

APLICACION DE SISTEMAS DE PROCESAMIENTOS DE DATOS A LA QUIMICA CUANTICA *

Norma Sbarbati Nudelman
Horacio Grinberg

Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires - Argentina

Julio C. Facelli
Rubén H. Contreras

Departamento de Física
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires - Argentina

OBJETIVO DEL TRABAJO

En este trabajo se presentan los resultados que se obtuvieron en dos problemas típicos de los estudios que se encararon en relación con la química moderna en los Departamentos de Química Orgánica y de Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. Estos dos problemas consisten en el análisis conformacional de moléculas orgánicas y el estudio de la reactividad química.

La parte fundamental de este estudio se basa en el análisis numérico de los problemas propuestos. La contribución de los cálculos mecánico-cuánticos al problema de la determinación de conformaciones es cada vez más importante y los resultados obtenidos se comparan con observaciones experimentales logradas por medio de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

El segundo objetivo es el cálculo de reactividad química. Lograr predecir la velocidad de una reacción es la máxima aspiración de todo químico que desea definir las condiciones óptimas para que una reacción determinada ocurra en la dirección que se desea, con el máximo de rendimiento y con la mínima interferencia de reacciones laterales.

En forma algo sintética se describen en este trabajo, primero el contexto general en que está inserta la problemática planteada; después los fundamentos teóricos en que se basa el análisis numérico, con indicaciones de cómo se implementa, para luego analizar los resultados obtenidos; y finalmente presentar las conclusiones que pueden extraerse del estudio realizado.

* Cálculos realizados en la empresa IBM Argentina.

ANTECEDENTES

Tanto las estructuras de las moléculas como su reactividad diferencial frente a determinados reactivos están fundamentalmente determinadas por las energías libres de los agregados de átomos que componen las moléculas. Los distintos métodos accesibles para estudios de esta naturaleza han ido variando en forma fundamental en los últimos años. A los métodos "químicos" tradicionales, se han ido agregando, con el correr del tiempo, distintos métodos físicos, particularmente espectroscópicos, que han permitido lograr informaciones que en otra época no era posible obtener. Estas técnicas eminentemente experimentales, se han visto complementadas en forma sorprendente durante el último cuarto de siglo por la aparición de computadoras digitales. Hasta entonces era muy poco lo que podía pretenderse sobre la comprensión, tanto de estructuras moleculares, como de propiedades químicas, a partir de las ideas mecánico cuánticas desarrolladas en la década de 1920 por Heisenberg, Schrodinger y Dirac (por citar tan sólo a tres de las personalidades más destacadas) que tanto éxito tuvieron en describir primero fenómenos atómicos, y posteriormente, procesos físicos nucleares. A la revolución introducida por la presencia de las computadoras digitales, deben agregarse los siguientes hechos, para comprender en forma más acabada las perspectivas actuales que presenta el estudio tanto de problemas químicos como de física molecular en general: Son ellos, por una parte, el desarrollo de las ideas relativas a la teoría del campo autoconsistente aplicados a moléculas (teoría de orbitales moleculares), y por otra, la extensión al estudio de problemas químicos de la teoría de perturbaciones, originalmente formulada para estudiar problemas de física atómica.

Esas perspectivas que se han abierto para el estudio de la química, han dado origen a una disciplina totalmente nueva, que se conoce en la actualidad con el nombre de Química Cuántica. Es importante destacar que el desarrollo de la misma sólo ha sido posible por la existencia de computadoras digitales de alta velocidad y de alta capacidad de almacenamiento de la información. Una medida de los sorprendentes progresos mundiales sobre el tema, lo constituye la aparición, durante la última década, de numerosas revistas internacionales nuevas, relacionadas con esta disciplina.

Las ideas teóricas que se citan antes como promotoras de esta revolución en la química moderna, junto con una adecuada capacidad para el procesamiento de datos, permite en la actualidad formular verdaderos modelos numéricos que son capaces de describir un conjunto grande de propiedades moleculares con una precisión cercana a la que se logra en la determinación experimental de las mismas.

Para el desarrollo de esta nueva metodología no ha faltado la cooperación internacional. Es así como existen diversas organizaciones sin fines de lucro que constituyen verdaderos bancos

de programas donde pueden solicitarse, con sólo el cargo del envío y gastos de operación, los adecuados para realizar la simulación numérica de las propiedades moleculares que se quieren estudiar. El más notable de ellos es el que se conoce con las siglas QCPE (Quantum Chemistry Program Exchange) dependiente de la Universidad de Indiana (EEUU). Para los objetivos de este trabajo, los que presentan mayor interés son los que permiten determinar la energía del estado fundamental de un conjunto de átomos como función de su ordenamiento geométrico espacial. Estos modelos numéricos se basan en las siguientes ideas teóricas. Entre las distintas representaciones de los principios básicos de la mecánica cuántica, la de Schrodinger es la que ha tenido mayor difusión dentro de los ámbitos de la Química y de la Física Molecular. Esta representación requiere como punto fundamental, la resolución de la ecuación de Schrodinger. Como la misma no puede resolverse en forma exacta para una molécula compuesta por varios átomos, con el correr del tiempo se formularon diversos métodos aproximados, los que, a su vez fueron contando con diversas hipótesis simplificativas. La más importante por los resultados que permitió obtener hasta el presente, es la de Hartree-Fock con sus simplificaciones adicionales introducidas por Roothaan y Hall.

La mayor o menor velocidad de una reacción normalmente se discute en términos de la teoría del estado de transición. Según ésta, la reacción entre dos moléculas A y B (llamado estado inicial) para dar el producto C (estado final) tiene lugar a través de un estado intermedio AB[#] (llamado estado de transición) de máxima energía.



Las moléculas reactivos A y B se van deformando, reorganizándose para asemejarse cada vez más al producto de reacción C. Las transformaciones de las sustancias reactivos o, lo que es lo mismo, del estado inicial, implican cambios energéticos y pueden realizarse en formas muy diversas, de modo que la representación del cambio de energía en cada una de las direcciones posibles sería un diagrama polidimensional.

El problema consiste, en principio, en calcular el perfil energético; es decir, calcular la energía de todas las posibles configuraciones de las especies interactuantes y determinar el camino más fácil en toda la superficie de energía potencial. El tratamiento se simplifica usando una única dirección en la transformación que es aquella denominada coordenada de reacción; en este caso se obtiene un diagrama bidimensional (Fig.1). En el diagrama se ha representado el perfil de una reacción exotérmica, es decir, una reacción en la que se libera energía. El contenido energético del estado inicial (E.I.) es mayor que el del estado final (E.F.) y el estado de mayor energía es el estado de transición. E_a representa la energía de activación de la reacción, es decir la energía que hay que proveer al sistema para que la reacción tenga lugar. También llamada barrera energé-

tica, ya que representa el parámetro limitante, sin el cual A y B no pueden producir C.

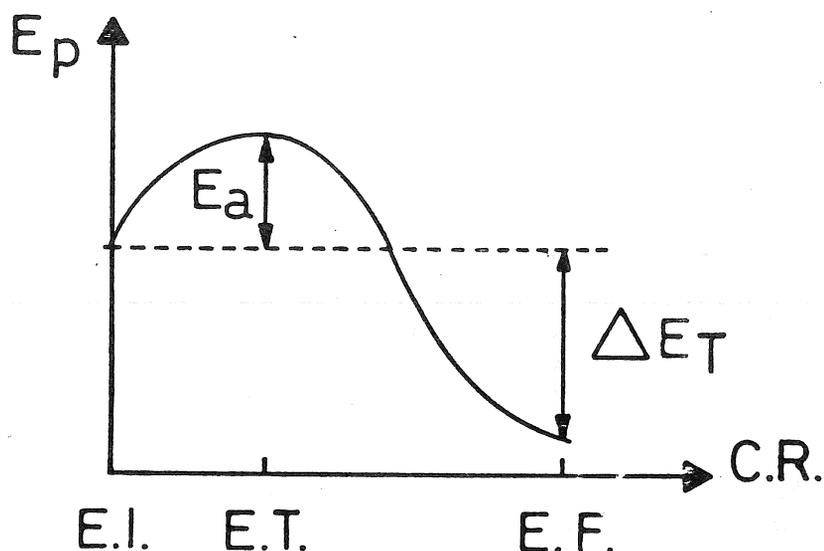


Fig.1 Representación de la variación de la energía potencial (E_p) a lo largo de la coordenada de reacción ($C.R.$)

La solución exacta del problema mecánico cuántico de cálculo de la energía de activación sólo ha sido posible para la reacción $H_2 + H$, cuya energía de activación pudo calcularse exitosamente; pero el problema se complica extraordinariamente con moléculas más complejas y no puede resolverse en el presente y las chances de que pueda hacerse en un futuro cercano son muy bajas. De modo que se usan métodos aproximados.

Uno de los mayores problemas es que el dato que se necesita es la pequeña diferencia que existe entre dos cantidades grandes, es decir, el calor de formación de los reactivos y el del estado de transición. Algo así como calcular el peso del capitán de un barco, pesando el barco vacío y luego con el capitán a bordo. Es claro que pequeños errores que se cometan en la determinación de ambas cantidades afectará notablemente la estimación de la energía de activación.

Otro enfoque distinto del problema de reactividad lo constituye la teoría perturbacional. En ella se supone que la estructura del estado de transición es semejante a la de los reactivos. Se calcula la diferencia energética que se produce al modificar una o dos uniones por un método perturbacional de las propiedades moleculares de los reactivos aislados. Así se obtiene esa pequeña fracción de la energía total necesaria para producir la modificación requerida y que debe tener un valor muy cercano a la verdadera energía de activación.

DESARROLLO DEL TRABAJO

Métodos de cálculo de orbitales moleculares. A continuación se discuten algunos modelos cuyos fundamentos teóricos lo constituyen las ecuaciones de Roothaan-Hall (véase el apéndice) que provienen de emplear una base incompleta para formular las ecuaciones integrodiferenciales de Hartree-Fock. Debe recalcar que Roothaan y Hall introdujeron esta aproximación, pues no es posible emplear una base completa para la resolución numérica de las ecuaciones de Hartree-Fock. En general se selecciona una base incompleta (o finita) en tal forma de facilitar la interpretación físico-química de los resultados. Cuanto más amplia sea esta base, más se esperaría lograr un modelo más realista del problema planteado. Sin embargo, como quedará claro algo más adelante, cuanto mayor número de funciones integran esa base, mayores son los requerimientos de cómputo. Para tener en cuenta ambos efectos, lo más frecuente consiste en elegir como funciones de base aquéllas que describen en forma correcta las propiedades de los electrones en los átomos aislados (orbitales atómicos). La parte radial de estas funciones es del tipo "hidrogenoide", es decir, está compuesta por polinomios de Laguerre. El número de estos orbitales que se incluyen por cada átomo que contenga la molécula, depende de la sofisticación del método que se desee emplear. Para moléculas que contienen sólo átomos de la primera fila de la tabla periódica de los elementos, esa cantidad suele variar entre cuatro (excepto para el hidrógeno, al que suele asignarse solamente uno) y una decena de orbitales por átomo (el primer límite se conoce como "base mínima de valencia", el otro como "base extendida"). Cada una de estas funciones está centrada en el átomo respectivo.

La no linealidad de las ecuaciones, constituye uno de sus rasgos más salientes, por lo menos en lo que al problema computacional se refiere. Esta característica hace que la solución deba buscarse en forma autoconsistente pues la misma se requiere para poder determinar los coeficientes de las ecuaciones.

Los problemas de cómputo asociados con la resolución de las ecuaciones de Roothaan-Hall, dependen en gran medida de los problemas físico-químicos que se deseen encarar. En forma muy simplificada se puede representar su resolución numérica por medio de un diagrama como el que se muestra en la Fig.2. Se describen en forma breve cada uno de los pasos:

Datos de entrada: En los programas de cálculos de orbitales moleculares que se emplearon en el siguiente trabajo, se requiere como datos de entrada las coordenadas cartesianas de los átomos que componen la molécula. No obstante, en la actualidad ya se han desarrollado otros programas que permiten obtener en forma directa los mínimos de la energía en función de las coordenadas o de determinados parámetros estructurales. En general, el método de cálculo se basa en la persecución del gradiente de la energía. La inclusión de una subrutina de esta naturaleza no presenta mayores dificultades de cómputo.

Cálculo de las integrales entre orbitales atómicos: Al expresar

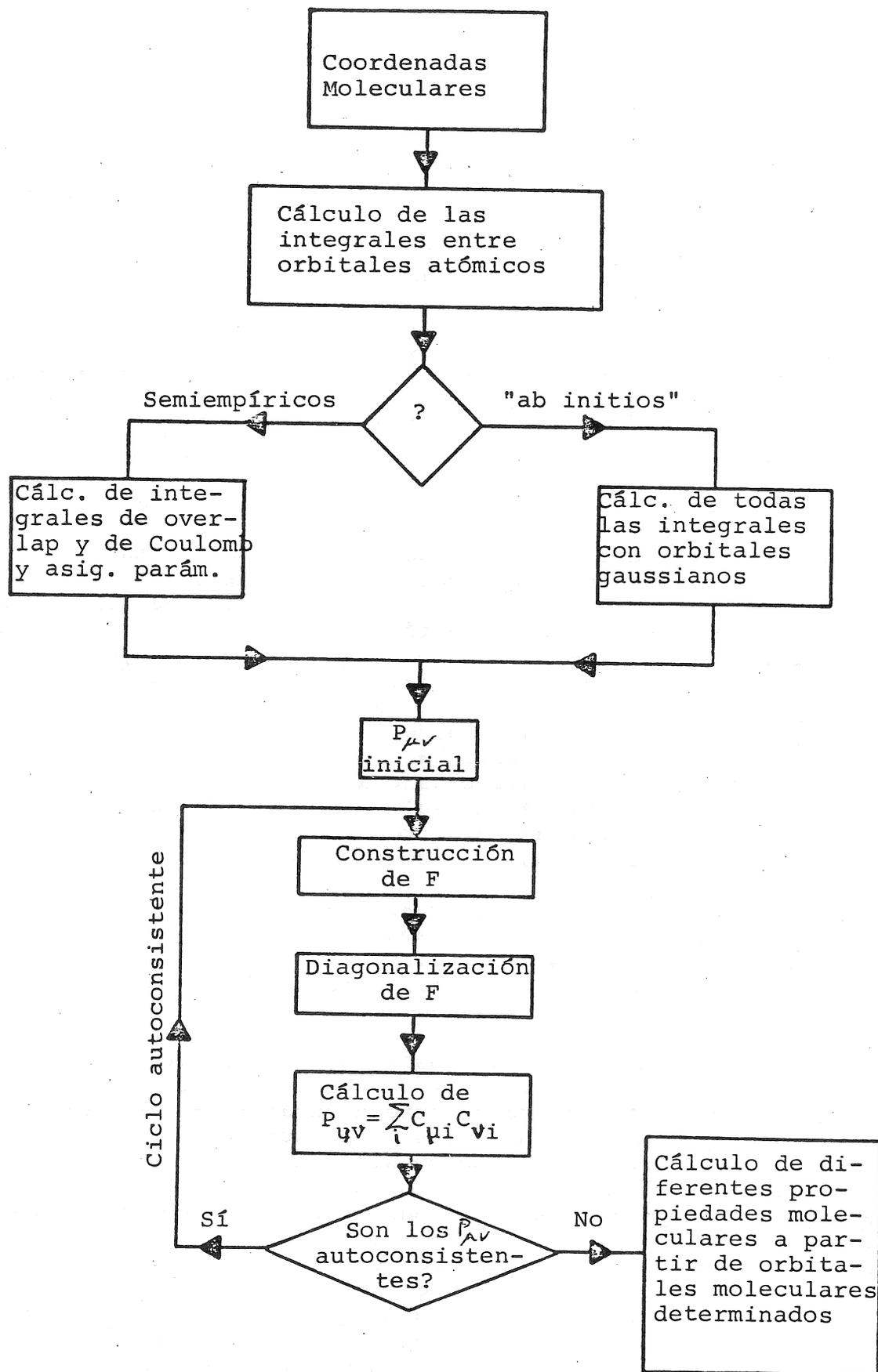


Fig.2 Diagrama típico de la resolución de las ecuaciones de Roothaan-Hall en forma autoconsistente.

las ecuaciones de Roothaan-Hall en una base de orbitales atómicos, las integrales que es necesario resolver quedan en términos de ese tipo de funciones. Esas integrales se pueden clasificar en los siguientes tipos: a) de "overlap", y constituyen una medida de cuan solapados se encuentran dos orbitales atómicos; b) integrales monoeléctricas, que representan la interacción de los electrones con los núcleos de los átomos que componen la molécula; c) integrales bielectricas, que corresponden a la interacción entre los electrones. Los dos primeros tipos constituyen una cantidad reducida de integrales, pues como las determinan sólo dos orbitales atómicos, el número total de ellas es igual al de pares de funciones de base. Por esta razón, el procesamiento de estas integrales no constituye un problema computacional serio. Para facilitar su cálculo, los polinomios de Laguerre se suelen representar por funciones de Slater. Se logra una simplificación notablemente mayor si en vez de éstas últimas, se emplean funciones radiales de tipo gaussiano.

Las integrales del tipo c) son las que presentan los mayores problemas de cómputo. A su vez, éstas se pueden clasificar en integrales de uno, dos, tres o cuatro centros, dependiendo de la cantidad de átomos a los que pertenecen los orbitales involucrados. Si se emplean funciones de Slater, sólo se pueden resolver en forma analítica las integrales de uno y dos centros, salvo que la molécula presente muchos elementos de simetría. Además, debido al elevado número de integrales que deben resolverse, no es posible emplear métodos de integración numérica como el de Montecarlo, pues los problemas computacionales que se presentan, no serían superables. En cambio, cuando se emplean funciones radiales gaussianas, es posible lograr expresiones analíticas para todas las integrales bielectricas. No obstante, el problema computacional subsiste pues las integrales bielectricas son muy numerosas; en efecto, la cantidad de ellas crece con la cuarta potencia del número total de orbitales atómicos que integran la base. Por esta razón, no bien tenga varios átomos la molécula en estudio, los resultados de esas integrales no pueden almacenarse en las memorias de acceso rápido, debiendo retenerse en los dispositivos de almacenamiento periférico. Como se las requiere para efectuar el ciclo autoconsistente, este hecho alarga en forma notable el tiempo de cómputo, aumentando en forma significativa el costo del estudio.

Métodos semiempíricos: Ya que la mayoría de los compuestos que se estudian tanto en la Química Orgánica como en la Química Biológica son poliatómicos, el método de cálculo de las integrales que se explicó antes (conocido con el nombre de "ab initio"), se vuelve inaplicable por no contarse con equipos de cómputo que sean lo suficientemente rápidos y poderosos. Por esta razón muchos investigadores cambiaron de actitud frente a las ecuaciones de Roothaan-Hall, dando nacimiento a los métodos que se conocen con el nombre de semiempíricos. En estos se introducen simplificaciones de importancia en el cálculo de las integrales de los tipos a), b) y c) que se mencionaron anteriormen-

te. Muchas de ellas se desprecian, pues por diversas razones, se considera que no influyen en forma significativa en los resultados y sus efectos se pueden tener en cuenta por introducción de parámetros adecuados. Otras se calculan con ciertas hipótesis simplificativas, y el resto, en vez de calcularse, se las reemplaza por parámetros de naturaleza empírica. Es evidente que la selección de esos parámetros no constituye ningún problema sencillo. Por este motivo, diversos autores han empleado criterios bastante diferentes en su determinación. Por ejemplo, algunos los han seleccionado como para que conduzcan a orbitales moleculares lo más parecido que sea posible a los que se obtienen por ciertos métodos "ab initio". Otros los determinaron como para que reproduzcan lo mejor posible ciertas propiedades moleculares. Lo cierto es que la inclusión de estos parámetros permite corregir parcialmente algunas deficiencias que presenta la teoría de Hartree-Fock. Por este motivo, los resultados que se obtienen con algunos métodos semiempíricos a veces llegan a superar los correspondientes resultados "ab initio".

Ciclo autoconsistente: Desde aquí en adelante los métodos "ab initio" no se diferencian en forma significativa de los semiempíricos. En ambos casos deben obtenerse los autovalores del Hamiltoniano de Fock, resolviendo su ecuación secular. Este Hamiltoniano depende en forma explícita de las poblaciones electrónicas de los orbitales, las que a su vez se calculan con los coeficientes de las combinaciones lineales de los orbitales que deben obtenerse al resolver la ecuación secular. Es decir, para formular el problema debe conocerse su solución. Por lo tanto, queda claro que debe procederse en forma iterativa. En consecuencia, en el primer paso se diagonaliza la parte del Hamiltoniano de Fock que no incluye la interacción interelectrónica (Hamiltoniano de "core"). Con los autovectores que así se obtienen, se calcula la matriz de cargas P , con lo que se construye el Hamiltoniano de Fock para iniciar el ciclo siguiente. Este proceso se continúa hasta que los autovectores que se obtienen, difieran de los anteriormente obtenidos en una cantidad menor que cierto valor prefijado, es decir: hasta que los autovectores sean "autoconsistentes".

Esta etapa tiene necesidades computacionales bastante estrictas, pues las dimensiones de la matriz del Hamiltoniano de Fock son iguales al número de orbitales que integran la base. En los métodos "ab initio" debe tenerse en cuenta, además, la búsqueda de las integrales (citadas en el paso anterior) almacenadas en dispositivos periféricos, para poder construir en cada ciclo el hamiltoniano de Fock correspondiente.

Una vez que finaliza el ciclo autoconsistente, se cuenta con los orbitales moleculares para la molécula en cuestión. A partir de ellos se pueden calcular diversas propiedades, tales como: el calor de formación, el momento dipolar, la distribución de cargas, algunas propiedades magnéticas, etc.

Reactividad Química: Otra tarea fundamental de la Química Cuántica es calcular superficies de energía potencial asociadas con reacciones químicas. Esto es necesario para interpretar reacciones conocidas y/o predecir reacciones no estudiadas experimentalmente. Se ha discutido anteriormente el cálculo de la energía del estado de transición que es la característica más importante de estas superficies, pero si se desea interpretar la entalpía y entropía del estado de transición en detalle, se necesita conocer, al menos, la forma de la superficie de energía potencial en la vecindad del estado de transición. Si se desarrolla una teoría dinámica aceptable de la reactividad, entonces aumenta la información que se requiere conocer acerca de la forma de la superficie de energía potencial.

El problema de calcular superficies de energía potencial es fundamentalmente un problema de tiempo de cómputo. En efecto, supóngase que se requiere un tiempo T para calcular la energía en una dada configuración molecular dentro de una aproximación especificada. Si la molécula tiene N átomos, entonces la superficie de energía tiene $3N-5$ dimensiones, X_i . Si la energía se desarrolla en serie de Taylor

$$E(x_i + \delta x_i) = E(x_i) + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial x_i} \right) \delta x_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right) \delta x_i \delta x_j + \dots$$

entonces se puede apreciar que se requiere un mínimo de $1/2 (3N - 5)(3N - 4)$ puntos para construir la superficie hasta los términos armónicos. Para una molécula de seis átomos por ejemplo, se requieren 91 puntos, es decir, un tiempo mínimo de $91T$. Desafortunadamente, una superficie armónica no será suficientemente aproximada y en la práctica, se buscan algunos aspectos de simetría para poder simplificar el problema.

Un segundo problema que se debe enfrentar es que el tipo de cálculo que da razonablemente buenas energías relativas para moléculas en sus configuraciones de equilibrio, puede dar energías muy pobres en otros puntos de la superficie de reacción.

Para tener alguna confianza de que un método particular de cálculo es aproximado para determinar una superficie de energía potencial, se requiere que al menos reproduzca las energías, geometrías y constantes de fuerza de moléculas estables con razonable aproximación.

En la teoría atómica y molecular el método que se usa para atacar estos problemas es el mismo que ya se explicó para el cálculo de las moléculas aisladas, conocido como aproximación de Hartree-Fock.

La descripción teórica que emerge de todo esto se aplica a propiedades electrónicas, estabilidades y espectros y también a especies intermedias, sean especies moleculares estables o transcientes, radicales y estados triplete. Se pueden tratar efectos en fase gaseosa y condensada. Estos incluyen fuerzas intermolecu-

lares, efectos del solvente, orbitales y correlación electrónica.

Finalmente, para terminar esta sección donde se describen en forma somera los métodos más comunes para obtener modelos de orbitales moleculares, se citan algunos datos relativos a las dimensiones de las matrices involucradas, del número de integrales, etc. Para ello se toma como ejemplo una molécula de tamaño medio, que es de gran importancia en la Química Orgánica: el benceno. En la Tabla I se dan algunos de esos valores significativos para dos métodos de cálculo distintos, a saber: el semiempírico CNDO/2 y el "ab initio" de Huzinaga con una base $3s, 2p; 2s$

Tabla I

Datos característicos de la molécula de benceno

	Método CNDO/2	Método "ab initio" con base $3s, 2p; 2s$
Número de funciones de base	30	66
Número de integrales bielectrónicas	900	18974736
Dimensiones del Ha- miltoniano de Fock	30x30	66x66
Número de integrales de overlap	900	4356

EJEMPLOS

Se discute a continuación un ejemplo de cada uno de los dos objetivos enunciados al comienzo.

a) Uso de métodos computacionales en la determinación conformacional del orto-anisaldehído. Los resultados que se obtuvieron en el análisis estructural al determinar en forma numérica los orbitales moleculares del compuesto de referencia, constituyen un interesante ejemplo del empleo de computadoras digitales como herramienta auxiliar en el estudio de problemas moleculares.

Entre los posibles rotámeros que puede presentar el orto-anisaldehído, merecen citarse los que se muestran en forma diagramática en la Fig.3. El estudio de los mismos es el que presenta mayor interés. Por comparación con otras moléculas conocidas, es razonable pensar que a temperatura ambiente, el segmento CH_3 del grupo metoxilo presenta una rotación libre alrededor del eje C-O. Este hecho debe tenerse en cuenta al interpretar los diagramas de la Fig.3. Los métodos químicos tradicionales no permiten determinar cuál de esos rotámeros es más es-

table, y por consiguiente, más abundante. Este problema se puede determinar mediante el cálculo de los orbitales moleculares. No obstante, como cualquier otro modelo numérico, requiere la confrontación con resultados experimentales de por lo menos alguna de las propiedades que predice. En este problema, esos datos experimentales provienen de unas mediciones que se efectuaron anteriormente en el Departamento de Física sobre las constantes de acoplamiento indirecto spin-spin nuclear entre los protones del grupo metoxilo y los del anillo bencénico. Esas mediciones permitieron determinar que la única interacción apreciable se produce con el protón bencénico adyacente (es decir, en posición orto con respecto al grupo OCH_3).

Como se indicó antes, para efectuar los cálculos de los orbitales moleculares, se necesitan las coordenadas cartesianas de los átomos que integran la molécula. Por lo tanto, se repitieron los cálculos con los datos correspondientes a las cuatro estructuras que se muestran en la Fig.3. En cada caso, las coordenadas de los átomos se calcularon considerando que las distancias interatómicas y los ángulos entre los enlaces químicos, son las que indica el modelo geométrico standard de Pople y Gordon. Para calcular los orbitales moleculares se empleó el método INDO que pertenece a la categoría de los semiempíricos, según se explicó antes.

Una vez obtenidos los orbitales moleculares para esas cuatro conformaciones, se calcularon dos propiedades importantes: a saber, la energía de formación y las constantes de acoplamiento interprotónico entre el grupo metoxilo y el anillo bencénico. En la Tabla II se presentan los valores obtenidos para las energías moleculares. En ella, se toma como valor de referencia la que corresponde, según los cálculos, al rotámero más estable (a) en la Fig.3. Se observa que el indicado con (b) en esa figura, tiene una energía sólo levemente superior a la de (a). Por esta razón cabe suponer que a temperatura ambiente ambas estructuras coexisten. Este resultado lleva a concluir que en esas condiciones el grupo aldehído sufre una rotación prácticamente libre.

Tabla II

Energía relativa de los rotámeros del anisaldehído¹

Rotámero ²	Energía relativa
a	0.00
b	0.30
c	195.18
d	528.69

¹Las energías se expresan en Kcal/mol

²La notación de los rotámeros se refiere a la Fig.3

Un análisis de las constantes de acoplamiento antes citadas confirma que la estructura del grupo metoxilo de las estructuras (a) y (b) es la más favorecida desde el punto de vista experimental. El razonamiento que lleva a esta conclusión surge de observar la Tabla III donde se presentan los valores de esas constantes cuando se las calcula con el método FPT-INDO. Se lo puede sintetizar en la siguiente forma: cuando el metoxilo presenta la conformación que se indica con (c) y (d) en la Fig.3, los protones del grupo CH₃ interactúan en tal forma con todos los protones del anillo, que presenta unas constantes de acoplamiento que serían susceptibles de medir en forma experimental. Sin embargo, no es eso lo que indica la experiencia, ya que, como se indicó antes, sólo se observa una interacción considerable con el protón que está en posición orto respecto de ese grupo. Esta situación es similar a la que se observa en los cálculos para los conformeros (a) y (b). Debe recalcar que a temperatura ambiente el grupo CH₃ presenta una rotación libre alrededor del eje C-O. Por este motivo, en la Tabla III deben promediarse los valores de las constantes correspondientes a los tres protones del grupo metoxilo. Este análisis de las constantes de acoplamiento está totalmente de acuerdo con los resultados que se citan antes para la energía relativa de los distintos rotámeros.

Tabla III

Constantes de acoplamiento spin-spin nuclear de largo alcance en el anisaldehído^{1,2}

Rotámero ³	J _{CH₃,H³}	J _{CH₃,H⁴}	J _{CH₃,H⁵}	J _{CH₃,H⁶}
a	-1.10	0.02	0.02	0.04
b	-1.10	0.02	0.02	0.04
c	0.35	-0.57	0.81	-0.10
d	0.23	-0.25	0.22	-0.33
Exp ⁴	0.26	0.00	0.00	0.00

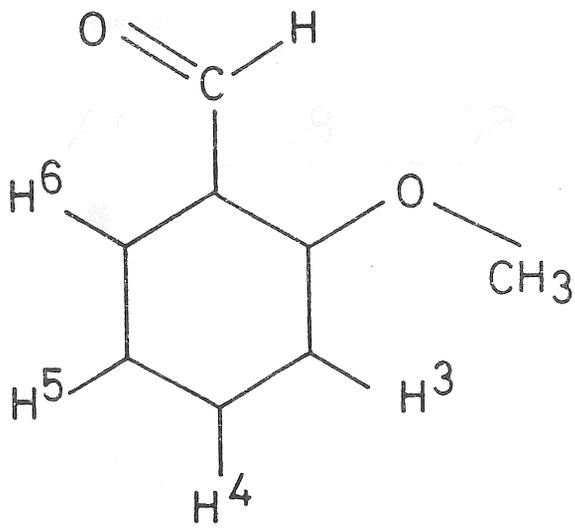
¹Todos los valores se expresan en Hz.

²Los valores son promediados, suponiendo rotación libre del grupo metilo.

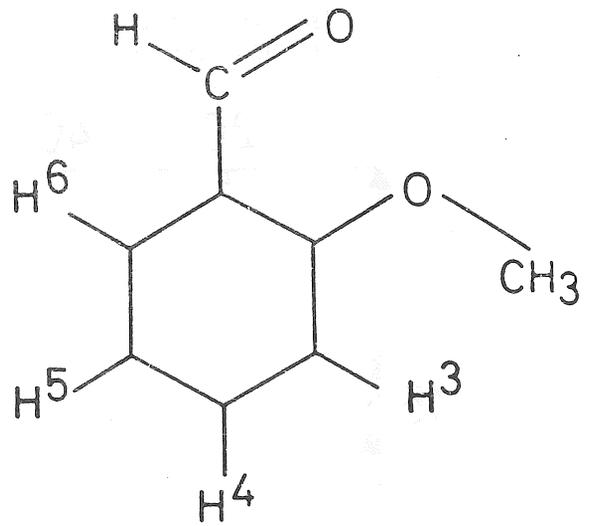
³La notación de los rotámeros se refiere a la Fig.3.

⁴No se determinó el signo.

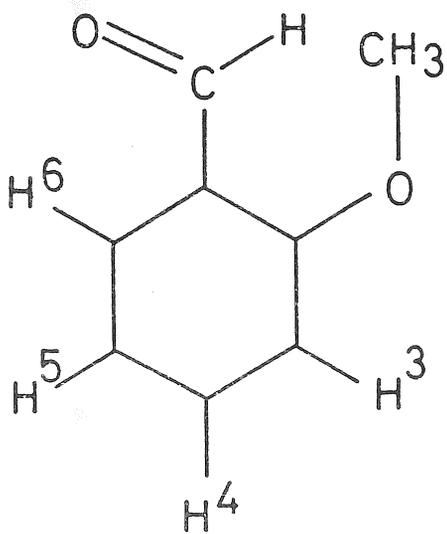
b) Estudio mecánico-cuántico de efectos de solvente en sustitución nucleofílica aromática. La estrategia seguida en el presente trabajo es la de aplicar ciertos métodos semiempíricos basados en la aproximación de Hartree-Fock con el objeto de estudiar el efecto del solvente en la velocidad de reacción de o- y p-cloronitrobenceno con piperidina en mezclas de benceno-etanol.



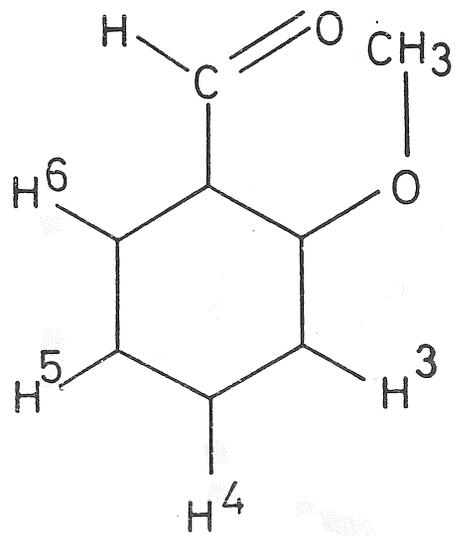
(a)



(b)



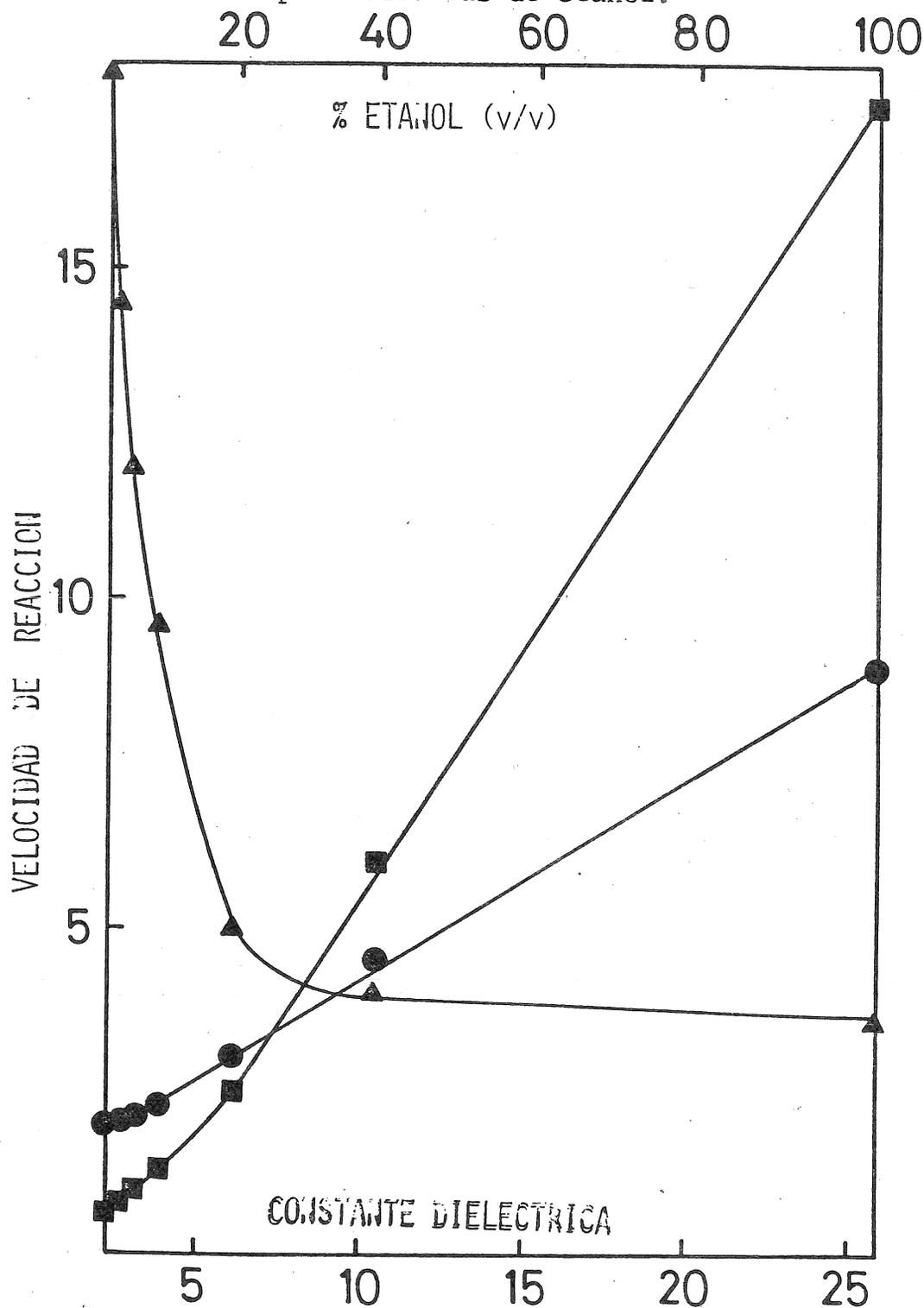
(c)



(d)

Fig. 3 Posibles rotámeros del orto-anisaldehído.

Experimentalmente se ha comprobado que la velocidad de reacción del p-cloronitrobenzoceno con piperidina en mezclas de benceno-etanol se incrementa linealmente con la polaridad del solvente. En cambio, la misma reacción empleando como sustrato el o-cloronitrobenzoceno, origina una gran disminución de la velocidad por pequeñas adiciones de etanol para luego permanecer aproximadamente constante a partir de benceno 80%-etanol 20%, según puede observarse en la Fig.4. Este efecto se interpreta como una "solvatación interna" en el compuesto intermedio del o-cloronitrobenzoceno con piperidina que competiría con la solvatación externa por moléculas de etanol.



ig.4 ● p-fluornitrobenzoceno; ■ p-cloronitrobenzoceno; ▲ o-cloronitrobenzoceno

Con el objeto de calcular este efecto diferencial se utilizó como modelo más sencillo metanol en lugar de etanol y amoníaco en lugar de piperidina. Se intentaron aplicar varias aproximaciones, entre ellas el modelo continuo y el modelo del solvatón. Puesto que se carecen de datos experimentales para el cálculo de la contribución de la energía de dispersión a la energía de solvatación y el modelo del solvatón no es adecuado cuando hay interacciones específicas, se determinaron en la aproximación CNDO/2-INDO las energías de interacción de ambos isómeros con metanol, manteniendo en el caso del isómero para una simetría C_{2v} para todo el sistema. El valor optimizado de la distancia O(metanol)-O(sustrato), tal como se indica en la Tabla IV es de 2.53 Å, lo que indicaría ausencia de puente de hidrógeno o una muy débil interacción.

Tabla IV

Optimización de la distancia O(metanol)-O(sustrato)¹

Distancia O-O ²	Energía total ³
2.46	-167.41170
2.53	-167.76219
2.37	-167.34960
2.60	-167.46478
2.70	-167.48361
2.51	-167.7217
2.52	-167.7495
2.54	-167.7592
2.55	-167.7409
2.57	-167.6617

¹Sustrato: p-cloronitrobenzeno; metanol: conformación eclipsada

²Las distancias están expresadas en angstroms

³Las energías están expresadas en unidades atómicas (1 ua: 27.21 eV).

Agradecimientos: Los autores agradecen profundamente al Ing. G. A. Pollitzer (IBM Argentina) por su asesoramiento en el manejo de sistemas y su diligente colaboración durante el desarrollo del presente trabajo. Asimismo agradecen a IBM Argentina el tiempo de máquina que posibilitó los cálculos a que se hace mención. Uno de los autores (J. C. F.) agradece a la C. I. C. (Provincia de Buenos Aires) el otorgamiento de una beca.

APENDICE

Ecuaciones de Roothaan-Hall

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0 \quad \text{para todos los orbitales moleculares } i$$

donde:

$F_{\mu\nu}$ son los elementos de la matriz de Fock, cuya expresión en términos de los orbitales atómicos, puede escribirse como sigue:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu/\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda/\nu\sigma) \right]$$

y los símbolos restantes tienen el significado siguiente:

$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} / \phi_{\nu} \rangle$: elementos de la matriz de "overlap";

$H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} / H^{\text{core}} / \phi_{\nu} \rangle$: elementos de la matriz del hamiltoniano de "core";

$P_{\mu\nu} = \sum C_{\mu i} C_{\nu i}$: elementos de la matriz de población orbital;

$(\mu\nu/\lambda\sigma) = \int \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$: son integrales

bielectrónicas, que pueden ser de uno, dos, tres o cuatro centros, dependiendo de la localización de los orbitales atómicos involucrados.

BIBLIOGRAFIA

1. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89, 111, 426 (1928).
2. V. Fock, Z. Physik, 61, 126 (1930).
3. J. C. Slater, Phys. Rev. 36, 57 (1930).
4. P. A. M. Dirac, "Quantum Mechanics", 4ta. Edición, Oxford University Press, 1958, Londres.
5. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
6. G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. (London) A205, 541 (1951)
7. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 23, 1833, 1841 (1955); 36, 3428 (1962).
8. M. J. S. Dewar, "The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", Mc Graw-Hill, New York, 1969.
9. J. A. Pople y D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw-Hill, New York, 1970.
10. H. Tatewaki y S. Huzinaga, J. Chem. Phys., 72, 399 (1980).
11. M. K. Haque y S. N. Thakur, Chem. Phys. Lett., 66, 561 (1979).
12. J. Spanget-Larsen, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 51, 65 (1979).
13. R. Constanciel y O. Tapia, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 48, 75 (1978).