúan las contribuciones de determinados fragmentos moleculares a dicha constante empleando la técnica IPPP³ que permite localizar orbitales moleculares (OMLs: orbitales moleculares localizados) en el fragmento de interés mediante proyecciones internas del propagador de polarización. Los cálculos se efectuaron en la aproximación perturbativa de Hartree-Fock acoplado (CHF)⁴ y empleando una base atómica de orbitales invariantes de medida (GIAO)⁵. Para representar la función de onda se empleó el método semiempírico INDO⁶. Se efectúa además un análisis CLOPPA (Contributions of the Localized Orbitals in the Polarization Propagator Approach) de estos efectos, que consiste en analizar cuáles son las transiciones que más pesan en la contribución del fragmento de interés a la constante de apantallamiento. La descripción de efectos electrónicos mediante el método IPPP-CHF (UCHF)-INDO-GIAO ya ha sido empleado con éxito previamente^{7, 8}.

INTRODUCCION

En el presente trabajo se describe un interesante efecto de cercanía espacial, que fue medido por Emsley y colaboradores⁹. Se trata de la diferencia de apantallamiento del protón peri al grupo aldehído en el 2-hidroxi-1-naftaldehído y en el 1-naftaldehído (Fig. 1 compuestos B' y A respectivamente) que es de 1.030 ppm. Este efecto experimental se debe al cambio de conformación del grupo CHO en ambos compuestos. El grupo OH fuerza la conformación mostrada en B' (2-hidroxi-1-naftaldehído) por el puente de hidrógeno señalado en la figura. El hecho que el protón y el grupo aldehído estén en anillos aromáticos distintos asegura una preponderancia de los efectos que se transmiten a través del espacio (TS: through-space) sobre los que se transmiten a través de las uniones. Estos efectos TS son los que se describen utilizando la técnica IPPP. Los mismos pueden clasificarse básicamente en (sólo consideramos aquí efectos intramoleculares): efecto de anisotropía magnética, efecto de campo eléctrico^{1,2} y efectos de comprensión estérica. Estos últimos coinciden básicamente con las denominadas interacciones de Van der Waals.

RESULTADOS

Para efectuar los cálculos se emplean los compuestos A y B de la fig. 1 ya que el objetivo es mostrar el efecto que ejerce el grupo CHO sobre el protón peri al rotar en 180°.

* Becario de C. I. C

** Investigador de CONICET

En la fig. 2 se muestran los fragmentos moleculares empleados para efectuar cada uno de los cálculos:

I: fragmento que describe la contribución al efecto de anisotropía magnética (OMLs en el grupo aldehído).

II: fragmento que representa la contribución a la diferencia de campo eléctrico (OMLs en la unión C-H peri).

III: fragmento compuesto por los OMLs en el grupo aldehído y unión C-H peri. Incluye la descripción de los efectos mencionados anteriormente y los de comprensión estérica.

En la Tabla 1 se muestran los cálculos CHF de las partes diamagnética, σ_d , y paramagnética, σ_p , de la constante de apantallamiento $\sigma = \sigma_d + \sigma_p$, correspondientes a los fragmentos moleculares I, II y III descriptos. También se incluye σ (UCHF). Los cálculos se hacen para las conformaciones A y B del grupo aldehído que se muestran en la Fig. 1. En la última columna de esta tabla se observa la diferencia porcentual entre la contribución del fragmento compuesto, III, y la suma de las contribuciones de anisotropía, σ_I , y local, σ_{II} . El hecho que sólo haya un apartamiento de la aditividad para la conformación A indica que en ese caso opera un efecto de comprensión estérica que no aparece en B. Para ambas conformaciones, A y B, la contribución de anisotropía, σ_I , es fundamentalmente paramagnética y la local, σ_{II} (contribución a la diferencia de efecto de campo eléctrico en ambas conformaciones A y B respectivamente), es en cambio diamagnética. La contribución diamagnética se evalúa sobre los orbitales ocupados, que en σ_{II} es sólo uno y por lo tanto no vale la pena efectuar un análisis CLOPPA so-

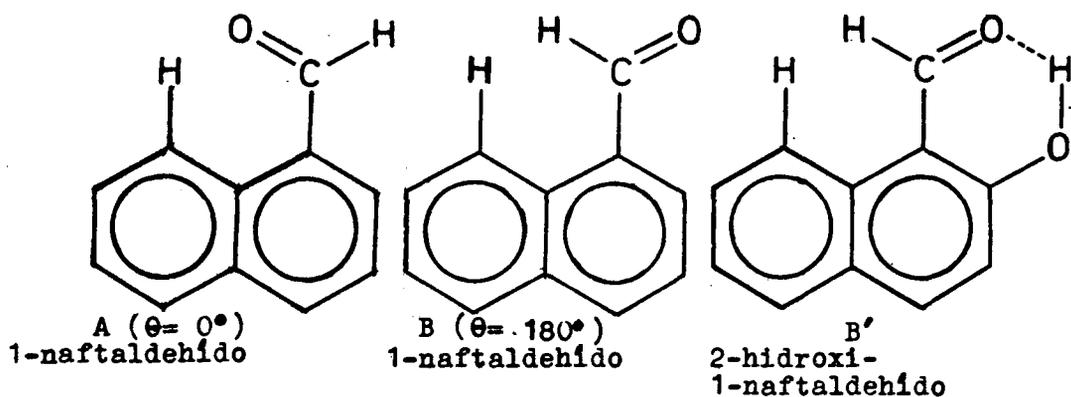
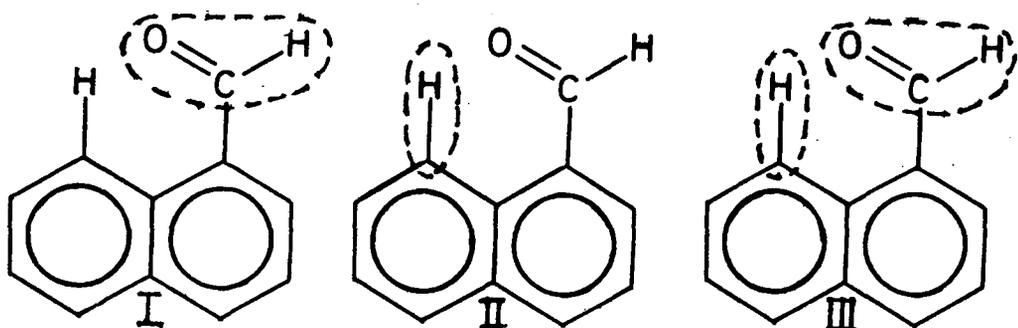


Figura 1: Compuestos moleculares



- I: anisotropía magnética
 II: fragmento local, contribución a la diferencia de campo eléctrico
 III: fragmento completo

Figura 2: Fragmentos moleculares empleados para los cálculos

bre la contribución diamagnética σ_{III}^d , ya que el único término significativo es justamente el que da lugar a σ_{II} . Dicho análisis sí se hace para el término paramagnético de σ_{III} y se muestra en la Tabla 2. Antes de pasar a este análisis es importante destacar la buena concordancia con la medición experimental del efecto descrito, $\Delta \delta_{exp} = 1.030$ ppm y el evaluado por fragmentos $\Delta \sigma_{AB} = 1.073$ ppm. Incluso, en la Tabla 1 puede verse que la conformación del grupo CHO de 10° apartada del plano de los anillos aromáticos (rotación alrededor del eje C (arom) - CO) da un valor de $\Delta \sigma'_{AB} = 1.005$ ppm que coincide aún mejor con el $\Delta \delta_{exp}$ indicado; y este ángulo de 10° es muy similar al de $13^\circ \pm 4^\circ$ indicado por Boykin et. al.¹⁰ utilizando métodos de mecánica molecular.

La Tabla 2 muestra cuáles son las transiciones (i, l: OM vacantes; j, m: OM ocupados) que contribuyen más fuertemente a σ_{III}^p para las dos conformaciones estudiadas, A y B. Se observa que las transiciones electrónicas virtuales originadas en el grupo carbonilo preponderan sobre las correspondientes a las uniones C-H tanto del aldehído como del protón peri. También son importantes los pares no ligantes del oxígeno.

Por último se muestra en la Tabla 3 la correlación entre la contribución local, σ_{II} , y el momento dipolar μ , evaluado sobre la unión C-H peri con el mismo método de localización. El buen coeficiente de correlación lineal obtenido, $r = 0.99586$, muestra que en el caso presentado aquí es realmente correcto despreciar efectos cuadráticos en el campo eléctrico^{2,11}.

CONCLUSIONES

El método IPPP - CHF (UCHF) - INDO - GIAO muestra una vez más su excelente aplicabilidad para casos en que los valores medidos sean fundamentalmente debidos a efectos espaciales.

Tabla 1: Análisis IPPP - CHF (UCHF) - INDO - GIAO de la constante de apantallamiento del H peri en 1-naftaldehído.

	I ^(a)	II ^(a)	III ^(a)	I + II ^(a)	$\Delta \%$ ^(b)
A ($\theta = 0^\circ$)					
σ_d	- 0.059	21.316	21.262		
σ_p	0.625	0.0	0.596		
σ (CHF)	0.566	21.316	21.858	21.882	0.11
σ (UCHF)	- 0.056	21.307	21.543	21.251	1.36

B (0 = 180°)

σ_d	-0.032	22.114	22.083		
σ_p	0.847	0.0	0.848		
σ (CHF)	0.815	22.114	22.931	22.929	0.01
σ (UCHF)	0.507	22.108	22.607	22.615	0.03

$\Delta \delta_{exp} = \delta$ (H peri 1- naftaldehído) - δ (H peri 2 - hidroxi - 1 - naftald) = 1.030 ppm /9/

$\Delta \sigma_{AB} = \sigma_{III} (0 = 180^\circ) - \sigma_{III} (0 = 0^\circ) = 1.073$ ppm

$\Delta \sigma'_{AB} = \sigma_{III} (0 = 180^\circ) - \sigma_{III} (0 = 10^\circ) = 1.005$ ppm

a) Valores en ppm

b) $\Delta \% = |(\sigma_{III} - (\sigma_I + \sigma_{II})) / \sigma| \cdot 100$

Tabla 2: Análisis CLOPPA del término paramagnético de s_{III} para las dos conformaciones A y B

	σ_{ijlm}^p (ppm)	σ_{ijlm}^p (ppm)	$\Delta \sigma$ (ppm)
i j l m	0 = 0°	0 = 180°	(0 = 180°) - (0 = 0°)
7 2 7 2	-0.079	0.238	0.317
7 3 7 3	0.440	-0.019	-0.459
7 4 7 2	-0.552	0.282	0.804
7 4 7 4	-0.327	0.174	0.501
8 3 8 3	0.620	-0.060	-0.680

Numeración de orbitales:

ocupados	vacantes
Orbitales ligantes del C = O : 1,2	Orbitales antiligantes del C = O: 7,8
Pares no ligantes del O : 3,4	
Orbital ligante de la unión C - H ald: 5	Orbital antiligante de la unión C - H ald: 9
Orbital ligante de la unión C - H peri: 6	Orbital antiligante de la unión C - H peri: 10

Tabla 3: Correlación s_{III} con μ unión C - H en 1 - naftaldehído

0°	μ (debye)	σ_{II} (ppm)
0	17.651	21.316
20	17.676	21.500
40	17.711	21.796
60	17.737	21.997
80	17.756	22.111
100	17.766	22.170
120	17.767	22.187
140	17.763	22.170
160	17.756	22.134
180	17.753	22.114

coef. de correlación $r = 0.99586$

REFERENCIAS

1. H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 27, 226 (1957)
2. A. D. Buckingham, Can. J. Chem. 38, 300 (1960)
3. A. R. Engelman and R. H. Contreras, Int. J. Quantum Chem. 23, 1033 (1983).
4. H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 61, 3728 (1976)
5. F. London, J. Phys. Radium 8, 397 (1937)
6. J. A. Pople and D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc. Graw Hill, N. York (1970)
7. R. H. Contreras, M. B. Ferraro, D. G. de Kowalewski and L. Díaz, Magn. Reson. Chem. 23, 296 (1985)
8. M. B. Ferraro, M. A. Natielo and R. H. Contreras, Int. J. Quantum Chem. 30, 77 (1986)
9. J. Emsley, J. Lindon and S. R. Salam, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 611 (1973)
10. D. W. Boykin, P. Balakrishnan and A. L. Baumstark, Magn. Reson. Chem. 25, 248 (1987)
11. J. Musher, J. Chem. Phys. 37 (1), 34 (1962)

CEILAP
CITEFA - CONICET
ZUFRIATEGUI Y VARELA
1603 - VILLA MARTELLI
REPUBLICA ARGENTINA