



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**Estudio teórico experimental de las constantes de acoplamiento  
protón-protón en derivados antracénicos**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. Ernesto Sánchez Mendoza



TUTOR: Dr. José Federico del Río Portilla

2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **H. Jurado**

<b>Presidente</b>	<i>Dr. José Norberto Farfán García. Facultad de Química, UNAM</i>
<b>Primer vocal</b> <i>UNAM</i>	<i>Dr. Sergei Fomine. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM</i>
<b>Segundo vocal</b>	<i>Dr. Carlos Martín Cerda García Rojas. CINVESTAV, IPN</i>
<b>Tercer vocal</b>	<i>Dr. Armando Ariza Castolo. CINVESTAV, IPN</i>
<b>Secretario</b>	<i>Dr. Francisco Miguel Castro Martínez. Facultad de Química, UNAM</i>
<b>Primer suplente</b>	<i>Dr. J. Jesús Hernández Trujillo. Facultad de Química, UNAM</i>
<b>Segundo suplente</b>	<i>Dr. Jorge Peón Peralta. Instituto de Química, UNAM</i>

### **Sitios donde se desarrolló el tema:**

*Laboratorio de Bioquímica I, Instituto de Química, UNAM*

*Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, Instituto de Química, UNAM*

*Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, UAM-Iztapalapa.*

*Dr. José Federico del Río Portilla*

*Tutor*

*M. en C. Ernesto Sánchez Mendoza*

*Sustentante*

# ***Agradecimientos***

A la Universidad Nacional Autónoma de México, porque es y será para mí mucho más que una universidad.

Al Dr. Federico del Río, para quien me faltan palabras con que expresar mi gratitud, mi admiración y respeto. Gracias por brindarme la oportunidad de conocerte, por permitirme trabajar contigo, por tu amistad, por tu ejemplo.

A mi comité tutelar, la Dra. Ana Martínez y el Dr. Armando Ariza, por sus valiosos comentarios y por su apoyo para la conclusión de este trabajo.

Al Dr. Jesús Hernández, por su enorme ayuda, pero sobretodo, por demostrarme que si se puede hacer colaboraciones provechosas en esta universidad.

Al jurado, por el tiempo tomado para la revisión de este trabajo.

A CONACYT, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

A DGEP, por la beca otorgada para la realización de mi trabajo doctoral.

A la UAM-Iztapalapa, particularmente al M. en C. Marco Antonio Vera Ramírez por su apoyo en la obtención de los espectros de RMN.

Al Dr. Héctor Barrios y la M. en C. Consuelo Sandoval, por todos sus consejos valiosos.

## ***Resumen***

En este trabajo se presenta un estudio teórico-experimental de las constantes de acoplamiento vecinales y a larga distancia de siete derivados antracénicos. Estos compuestos fueron usados como modelo de estudio debido a su simetría y a su geometría rígida.

La medición experimental de las  ${}^nJ_{H,H}$  se realizó empleando el método modificado de duplicación de J's en el dominio de las frecuencias. Cada constante de acoplamiento fue confirmada en las señales de los núcleos involucrados. Las mediciones reportadas tienen un error máximo de  $\pm 0.03$  Hz entre las señales involucradas en cada acoplamiento. La determinación experimental de sus signos se llevó a cabo con el método de doble resonancia

La precisión de los resultados experimentales permitió realizar un análisis exhaustivo sobre el cálculo de las constantes de acoplamiento con diferentes métodos teóricos dentro de la teoría de Funcionales de la Densidad. Mediante la comparación de los resultados experimentales y los calculados se identificó la contribución de cada uno de los mecanismos electrónicos al valor total de las constantes de acoplamiento.

La teoría de Átomos en Moléculas define un índice de deslocalización electrónica  $\delta(H,H)$  capaz de correlacionar linealmente con las constantes de acoplamiento protón-protón cuando estas son agrupadas de acuerdo al número de enlaces que separan a los átomos involucrados. Esto se debe a que el contacto de Fermi es la principal contribución al valor de este tipo de acoplamientos.

## ***Abstract***

In this work, experimental and theoretical analysis of vicinal and long range coupling constants for seven anthracen derivatives is presented. These compounds were used as a model due to high symmetry and rigid geometry.

All experimental measurements were obtained using modified J doubling in the frequency domain in signals involved in the coupling. The reported values are the average between the determinations measured in both multiplets. In the worst case, the accuracy is better than  $\pm 0.03$  Hz. Coupling constants signs were obtained by double resonance method.

Accurate experimental determination of coupling allowed us to exhaustively analyze theoretical predictions to different level of theory within Density Functional Theory for vicinal and long range coupling constant. The comparison between the experimental and theoretical results let us identify the contributions of different electronic mechanics to the total value of the coupling constants.

The Atoms in Molecules theory defines a delocalization electronic index that correlates linearly with proton-proton coupling constants when they are grouped in terms of bonds between coupled nuclei. This must to that the Contact Fermi term is the main contribution to the value of this type of couplings.

## ***Abreviaturas***

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
${}^nJ_{H,H}$	constante de acoplamiento escalar protón-protón
$J$ 's	acoplamiento escalar
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad
AIM	Átomos en Moléculas
Hz	Hertz
HF	Hartree Fock
B3LYP	Becke 3-Parameter (Exchange) Lee-Yang-Parr
${}^1\text{H-RMN}$	espectros unidimensionales de protón
$\nu_L$	frecuencia Larmor
$\delta_x$	desplazamiento químico
$\delta$ 's	funciones delta
$\delta(H,H')$	índice de deslocalización
$T_2$	relajación transversal

# Índice

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Objetivos</b>	<b>3</b>
<b>Capítulo 1. El acoplamiento escalar</b>	<b>4</b>
Desplazamiento químico ( $\delta_A$ )	4
Acoplamiento escalar ( ${}^nJ_{A,X}$ )	5
El acoplamiento escalar y los niveles de energía	8
Contribuciones electrónicas a la constante de acoplamiento	12
Camino del acoplamiento	14
Relación estructura-acoplamiento	15
Acoplamientos geminales ${}^2J_{H,H}$	16
Acoplamientos vecinales ${}^3J_{H,H}$	17
Acoplamientos a larga distancia ${}^{n\geq 4}J_{H,H}$	18
<b>Capítulo 2. Método modificado de duplicación de J's y el método de doble radiación</b>	<b>21</b>
Determinación experimental de las constantes de acoplamiento	21
Método modificado de duplicación de J's en el dominio de las frecuencias	23
Los signos de las constantes de acoplamiento	26
Determinación relativa de los signos de las J's por doble radiación	27
<b>Capítulo 3. Cálculos teóricos e índices de deslocalización</b>	<b>30</b>
Determinación teórica de las constantes de acoplamiento	30
El acoplamiento y los índices de deslocalización electrónica	33
La deslocalización electrónica y la correlación de Fermi	33
Acoplamiento protón-protón e intercambio electrónico	34



---

<b>Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados</b>	<b>36</b>
Determinación experimental de las constantes de acoplamiento	37
Signos de las constantes de acoplamiento	41
Determinaciones teóricas de las constantes de acoplamiento	43
Optimización de las geometrías	43
Optimización estructural de los derivados antracénicos	44
Cálculos de las constantes de acoplamiento	44
Correlación teórico-experimental de los acoplamientos protón-protón	45
Acoplamientos vecinales $^3J_{H,H}$	53
Acoplamientos a larga distancia $^4J_{H,H}$	54
Acoplamientos a larga distancia $^5J_{H,H}$	55
Constantes de acoplamiento e índices de deslocalización electrónica	57
<b>Conclusiones</b>	<b>61</b>
<b>Bibliografía.</b>	<b>63</b>
<b>Anexo 1.</b>	<b>65</b>
<b>Anexo 2.</b>	<b>72</b>
<b>Publicación</b>	<b>79</b>
<b>Trabajo presentado en el XLII Congreso de la Sociedad Química de México</b>	<b>86</b>

# Introducción

Desde los inicios de la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), el acoplamiento escalar o acoplamiento espín-espín ha sido utilizado como una herramienta que provee información estructural detallada a nivel molecular. Este tipo de acoplamiento es responsable del desdoblamiento de las señales en los espectros unidimensionales, surge por un intercambio de información magnética entre núcleos activos que es transmitido por los electrones de enlace. La magnitud del desdoblamiento se conoce como la constante de acoplamiento ( ${}^nJ_{A,X}$ ), su valor es función del tipo de núcleos involucrados, de la distribución electrónica y de la conformación de la molécula. Por ello, la relación acoplamiento-estructura ha sido objeto de estudio desde hace cinco décadas.

En la actualidad, se cuenta con numerosos métodos capaces de medir el valor de las constantes de acoplamiento. Uno muy sensible es el *método modificado de duplicación de J's en el dominio de las frecuencias*, el cual permite determinar el valor del acoplamiento aún cuando el desdoblamiento está inmerso en multiplicidades complejas o en el ancho de la señal. El proceso de convolución y la constante de acoplamiento encontrada generan una señal simplificada que preserva su integral y su posición original. Con este método es posible identificar y medir constantes de acoplamiento muy pequeñas ( $\sim 0.3$  Hz) y es actualmente, el único *método directo* para la medición de acoplamientos inmersos en el ancho de la señal.

Por otro lado, la química cuántica aplicada a la espectroscopía de RMN, se ha enfocado en la última década en implementar códigos capaces de predecir los valores de las constantes de acoplamiento con diferentes niveles de teoría. El desarrollo de códigos más eficientes y versátiles para calcular este parámetro incrementa la posibilidad de estudiar compuestos cada vez más grandes y complejos, motivando así a utilizar esta herramienta como un complemento a las determinaciones experimentales. Dentro de este contexto, la implementación del cálculo de J's con la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) ha mostrado tener buenos resultados a un costo computacional relativamente barato.

En el 2002 C. Matta, *et al.* interpretaron las constantes de acoplamiento protón-protón como una función del índice de deslocalización electrónica  $\delta(H, H')$  dentro de la teoría de Átomos en Moléculas (AIM). La deslocalización electrónica está definida por la integración de la densidad del hoyo de Fermi sobre las cuencas de los átomos de hidrógeno y provee una medida del número de electrones compartidos entre los átomos acoplados.

En este trabajo se presenta un estudio teórico y experimental sobre las constantes de acoplamiento protón-protón vecinales y a larga distancia en derivados del 9-antraceno. La parte experimental comprende la adquisición de los experimentos, la medición de las constantes de acoplamiento y la determinación de sus signos en las señales de interés. El desarrollo teórico engloba la determinación de las contribuciones electrónicas que contribuyen a la magnitud de las constantes de acoplamiento y su comparación con los resultados experimentales. Además, se presenta la correlación entre los índices de deslocalización propuestos por la teoría de AIM con los valores experimentales de las  $J$ 's y el contacto de Fermi, principal contribución electrónica del acoplamiento.

El presente texto está dividido en dos partes: la primera, comprende los primeros tres capítulos, donde se tratan los fundamentos teóricos de las herramientas empleadas para el desarrollo de este trabajo. El capítulo 1 describe el fenómeno del acoplamiento escalar desde el punto de vista teórico y sus principales aplicaciones a la determinación estructural. En el capítulo 2, se muestra *el método modificado de duplicación de  $J$ 's en el dominio de las frecuencias* y el método de doble resonancia para la determinación de los signos, metodologías fundamentales para nuestros resultados experimentales. En el capítulo 3 se presenta una descripción del análisis teórico de las constantes de acoplamiento y de la implementación de los índices de deslocalización como una herramienta para describirlas. La segunda parte de este texto, comprende la metodología desarrollada durante este trabajo, el análisis y discusión de los resultados teóricos y experimentales (capítulo 4) y las conclusiones generadas de este trabajo.

## ***Objetivo General***

El presente trabajo tiene como objeto realizar un análisis exhaustivo de las constantes de acoplamiento protón-protón en derivados antracénicos. La medición precisa de la magnitud de los acoplamientos permite examinar y comparar los modelos teóricos que predicen este parámetro, identificar los mecanismos electrónicos que lo originan, conocer la influencia de la geometría en el camino del acoplamiento y asociarlos a propiedades electrónicas medibles e interpretables físicamente.

## ***Objetivos particulares***

### ***Parte experimental***

- Determinar experimentalmente las constantes de acoplamiento indirecto protón-protón vecinales y a larga distancia en los derivados antracénicos.
- Determinar de manera relativa el signo de las constantes de acoplamiento.

### ***Parte teórica***

- Calcular las contribuciones electrónicas que dan origen a las constantes de acoplamiento empleando el funcional B3LYP con diferentes funciones de base.
- Determinar los índices de deslocalización para todos los sistemas antracénicos.
- Realizar una comparación entre las constantes de acoplamiento teóricas, experimentales y los índices de deslocalización.

# Capítulo 1. El acoplamiento escalar

La materia está hecha de átomos y moléculas, los cuales están conformados principalmente por electrones y dentro de sus núcleos por protones y neutrones. Además de tener masa y carga, muchos núcleos poseen *magnetismo* y *espín nuclear*, propiedades que no son correctamente explicadas por la física clásica, pero bajo condiciones adecuadas proveen a los científicos de una valiosa herramienta para conocer y entender la estructura microscópica de las sustancias sin alterarlas.

A través de un pulso de radiofrecuencia y dentro de un campo magnético, núcleos como  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ , etc, pueden absorber radiación electromagnética que van comúnmente desde los 10 a 950 MHz. La frecuencia de absorción es función de los diferentes núcleos *activos* que poseen las moléculas y del ambiente electrónico que les rodea. Este fenómeno es la base de la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y al igual que todas las técnicas espectroscópicas, su espectro es un gráfico de intensidad de absorción o emisión en función de su frecuencia.

Los espectros unidimensionales de protón (RMN- $^1\text{H}$ ) son ampliamente utilizados para la caracterización y elucidación de estructuras moleculares. Esto se debe a que dicho núcleo está presente en prácticamente todas las moléculas orgánicas y biomoléculas, tiene una alta abundancia isotópica y una alta constante giromagnética ( $\gamma_{\text{H}}$ ), factores relacionados directamente con la sensibilidad del experimento. La interpretación de estos espectros se da principalmente a través del análisis del desplazamiento químico ( $\delta_{\text{H}}$ ) y el acoplamiento escalar ( $^n\text{J}_{\text{H,H}}$ ).

## **Desplazamiento químico ( $\delta_{\text{A}}$ ) [1,2,3]**

Afortunadamente, las frecuencias de resonancia de un mismo isótopo son ligeramente diferentes. Estas pequeñas diferencias son las que permiten identificar, por ejemplo, a los protones del  $\text{CH}_3$ , de los protones del  $\text{CH}_2$  y del OH en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  del etanol. La frecuencia de resonancia o frecuencia Larmor ( $\nu_{\text{L}}$ ) de un núcleo se define como:

$$\nu_{L,A} = \frac{\gamma_A}{2\pi} (1 - \sigma) B_0 \quad [1.1]$$

donde  $B_0$  es el campo magnético al que fue sometida la muestra,  $\gamma$  es la constante giromagnética del núcleo A y  $\sigma$  que se conoce como la constante de apantallamiento, cuyo valor depende de la densidad electrónica que rodea al núcleo. Sin embargo, como se observa en la ecuación 1.1, las frecuencias de resonancia dependen de la inducción del campo magnético externo al que fueron sometidos los núcleos y eso hace impráctica la interpretación de las señales en los espectros. El desplazamiento químico ( $\delta_A$ ) es una expresión independiente de la intensidad de  $B_0$ , se reporta en ppm y mide el *desplazamiento relativo* a un compuesto estándar, se calcula como:

$$\delta_A(\text{ppm}) = \frac{\nu_A - \nu_{\text{referencia}}}{\nu_{\text{espectrómetro}}} \times 10^6 \quad [1.2]$$

donde  $\nu_A$ ,  $\nu_{\text{referencia}}$ , y  $\nu_{\text{espectrómetro}}$  son, las frecuencias del núcleo A, de referencia y del espectrómetro respectivamente. En experimentos de RMN- $^1\text{H}$  se emplea comúnmente el tetrametilsilano (TMS) como compuesto de referencia y se le asigna un desplazamiento químico  $\delta_{\text{TMS}} = 0$ .

### **Acoplamiento escalar ( $^nJ_{A,X}$ ) [1-4]**

El acoplamiento es el intercambio de información magnética que surge entre los núcleos activos de una molécula y se manifiesta a través de dos mecanismos: 1) Directo o dipolar, si la interacción surge sólo entre los núcleos involucrados a través del espacio. 2) Indirecto o escalar, si la interacción se transmite a través de los electrones de enlace. En RMN de líquidos, el primer mecanismo es comúnmente eliminado por los movimientos rápidos que las moléculas poseen en disolución, mientras que el segundo está presente en la mayoría de las moléculas y es el responsable de la multiplicidad de las señales en los espectros.

El acoplamiento escalar se manifiesta en los espectros como un desdoblamiento en las señales de los núcleos acoplados. El fenómeno surge por pequeñas variaciones en sus frecuencias de resonancia originadas por el efecto Zeeman. La *constante de acoplamiento* corresponde a la diferencia de frecuencias generada por el desdoblamiento, su valor es

independiente de la frecuencia del espectrómetro y se reporta en Hertz (Hz), se denota como  ${}^nJ_{A,X}$  donde  $n$  es el número de enlaces que separan a los núcleos involucrados y  $A,X$  son los tipos de núcleos acoplados. Figura 1.1

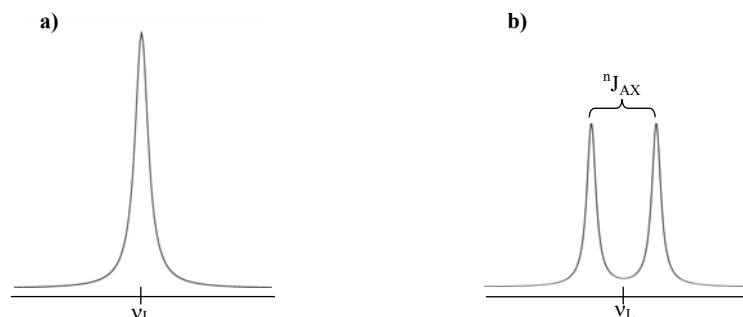


Figura 1.1 a) Señal de un núcleo no acoplado, b) Señal de un núcleo acoplado.

Para ilustrar el origen del desdoblamiento de las señales en los espectros, consideremos una molécula compuesta de dos núcleos magnéticamente activos como el fluoruro de hidrógeno ( ${}^1\text{H}{}^{19}\text{F}$ ). Ambos isótopos presentan absorción en su frecuencia Larmor característica ( $\nu_H$  y  $\nu_F$ ). Durante un experimento de RMN, los electrones de enlace son débilmente polarizados por los momentos magnéticos de los espines nucleares ( $\mu$ ). Esta interacción provoca que tanto el protón como el flúor puedan intercambiar información a través de los electrones sobre la dirección de sus momentos magnéticos, generando por consecuencia, ligeras modificaciones en sus niveles energéticos. El aumento o la disminución de la  $\nu_L$  dependerá de la dirección del momento magnético del núcleo con el cual está acoplando. El resultado es la formación de dos señales dobles de intensidad 1:1 para cada núcleo (figura 1.2). El espacio entre cada señal doble corresponde entonces a la constante de acoplamiento  ${}^1J_{H,F}$ .<sup>[4]</sup>

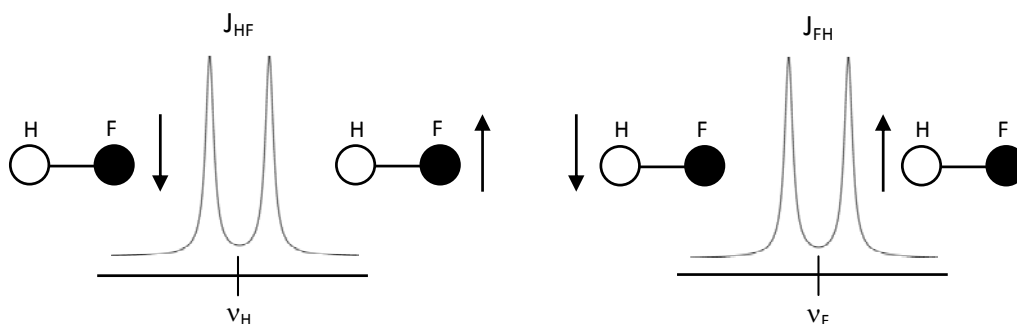


Figura 1.2 Representación de la constante de acoplamiento  $J_{HF}$ . El estado de menor energía corresponde al arreglo antiparalelo de los momentos magnéticos y nucleares.

El acoplamiento es efectivo únicamente entre núcleos de una misma molécula. Cuando ésta posee más de dos núcleos activos, los acoplamientos puede expresarse a través de pares de núcleos que originan un desdoblamiento en cada una de las señales de resonancia. Las constantes de acoplamiento son *generalmente* de magnitudes diferentes y los patrones de líneas formados pueden ser explicados por el método de desdoblamientos sucesivos.

Para ilustrar este método, consideremos un sistema de tres núcleos acoplados de espín  $\frac{1}{2}$ , los cuales son etiquetados como A, M y X. La señal generada por el núcleo A se desdoblará tanto por el acoplamiento de M como por el acoplamiento de X. Si asumimos que  $J_{A,M} > J_{A,X}$ , dicha señal mostrará de acuerdo al método de desdoblamientos sucesivos, un primer desdoblamiento por el acoplamiento con M y cada línea generada se desdoblará nuevamente por el acoplamiento con X (figura 1.3). El patrón final son cuatro líneas de la misma intensidad. De acuerdo a la figura 1.3, el acoplamiento  $J_{A,M}$  puede ser medido por la separación entre las líneas 1 y 3 ó 2 y 4, mientras que la  $J_{A,X}$ , puede ser medida por la separación de las líneas 1 y 2 ó 3 y 4.<sup>[2]</sup> Este método puede extenderse a cualquier sistema de núcleos acoplados con constantes de acoplamiento diferentes y de espín  $\frac{1}{2}$ .

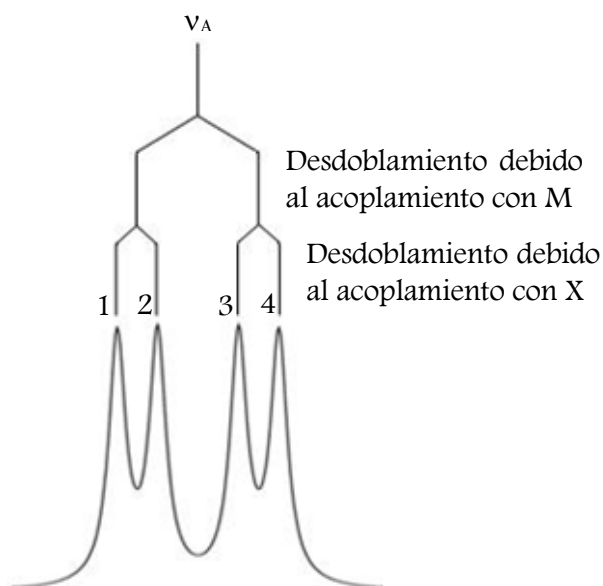


Figura 1.3. Señal doble de doble. Patrón de líneas que puede ser explicado a partir del método de patrones sucesivos o diagrama de árbol. La separación entre las líneas 1 y 3 ó 2 y 4 corresponde a la constante de acoplamiento  $J_{A,M}$ , mientras que la separación entre las líneas 1 y 2 ó 3 y 4 corresponde a la constante de acoplamientos  $J_{A,X}$ .



En un sistema de núcleos acoplados con espín  $\frac{1}{2}$  y con constantes de acoplamiento iguales cada señal muestra  $n+1$  líneas, donde  $n$  corresponde al número de núcleos acoplados a la señal observada. Los desdoblamientos están distribuidos simétricamente alrededor del desplazamiento químico y sus intensidades están determinadas por los valores que construyen el triángulo de pascal. La magnitud de las constantes de acoplamiento puede extraer midiendo la distancia entre dos líneas contiguas. Sin embargo, es necesario tener en mente que algunas líneas pueden traslaparse o que el desdoblamiento es tan pequeño que se encuentre inmerso en el ancho de la señal. En general, la magnitud de las constantes de acoplamiento tiende a decrecer con el número de enlaces que separan a los núcleos acoplados.<sup>[2]</sup>

Señales múltiples doble, triples, cuádruples, dobles duplicados, etc, surgen cuando todas las diferencias entre las frecuencias de resonancia de los núcleos involucrados  $|v_A - v_X|$  son al menos 10 veces mayores que sus correspondientes constantes de acoplamiento  $|^nJ_{A,X}|$ . Cuando esta condición se cumple, se dice que el acoplamiento es *débil* y la señal múltiple es de *primer orden*.

En la siguiente sección se presenta la teoría del acoplamiento escalar para señales de primer orden. Sin embargo, es importante aclarar que no se pretende profundizar en la construcción del operador Hamiltoniano de RMN ni en la función de onda que describe el sistema; sólo se presenta la información cuántica necesaria para describir este fenómeno.

### ***El acoplamiento escalar y los niveles de energía*** <sup>[1-3]</sup>

Cuando un conjunto de núcleos es sometido a un campo magnético alineado a lo largo del eje  $z$ , sólo las componentes  $z$  de sus momentos magnéticos ( $\mu_z$ ) se encuentran alineadas con dicho campo. Esta componente está cuantizada y dada por:

$$\mu_z = m_l \hbar \gamma \quad [1.3]$$

donde  $m_l$  es el número cuántico magnético que puede tener  $2I+1$  valores,  $\hbar$  es la constante de Planck dividida entre  $2\pi$ ,  $\gamma$  es la constante giromagnética e  $I$  es el número cuántico de espín.

En presencia de un campo magnético, cada nivel energético del sistema está también cuantizado y se calcula como:

$$E = -m_I \hbar \gamma B_0 \quad [1.4]$$

De acuerdo con la ecuación 1.4, la diferencia entre dos niveles energéticos está dada por:

$$\Delta E = |\gamma \hbar B_0 \Delta m_I| \quad [1.5]$$

En principio, la energía de transición ( $\Delta E$ ) es inducida empleando la radiación electromagnética apropiada. Ecuación 1.6

$$\Delta E = h\nu \quad [1.6]$$

donde  $h$  corresponde a la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de la radiación necesaria para producir el fenómeno espectroscópico. Entonces, de acuerdo con la ecuación 1.5 y 1.6 tenemos las siguientes relaciones:

$$h\nu = |\gamma \hbar B_0 \Delta m_I| \quad [1.7]$$

$$\nu = \left| \frac{\gamma \hbar B_0 \Delta m_I}{h} \right| \quad [1.8]$$

La regla de selección determina que las transiciones permitidas son aquellas que cumplen con  $\Delta m_I = \pm 1$ . Una transición permitida involucra cambios en el momento magnético de espín de un sólo tipo de núcleos. Por ejemplo, dentro de un sistema con núcleos de tipo A y X, la regla de selección predice que el momento magnético del espín X no puede cambiar simultáneamente mientras se genera una transición del núcleo A.

Por lo tanto, para núcleos con  $I = 1/2$  tales como  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  la ecuación [1.8] se reduce a:

$$\nu = \left| \frac{\gamma \hbar B_0}{h} \right| \quad [1.9]$$

La ecuación [1.9] establece las condiciones de resonancia de un núcleo no acoplado. Se conoce como la frecuencia Larmor y es dependiente del campo magnético ( $B_0$ ) externo al que es sometida la muestra.

La construcción de un diagrama de niveles de energía para un sistema de espines acoplados parte de la ecuación definida como:

$$\frac{E_j}{h} = - \sum_{\alpha} \nu_j \rho_{\alpha} + \sum_{\alpha < \beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} \quad [1.10]$$

donde  $\nu_j = |\gamma/2\pi|B_0(1-\sigma_j)$  es la frecuencia Larmor del núcleo j. El primer término corresponde al desplazamiento químico. La segunda contribución corresponde al acoplamiento escalar que surge por la interacción magnética de los núcleos acoplados.

Para un sistema de dos núcleos acoplados (A,X) el diagrama de energías se puede describir a partir de la ecuación [1.10], donde los espines  $\alpha \equiv \uparrow$  corresponden a aquellos que están orientados a favor de campo magnético mientras que los espines  $\beta \equiv \downarrow$  corresponden a los que están contra:

$$(1) \quad \frac{E_{\alpha\alpha}}{h} = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_X) + \frac{1}{4} J_{AX} \quad [1.11]$$

$$(2) \quad \frac{E_{\alpha\beta}}{h} = \frac{1}{2}(\nu_A - \nu_X) - \frac{1}{4} J_{AX} \quad [1.12]$$

$$(3) \quad \frac{E_{\beta\alpha}}{h} = -\frac{1}{2}(\nu_A - \nu_X) - \frac{1}{4} J_{AX} \quad [1.13]$$

$$(4) \quad \frac{E_{\beta\beta}}{h} = -\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_X) + \frac{1}{4} J_{AX} \quad [1.14]$$

Para describir porqué se presentan desdoblamientos en las señales de los núcleos acoplados, observemos la figura 1.4, la cual muestra el diagrama de energías de un sistema de espín de dos núcleos (A,X) en presencia de un campo magnético externo. La figura está dividido en tres partes:

1) Sistema de acoplamiento de orden cero ( $J_{A,X}=0$ ). La figura 1.4a presenta las probabilidades de los estados de espín nuclear de A y X en cuatro niveles energéticos. De acuerdo a la regla de selección tanto el núcleo A como el núcleo X presentan dos transiciones permitidas  $\alpha_A\alpha_X \rightarrow \beta_A\alpha_X$ ,  $\alpha_A\beta_X \rightarrow \beta_A\beta_X$  y  $\alpha_X\alpha_A \rightarrow \alpha_X\beta_A$  y  $\beta_X\alpha_A \rightarrow \beta_X\beta_A$  respectivamente. Las dos transiciones de A y las dos transiciones de X son equivalentes. En consecuencia, ambos núcleos presentarán una señal en el espectro en sus respectivas frecuencias de resonancia.<sup>[3]</sup>

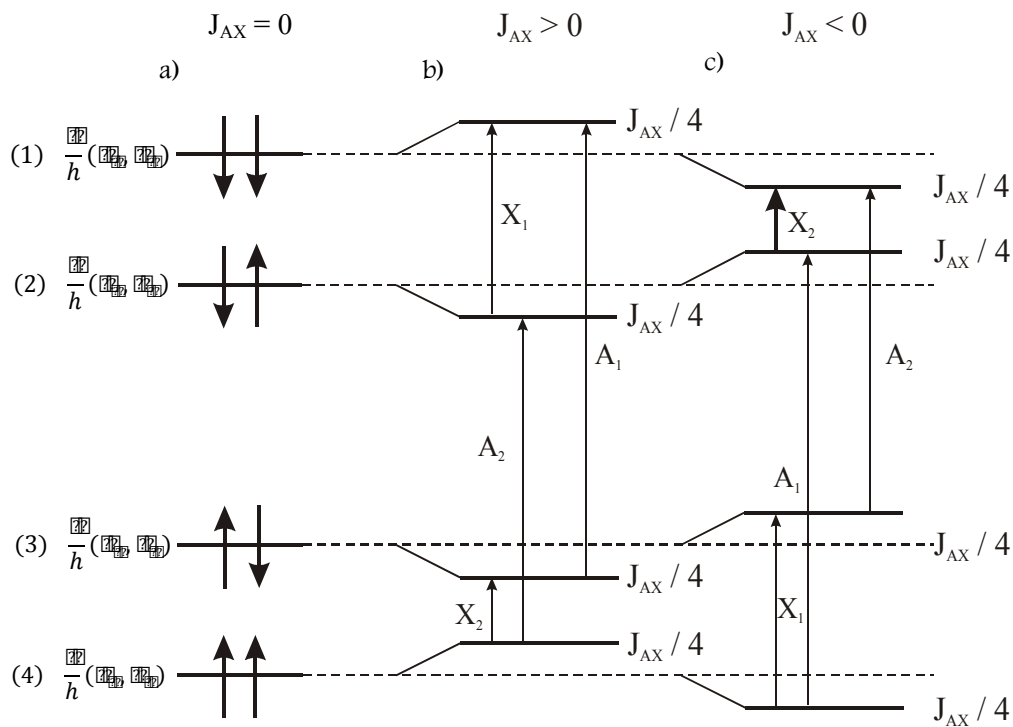


Figura 1.4 Representación de los niveles energéticos para un sistema de dos núcleos en presencia de un campo magnético externo. a) En ausencia de acoplamiento. b) Acoplamiento positivo. c) Acoplamiento negativo.

2) El acoplamiento provoca modificaciones en los niveles energéticos debido a la interacción magnética de los núcleos. En la figura 1.4b los niveles de espines apareados ( $\uparrow\downarrow$  ó  $\downarrow\uparrow$ ) bajan en energía con respecto a la ausencia de acoplamiento (figura 1.4a), mientras que para espines no apareados ( $\uparrow\uparrow$  ó  $\downarrow\downarrow$ ) los niveles suben en energía. Los resultados son dos transiciones permitidas para cada núcleo pero con diferente valor de  $\Delta E$ . Por ejemplo, para el núcleo X la transición  $X_2$  ( $\alpha_A\alpha_X \rightarrow \alpha_A\beta_X$ ) requiere una menor energía que observada en ausencia del acoplamiento mientras que la transición  $X_1$  ( $\beta_A\alpha_X \rightarrow \beta_A\beta_X$ ) requiere una mayor energía. El resultado es una señal simétricamente desdoblada alrededor de su frecuencia original de resonancia.

3) La figura 1.4c muestra un efecto inverso, los niveles de espines apareados ( $\uparrow\downarrow$  ó  $\downarrow\uparrow$ ) suben en energía con respecto a  $J_{AX}=0$ , mientras que los niveles de energía de los espines no apareados ( $\uparrow\uparrow$  ó  $\downarrow\downarrow$ ) bajan. Por consecuencia, también se observan dos transiciones permitidas con diferente magnitud para cada núcleo pero ahora la transición  $X_1$  ( $\alpha_A\alpha_X \rightarrow \alpha_A\beta_X$ ) es de mayor energía y la transición  $X_2$  ( $\beta_A\alpha_X \rightarrow \beta_A\beta_X$ ) es de menor

energía. Por convención, una constante de acoplamiento es positiva si los niveles energéticos de los espines apareados bajan en energía (figura 1.4b) y negativa si son estos mismos niveles los que aumentan en energía (figura 1.4c).<sup>[3]</sup>

La discusión anterior puede extenderse a sistemas de más de dos espines, aunque sólo puede ser aplicado a señales múltiples que presentan acoplamientos débiles y núcleos con espín 1/2. Es importante destacar que los espectros de RMN de 1er. orden son invariables a los signos de cualquiera de las constantes de acoplamiento, por lo que sólo se observa su valor absoluto. Si se desea conocer su signo es necesario, emplear métodos de doble resonancia que nos permitan identificar las transiciones que originan cada señal desdoblada.

### **Contribuciones electrónicas a la constante de acoplamiento<sup>[4]</sup>**

El acoplamiento escalar es transmitido a través de los electrones del sistema. Esto implica la existencia de un acoplamiento entre los núcleos y los electrones que da a través de diferentes interacciones que modifican ligeramente los niveles energéticos. Para identificar estos elementos consideremos el Hamiltoniano para un sistema de dos núcleos acoplados:

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{H}_A + \hat{H}_X + \hat{H}_{\text{acoplamiento}} \quad [1.15]$$

donde  $I_A$  e  $I_X$  corresponden a los operadores de los momentos magnéticos de los núcleos A y X respectivamente. Los dos primeros términos del Hamiltoniano corresponden a las frecuencias de resonancia de ambos núcleos, la tercera expresión pertenece a la contribución del acoplamiento. Este último término puede separarse en las cuatro contribuciones electrónicas que dan origen al acoplamiento:<sup>[4,8,9]</sup>

$$\hat{H}_{\text{acoplamiento}} = \hat{H}_{\text{paramagnética}} + \hat{H}_{\text{diamagnética}} + \hat{H}_{\text{espín-orbita 1}} + \hat{H}_{\text{espín-orbita 2}} \quad [1.16]$$

Contribuciones espín-orbita 1) paramagnética (PSO) y 2) diamagnética (DSO). Representan la interacción entre los momentos magnéticos debidos al espín nuclear y al movimiento electrónico orbital. Ambas contribuciones se engloban en la ecuación 1.17<sup>[4,8,9]</sup>

$$\hat{H}_{\text{paramagnética}} + \hat{H}_{\text{diamagnética}} = \frac{\mu_B \mu_N}{4\pi^3} \sum_{\mathbf{r}} 2 \hat{I}_n \cdot \hat{L}_{\mathbf{r}}^{-3} \quad [1.17]$$

donde  $e$  y  $N$  se refieren al electrón y núcleo respectivamente,  $L$  el operador del momento angular orbital y  $g_L$  es el orbital electrónico. [4,8,9]

3) Contribución espín-dipolo (SD). Representa la interacción entre los momentos magnéticos nucleares mediados por los momentos de espín electrónico y está dada por:

$$\hat{H}_{SD} = -\frac{\mu_0}{4\pi} g_s \mu_B \gamma_N \hbar \sum_e \left[ r_{eN}^{-3} \hat{I}_N \circ \hat{S}_e - 3r_{eN}^{-5} (\hat{I}_N \circ r_{eN}) (\hat{S}_e \circ r_{eN}) \right] \quad [1.18]$$

donde  $r_{eN}$  es la distancia entre el electrón  $e$  y el núcleo  $N$ . Sin embargo, esta ecuación no es completa para este tipo de interacción, porque asume la presencia de dipolos puntuales y por consiguiente no es adecuada cuando  $r \rightarrow 0$ . La corrección se obtiene incorporando el término del contacto de Fermi. [4,8,9]

4) Contribución contacto de Fermi (FC). Representa la interacción entre el momento magnético del espín electrónico cercano a los núcleos y el campo magnético generado por los mismos núcleos. Su aportación al Hamiltoniano es:

$$\hat{H}_{FC} = \frac{3}{2} \mu_0 g_s \mu_B \gamma_N \hbar \sum_e \delta(r_{eN}) \hat{I}_N \bullet \hat{S}_e \quad [1.19]$$

donde  $\delta(r_{eN})$  es la función delta de Dirac. La contribución del contacto de Fermi al acoplamiento depende de la probabilidad de que un electrón este en el núcleo. Sin embargo, para átomos que poseen sólo electrones  $s$ , como el hidrógeno, esta contribución dependerá de la fracción de carácter  $s$  en el enlace. [4,8,9]

Para todos los acoplamientos que involucran hidrógeno, el contacto de Fermi es dominante y en algunos casos las otras contribuciones pueden ser ignoradas. La magnitud del contacto de Fermi es proporcional, entre otros factores, al porcentaje de carácter  $s$  en el enlace X-H de los núcleos acoplados. Para acoplamientos entre elementos pesados, los términos PSO y DSO toman mayor importancia. Cuando esto ocurre, el acoplamiento obedece a reglas completamente diferentes a las observadas para  $J_{H,H}$  o  ${}^nJ_{H,C}$ . Por ejemplo, en acoplamientos  $J_{C,C}$ ,  $J_{C,F}$  ó  $J_{F,F}$ , las contribuciones PSO, DSO y SD puede ser tan grandes como el contacto de Fermi. [2]

### Camino del acoplamiento escalar [2]

Para describir como ocurre el acoplamiento escalar podemos partir del modelo vectorial de Dirac, aunque este modelo debe tomarse con reserva debido a que es una sobresimplificación de la situación real. Sin embargo, resulta provechoso utilizarlo para ilustrar el camino que sigue el acoplamiento cuando está involucrado más de un enlace.

Consideremos primeramente dos núcleos activos enlazados directamente (figura 1.5). Si  $\gamma_N$  es positiva para ambos núcleos, el contacto de Fermi estabiliza la orientación antiparalela de los espines electrónicos cercanos a los espines nucleares. El modelo de Dirac asume que cuando uno de los electrones que participa en el enlace esta cercano a un núcleo el otro electrón tiende a estar cercano al segundo núcleo. Por consecuencia, ambos núcleos adoptan preferentemente un arreglo antiparalelo debido a que los electrones que participan en el enlace tienen espines opuestos.

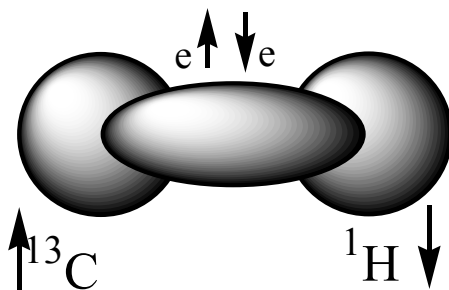


Figura 1.5 Representación del modelo vectorial de Dirac para un sistema de dos núcleos enlazados directamente.

En acoplamientos a través de dos enlaces, un átomo interviene entre los núcleos acoplados. Por ejemplo, los protones geminales de un metileno ( $\text{CH}_2$ ) se comunican a través de átomo de carbono. En este grupo, los electrones de enlace responsables del acoplamiento pertenecen a dos diferentes orbitales del carbono como se muestra en la figura 1.6. Acorde con las reglas de Hund, son favorecidos energéticamente los espines electrónicos paralelos del carbón. Como consecuencia, este arreglo predice que los niveles de energía favorecidos para los núcleos de hidrógeno son aquellos con espines paralelos, lo que implica una constante de acoplamiento negativa para  ${}^2J_{\text{H,H}}$ .

Una extensión lógica de este modelo indica que el signo de las constantes de acoplamiento debe alternarse con el número enlaces que separan a los núcleos involucrados, siendo positivos para un número de enlaces impar y negativos para un

número par. Esta regla se cumple generalmente para acoplamientos protón-protón, aunque con varias excepciones.

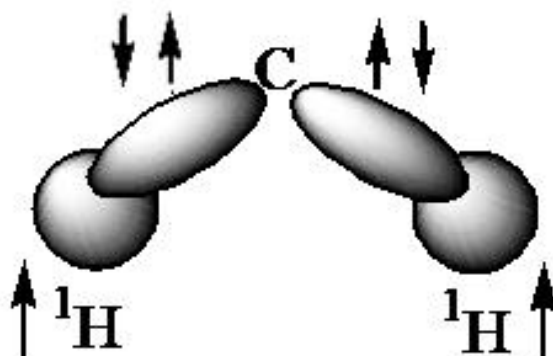


Figura 1.6 Representación del modelo vectorial de Dirac para un sistema de dos núcleos acoplados a través de dos enlaces.

El modelo vectorial de Dirac considera solamente acoplamientos a través de los electrones  $\sigma$  en enlaces localizados. Puesto que debe ser una interacción tipo Hund cada átomo interviene en la transmisión de la información del espín. Por consecuencia, predice una atenuación rápida en la magnitud de los acoplamientos con incremento en el número de enlaces que separan a los núcleos acoplados. En compuestos saturados el acoplamiento H,H a más de tres enlaces de distancia sólo es observado en moléculas con geometrías muy características, aunque la atenuación es menos rápida de lo que sugiere este modelo.

La constante de acoplamiento para la molécula de hidrógeno ( $H_2$ ) tiene una magnitud de  $^1J_{H,H}=+248$  Hz. El acoplamiento a través de más de un enlace involucra la deslocalización de electrones. El acoplamiento entre hidrógenos geminales es negativo cuando interviene un átomo de carbono con hibridación  $sp^3$ , tal como lo predice el modelo vectorial de Dirac. Sin embargo, cuando interviene un átomo de carbono con hibridación  $sp^2$ , los valores  $^2J_{H,H}$ , son normalmente positivos tal como se obtiene en el formaldehído, siendo una clara contradicción al modelo de Dirac.

### **Relación estructura-acoplamiento<sup>[2,3]</sup>**

En esta sección se presenta un breve resumen de la relación que tienen las constantes de acoplamiento con las estructuras tridimensionales de las moléculas. Para ello, nos enfocaremos exclusivamente en la descripción de los diferentes tipos de acoplamientos protón-protón y la información que proporcionan sus valores.



Los acoplamientos  $^1\text{H}, ^1\text{H}$  se clasifican en *geminal* ( $^2\text{J}_{\text{H,H}}$ ), si los protones acoplados están en el mismo carbono, *vecinal* ( $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ ), cuando el acoplamiento se manifiesta entre protones de carbonos vecinos y de *larga distancia* ( $^{n \geq 4}\text{J}_{\text{H,H}}$ ), si el acoplamiento se tiene entre protones separados a 4 o más enlaces de distancia. Tabla 1.1

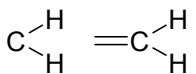
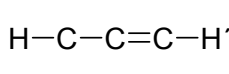
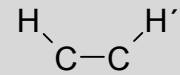
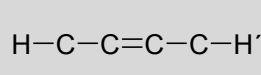
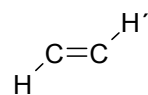
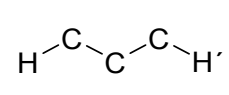
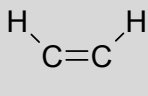
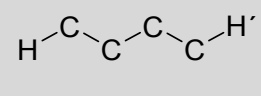
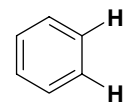
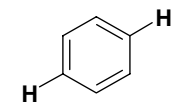
Tipo de Acoplamiento	Clasificación	n	Símbolo	Tipo de Acoplamiento	Clasificación	n	Símbolo
	<i>geminal</i>	2	$^2\text{J}_{\text{H,H}}$		<i>alílico</i>	4	$^4\text{J}_{\text{H,H}}$
	<i>vecinal</i>	3	$^3\text{J}_{\text{H,H}}$		<i>homoalílico</i>	5	$^5\text{J}_{\text{H,H}}$
	<i>vecinal</i>	3	$^3\text{J}_{\text{H,H}}^{\text{cis}}$		<i>M ó W</i>	4	$^4\text{J}_{\text{H,H}}$
	<i>vecinal</i>	3	$^3\text{J}_{\text{H,H}}^{\text{trans}}$		<i>zig-zag</i>	5	$^5\text{J}_{\text{H,H}}$
	<i>orto</i>	3	$^3\text{J}_{\text{H,H}}$		<i>para</i>	5	$^5\text{J}_{\text{H,H}}$

Tabla 1.1 Clasificación de los acoplamientos protón-protón.

### Acoplamientos Geminales $^2\text{J}_{\text{H,H}}$

Los acoplamientos geminales ( $^2\text{J}_{\text{H,H}}$ ) pueden ser tanto positivos como negativos, sus valores se encuentran en un intervalo desde -20 hasta 40 Hz. La teoría de orbitales moleculares predice algunos comportamientos característicos para este tipo de acoplamientos: 1) El aumento en el ángulo HCH incrementa el carácter s de los orbitales y modifica la constante de acoplamiento hacia valores más positivos. 2) Tanto para  $\text{CH}_2$  de carbonos  $\text{sp}^2$  como de  $\text{sp}^3$ , la sustitución de un grupo electronegativo en el mismo átomo de carbono hace la  $^2\text{J}_{\text{H,H}}$  más positiva. 3) La sustitución de un átomo electronegativo en la posición  $\beta$  hace más negativo el valor de  $^2\text{J}_{\text{H,H}}$ . 4) La introducción de un sustituyente capaz de sustraer electrones desde los orbitales de antienlace (efecto de hiperconjugación) desplaza la constante de acoplamiento hacia valores negativos. [2]

## Acoplamientos Vecinales ${}^3J_{H,H}$

Los acoplamientos vecinales son importante fuente de información estructural de las moléculas. Una de la principales aplicaciones fue descubierta por Karplus<sup>[5-7]</sup> quien demostró teóricamente que el valor de  ${}^3J_{H,H}$  dependía del ángulo diedro que forman los átomos involucrados, esta relación se describe con la gráfica conocida como la curva de Karplus (figura 1.7) y está representada como:

$${}^3J_{H,H} = A + B \cos\phi + C \cos 2\phi \quad [1.20]$$

donde A, B y C son constantes cuyos valores depende de los sustituyentes y de la geometría de la molécula en estudio<sup>[34]</sup>. Las mediciones experimentales muestran una buena correlación con esta predicción, aunque los valores encontrados para ángulos de  $0^\circ$  y  $180^\circ$  son ligeramente menores a los predichos por la curva de Karplus.

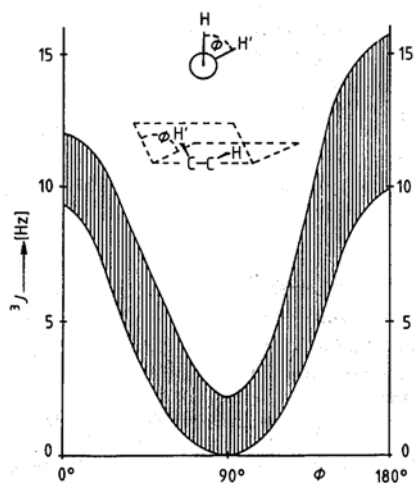


Figura 1.7 Curva de Karplus. La constante de acoplamiento vecinal depende claramente del ángulo diedro. La mayor magnitud de los acoplamientos se tiene en  $0^\circ$  y  $180^\circ$  y es mínima cuando el ángulo es de  $90^\circ$ . La zona marcada en color obscuro indica el intervalo donde puede encontrarse el valor del acoplamiento, dependiendo de los sustituyentes y la geometría de la molécula.

Resultados experimentales y cálculos teóricos han mostrado que la magnitud de  ${}^3J_{H,H}$  depende del ángulo diedro, de la longitud del enlace  $CC'$ , del ángulo formado por los átomos  $H-C-C'$  y la electronegatividad de los sustituyentes unidos al conjunto  $H-C-C'-H$ , además los acoplamientos *trans* siempre son mayores que los acoplamientos *cis* en los alquenos. Algunos ejemplos entre la relación acoplamiento vecinal-estructura se presentan en la figura 1.8.

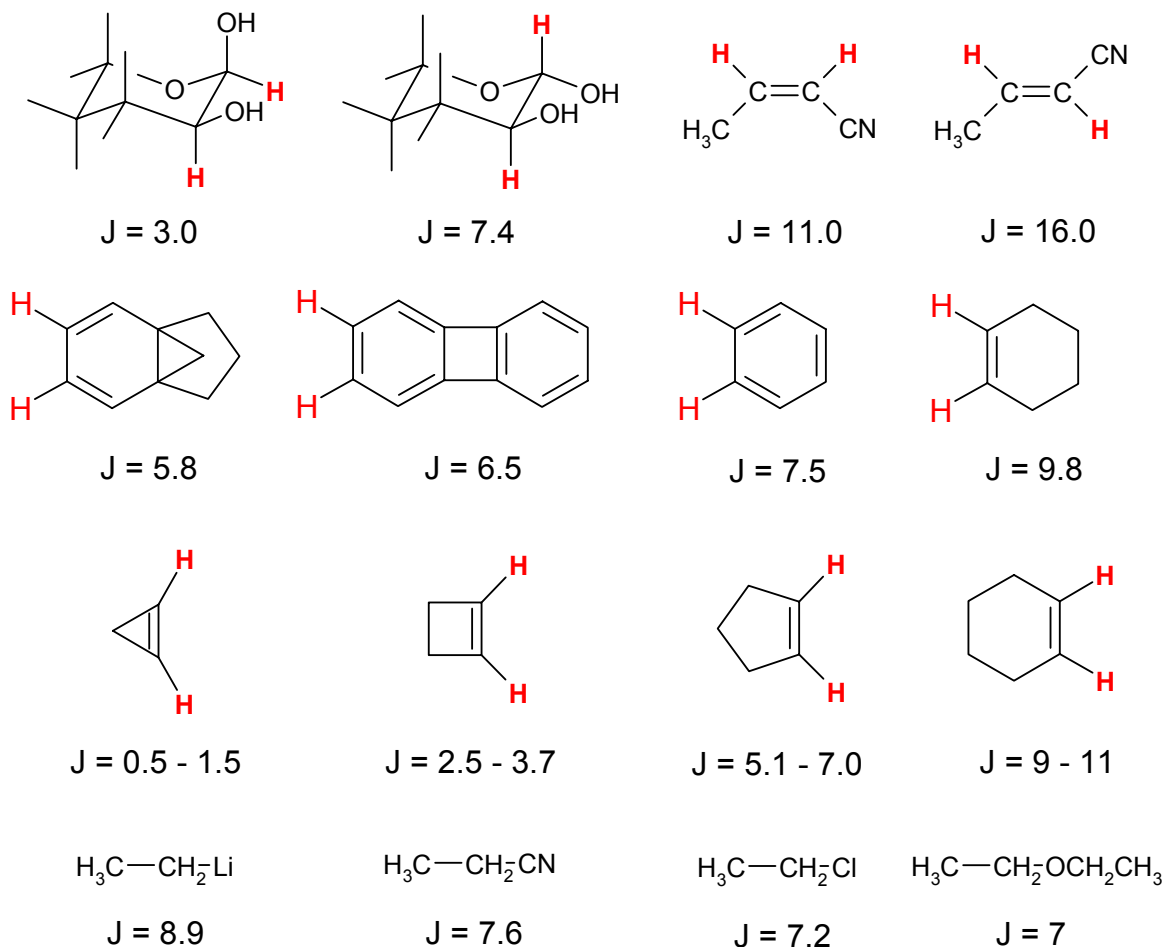


Figura 1.8 Ejemplos de diferentes comportamientos de la relación estructura-acoplamiento vecinal

### Acoplamientos a larga distancia $n \geq 4 J_{H,H}$

Los acoplamientos protón-protón separados por más de tres enlaces de distancia son apreciables únicamente en circunstancias especiales. En sistemas saturados, los acoplamientos  ${}^4J_{H,H}$  son muy pequeños, prácticamente cercanos a cero, excepto para orientaciones específicas. El acoplamiento  ${}^4J_{H,H}$  tiene valores entre 1 a 2 Hz en sistemas no rígidos si la forma de los enlaces tiene un arreglo W. En sistemas rígidos, tales como biciclos, los acoplamientos pueden tener valores entre 7 y 8 Hz. Sin embargo, en sistemas que involucran electrones  $\pi$  es común encontrar acoplamientos a larga distancia. Algunos ejemplos de los acoplamientos a larga distancia se muestran en la figura 1.9

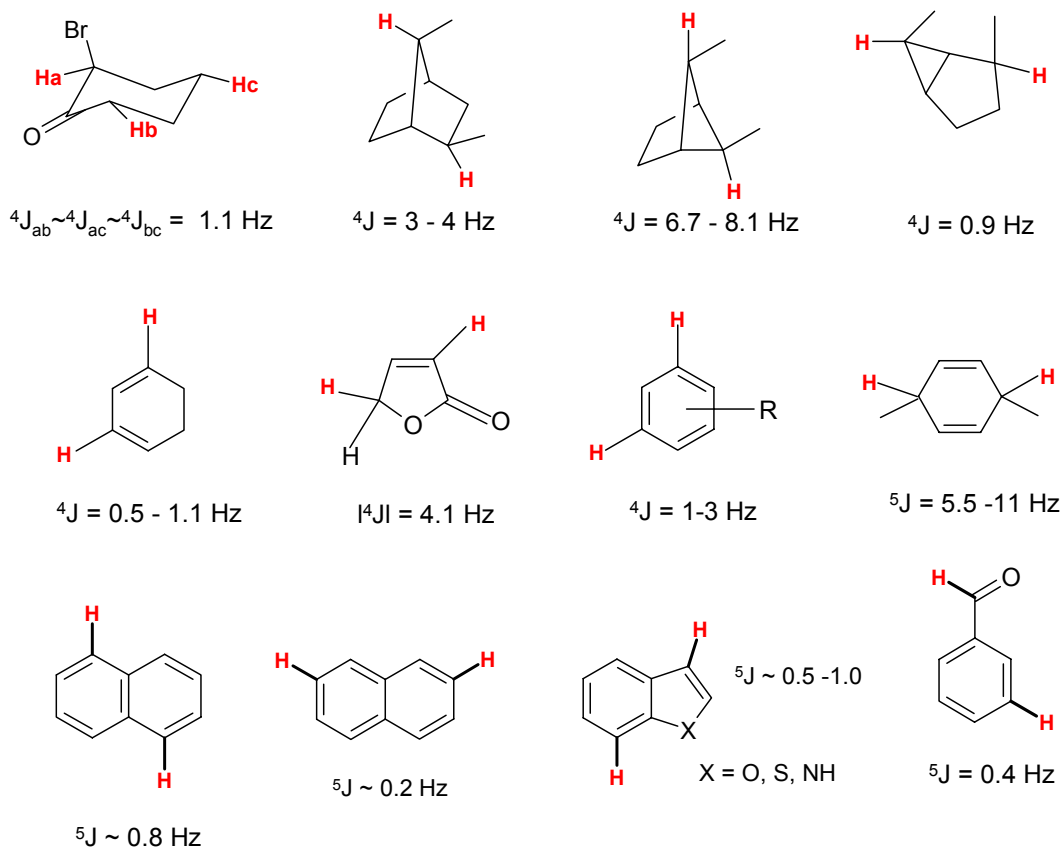


Figura 1.9 Algunos ejemplos de los acoplamientos a larga distancia.

Existen diferentes mecanismos a través de los cuales los acoplamientos protón-protón intercambian información magnética a cuatro o cinco enlaces de distancia. Un mecanismo bien comprendido es el existente a través de la interacción  $\sigma$ - $\pi$  en acoplamientos alílicos ( $\text{CH}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$ ) y homoalílicos ( $\text{CH}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$ ). Este mecanismo supone cierto traslape o mezcla entre los orbitales  $\pi$  de doble enlace y el orbital  $1s$  del hidrógeno en sistemas  $\text{CH}=\text{C}$  y  $\text{CHC}=\text{C}$ , como se ilustra en la figura 1.10

Los protones olefínicos y adyacentes a los electrones  $\pi$  tienen espines opuestos, mientras que los protones alílicos y más cercanos a los electrones  $\pi$  prefieren adoptar un arreglo de espines paralelos. Como consecuencia, esto da una contribución positiva al acoplamiento  ${}^3J_{\text{CH}=\text{CH}}$ , una contribución negativa para los acoplamientos  ${}^4J_{\text{H,H}}$  y positiva para los compuestos homoalílicos  ${}^5J_{\text{H,H}}$ .

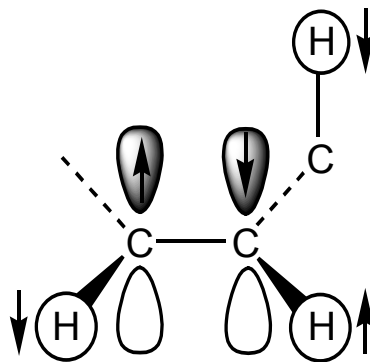


Figura 1.10. Representación de los acoplamientos alílicos.

La interacción de un fragmento  $\text{HC}-\text{C}=\text{C}$  es proporcional al traslape entre el orbital ( $1s$ ) de hidrógeno y el orbital  $\pi$ . El acoplamiento es proporcional al  $\cos^2\phi$ , donde  $\phi$  es el ángulo diedro entre los enlaces  $\text{CH}$  y el orbital  $\pi$ . El resultado es una dependencia del  $\cos^2\phi$  para acoplamientos alílicos y del  $\cos^2\phi_1 \cdot \cos^2\phi_2$  para homoalílicos, esto implica que las contribuciones de estos mecanismo serán cero cuando  $\phi=90^\circ$ .<sup>[2]</sup>

Como hemos visto, las constantes de acoplamiento están ampliamente ligadas a la estructura electrónica y conformacional de las moléculas. Por consecuencia, conocer la magnitud de las  $J$ 's constituye una fuente de información estructural importante. En el siguiente capítulo se presenta un método para extraer los valores los acoplamientos en señales múltiples de primer orden.

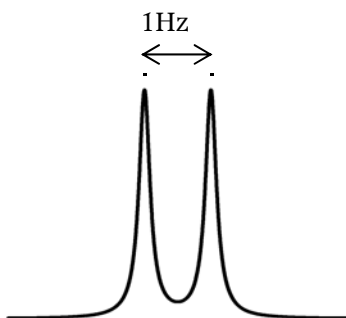
## ***Capítulo 2. Método modificado de duplicación de $J$ 's y el método de doble resonancia***

Las constantes de acoplamiento son excelentes herramientas en la determinación estructural de moléculas por RMN. Por consecuencia, desde su descubrimiento a mediados del siglo XX, la medición de las constantes de acoplamiento ha sido de gran interés para los espectroscopistas. Actualmente se tienen un gran número de técnicas experimentales para la determinación de las  $J$ 's.<sup>[10]</sup> La elección de un método adecuado debe hacerse cuidadosamente para optimizar el uso de los instrumentos y sustraer el mayor número de acoplamientos con la mejor precisión posible.

En el presente capítulo se presenta un panorama general del *método modificado de duplicación de  $J$ 's en el dominio de las frecuencias*, herramienta fundamental para la medición experimental de las constantes de acoplamiento de todos los derivados antracénicos. Posteriormente, se explicará la técnica de doble radiación empleada en la determinación relativa de los signos de las constantes de acoplamiento.

### ***Determinación experimental de las constantes de acoplamiento***

El acoplamiento escalar se manifiesta en los espectros como un desdoblamiento en las señales de los núcleos acoplados; en el mejor de los casos, la magnitud del acoplamiento se conoce midiendo simplemente la diferencia entre los máximos de las picos desdoblados en un espectro unidimensional. Figura 2.1.



*Figura 2.1 Señal doblete donde el valor de la constante de acoplamiento se extrae midiendo la distancia entre los picos de las señales desdobladas.*

El ancho de la señal es un factor importante en la determinación de la magnitud del acoplamiento. Cuando es del orden de la constante de acoplamiento entonces la medición directa entre los máximos de los picos desdoblados subestima el valor real de la constante de acoplamiento para señales múltiples en fase (figura 2.2) y lo sobreestima para señales en antifase.<sup>[10]</sup>

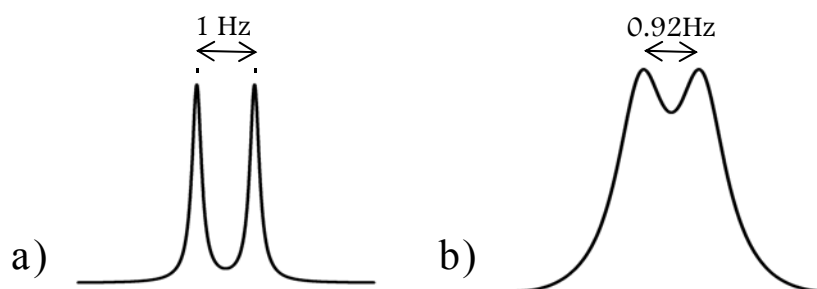


Figura 2.2 Medición directa de la constante de acoplamiento, el valor real es 1 Hz para ambas señales. a) Señal con un ancho de 0.4 Hz, menor a la  $J_{real}$ . b) Señal con un ancho de 0.8 Hz, cercano a la  $J_{real}$ .

El ancho de las señales depende principalmente del inverso del tiempo de la relajación transversal ( $\Delta\nu=1/\pi T_2^*$ ), la cual, está relacionada con el peso de las moléculas. En general, moléculas de alto peso molecular como las proteínas, relajan rápidamente y por consecuencia generan señales anchas (10-20 Hz), mientras que moléculas de pequeñas relajan lentamente generando señales finas en el espectro de hidrógeno (1 Hz o menor).<sup>[11]</sup>

Para resolver estos inconvenientes se han desarrollado diversos métodos capaces de sustraer los valores de las constantes de acoplamiento. En 1995 M. Eberstadt, *et. al.*<sup>[10]</sup> propusieron una clasificación de estos métodos basados en las características de las señales: 1) Mediciones que utilizan la forma de las señales en espectros unidimensionales o multidimensionales. Estas técnicas se emplean para la determinación de las constantes de acoplamiento homonucleares y heteronucleares de moléculas pequeñas. 2) A través de los experimentos E. COSY (*exclusive correlation spectroscopy*). Los puntos de cruce simplifican la multiplicidad de las señales y el acoplamiento es determinado del desplazamiento químico de los componentes de la señal en fase. 3) Determinación de las constantes de acoplamiento por la intensidad de la señal. Se basa en la cuantificación de la magnetización transversal.

## **Método modificado de duplicación de J's en el dominio de las frecuencias<sup>[17 13]</sup>**

El método de duplicación de J's ha sido implementado tanto en el dominio del tiempo como en el de las frecuencias. Según la clasificación propuesta por Eberstadt, esta técnica está clasificada dentro de las mediciones que utilizan la forma de las señales. El método de duplicación de J's en el dominio de las frecuencias está basado en la convolución de dos funciones  $f$  y  $g$ , el cual está dado por:

$$H(\nu) = F(\nu) \otimes G(\nu) = \int_{J_{\min}}^{J_{\max}} f(\nu) g(\nu' - \nu) d\nu \quad [2.1]$$

donde  $f(\nu)$  corresponde a la señal múltiple original,  $g(\nu' - \nu)$  a un conjunto de funciones  $\delta$  equitativamente espaciadas y  $H(\nu)$  corresponde a la señal convolucionada.

El desarrollo del método puede explicarse a través del siguiente ejemplo: 1) La señal es extraída de un espectro de RMN-<sup>1</sup>H, digitalizada y aislada. 2) Posteriormente se lleva a cabo una corrección de línea base. 3) El método modificado de duplicación de J's convoluciona la señal con un conjunto de funciones  $\delta$ . Cada una de las  $\delta$ 's tiene un valor de +1 ó -1 y se representan como barras verticales (|), tal como se muestra en la figura 2.3. Las barras horizontales (—) están compuestas de ceros, donde el número de ceros varía dentro de un intervalo donde se espera que esté el valor real de la constante de acoplamiento. Las barras son distribuidas equitativamente entre cada  $\delta$ . La figura 2.3 muestra tres funciones  $\delta$  formadas por cuatro  $\delta$ 's (-1, 1, 1,-1), pero espaciadas con diferente magnitud. El espacio definido para cada función se denomina J de ensayo ( $J^*_{\text{ensayo}}$ ). La integral absoluta de la convolución de la señal con cada función  $\delta$  genera un punto que se grafica como una función de la  $J^*_{\text{ensayo}}$ . Por ejemplo, la figura 2.3 muestra el resultado de la convolución de las tres funciones  $\delta$ , cada una de ellas es integrada y representan un punto de la *gráfica de integral*. 4) Una vez obtenida la gráfica, se identifican los mínimos más profundos que *pueden* corresponder al valor real de la constante de acoplamiento. 5) Una vez que el valor de la constante de acoplamiento es identificado ( $J^*_{\text{ensayo}}=J_{\text{real}}$ ), la señal múltiple de interés es nuevamente convolucionada con el mismo conjunto de funciones  $\delta$  pero separados sólo por el valor de  $J_{\text{real}}$  (figura 2.4a).



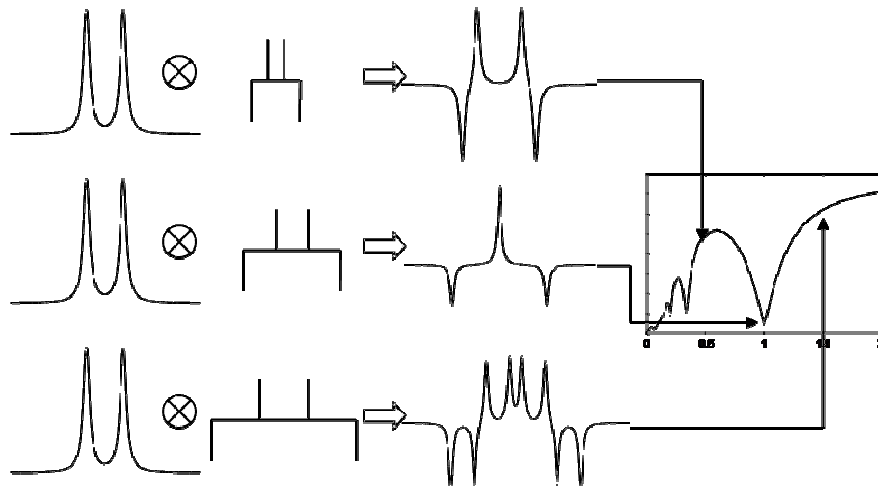


Figura 2.3. Sinopsis del método modificado de duplicación de  $J$ 's en el dominio de las frecuencias. La señal se convoluciona con un conjunto de funciones  $\delta$  separadas con una distancia  $J^*_{\text{ensayo}}$ , el valor absoluto de la convolución genera un punto en la gráfica, donde el mínimo más profundo corresponde al valor de la constante de acoplamiento.

El resultado de este proceso corresponde a la suma de cuatro pasos (figura 2.4b): i) El doblete es multiplicado por  $-1$ . ii) El doblete es multiplicado por  $1$ , pero desplazado una distancia igual a la  $J_{\text{real}}$ . iii) El doblete es nuevamente multiplicado por  $1$  y desplazado una distancia igual a dos veces la  $J_{\text{real}}$ . iv) El doblete es multiplicado por  $-1$  y desplazado tres veces la  $J_{\text{real}}$ . La suma de estos cuatro pasos (figura 2.4c) muestra que dos señales son canceladas, dos están invertidas en los extremos y en el centro se observa una señal que conserva la integral de la señal original. Si las señales de los extremos están fuera de la ventana espectral original entonces, la señal múltiple está efectivamente deconvolucionada. Este método es uno de los más simples y precisos para medir el valor de la constante de acoplamiento. Además tiene la ventaja que al deconvolucionar la señal se facilita la interpretación de señales complejas.

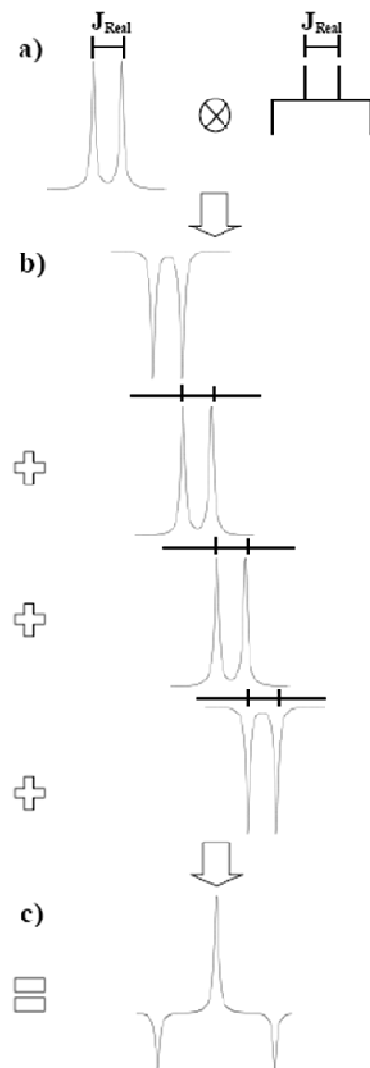


Figura 2.4. Sinopsis de la convolución de un doblete cuando  $J^*_{\text{ensayo}} = J_{\text{real}}$

Cuando se emplea más de un par de funciones  $\delta$ , se crean mínimos locales debido a coincidencias subarmónicas, los cuales dependen tanto del tipo de señal como del número de acoplamientos que están presentes. Todos estos subarmónicos tienen menor intensidad que la  $J_{\text{real}}$  y tienden a desaparecer con el incremento en el ancho de la señal. Las posiciones de los subarmónicos que pueden ser observados en la función de integral como se muestran en la tabla 2.1

Número de acoplamientos	Tipo de multiplete	Posición de los Subarmónicos
1	En fase	$J/(2p-1)$ .
1	En antifase	$J/q$ .
2	En fase	$J_1/(2p-1), J_2/(2p-1),  J_1 \pm J_2 /(2p-1)$ .
2	En antifase	$J_1/q, J_2/q,  J_1 \pm J_2 /q$ .
3	En fase	$J_1/(2p-1), J_2/(2p-1), J_3/(2p-1),  J_1 \pm J_2 /(2p-1),  J_1 \pm J_3 /(2p-1),  J_2 \pm J_3 /(2p-1)$ .
3	En antifase	$J_1/q, J_2/q, J_3/q,  J_1 \pm J_2 /q,  J_1 \pm J_3 /q,  J_2 \pm J_3 /q$ .

Tabla 2.1 Subarmónicos que pueden observarse en la gráfica de integral, donde  $p$  es un número entero mayor a 1 y menor o igual al número de deltas usadas.  $q$  es un número entero mayor a 1 y menor al número de deltas usadas.

La convolución de señales múltiples en fase o en antifase con diferentes funciones  $\delta$  (figura 2.5) genera funciones de integral similares, pero diferentes señales convolucionadas. Cuando se convoluciona un conjunto de funciones  $\delta$  de simetría  $C_2$  en antifase con una señal múltiple en fase el resultado es dos señales de intensidad negativa en los extremos con una distancia igual a  $nJ_{\text{real}}$  y una nueva señal múltiple **deconvolucionada** en el centro de la señal original (figura 2.5c). Un patrón equivalente se obtiene para señales múltiples en antifase cuando se emplea un conjunto de funciones  $\delta$  con simetría  $C_i$  (figura 2.5d).

La señal deconvolucionada en el centro de la ventana espectral ( $sw$ ) tiene cuatro ventajas: 1) Está localizada en el centro de la señal múltiple original y es independiente de la ventana espectral elegida desde el comienzo del proceso. 2) Conserva la misma integral de la señal original. 3) Si  $nJ_{\text{real}} > (sw + J_{\text{real}})$  y además son removidos todos los puntos en el rango  $\pm sw/2$ , la señal corresponde a una señal múltiple efectivamente deconvolucionada. Si el número de  $\delta$ 's tiende a infinito, las señales submúltiples de los extremos tienden a infinito también y la señal de centro permanece inalterada. 4) Es un proceso lineal que permite la deconvolución de todos los acoplamientos presentes en la señal. Por consecuencia, los conjuntos de funciones  $\delta$  empleados en (c) y (d) no sólo determinan el

valor real de la constante de acoplamiento, también hacen posible una eficaz deconvolución de la señal para la interpretación de la señal múltiple.

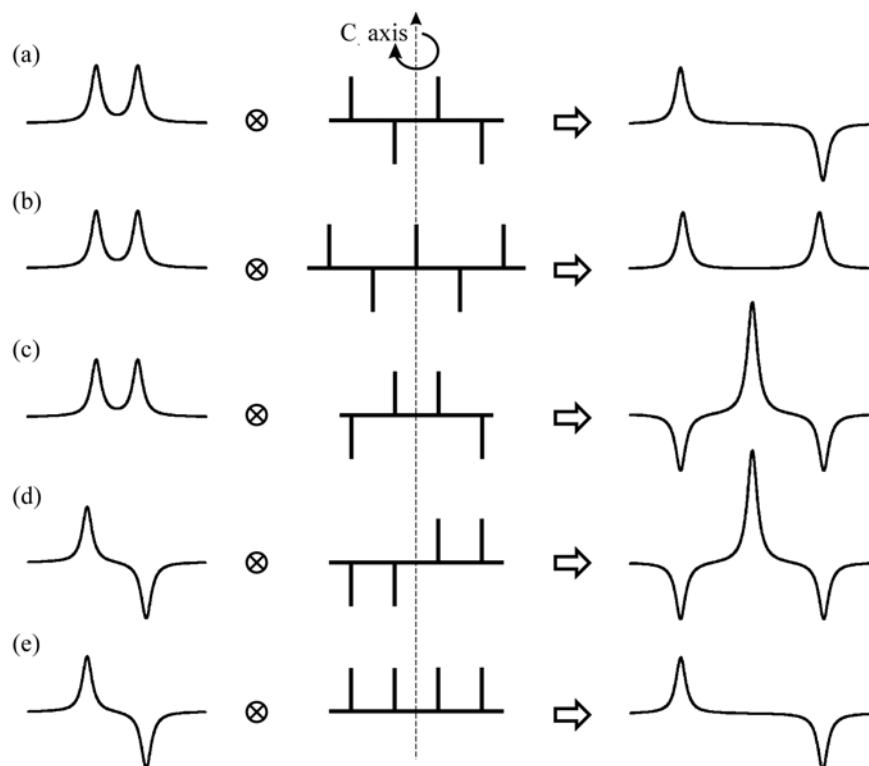


Figura 2.5. Diferentes funciones  $\delta$  para la convolución de señales en fase y en antifase. Las figuras c) y d) presentan una señal en el centro de la ventana espectral, si las señales submúltiples están fuera de la ventana espectral original entonces la señal del centro corresponde a la señal múltiple efectivamente deconvolucionada.

El método modificado de duplicación de J's no requiere un conocimiento previo del ancho de señal o del número de constantes de acoplamiento presentes en la señal múltiple, por lo que resulta muy provechoso en la interpretación de señales con una gran multiplicidad. Además, con este método se hace posible la observación y la medición de constantes de acoplamiento pequeñas aún cuando están inmersas en el ancho de la señal.

### Los signos de las constantes de acoplamiento

Como se comentó en el capítulo anterior, la determinación de los signos de las J's no se puede realizar por métodos directos. En 1961, R. Freeman y D. H. Whiffen,<sup>[14]</sup> basándose en la propuesta de Evans,<sup>[15]</sup> quien demostró que la doble resonancia puede usarse para determinar los signos en algunos derivados de flúor, propusieron un método para determinar los signos de las constantes de acoplamiento en sistemas de tipo AMX. A la fecha, este método continúa siendo el más usado para estos propósitos.

En esta sección se presenta el fundamento del método propuesto por Freeman y que fue utilizado como una herramienta importante en la determinación experimental de los signos de los acoplamientos en los derivados antracénicos.

### **Determinación relativa de los signos de las J's por doble resonancia<sup>[14]</sup>**

Este método es mejor descrito a través de un ejemplo. Para ello, supongamos un sistema de tres núcleos acoplados de tipo AMX. Cada señal es un doble de doble y todas las señales son de primer orden. El espectro teórico se muestra en la figura 2.6, donde  $J_{A,M}=2$  Hz,  $J_{A,X}= 1.5$  Hz y  $J_{M,X}= 1$  Hz.

Empecemos por suponer que las tres constantes de acoplamiento son positivas. De esta forma es posible identificar el estado de los espines de los núcleos vecinos que generan cada uno de los desdoblamientos de las señales. La tabla anexa a la figura 2.6 asocia para cada una de las doce transiciones observadas en el espectro, los estados de espín de los núcleos acoplados, donde  $\alpha$  representa a  $I=1/2$  y  $\beta$  representa a  $I=-1/2$ .

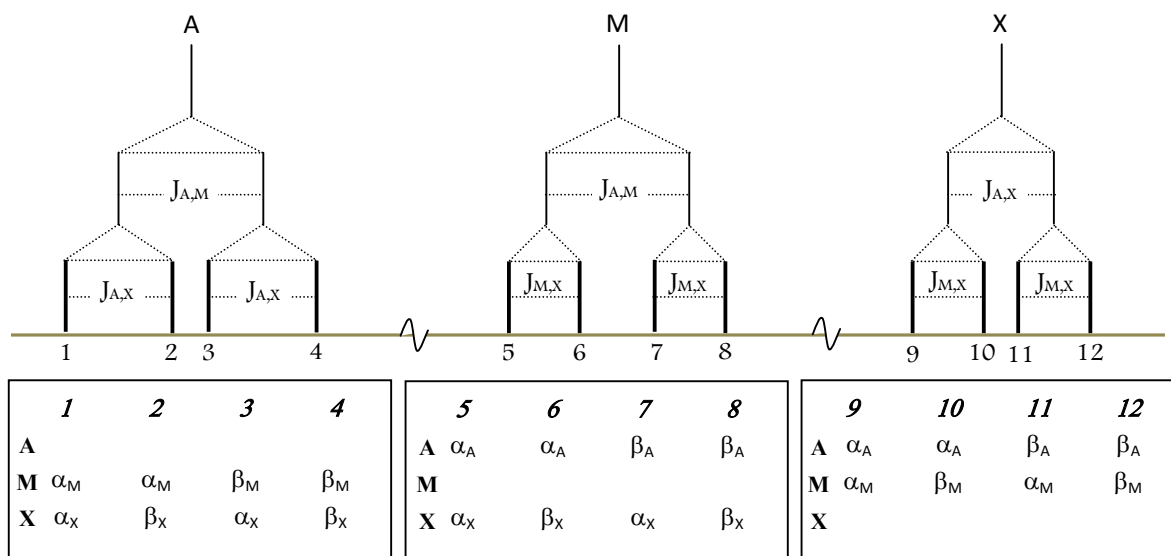


Figura 2.6 Espectro teórico de una molécula con tres núcleos acoplados en un sistema de tipo AMX. La tabla anexa muestra el estado los espines para cada una de las transiciones observadas.

Si selectivamente irradiamos las señales 7 y 8 del núcleo M sin afectar las señales 5 y 6 entonces las transiciones 11 y 12 del núcleo X se perturbarán y se colapsaran a una sola línea debido a que sus niveles energéticos son alterados. Las señales 9 y 10 permanecerán inalteradas, ya que estas transiciones están confinadas a aquellas moléculas donde el núcleo A tiene su espín en estado  $\alpha$ .

Este fenómeno también puede explicarse con apoyo de un diagrama de energías como el que se muestra en la figura 2.7. Cuando se irradian las señales 7 y 8, la población de núcleos de los niveles energéticos involucrados en las transiciones M7 y M8 se altera. Por consecuencia, las transiciones X11 y X12 son también afectadas de tal forma que se comportan como una sola, generando una señal en el espectro.

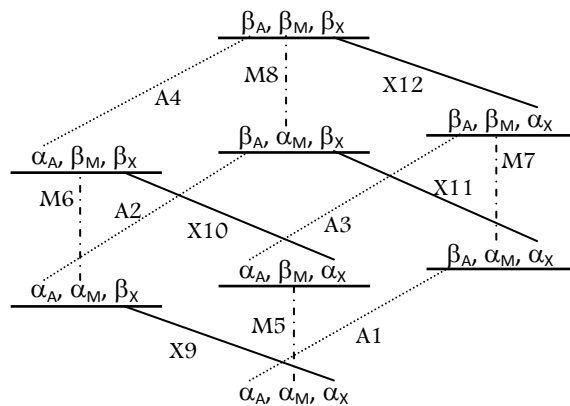


Figura 2.7. Diagrama de energías de un sistema de tres núcleos acoplados (AMX). Cuando las transiciones M7 y M8 son afectadas, las transiciones X11 y X12 también son alteradas.

Si las constantes de acoplamiento son todas negativas entonces los estados  $\alpha$  y  $\beta$  están intercambiados en toda la tabla anterior y el comportamiento es exactamente el mismo. Por consecuencia, no es posible determinar los signos absolutos de las constantes de acoplamiento con este experimento. Sin embargo, si  $J_{A,M}$  y  $J_{M,X}$  tienen signos opuestos, entonces las irradiaciones afectarán de manera diferente las transiciones de las señales acopladas. Por ejemplo, consideremos que  $J_{A,M}$  es positiva y  $J_{M,X}$  es negativa, por tanto los estados de los espines de  $\alpha_A$ ,  $\alpha_M$ ,  $\beta_A$  y  $\beta_M$  en el núcleo X deben estar intercambiados tal como se muestra en la tabla 2.2.

Núcleo A				Núcleo M				Núcleo X					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
A				A	$\alpha_A$	$\alpha_A$	$\beta_A$	$\beta_A$	A	$\beta_A$	$\beta_A$	$\alpha_A$	$\alpha_A$
M	$\alpha_M$	$\alpha_M$	$\beta_M$	M				M	$\beta_M$	$\alpha_M$	$\beta_M$	$\alpha_M$	
X	$\alpha_X$	$\beta_X$	$\alpha_X$	X	$\alpha_X$	$\beta_X$	$\alpha_X$	X					

Tabla 2.2 Estados de los espines acoplados para cada una de las transiciones donde suponemos que  $J_{A,M}$  es positiva y  $J_{M,X}$  es negativa.

Entonces, si irradiamos nuevamente las líneas 7 y 8, ahora las líneas 9 y 10 colapsarán pero las líneas 11 y 12 permanecerán inalteradas, ya que, para este sistema, 11 y 12 están limitadas a moléculas donde el núcleo A tiene su espín en estado  $\alpha$ .

El diagrama de energías de la figura 2.8 confirma que cuando se alteran las transiciones M7 y M8 debido a las irradiaciones selectivas, entonces, son ahora las transiciones X11 y X12 las afectadas. Con ello se confirma que las constantes de acoplamiento tienen signos opuestos.

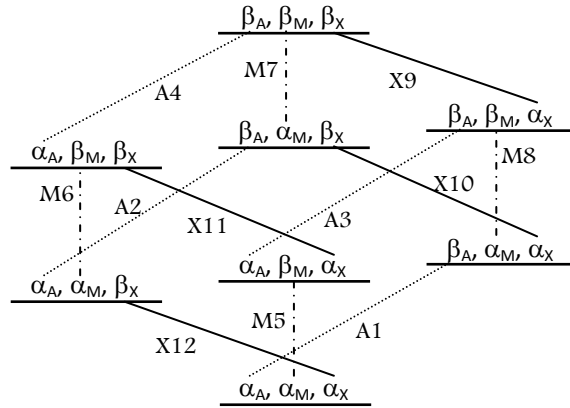


Figura 2.7. Diagrama de energías de un sistema de tres núcleos acoplados (AMX). Donde  $J_{A,M}$  es positiva y  $J_{M,X}$  es negativa Cuando las transiciones M7 y M8 son afectadas, las transiciones X9 y X10 también son alteradas.<sup>[4]</sup>

Exactamente el mismo comportamiento debería ser observado si  $J_{A,M}$  es negativa y  $J_{M,X}$  es positiva; sólo que en este caso  $\alpha_A$ ,  $\alpha_X$ ,  $\beta_A$  y  $\beta_X$  están intercambiados en la tabla 2.2 del núcleo M. En conclusión, la determinación relativa de los signos puede ser determinada observando cuales señales del núcleo A se colapsan cuando algunas transiciones de núcleo M son irradiadas.

Por otro lado, si asumimos por definición que todos los acoplamientos a tres enlaces de distancia son positivos, entonces, su comportamiento con el método de doble radiación puede usarse como referencia para conocer el signo absoluto de otros acoplamientos.

La determinación experimental de la magnitud y signo de los acoplamientos nos permite profundizar en la interpretación de las señales. Además, contar con métodos teóricos capaces de predecir con eficiencia este parámetro constituye en conjunto, una herramienta adicional para el estudio de la relación estructura-acoplamiento. En el siguiente capítulo se presenta una introducción sobre los códigos capaces de calcular el valor de las constantes de acoplamiento.

## **Capítulo 3. Cálculos teóricos e índices de deslocalización**

### **Determinación teórica de las constantes de acoplamiento**

Uno de los muchos retos que enfrenta la química teórica es poder reproducir con buena precisión cualquier resultado experimental. Con ello, construir modelos teóricos capaces de predecir adecuadamente propiedades moleculares o experimentos que sirvan de apoyo a cualquier área de la química.

Los métodos cuánticos enfocados a predecir parámetros de RMN, se han dirigido predominantemente a determinar e interpretar las constantes de protección ( $\sigma$ ), factor fundamental del origen del desplazamiento químico. Este parámetro es relativamente fácil de calcular y de explicar en función de la estructura molecular. Sin embargo, una descripción completa de los espectros de RMN implica una predicción teórica eficiente tanto del desplazamiento químico como del acoplamiento escalar. La información correcta de estos dos parámetros constituye una buena herramienta en la elucidación de la geometría molecular.

Dentro de la aproximación de Born–Oppenheimer, las constantes de acoplamiento pueden ser calculadas como propiedades moleculares de segundo orden independiente de tiempo, donde las perturbaciones son campos magnéticos generados por el núcleo estacionario. En la práctica, la precisión de los cálculos de las constantes de acoplamiento ha mostrado ser considerablemente más difícil que el cálculo de otras propiedades de segundo orden tales como; constantes de fuerza cuadrática, polarizabilidad, magnetizabilidad, y constantes de protección. Las razones de estas dificultades serán mencionadas a continuación.<sup>[16]</sup>

Primero, el nivel no–relativista de los mecanismos electrónicos que contribuyen a la constante de acoplamiento son: contribución diamagnética espín orbita (DSO), contribución paramagnética espín orbita (PSO), contribución contacto de Fermi (FC) y contribución espín–dipolo (SD). Segundo, las constantes de acoplamiento requieren considerar estados triplete excitados cuyo cálculo demanda una descripción altamente flexible del sistema electrónico. Tercero, el contacto de Fermi, a menudo principal contribución de la constante de acoplamiento, depende fuertemente de la densidad

electrónica cercana al núcleo. Por ello, es recomendable usar funciones de base que describan mejor lo que ocurre cerca al núcleo. En consecuencia, el cálculo del acoplamiento escalar es mucho menos generalizado que el cálculo de las constantes de protección.<sup>[16]</sup>

Desde el conocimiento del acoplamiento escalar se han implementado diferentes métodos cuánticos para la predicción de las constantes de acoplamiento. Actualmente, se conocen cálculos de constantes de acoplamiento en métodos *ab-initio*, *post* Hartree-Fock, semiempíricos y en las últimas décadas por Teoría de Funcionales de la densidad (DFT).

La aproximación de Hartree-Fock (HF) proporciona resultados notablemente pobres, en ocasiones hasta por un orden de magnitud, por lo que a menudo, la predicción del acoplamiento escalar por este método *ab-initio* es inútil. Por otro lado, se ha demostrado que los cálculos de constantes de acoplamiento con DFT tienen una buena precisión y sus resultados ha sido provechosos en el estudio estructural de moléculas de mediana complejidad.<sup>[28]</sup>

Las primeras implementaciones satisfactorias del cálculo de  $J$ 's con DFT fueron propuestas por Malkin, *et al.*<sup>[19]</sup> en 1994 y Dickson *et al.*<sup>[23]</sup> en 1996. En particular, sus resultados demostraron que DFT no tiene problemas con los estados triplete excitados, problemas que asolan a los cálculos de constantes de acoplamiento con el método Hartree-Fock debido a que las energías de excitación singulete a triplete dan resultados imprecisos. Sin embargo, los códigos propuestos por Malkin *et al.* y Dickson *et al.* tienen algunas limitaciones: 1) En ambos estudios se ignora uno de los mecanismo electrónicos que contribuyen al acoplamiento, la contribución espín-dipolo (SD) y 2) Sus aplicaciones fueron restringidas a los niveles de teoría de aproximación densidad local (LDA) y a aproximación del gradiente generalizado (GGA).

En el 2000 T. Helgaker,<sup>[16]</sup> *et al.* V. Sychrovsky,<sup>[21]</sup> *et al.* y J. Autschbach,<sup>[20]</sup> *et al.* implementaron diferentes códigos capaces de determinar el valor de las constantes de acoplamiento dentro de la teoría de funcionales de la densidad. En todos los casos, los algoritmos consideran las cuatro contribuciones electrónicas propuesta por Ramsey.<sup>[8,9]</sup> Los códigos fueron examinados usando funcionales híbridos de intercambio y correlación, tales como, BLYP, B3LYP, BPW91 y B3PW91.



Aunque estos códigos tienen pequeñas diferencias en la forma que son implementadas en el método de DFT, el análisis de sus resultados muestra que tienen conclusiones muy semejantes: 1) Los cálculos de constantes de acoplamiento empleando DFT proveen resultados razonablemente buenos, comparables a los métodos *ab-initio de alto nivel* y un bajo costo computacional. 2) La contribución SD al valor de las  $J$ 's es significativo en sistemas que tienen múltiples enlaces, además el cálculo de SD incrementa la precisión de los resultados. 3) La inclusión de los efectos de correlación electrónica a través del funcional de intercambio y correlación (XC) hace que DFT sea claramente superior a los cálculos de las constantes de acoplamiento con Hatree-Fock. 4) Los valores de las  $J$ 's con DFT son sensibles al conjunto de base empleados. 5) El funcional B3LYP mostró en la mayoría de los ejemplos, la mejor predicción de las constantes de acoplamiento en diferentes sistemas moleculares.<sup>[16-22]</sup>

Un método comúnmente usado e implementado dentro de la teoría de DFT para el cálculo de parámetros de RMN es el método GIAO (Gauge-Including Atomic Orbitals). Para calcular las constantes de apantallamiento ( $\sigma$ ) y de acoplamiento ( ${}^nJ_{A,X}$ ), el campo magnético aplicado  $B_0$  a la molécula en estudio se trata como una perturbación. La inducción magnética de  $B_0$  viene dada por:

$$\mathbf{B}_0 = \nabla \times \mathbf{A} \quad [3.1]$$

donde  $\mathbf{A}$  es el vector potencial magnético. Muchas elecciones diferentes de  $\mathbf{A}$  dan el mismo  $B_0$ . Una elección particular define la “norma” del vector potencial. Se ha propuesto varios métodos para que los resultados sean independientes de la elección de la norma. De ellos, el más usado es el método de orbitales atómicos incluyendo norma (GIAO), en el que cada base de orbitales atómicos (OA) incluye un factor exponencial que contiene  $B_0$ . En el cálculo de  $\delta_X$ , se emplean bases GIAO:

$$\chi_{i\alpha} = \chi_{i\alpha} \exp\left(-\frac{\gamma_{i\alpha}}{\hbar} \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{r}_{i\alpha}\right) \quad [3.2]$$

Para cada orbital atómico  $\phi_i$ , en el centro  $i$ , con  $\mathbf{A}_i$  partiendo de un origen común, los resultados serán entonces independientes del origen. Cuando se calcula el tensor del acoplamiento espín-espín, el núcleo en cuestión es una norma de origen lógica para cada elemento de la matriz hiperfina.

## ***El acoplamiento y los índices de deslocalización electrónica***

C. Matta, *et al.*<sup>[24]</sup> interpretaron las constantes de acoplamiento protón-protón como una función del índice de deslocalización electrónica  $\delta(H, H')$  dentro de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM)<sup>[23]</sup>. Los valores del  $\delta(H, H')$  como una función del ángulo diedro H–C–C–H en el etano mostraron el mismo comportamiento reportado por Karplus para estas constantes de acoplamiento. Además, la correlación empírica entre  ${}^3J_{H,H}$  y  $\delta(H, H')$  demuestra que las constantes de acoplamiento son una consecuencia de la deslocalización electrónica y ejemplifica cómo la densidad del agujero de Fermi puede ser considerada como el mecanismo por el cual los átomos distantes se comunican unos con otros.

## ***La deslocalización electrónica y la correlación de Fermi***<sup>[24-27]</sup>

El concepto de deslocalización electrónica ha sido utilizado para explicar fenómenos como estabilidad estructural y reactividad química, particularmente en sistemas conjugados y aromáticos. Inicialmente, este concepto fue formulado en términos de la teoría de orbitales moleculares. Coulson<sup>[30-32]</sup> usó esta teoría para definir un orden de enlace móvil. Su definición está determinada por la deslocalización de electrones  $\pi$  entre un par de átomos enlazado e implica la suma del producto de los coeficientes de las funciones base de los átomos centrados sobre los orbitales moleculares  $\pi$ .

Salem<sup>[33]</sup> observó que la definición de orden de enlace móvil de Coulson sirve como una conexión entre la correlación de Fermi y la deslocalización electrónica. En 1975, R. Bader y M. Stephens expresaron que el apareamiento espacial de electrones y su localización son una consecuencia de la correlación de Fermi determinada por la densidad del par electrónico. Además, demostraron que la región espacial donde los electrones están localizados o deslocalizados es determinada por su correspondiente extensión de la densidad espacial del agujero de Fermi, como una medida de la correlación de intercambio. Por consiguiente, la distribución espacial de la correlación de Fermi, provee bases cuantitativas para el concepto de deslocalización electrónica.<sup>[24]</sup>

El agujero de Fermi es la manifestación física del principio de exclusión de Pauli y provee una descripción de cómo la densidad de un electrón con espín determinado ( $\alpha$  o  $\beta$ ), nombrado electrón de referencia, es extendida a cualquier punto dentro del espacio de

otro electrón con el mismo espín. De este modo, se descarta la presencia de una cantidad idéntica de densidad de espines iguales. Si la densidad del agujero de Fermi es máxima en la vecindad de un punto de referencia, entonces todos los otros espines electrónicos iguales están excluidos de esta vecindad y el electrón de referencia está localizado. Para una molécula de capa cerrada el resultado es un par  $\alpha, \beta$  localizado. En consecuencia, el electrón puede ir a donde su agujero de Fermi va. Entonces si el agujero de Fermi de un electrón cuando está referenciado a un átomo determinado es deslocalizado dentro de la cuenca de un segundo átomo, entonces el electrón está compartido entre ellos.<sup>[24]</sup>

### **Acoplamiento protón-protón e intercambio electrónico [24-27]**

El momento magnético de espín de un protón polariza la densidad de espines electrónicos en su vecindad inmediata, resultando un pequeño exceso de densidad de espines electrónicos opuestos. Esta información es transmitida a la vecindad de un segundo protón a través de un mecanismo de intercambio electrónico. Si interpretamos a la densidad de pares  $\rho^{\alpha\beta}(n, n')$  como una distribución de probabilidad de pares y denotamos las posiciones de los dos protones por  $n$  y  $n'$ , entonces, la probabilidad de un electrón  $\alpha$  cercano a  $n$  y un electrón  $\beta$  cercano a  $n'$  está dado por el producto  $\rho^\alpha(n)\rho^\beta(n')$ . Sin embargo, para el  $\rho^{\alpha\alpha}(n, n')$ , la probabilidad de que un electrón  $\alpha$  esté cercano a  $n$  cuando otro electrón  $\alpha$  está cercano a  $n'$  está mediado por la densidad del agujero de Fermi y es determinado por la expresión:

$$\rho^{\alpha\alpha}(n, n') = \rho^\alpha(n)\rho^\beta(n') + \rho^\alpha(n)h^\alpha(n, n') \quad [3.3]$$

donde  $h^\alpha(n, n')$  es la densidad del agujero de Fermi para un electrón con espín  $\alpha$ . Para sistemas de capa cerrada,  $\rho^\alpha(n) = \rho^\beta(n')$  y la diferencia  $\rho^{\alpha\beta}(n, n') - \rho^{\alpha\alpha}(n, n')$  reduce al mínimo la densidad de intercambio la cantidad  $-\rho^\alpha(n) - h^\alpha(n, n')$ . Por lo tanto, la probabilidad de que electrones  $\beta$  estén en exceso sobre los electrones  $\alpha$  en las posiciones cercanas al núcleo  $n'$  induce que un electrón  $\alpha$  esté cercano a  $n$ , es proporcional al negativo de la densidad de intercambio de la correlación total de Fermi entre  $n$  y  $n'$ . La deslocalización del agujero de Fermi entre  $n$  y  $n'$  es el mecanismo por el cual la perturbación de espín causada por la interacción magnética de un electrón con el núcleo  $n$  es transmitido a  $n'$ .

La densidad y el intercambio de densidad de los espines electrónicos dentro de las cuencas de los átomos de hidrógeno son descritas en términos de funciones tipo  $s$  y podemos aproximar la densidad de intercambio cercana entre los protones  $n$  y  $n'$  por el intercambio entre las dos cuencas atómicas asociadas, determinado por el índice de deslocalización electrónica  $\delta(H, H')$ .

La deslocalización electrónica está definida entonces, por la integración de la densidad del agujero de Fermi sobre las cuencas de los átomos de H. Dentro de las aproximaciones de Hartree-Fock y Kohn-Sham el índice de deslocalización electrónica entre los átomos H y H' se define como:

$$\delta(H, H') = 4 \sum_{ij} S_{ij}(H) S_{ij}(H') \quad [3.4]$$

En esta expresión, la suma considera todos los orbitales moleculares; y  $S_{ij}(H)$  y  $S_{ij}(H')$  son las integrales de traslape de los orbitales moleculares  $i$  y  $j$  sobre las cuencas de los átomos topológicos H y H' respectivamente. De acuerdo con  $\delta(H, H')$  esta magnitud provee una medida del número de electrones compartidos entre los átomos H y H'. Por otro lado, las constantes de acoplamiento son proporcionales al negativo de las densidades de intercambio. Donde la notación común es:

$$J_{n,n'} = -\frac{2}{3h} \left( \frac{16\pi^2 \hbar^2}{3} \right)^2 \frac{1}{\Delta E} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \langle \psi_{\mu}(n) | \psi_{\nu}(n') \rangle \langle \psi_{\nu}(n') | \psi_{\mu}(n) \rangle \quad [3.5]$$

Esta ecuación establece que  $J_{n,n'}$  es proporcional al producto de las densidades en el núcleo que surgen del intercambio de espines electrónicos iguales. El contacto de Fermi es la principal contribución de  $J_{H,H'}$  para hidrógenos no enlazados. Esto se debe a que la función  $1s$  domina la función de base para los átomos de hidrógeno. Por consecuencia, la densidad de un protón, incrementa de forma paralela, la densidad dentro de las cuencas de un átomo de hidrógeno, haciendo posible que:

$$\langle \psi_{\mu}(n) | \psi_{\nu}(n') \rangle \langle \psi_{\nu}(n') | \psi_{\mu}(n) \rangle \rightarrow \langle \psi_{\mu}(n) | \psi_{\nu}(n) \rangle \langle \psi_{\nu}(n) | \psi_{\mu}(n) \rangle = \rho_{\mu\nu}(n) \rho_{\nu\mu}(n) \quad [3.6]$$

Donde se reemplaza la densidad de intercambio en la posición  $n$  y  $n'$  por la integración de las cuencas atómicas H y H' respectivamente. Entonces, de acuerdo a las ecuaciones 3.4 y 3.6, la constante de acoplamiento entre hidrógenos no enlazados ( ${}^n J_{H,H}$ ) es proporcional al índice de deslocalización  $\delta(H, H')$ .<sup>[24]</sup>

## Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados

El antraceno es un compuesto polibencénico, el cual ha sido ampliamente estudiado tanto teórica como experimentalmente debido a su alta simetría, aromaticidad y geometría rígida.

En el presente trabajo se decidió estudiar derivados antracénicos sustituidos en la posición 9: bromoantraceno, cianoantraceno, antraaldehído, metilencloroantraceno, nitroantraceno, metoxiantraceno e hidroximetilantraceno. Estos sistemas fueron elegidos debido a su alta simetría. Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN sólo muestran cinco señales en la región aromática ya que los protones 1 y 8, 2 y 7, 3 y 6, 4 y 5 son equivalentes. Además, a excepción de las señales H2 y H3 del 9-metoxiantraceno todas las señales de  $^1\text{H}$ -RMN son de primer orden. Figura 4.1

Todos los compuestos fueron obtenidos comercialmente (Aldrich) y no requirieron de una purificación previa. Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN fueron obtenidos a temperatura ambiente en los laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear de la UAM-Iztapalapa, en un espectrómetro *Bruker Advance DMX500* operando a 500 MHz y en un espectrómetro *Varian Unity Plus* a 500 MHz del Instituto de Química de la UNAM.

X	H1	H2	H3	H4	H10
Br	8.47	7.55	7.46	7.95	8.39
CN	8.42	7.71	7.58	8.07	8.66
CHO	8.97	7.67	7.54	8.05	8.67
NO <sub>2</sub>	8.03	7.62	7.53	7.92	8.57
CH <sub>2</sub> OH	8.42	7.57	7.49	8.03	8.47
CH <sub>2</sub> Cl	8.33	8.04	7.62	7.52	8.49
OCH <sub>3</sub>	8.29	~7.456	~7.456	7.98	8.20

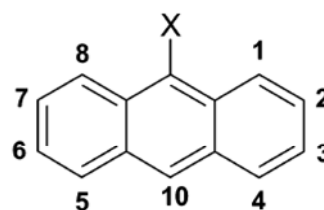


Figura 4.1. Antracenos sustituidos en la posición 9,  $X=\text{Br}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$  y  $\text{OCH}_3$  y sus desplazamientos químicos experimentales en  $\text{CDCl}_3$  empleando como referencia TMS.

Las muestras fueron disueltas en  $\text{CDCl}_3$  y se usó como referencia el tetrametilsilano (TMS). El ajuste del campo magnético (shimming) se llevó a cabo a través de la señal del TMS hasta que se logró una resolución menor a 0.4 Hz en el ancho a la mitad de su altura ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) y se empleó un tiempo de adquisición de 10 segundos y 64

transientes para cada compuesto. Los espectros fueron procesados con el programa *MestRe-C 4.7.4*, se emplearon 1048576 puntos en una ventana espectral de 1433.5 Hz con corrección de línea base sin apodización, con ello se logró un resolución digital de 0.001 Hz. Ver anexo 1.

### ***Determinación experimental de las constantes de acoplamiento***

Las  $J$ 's de todos los derivados antracénicos fueron obtenidas con el *método modificado de duplicación de  $J$ 's en el dominio de las frecuencias*, el cual fue implementado en un programa denominado *autoj*, escrito en *lenguaje C*. Las señales múltiples fueron convolucionadas con 128 funciones  $\delta$  para la deconvolución de los acoplamientos vecinales y 64 funciones  $\delta$  para la deconvolución de los acoplamientos a larga distancia. Los valores reportados para cada constante de acoplamiento corresponden al promedio de las mediciones de las señales involucradas.

Para presentar la metodología empleada en la determinación del valor de los acoplamientos y la deconvolución de las señales se hará mediante un ejemplo, para lo cual, consideremos el espectro del 9-cianoantraceno (figura 4.2). De acuerdo con la tabla mostrada en la figura 4.1, la señal en 7.58 ppm corresponde a H3. Si deseamos conocer las constantes de acoplamiento que posee este protón, entonces, su señal es extraída en un formato (.txt) que el programa *autoj* puede leer.

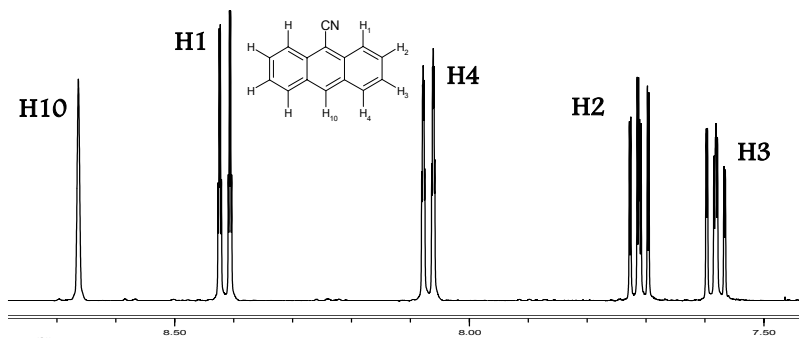


Figura 4.2 Espectro del 9-Cianoantraceno procesado con el programa *MestRe-C 4.7.4*

Una vez aislada la señal múltiple (figura 4.3a), es convolucionada con 128 funciones  $\delta$ , donde la  $J^*_{ensayo}$  varía de acuerdo a la resolución digital de la señal. El resultado se muestra en la gráfica de integral (figura 4.3b) donde los mínimos más profundos *pueden* corresponder a las constantes de acoplamiento. Para identificar los

valores reales de las  $J$ 's, la señal original es convolucionada nuevamente pero sólo con el valor de cada mínimo. Si este mínimo corresponde a la constante de acoplamiento, entonces, el resultado será una señal múltiple deconvolucionada en el centro y unas señales submúltiples negativas en los extremos.

La figura 4.3c, muestra el resultado de la convolución de la señal H3 con el conjunto de funciones  $\delta$ , donde  $J^*_{ensayo} = 8.50$  Hz. Dado que las señales submúltiples están fuera de la ventana espectral original entonces la señal múltiple del centro esta efectivamente deconvolucionado y por lo tanto el valor corresponde a la constante de acoplamiento. Los artefactos generados entre la señal múltiple del centro y las señales submúltiples de los extremos se deben a que la señal original (figura 4.3a) no es totalmente simétrica, por lo que, durante el proceso de deconvolución, la cancelación de las señales no es total.

Una vez removida la primera constante de acoplamiento, la señal (figura 4.3d) es nuevamente convolucionada con 128 funciones  $\delta$ , el resultado se muestra nuevamente en la gráfica de integral (figura 4.3e) donde claramente se observa que el mínimo en 8.50 ha desaparecido junto con sus subarmónicos y el mínimo en 6.58 prevalece. La figura 4.3f muestra que al aplicar un conjunto de función  $\delta$  con  $J^*_{ensayo} = 6.58$  Hz a la señal múltiple, el resultado es nuevamente una señal efectivamente deconvolucionada y los artefactos son generados debido a que la señal de la figura 4.3d no es totalmente simétrica.

La señal de la figura 4.3g es el producto de la remoción de  ${}^3J_{H2,H3}$  y  ${}^3J_{H3,H4}$ . La señal múltiple es ahora mucho más simple de interpretar que el original. A simple vista se visualiza un doblete con una constante de acoplamiento pequeña. Sin embargo, la medición directa de este desdoblamiento subestima su valor real. La gráfica de integral (figura 4.3h), producto de la convolución de la señal con 64 funciones  $\delta$ , indica claramente la presencia de un mínimo en 1.10 Hz. El resultado de la convolución de la señal sólo con este valor (figura 4.3i) confirma la presencia de esta constante de acoplamiento. Nótese que los artefactos generados entre la señal deconvolucionada y las señales submúltiples son cercanas a cero debido a que la señal de partida tiene prácticamente una simetría 1:1.

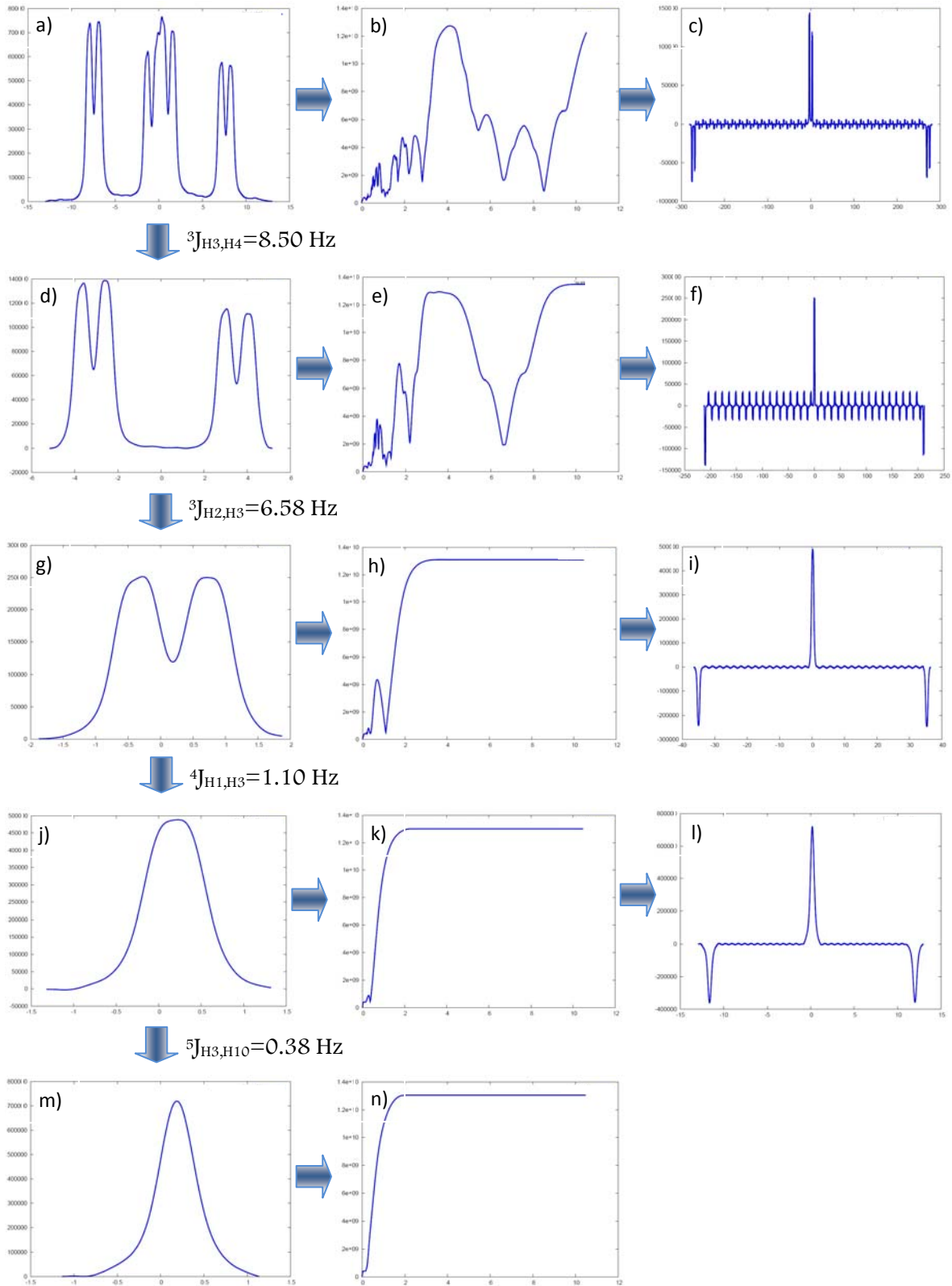


Figura 4.3 Sinopsis de la deconvolución de la señal H3 del 9-Cianoantraceno. Los gráficos de a, d, g, j y corresponden a las señales deconvolucionadas. Los gráficos b, e, h, k, y n corresponde a sus respectivas gráficas de integral. Los gráficos c, f, i y l corresponde a la convolución de la señal con  $J^*_{ensayo} = J_{real}$ .



La señal de la figura 4.3j aparenta ser un singulete, pero, si convolucionamos la señal para obtener su gráfica de integral (figura 4.3k), se observa sólo la presencia de un mínimo en 0.38 Hz. Posteriormente, la gráfica resultante de la convolución del aparente singulete con el valor del mínimo encontrado ( $J^*_{ensayo} = 8.50$ ), corrobora la presencia de esta constante de acoplamiento (figura 4.3k). Además, se observa claramente que el ancho de la señal deconvolucionada (figura 4.3m) disminuye y su intensidad aumenta con respecto al *supuesto* singulete de la figura 4.3j.

Consecutivamente, se obtiene la gráfica de integral de la señal deconvolucionada (figura 3n), la cual no muestra un mínimo característico. Entonces, podemos concluir que hemos identificado y removido para una mejor interpretación, todas las constantes de acoplamiento presentes en la señal múltiple original. Este ejemplo muestra que el método modificado de duplicación de J's permite determinar de manera eficiente acoplamientos aún cuando estos están inmersos en el ancho de la señal.

A excepción de los protones H2 y H3 del 9-metoxiantraceno que mostraron ser señales de orden superior, el procedimiento anterior fue aplicado a cada una de las señales múltiples presentes en los espectros de todos los derivados antracénicos. En total, se determinaron 20 constantes de acoplamiento vecinales y 39 a larga distancia, Cada constante de acoplamiento fue medida en ambas señales de los núcleos involucrados y el valor reportado corresponde al promedio de las mediciones. El error máximo de las mediciones de las  ${}^nJ_{H,H'}$ s de ambas señales múltiples fue de 0.06 Hz. Los valores son presentados en la tabla 4.1

	Br	CN	CHO	NO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>2</sub> OH	OCH <sub>3</sub>
${}^3J_{H1,H2}$	8.88	8.70	9.01	8.86	8.89	8.89	8.26
${}^3J_{H2,H3}$	6.49	6.58	6.53	6.55	6.45	6.43	
${}^3J_{H3,H4}$	8.45	8.50	8.45	8.52	8.46	8.44	7.94
${}^4J_{H1,H3}$	1.11	1.10	1.05	1.07	1.00	1.10	
${}^4J_{H2,H4}$	1.26	1.22	1.38	1.22	1.32	1.36	
${}^4J_{H4,H10}$	0.60	0.61	0.60	0.60	0.61	0.61	0.59
${}^5J_{H1,H4}$	0.76	0.82	0.81	0.82	0.81	0.79	
${}^5J_{H1,H10}$	0.95	0.98	0.94	0.98	1.10	0.94	0.98
${}^5J_{H3,H10}$	0.38	0.38	0.36	0.38	0.39	0.38	0.36

Tabla 4.1 Valores experimentales de las constantes de acoplamiento vecinales y a larga distancias de los derivados 9-antraceno.

### Signos de las constantes de acoplamiento

La determinación relativa de los signos de las constantes de acoplamiento se realizó con el *método de doble resonancia* propuesto por R. Freeman y descrito en el capítulo 3. La figura 4.4 ejemplifica este método, el cual se utilizó para cada uno de los derivados antracénicos.

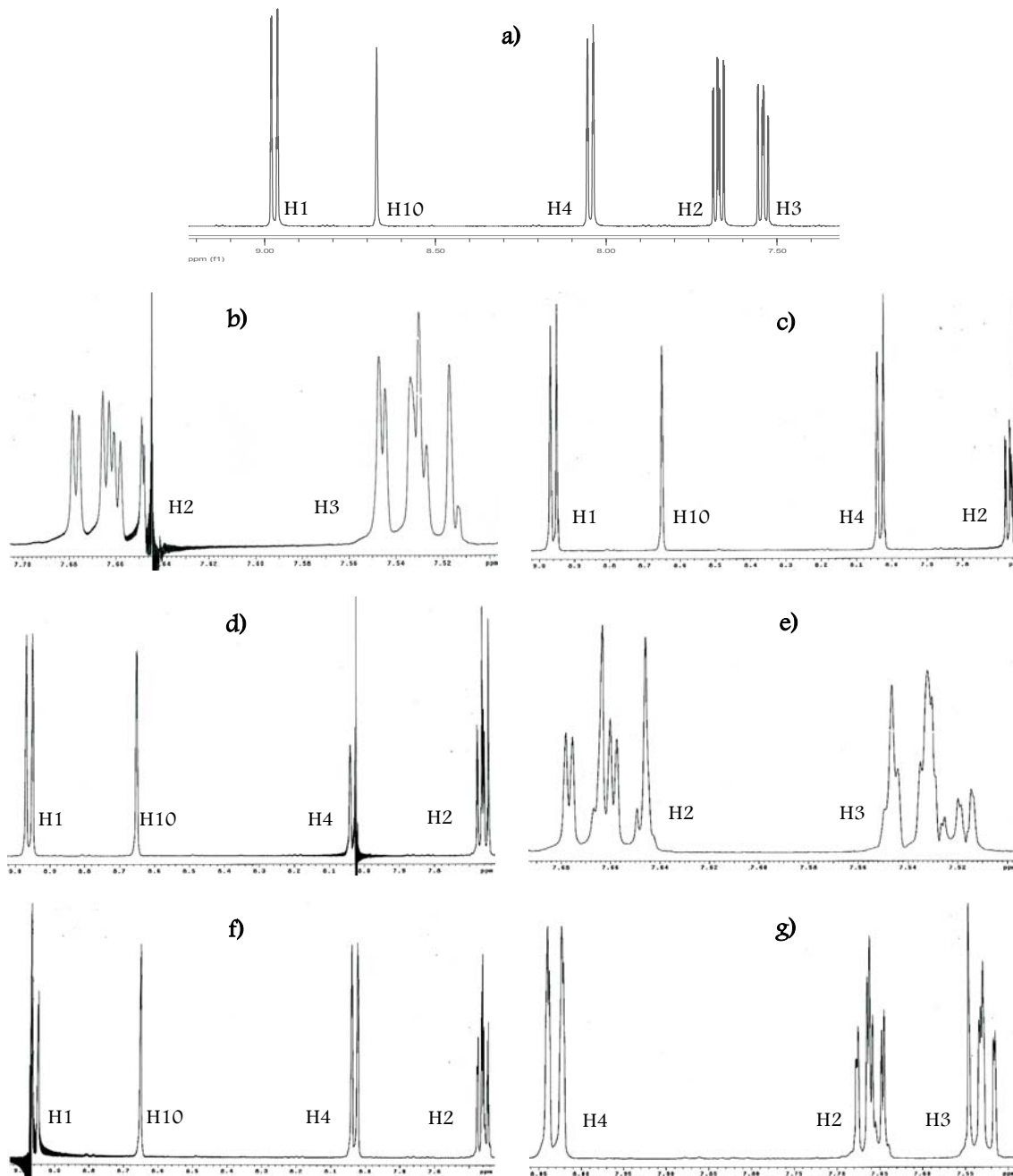


Figura 4.4 Sinopsis de la determinación relativas de los signos de las J's del 9-antraaldehído.

La figura 4.4a corresponde al espectro  $^1\text{H}$ -RMN del 9-antraaldehído. De acuerdo con la propuesta de Freeman, irradiamos selectivamente una de las señales de protón H2 (figura 4.4b), el resultado muestra cambios apreciables en las señales de H1, H3 y H4 (fig. 4.4b y 4.4c), en todos los casos, las modificaciones de las señales múltiples ocurrieron en los desdoblamiento de menor frecuencia. Por consecuencia, se puede deducir que  $^3J_{\text{H1,H2}}$ ,  $^3J_{\text{H2,H3}}$  y  $^4J_{\text{H2,H4}}$  tienen el mismo signo. Además dado que los acoplamiento vecinales siempre son positivos, entonces podemos afirmar que  $^4J_{\text{H2,H4}}$ , es también positivo.

Para confirmar esta conclusión, se irradió selectivamente el desdoblamiento de menor frecuencia de la señal H4 (figura 4.4d) y se observa que las señales H2, y H3 sufren modificaciones (figuras 4.4d y 4.4e). Nuevamente, en ambas señales múltiples, los desdoblamientos de menor frecuencia son los que se colapsan. Esta observación confirma la propuesta anterior, tanto  $^3J_{\text{H2,H3}}$  como  $^4J_{\text{H2,H4}}$  tienen signos positivos.

Para determinar la constante de acoplamiento de  $^4J_{\text{H1,H3}}$  se irradió la transición de mayor frecuencia del protón H1. Los resultados muestran que las señales múltiples de los protones H2 y H3 tienen modificaciones. Las figuras 4.4f y 4.4g exhiben que las transiciones de mayor frecuencia de estos protones se colapsan. Entonces,  $^3J_{\text{H1,H2}}$  y  $^4J_{\text{H1,H3}}$  tienen signos positivos.

Los signos de las constantes de acoplamiento  $^4J_{\text{H4,H10}}$  de todos los derivados antracénicos no fueron determinados debido a que no hay cambios en la señal H10 cuando es irradiado H4, tal como se muestra en la figura 4d. Estos comportamientos fueron sistemáticos en todos los sistemas antracénicos.

---

## ***Determinaciones teóricas de las constantes de acoplamiento***

### ***Optimización de las geometrías***

Los cálculos de las constantes de acoplamiento requieren de estructuras previamente optimizadas. Una geometría correcta constituye una base fundamental para una buena predicción teórica de cualquier parámetro.

El proceso de optimización permite localizar puntos estacionarios de mínima energía, que se caracterizan por que todas sus segundas derivadas tienen signos positivos respecto a sus parámetros geométricos (coordenadas nucleares). Dado que la parte electrónica de la función de onda puede responder en forma instantánea a cualquier movimiento nuclear, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer es posible construir superficies de energía potencial obteniendo la energía electrónica para cada conjunto de arreglos nucleares.

La superficie de energía potencial describe la energía de la molécula en función de longitudes de enlace, ángulos de valencia, ángulos torsionales o cualquier otro parámetro asociado a la geometría. La optimización converge a una estructura cuando las fuerzas en el sistema son esencialmente cero en su superficie de energía.

La estructura optimizada puede corresponder a un *mínimo* o a un *punto de silla* en la superficie de energía potencial. Si el mínimo asociado a una geometría es profundo, entonces la estructura representa a un *confórmero* bien definido. Un punto de silla es un mínimo con respecto a algunas direcciones de la superficie y máximo en otras. Un punto de silla de primer orden corresponde a una estructura en estado de transición, se caracteriza por tener un máximo en una dirección y mínimo en todas las direcciones ortogonales a esta.

A través del cálculo de frecuencias es posible determinar si una geometría corresponde a un mínimo o a un punto de silla. Si este cálculo no presenta frecuencias imaginarias entonces la estructura corresponde a un mínimo y sólo debe compararse los valores de energía de los isómeros para identificar el mínimo global, mientras que, si el

cálculo presenta una frecuencia imaginaria entonces la estructura corresponde a un estado de transición.

### Optimización estructural de los derivados antracénicos

La optimización de geometría se llevó a cabo tomando como datos de partida estructuras conocidas de rayos-X, particularmente para el 9-antraaldehido, 9-nitroantraceno, y 9-metoxiantraceno. Las estructuras del 9-bromoantraceno, 9-cianoantraceno 9- hidroximetilantraceno y 9-clorometilantraceno fueron construidas con apoyo de la interface gráfica *GaussView*.<sup>[29]</sup>

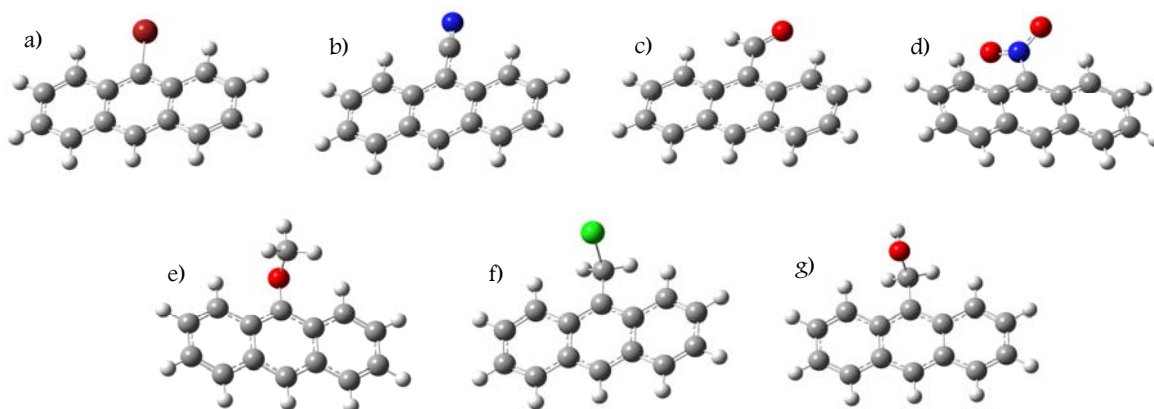


Figura 4.5 Conformaciones de mínima energía de los derivados antracénicos. a) 9-bromoantraceno, b) 9-cianoantraceno c) 9-antraaldehido, d) 9-nitroantraceno, e) 9-metoxiantraceno, f) 9-clorometilantraceno y g) 9-hidroximetilantraceno.

Los cálculos se realizaron con el programa *Gaussian 03*<sup>[29]</sup> dentro de la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Se empleó el funcional B3LYP y la base orbital 6-311+G(2d,p) para todos los derivados antracénicos (figura 4.5). Las longitudes de enlace de estos compuestos se reportan en la tabla 1 del Anexo 2. Además, en el mismo proceso, se realizó un cálculo de frecuencias, el cual permitió determinar la naturaleza del punto estacionario para cada geometría optimizada y comprobar que ésta corresponde a un mínimo de energía.

### Cálculos de las constantes de acoplamiento

Las predicciones de las constantes de acoplamiento se realizaron con el programa *Gaussian 03*.<sup>[29]</sup> Al igual que en las optimizaciones de geometría, se empleó el funcional B3LYP con el método GIAO y se efectuó un estudio con diferentes funciones de base (STO-

3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31+G(d,p), 6-31G(d,p) y 6-311+G(d,p)). La elección estos niveles de teoría se apoyó en estudios previos reportados por T. Helgaker, *et al.* J. Autschbach, *et al.* V. Sychrovsky, *et al.* y V. Malkin, *et al.* quienes demostraron que DFT es un método computacionalmente barato y que junto con la elección de una base adecuada, los resultados son comparables a los mejores métodos ab initio.

El análisis de resultados mostró que, en general, entre mayor es la función de base utilizada, mejor es la predicción de las constantes de acoplamiento. La comparación entre los cálculos teóricos y las determinaciones experimentales exhiben que los niveles de teoría B3LYP/6-31G(d,p) y B3LYP/6-311+G(2d,p) reproducen razonablemente bien los valores de las  $J$ 's. Aunque inesperadamente, los valores absolutos de prácticamente todas las constantes de acoplamiento a cuatro enlaces de distancia ( ${}^4J_{H,H}$ ) son mejor reproducidos con la base STO-3G.

La predicción de las constantes de acoplamiento con las funciones 3-21G, 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d), 6-31+G(d,p) sobreestiman, en general, el valor de las constantes de acoplamiento (ver sección de anexos). Por ello, en el presente capítulo, la discusión se enfocará solamente en las predicciones obtenidas con las funciones de base STO-3G, 6-31G(d,p) y 6-311+G(d,p). Las cuatro contribuciones electrónicas FC, SD, PSO, DSO y el valor calculado de las  $J$ 's con estas bases se presentan en las tablas 4.2-4.8 para todos los derivados antracénicos.

### ***Correlación teórico-experimental de los acoplamientos protón-protón***

Un nivel de teoría es eficiente si reproduce con buena precisión las propiedades que se desean analizar y además es consistente al cambiar de sistema. Acorde con esto, nuestro interés es encontrar un nivel de teoría capaz de reproducir con buena precisión las constantes de acoplamiento protón-protón vecinales y a larga distancia. A continuación se presente un análisis de correlación entre los valores calculados y experimentales de las  $J$ 's. El estudio se realizó de acuerdo al número de enlaces que separan a los núcleos acoplados.

Resultados teóricos y experimentales de los acoplamientos  ${}^nJ_{H,H}$  del 9-bromoantraceno.

Br		FC	SD	PSO	DSO	Jcal	Jexp
${}^3J_{H1,H2}$	1	8.391	0.024	-0.111	0.135	8.44	
	2	9.166	0.031	-0.020	0.125	9.30	8.88
	3	6.760	0.036	-0.328	0.164	6.63	
${}^3J_{H2,H3}$	1	5.890	0.086	0.187	-0.287	5.88	
	2	6.517	0.088	0.227	-0.295	6.54	6.49
	3	4.596	0.074	-0.158	-0.258	4.25	
${}^3J_{H3,H4}$	1	7.860	0.012	0.078	-0.302	7.65	
	2	8.662	0.020	0.077	-0.311	8.45	8.45
	3	6.634	0.015	-0.311	-0.275	6.06	
${}^4J_{H1,H3}$	1	0.799	0.037	1.417	-1.545	0.71	
	2	0.698	0.037	1.105	-1.552	0.29	1.11
	3	0.407	0.090	0.244	-1.526	-0.78	
${}^4J_{H2,H4}$	1	0.938	0.036	1.488	-1.727	0.74	
	2	0.839	0.036	1.138	-1.734	0.28	1.26
	3	0.556	0.086	0.247	-1.709	-0.82	
${}^4J_{H4,H10}$	1	-0.660	0.007	-1.654	1.946	-0.36	
	2	-0.645	0.009	-1.223	1.951	0.09	0.60
	3	-0.656	-0.090	-0.459	1.946	0.74	
${}^5J_{H1,H4}$	1	0.851	0.172	1.435	-1.590	0.87	
	2	0.980	0.174	1.117	-1.596	0.68	0.76
	3	1.336	0.280	0.299	-1.573	0.34	
${}^5J_{H1,H10}$	1	0.954	0.040	1.103	-1.249	0.85	
	2	1.125	0.039	0.855	-1.253	0.77	0.95
	3	1.265	0.105	0.222	-1.238	0.35	
${}^5J_{H3,H10}$	1	0.509	-0.034	0.631	-0.671	0.44	
	2	0.607	-0.034	0.502	-0.673	0.40	0.38
	3	0.799	-0.061	0.125	-0.665	0.20	

Tabla 4.2 Contribuciones electrónicas que originan el acoplamiento: contacto de Fermi (FC), espín-dipolo (SD), paramagnético espín orbita (PSO) y diamagnético espín orbita (DSO) y valores calculados de  $J$ 's con tres niveles de teoría (1) B3LYP/6-311+G(2d,p), (2) B3LYP/6-31G(d,p) y (3) B3LYP/STO-3G.

Resultados teóricos y experimentales de los acoplamientos  ${}^nJ_{H,H}$  del 9-cianoantraceno.

CN	FC	SD	PSO	DSO	Jcal	Jexp	
${}^3J_{H1,H2}$	1	8.186	0.022	-0.047	-0.167	7.99	
	2	9.002	0.028	-0.013	-0.177	8.84	8.70
	3	6.687	0.026	-0.350	-0.138	6.22	
${}^3J_{H2,H3}$	1	5.968	0.089	0.184	-0.321	5.92	
	2	6.591	0.091	0.217	-0.329	6.57	6.58
	3	4.648	0.076	-0.167	-0.292	4.27	
${}^3J_{H3,H4}$	1	7.877	0.013	0.085	-0.332	7.64	
	2	8.686	0.021	0.080	-0.341	8.45	8.50
	3	6.637	0.016	-0.312	-0.305	6.04	
${}^4J_{H1,H3}$	1	0.830	0.036	1.437	-1.694	0.61	
	2	0.726	0.035	1.098	-1.701	0.16	1.10
	3	0.411	0.087	0.229	-1.675	-0.95	
${}^4J_{H2,H4}$	1	0.923	0.040	1.491	-1.760	0.69	
	2	0.825	0.039	1.135	-1.767	0.23	1.22
	3	0.508	0.091	0.244	-1.742	-0.90	
${}^4J_{H4,H10}$	1	-0.669	0.006	-1.608	1.863	-0.41	
	2	-0.642	0.007	-1.192	1.868	0.04	0.61
	3	-0.659	-0.097	-0.451	1.864	0.66	
${}^5J_{H1,H4}$	1	0.902	0.172	1.449	-1.705	0.82	
	2	1.040	0.173	1.110	-1.711	0.61	0.82
	3	1.376	0.281	0.287	-1.688	0.26	
${}^5J_{H1,H10}$	1	0.979	0.039	1.119	-1.318	0.82	
	2	1.155	0.039	0.859	-1.322	0.73	0.98
	3	1.299	0.114	0.221	-1.306	0.33	
${}^5J_{H3,H10}$	1	0.509	-0.033	0.640	-0.703	0.41	
	2	0.607	-0.034	0.507	-0.706	0.37	0.38
	3	0.820	-0.064	0.126	-0.697	0.19	

Tabla 4.3 Contribuciones electrónicas que originan el acoplamiento: contacto de Fermi (FC), espín-dipolo (SD), paramagnético espín orbita (PSO) y diamagnético espín orbita (DSO) y valores calculados de  $J$ 's con tres niveles de teoría (1) B3LYP/6-311+G(2d,p), (2) B3LYP/6-31G(d,p) y (3) B3LYP/STO-3G.



Resultados teóricos y experimentales de los acoplamientos  ${}^nJ_{H,H}$  del 9-antraaldehído.

CHO		FC	SD	PSO	DSO	Jcal	Jexp
${}^3J_{H1,H2}$	1	8.190	0.036	-0.149	-0.035	8.04	
	2	8.973	0.042	-0.084	-0.045	8.89	9.01
	3	6.564	0.037	-0.358	-0.002	6.24	
${}^3J_{H2,H3}$	1	5.702	0.084	0.187	-0.327	5.65	
	2	6.336	0.086	0.215	-0.335	6.30	6.53
	3	4.528	0.062	-0.165	-0.297	4.13	
${}^3J_{H3,H4}$	1	7.487	0.006	0.104	-0.351	7.25	
	2	8.314	0.014	0.094	-0.361	8.06	8.45
	3	6.397	0.001	-0.301	-0.324	5.77	
${}^4J_{H1,H3}$	1	0.796	0.038	1.386	-1.633	0.59	
	2	0.691	0.036	1.057	-1.640	0.14	1.05
	3	0.285	0.095	0.220	-1.614	-1.01	
${}^4J_{H2,H4}$	1	1.106	0.041	1.473	-1.740	0.88	
	2	1.000	0.041	1.119	-1.747	0.41	1.38
	3	0.586	0.098	0.239	-1.722	-0.80	
${}^4J_{H4,H10}$	1	-0.706	-0.001	-1.687	1.957	-0.44	
	2	-0.716	-0.001	-1.253	1.963	-0.01	0.60
	3	-0.831	-0.131	-0.466	1.959	0.53	
${}^5J_{H1,H4}$	1	0.909	0.175	1.406	-1.660	0.83	
	2	1.051	0.176	1.073	-1.666	0.63	0.81
	3	1.436	0.304	0.274	-1.643	0.37	
${}^5J_{H1,H10}$	1	0.998	0.031	1.090	-1.283	0.84	
	2	1.173	0.032	0.832	-1.287	0.75	0.94
	3	1.423	0.138	0.207	-1.272	0.50	
${}^5J_{H3,H10}$	1	0.512	-0.027	0.620	-0.679	0.43	
	2	0.618	-0.028	0.490	-0.682	0.40	0.36
	3	0.938	-0.066	0.121	-0.673	0.32	

Tabla 4.4 Contribuciones electrónicas que originan el acoplamiento: contacto de Fermi (FC), espín-dipolo (SD), paramagnético espín orbita (PSO) y diamagnético espín orbita (DSO) y valores calculados de  $J$ 's con tres niveles de teoría (1) B3LYP/6-311+G(2d,p), (2) B3LYP/6-31G(d,p) y (3) B3LYP/STO-3G.

Resultados teóricos y experimentales de los acoplamientos  ${}^nJ_{H,H}$  del 9-nitroantraceno.

$NO_2$		<i>FC</i>	<i>SD</i>	<i>PSO</i>	<i>DSO</i>	<i>Jcal</i>	<i>Jexp</i>
	1	8.876	0.018	-0.192	-0.006	8.70	
${}^3J_{H1,H2}$	2	9.646	0.022	-0.124	-0.017	9.53	8.86
	3	6.942	0.160	-0.387	0.030	6.74	
	1	5.672	0.101	0.159	-0.291	5.64	
${}^3J_{H2,H3}$	2	6.258	0.102	0.206	-0.299	6.27	6.55
	3	4.306	0.098	-0.162	-0.261	3.98	
	1	8.124	0.002	0.115	-0.380	7.86	
${}^3J_{H3,H4}$	2	8.933	0.009	0.096	-0.390	8.65	8.52
	3	6.784	0.003	-0.327	-0.350	6.11	
	1	0.747	0.034	1.399	-1.653	0.53	
${}^4J_{H1,H3}$	2	0.658	0.033	1.070	-1.660	0.10	1.07
	3	0.377	0.116	0.227	-1.630	-0.91	
	1	0.956	0.035	1.516	-1.792	0.71	
${}^4J_{H2,H4}$	2	0.880	0.034	1.155	-1.800	0.27	1.22
	3	0.628	0.079	0.250	-1.772	-0.81	
	1	-0.573	0.020	-1.720	1.994	-0.28	
${}^4J_{H4,H10}$	2	-0.532	0.022	-1.279	1.999	0.21	0.60
	3	-0.503	-0.058	-0.476	1.994	0.96	
	1	0.794	0.164	1.432	-1.688	0.70	
${}^5J_{H1,H4}$	2	0.903	0.165	1.098	-1.694	0.47	0.82
	3	1.179	0.266	0.288	-1.668	0.06	
	1	0.844	0.022	1.115	-1.316	0.67	
${}^5J_{H1,H10}$	2	0.991	0.022	0.856	-1.320	0.55	0.98
	3	1.058	0.065	0.219	-1.303	0.04	
	1	0.444	-0.026	0.644	-0.708	0.35	
${}^5J_{H3,H10}$	2	0.523	-0.027	0.508	-0.711	0.29	0.38
	3	0.683	-0.052	0.124	-0.701	0.06	

Tabla 4.5 Contribuciones electrónicas que originan el acoplamiento: contacto de Fermi (FC), espín-dipolo (SD), paramagnético espín orbita (PSO) y diamagnético espín orbita (DSO) y valores calculados de  $J$ 's con tres niveles de teoría (1) B3LYP/6-311+G(2d,p), (2) B3LYP/6-31G(d,p) y (3) B3LYP/STO-3G.

Resultados teóricos y experimentales de los acoplamientos  ${}^nJ_{H,H}$  del 9-metoxiantraceno.

OCH <sub>3</sub>		FC	SD	PSO	DSO	Jcal	Jexp
${}^3J_{H1,H2}$	1	7.655	0.011	0.086	-0.340	7.41	
	2	8.463	0.019	0.078	-0.349	8.21	8.26
	3	6.471	0.012	-0.311	-0.313	5.86	
${}^3J_{H2,H3}$	1	5.677	0.087	0.195	-0.334	5.63	
	2	6.277	0.089	0.223	-0.343	6.25	
	3	4.399	0.073	-0.161	-0.307	4.00	
${}^3J_{H3,H4}$	1	7.655	0.011	0.086	-0.340	7.41	
	2	8.463	0.019	0.078	-0.349	8.21	7.94
	3	6.471	0.012	-0.311	-0.313	5.86	
${}^4J_{H1,H3}$	1	0.871	0.039	1.485	-1.754	0.64	
	2	0.773	0.039	1.128	-1.761	0.18	
	3	0.462	0.097	0.242	-1.737	-0.94	
${}^4J_{H2,H4}$	1	0.871	0.039	1.485	-1.754	0.64	
	2	0.773	0.039	1.128	-1.761	0.18	
	3	0.462	0.097	0.242	-1.737	-0.94	
${}^4J_{H4,H10}$	1	-0.655	0.008	-1.520	1.760	-0.41	
	2	-0.617	0.009	-1.126	1.764	0.03	0.59
	3	-0.639	-0.097	-0.432	1.760	0.59	
${}^5J_{H1,H4}$	1	0.940	0.176	1.475	-1.739	0.85	
	2	1.082	0.178	1.124	-1.745	0.64	
	3	1.462	0.296	0.293	-1.725	0.32	
${}^5J_{H1,H10}$	1	0.955	0.042	1.128	-1.330	0.80	
	2	1.140	0.042	0.861	-1.335	0.71	0.98
	3	1.352	0.121	0.218	-1.321	0.37	
${}^5J_{H3,H10}$	1	0.520	-0.041	0.647	-0.711	0.41	
	2	0.623	-0.041	0.510	-0.714	0.38	0.36
	3	0.845	-0.074	0.126	-0.705	0.19	

Tabla 4.6 Contribuciones electrónicas que originan el acoplamiento: contacto de Fermi (FC), espín-dipolo (SD), paramagnético espín orbita (PSO) y diamagnético espín orbita (DSO) y valores calculados de J's con tres niveles de teoría (1) B3LYP/6-311+G(2d,p), (2) B3LYP/6-31G(d,p) y (3) B3LYP/STO-3G.

Resultados teóricos y experimentales de las  ${}^nJ_{H,H}$  del 9-metilencloroantraceno.

CH <sub>2</sub> Cl		FC	SD	PSO	DSO	Jcal	Jexp
${}^3J_{H1,H2}$	1	8.198	0.036	-0.167	-0.001	8.07	
	2	8.950	0.044	-0.101	-0.011	8.88	8.89
	3	6.742	0.053	-0.366	0.023	6.45	
${}^3J_{H2,H3}$	1	5.796	0.084	0.180	-0.306	5.75	
	2	6.427	0.086	0.214	-0.315	6.41	6.45
	3	4.552	0.070	-0.162	-0.279	4.18	
${}^3J_{H3,H4}$	1	7.710	0.009	0.083	-0.323	7.48	
	2	8.526	0.017	0.079	-0.332	8.29	8.46
	3	6.554	0.010	-0.306	-0.297	5.96	
${}^4J_{H1,H3}$	1	0.769	0.041	1.392	-1.618	0.58	
	2	0.678	0.040	1.066	-1.625	0.16	1.00
	3	0.375	0.100	0.225	-1.602	-0.90	
${}^4J_{H2,H4}$	1	1.012	0.038	1.468	-1.726	0.79	
	2	0.913	0.038	1.118	-1.733	0.34	1.32
	3	0.567	0.091	0.240	-1.709	-0.81	
${}^4J_{H4,H10}$	1	-0.684	0.004	-1.641	1.908	-0.41	
	2	-0.674	0.005	-1.217	1.913	0.03	0.60
	3	-0.694	-0.102	-0.456	1.908	0.66	
${}^5J_{H1,H4}$	1	0.912	0.173	1.411	-1.645	0.85	
	2	1.053	0.174	1.083	-1.651	0.66	0.81
	3	1.421	0.287	0.280	-1.630	0.36	
${}^5J_{H1,H10}$	1	1.019	0.040	1.090	-1.270	0.88	
	2	1.194	0.039	0.838	-1.274	0.80	1.10
	3	1.365	0.115	0.212	-1.260	0.43	
${}^5J_{H3,H10}$	1	0.522	-0.034	0.622	-0.677	0.43	
	2	0.624	-0.034	0.493	-0.680	0.40	0.39
	3	0.852	-0.064	0.122	-0.672	0.24	

Tabla 4.7 Contribuciones electrónicas que originan el acoplamiento: contacto de Fermi (FC), espín-dipolo (SD), paramagnético espín orbita (PSO) y diamagnético espín orbita (DSO) y valores calculados de J's con tres niveles de teoría (1) B3LYP/6-311+G(2d,p), (2) B3LYP/6-31G(d,p) y (3) B3LYP/STO-3G.

Resultados teóricos y experimentales de las  ${}^nJ_{H,H}$  del 9-hidroxi metilantraceno.

CH <sub>2</sub> OH		FC	SD	PSO	DSO	Jcal	Jexp
	1	8.208	0.030	-0.157	-0.058	8.02	
${}^3J_{H1,H2}$	2	8.985	0.039	-0.111	-0.068	8.84	8.89
	3	6.757	0.045	-0.373	-0.032	6.40	
	1	5.755	0.084	0.178	-0.313	5.70	
${}^3J_{H2,H3}$	2	6.379	0.086	0.209	-0.321	6.35	6.43
	3	4.526	0.069	-0.163	-0.286	4.15	
	1	7.721	0.008	0.078	-0.325	7.48	
${}^3J_{H3,H4}$	2	8.533	0.017	0.072	-0.334	8.29	8.44
	3	6.571	0.010	-0.308	-0.299	5.97	
	1	0.807	0.040	1.389	-1.641	0.60	
${}^4J_{H1,H3}$	2	0.718	0.040	1.054	-1.648	0.16	1.10
	3	0.407	0.099	0.219	-1.624	-0.90	
	1	1.021	0.036	1.464	-1.730	0.79	
${}^4J_{H2,H4}$	2	0.925	0.037	1.111	-1.737	0.34	1.36
	3	0.589	0.090	0.238	-1.714	-0.80	
	1	-0.679	0.005	-1.633	1.892	-0.41	
${}^4J_{H4,H10}$	2	-0.666	0.006	-1.213	1.897	0.02	0.61
	3	-0.684	-0.101	-0.455	1.892	0.65	
	1	0.914	0.173	1.408	-1.663	0.83	
${}^5J_{H1,H4}$	2	1.060	0.175	1.072	-1.669	0.64	0.79
	3	1.435	0.289	0.276	-1.648	0.35	
	1	1.009	0.041	1.090	-1.287	0.85	
${}^5J_{H1,H10}$	2	1.188	0.041	0.832	-1.291	0.77	0.94
	3	1.377	0.118	0.210	-1.277	0.43	
	1	0.521	-0.035	0.622	-0.682	0.43	
${}^5J_{H3,H10}$	2	0.624	-0.036	0.490	-0.685	0.39	0.38
	3	0.857	-0.066	0.121	-0.677	0.24	

Tabla 4.8. Contribuciones electrónicas que originan el acoplamiento: contacto de Fermi (FC), espín-dipolo (SD), paramagnético espín orbita (PSO) y diamagnético espín orbita (DSO) y valores calculados de J's con tres niveles de teoría (1) B3LYP/6-311+G(2d,p), (2) B3LYP/6-31G(d,p) y (3) B3LYP/STO-3G.

### ***Acoplamiento vecinales ${}^3J_{H,H}$***

Los valores experimentales de  ${}^3J_{H_1,H_2}$ ,  ${}^3J_{H_2,H_3}$  y  ${}^3J_{H_3,H_4}$  para todos los derivados antracénicos están dentro de los intervalos 8.26-9.01, 6.43-6.58 y 8.44-8.48 Hz respectivamente. Los acoplamiento  ${}^3J_{H_1,H_2}$  son los más sensibles a las modificaciones electrónicas originadas por el cambio de sustituyente, siendo la  ${}^3J_{H_1,H_2}$  del 9-antraaldehído la de mayor magnitud, lo cual indica cualitativamente que el sistema H1-C=C-H2 tiene una mayor localización electrónica. Los acoplamiento  ${}^3J_{H_2,H_3}$  y  ${}^3J_{H_3,H_4}$  no presentan alteraciones sustanciales al cambiar de grupo funcional.

La comparación teórico-experimental de los acoplamiento vecinales exhibe una excelente correlación cuando se emplea la función de base 6-31G(d,p). Por ejemplo, el acoplamiento  ${}^3J_{H_3,H_4}$  del 9-bromoantraceno tiene exactamente el mismo valor calculado y experimentalmente (8.45 Hz); además, siete determinaciones teóricas con esta base tienen un error menor al 1% y las demás predicciones tienen un error menor al 3%. Cuando se emplea la base orbital STO-3G los valores de  ${}^3J_{H,H}$  son subestimados sistemáticamente y las predicciones tienen menor precisión. Por otro lado, el modelo B3LYP/6-311+G(2d,p) también subestima el valor de estos acoplamiento. Sin embargo, todas sus determinaciones teóricas tienen un error menor al 10% y por consiguiente, la función de base 6-311+G(2d,p) puede ser considerada buena para predecir este tipo de acoplamiento.

El análisis de las contribuciones electrónicas muestra claramente cuatro comportamientos sistemáticos para todos los derivados antracénicos: (1) Los valores de las constantes de acoplamiento vecinales dependen fundamentalmente del contacto de Fermi; en los derivados antracénicos este término aporta más de 98%. (2) El análisis de las tablas 2 a la 8 indica que el contacto de Fermi depende fuertemente de la función de base que se emplea. por ejemplo: el valor experimental de  ${}^3J_{H_2,H_3}$  es 6.45 Hz en el 9-clorometilnantraceno, sus valores calculados y la aportación del contacto de Fermi son 5.75 (FC:5.79), 6.41(FC:6.42) y 4.18 (FC:4.55) Hz con las funciones de base 6-311+G(2,dp), 6-31G(d,p) y STO-3G respectivamente. (3) Los términos SD, PSO y DSO no muestran cambios significativos al cambiar de función de base. (4) La suma de los términos SD, PSO y DSO es cercana a cero, por lo que sus contribuciones al acoplamiento vecinal son prácticamente nulas; por ejemplo, la contribución al acoplamiento producto

de la suma de estos términos (0.042+-0.084+-0.045) para  ${}^3J_{H1,H3}$  del 9-antraaldehído es -0.087 Hz.

### ***Acoplamiento a larga distancia ${}^4J_{H,H}$***

Mientras que la contribución del contacto de Fermi puede predecir los valores de los acoplamientos vecinales con un error menor al 2%, la predicción de los acoplamientos a larga distancia requiere que las cuatro contribuciones electrónicas sean consideradas. Los valores de las constantes de acoplamiento  ${}^4J_{H1,H3}$ ,  ${}^4J_{H2,H4}$  y  ${}^4J_{H4,H10}$  están dentro de los intervalos 1.0-1.10, 1.22-1.38 y 0.58-0.60 Hz respectivamente. Inesperadamente, *los valores absolutos* de los acoplamientos a cuatro enlaces de distancia son mejor reproducidos con el modelo B3LYP/STO-3G. Aunque este resultado debe tomarse con reserva, dado que la función de base STO-3G no es considerada como una descripción robusta de los orbitales y en algunas ocasiones sus resultados son fortuitos. Sin embargo, seis constantes de acoplamiento  ${}^4J_{H,H}$  fueron obtenidas con un error menor al 10% y trece tienen un error menor al 30% con respecto al valor experimental de este sistema. El mejor resultado se observó para  ${}^4J_{H4,H10}$  del 9-metilencloroantraceno, donde el valor absoluto experimental es 0.65 y el valor teórico es 0.61 Hz.

Las funciones de base 6-311+G(2d,p) y 6-31G(d,p) no reproducen adecuadamente los acoplamiento a cuatro enlaces de distancia, particularmente los cálculos con la función 6-31G(2d,p) tienen errores que subestiman hasta en más de un 80% el valor experimental; por ejemplo, el acoplamiento  ${}^4J_{H1,H3}$  del 9-nitroantraceno tiene un valor de 1.07 Hz, mientras que el calculado es 0.1 Hz. Las predicciones con 6-311+G(2d,p) también subestima el valor real de los acoplamientos aunque lo hace con un error aproximado al 40%.

Del análisis de las contribuciones electrónicas para los acoplamientos  ${}^4J_{H,H}$  es posible concluir que: (1) Aunque la contribución del contacto de Fermi continua siendo importante, los términos PSO y DSO son relevantes en la predicción de este tipo de acoplamientos. (2) La contribución PSO se modifica sustancialmente con la función de base STO-3G (tabla 4.9); por consecuencia, este término es responsable de la modificación de la magnitud de los acoplamientos a cuatro enlaces de distancia con esta función de base. Estos comportamientos son observados para todos los sistemas antracénicos.

CN	FC	SD	PSO	DSO	Jcal	Jexp	
${}^4J_{H1,H3}$	1	0.830	0.036	1.437	-1.694	0.61	
	2	0.726	0.035	1.098	-1.701	0.16	1.10
	3	0.411	0.087	0.229	-1.675	-0.95	
${}^4J_{H2,H4}$	1	0.923	0.040	1.491	-1.760	0.69	
	2	0.825	0.039	1.135	-1.767	0.23	1.22
	3	0.508	0.091	0.244	-1.742	-0.90	
${}^4J_{H4,H10}$	1	-0.669	0.006	-1.608	1.863	-0.41	
	2	-0.642	0.007	-1.192	1.868	0.04	0.61
	3	-0.659	-0.097	-0.451	1.864	0.66	

Tabla 4.9 Contribuciones electrónicas de los acoplamientos a cuatro enlaces de distancia para el 9-cianoantraceno. Valores experimentales ( $J_{exp}$ ) y calculados ( $J_{cal}$ ) con tres niveles de teoría (1) B3LYP/6-311+G(2d,p), (2) B3LYP/6-31G(d,p) y (3) B3LYP/STO-3G.

### Acoplamientos a larga distancia ${}^5J_{H,H}$

Las constantes de acoplamiento experimentales  ${}^5J_{H1,H4}$ ,  ${}^5J_{H1,H10}$  y  ${}^5J_{H3,H10}$  están dentro de los intervalos 0.79-0.82, 0.94-1.10 y 0.36-0.39 Hz respectivamente. En general, las mediciones experimentales son mejor reproducidas usando el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(2d,p), aunque la función de base 6-31G(d,p) también reproduce razonablemente este tipo de acoplamientos. La base STO-3G no reproduce adecuadamente los acoplamientos a cinco enlaces de distancia. Por ejemplo, el cálculo del acoplamiento  ${}^5J_{H1,H4}$  del 9-cianoantraceno reproduce exactamente el mismo valor experimental (0.82 Hz) con la base 6-311+G(2d,p) mientras que STO-3G y 6-31G(d,p) dan valores de 0.26 y 0.61 Hz respectivamente.

El análisis de las contribuciones electrónicas indica que estos acoplamientos también son dominados por el contacto de Fermi, dado que la suma de las contribuciones DSO y PSO son prácticamente cero. Sin embargo, las tablas 4.2-4.8 demuestran que la precisión de los cálculos depende de la suma de todos los términos.

Por otro lado, los valores de los acoplamientos vecinales y a larga distancia indican que los cambios de sustituyente de todos los derivados antracénicos no inducen modificaciones sustanciales a la magnitud de todos los acoplamientos, excepto para los acoplamientos  ${}^3J_{H1,H2}$ .



La comparación general de las mediciones experimentales con los valores calculados de  $J$ 's se presenta en la figura 4.6. Claramente se muestra que las funciones de base 6-31G(d,p) y 6-311+G(2d,p) tienen las mejores correlaciones teórico-experimentales. Generalizando, la función 6-311+G(2d,p) es la que mejor reproduce los acoplamientos a larga distancia y la función 6-31G(d,p) los acoplamientos vecinales. Estos resultados demuestran que un solo conjunto de funciones no reproduce adecuadamente todas las constantes de acoplamiento de un mismo sistema. Sin embargo, se puede concluir que los métodos B3LYP/6-31G(d,p) y B3LYP/6-311+G(2d,p) proveen buenas predicciones de las constantes de acoplamiento para los derivados antracénicos.

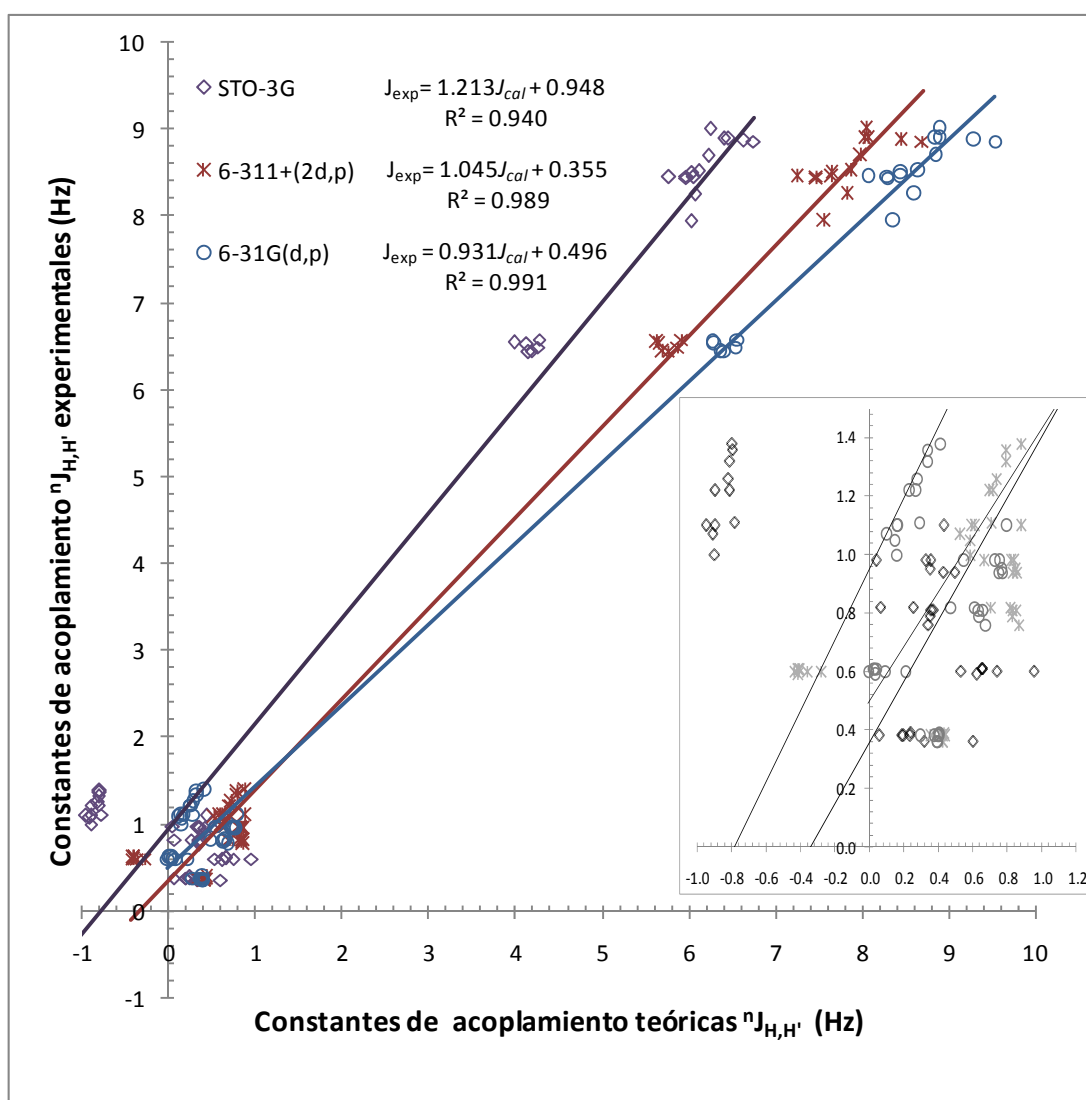


Figura 4.6 Correlación teórico-experimental de las constantes de acoplamiento de todos los derivados antracénicos con los niveles de teoría B3LYP/STO-3G, B3LYP/6-31G(d,p) y B3LYP/6-311+G(2d,p). El recuadro dentro de la gráfica muestra una expansión de la región de los acoplamientos a larga distancia.

## Constantes de acoplamiento e índices de deslocalización electrónica

Uno de los objetivos de este trabajo es encontrar una propiedad física capaz de correlacionar sistemáticamente los valores de las constantes de acoplamiento de los derivados antracénicos. En el 2002, C. Matta *et al* presentaron una correlación empírica entre los índices de deslocalización electrónica  $\delta(H,H')$  definidos dentro de la teoría de Átomos en Moléculas y las constantes de acoplamiento protón-protón (ver capítulo 3). En esta sección se presentan los resultados y la discusión de la correlación entre los  $\delta(H,H')$  y las  ${}^nJ_{H,H'}$ s de nuestros sistemas de estudio.

Los cálculos de las integrales de traslape sobre la topología de AIM y los índices de deslocalización se realizaron con el programa AIMALL97. Al igual que los resultados teóricos anteriores, estas determinaciones se llevaron a cabo dentro de la teoría de Funcionales de la densidad, donde el nivel de teoría empleado fue B3LYP/6-311+G(2d,p). Las contribuciones del contacto de Fermi, los valores experimentales de  $J$  y los índices de deslocalización obtenidas con el mismo nivel de teoría se presentan en la tabla 4.10.

	Br			CN			CHO			NO <sub>2</sub>		
	FC	J <sub>exp</sub>	$\delta(H,H')$	FC	J <sub>exp</sub>	$\delta(H,H')$	FC	J <sub>exp</sub>	$\delta(H,H')$	FC	J <sub>exp</sub>	$\delta(H,H')$
<sup>3</sup> J <sub>H1,H2</sub>	8.391	8.88	646	8.186	8.70	630	8.190	9.01	576	8.876	8.86	662
<sup>3</sup> J <sub>H2,H3</sub>	5.890	6.49	526	5.968	6.58	528	5.702	6.53	509	5.672	6.55	517
<sup>3</sup> J <sub>H3,H4</sub>	7.860	8.45	643	7.877	8.50	639	7.487	8.45	605	8.124	8.52	664
<sup>4</sup> J <sub>H1,H3</sub>	0.799	1.11	150	0.830	1.10	154	0.796	1.05	132	0.747	1.07	137
<sup>4</sup> J <sub>H2,H4</sub>	0.938	1.26	177	0.923	1.22	173	1.106	1.38	185	0.956	1.22	174
<sup>4</sup> J <sub>H4,H10</sub>	-0.660	[0.6]	913	-0.669	[0.61]	865	-0.706	[0.6]	948	-0.573	[0.6]	919
<sup>5</sup> J <sub>H1,H4</sub>	0.851	0.76	34.0	0.902	0.82	35.3	0.909	0.81	28.7	0.794	0.82	31.7
<sup>5</sup> J <sub>H1,H10</sub>	0.954	0.95	53.9	0.979	0.98	56.3	0.998	0.94	51.9	0.844	0.98	52.4
<sup>5</sup> J <sub>H3,H10</sub>	0.509	0.38	15.1	0.509	0.38	14.4	0.512	0.36	14.3	0.444	0.38	16.2

	CH <sub>2</sub> Cl			CH <sub>2</sub> OH			OCH <sub>3</sub>		
	FC	J <sub>exp</sub>	$\delta(H,H')$	FC	J <sub>exp</sub>	$\delta(H,H')$	FC	J <sub>exp</sub>	$\delta(H,H')$
<sup>3</sup> J <sub>H1,H2</sub>	8.198	8.89	654	8.208	8.89	664	7.655	8.26	621
<sup>3</sup> J <sub>H2,H3</sub>	5.796	6.45	518	5.755	6.43	519	5.677		523
<sup>3</sup> J <sub>H3,H4</sub>	7.710	8.46	626	7.721	8.44	631	7.655	7.94	638
<sup>4</sup> J <sub>H1,H3</sub>	0.769	1.00	156	0.807	1.10	159	0.871		163
<sup>4</sup> J <sub>H2,H4</sub>	1.012	1.32	181	1.021	1.36	183	0.871		175
<sup>4</sup> J <sub>H4,H10</sub>	-0.684	[0.61]	916	-0.679	[0.61]	936	-0.655	[0.59]	844
<sup>5</sup> J <sub>H1,H4</sub>	0.912	0.81	35.3	0.914	0.79	36.5	0.940		35.6
<sup>5</sup> J <sub>H1,H10</sub>	1.019	1.10	57.9	1.009	0.94	59.0	0.955	0.98	56.3
<sup>5</sup> J <sub>H3,H10</sub>	0.522	0.39	14.8	0.521	0.38	15.1	0.520	0.36	14.4

Tabla 4.10 Contribución FC,  $J$ 's experimentales, e índices de deslocalización  $\delta(H,H') \times 10^5$  de los derivados antracénicos. Los cálculos se realizaron con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(2d,p).

La correlación entre los índices de deslocalización y los acoplamientos vecinales y a larga distancia se muestra en la figura 4.7; mientras la correlación entre  $\delta(H,H')$  y el contacto de Fermi, principal contribución a los acoplamientos protón-protón, se presenta en la figura 4.8.

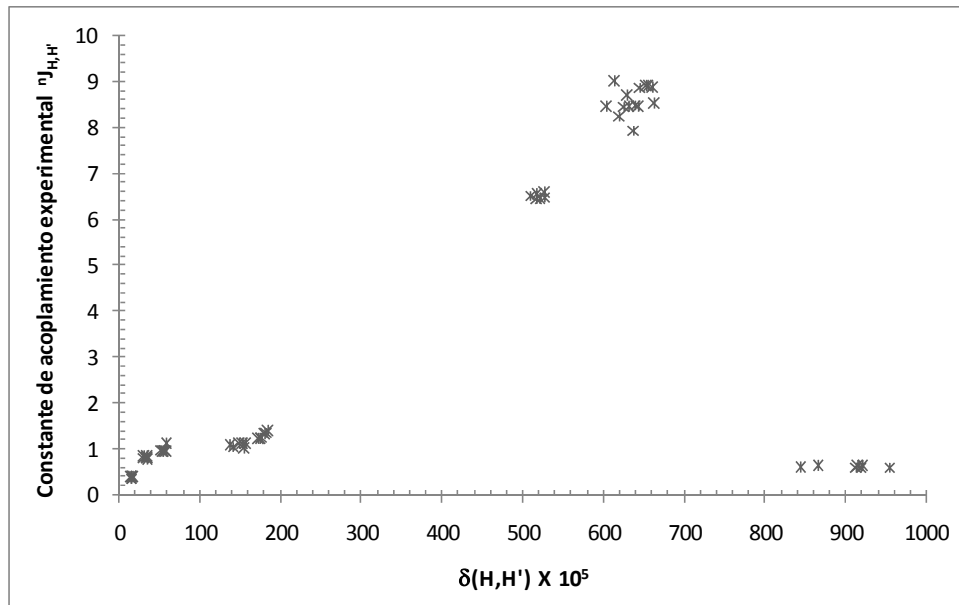


Figura 4.7. Correlación entre las constante de acoplamientos experimentales ( ${}^nJ_{H,H'}$ ) y el índice de deslocalización  $\delta(H,H') \times 10^5$  para todos los sistemas antracénicos.

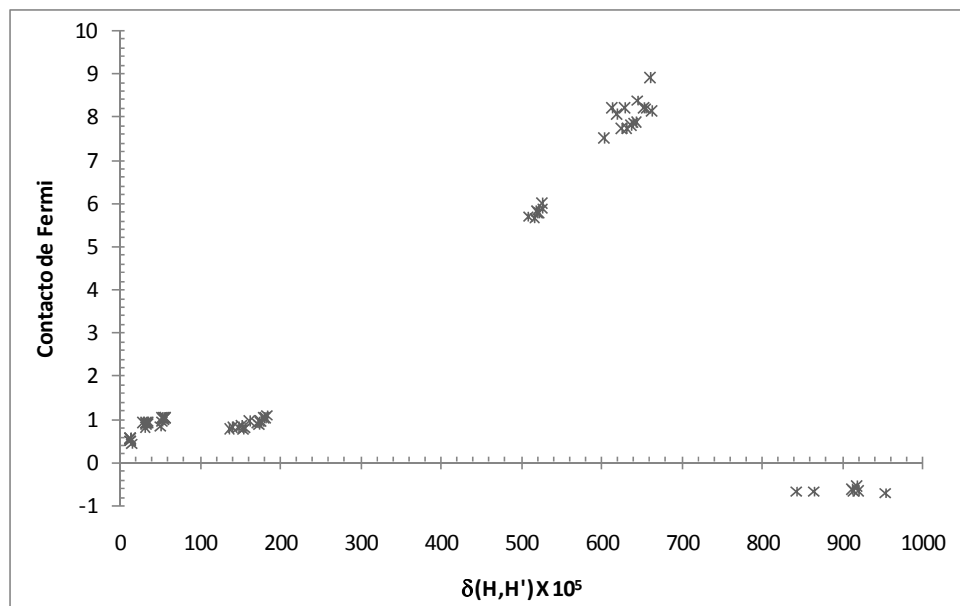


Figura 4.8 Correlación entre la contribución del contacto de Fermi y el índice de deslocalización  $\delta(H,H') \times 10^5$  para todos los sistemas antracénicos.

Aunque la densidad del hoyo de Fermi, fenómeno directamente involucrado en la definición de los índices de deslocalización, no es una función monótona de la distancia entre los átomos implicados, los valores de los  $\delta(H,H')$  decrecen rápidamente con el número de enlaces que separan a los núcleos involucrados. Por ejemplo, para el 9-bromoantraceno, los índices de deslocalización son:  $\delta(H1,H2)= 646 \times 10^{-5}$ ,  $\delta(H1,H3)= 150 \times 10^{-5}$  y  $\delta(H1,H4)= 34 \times 10^{-5}$  para los átomos separados por tres, cuatro y cinco enlaces de distancia respectivamente. Sin embargo, tanto las  $J$ 's experimentales como la contribución del contacto de Fermi decrecen en forma paralela y no dependen del número de enlaces involucrados. Por ello, el análisis de estas correlaciones debe hacerse de acuerdo al número de enlaces involucrados en el acoplamiento.

**Acoplamientos  $^3J_{H,H}$ .** El análisis tanto de la tabla 4.11 como de las figuras 4.2 y 4.3 demuestran la correlación lineal que tienen los índices de deslocalización con la magnitud de los acoplamientos vecinales y con la contribución del contacto de Fermi. Por ejemplo, el 9-hidroximetilencloroantraceno presenta los índices de deslocalización  $\delta(H1,H2)= 664 \times 10^{-5}$ ,  $\delta(H2,H3)= 519 \times 10^{-5}$   $\delta(H3,H4)= 631 \times 10^{-5}$ , mientras que los valores de los acoplamientos y sus contribuciones del contacto de Fermi para estos sistemas son, 8.89(8.20) Hz, 6.43(5.75) Hz y 8.84(7.72) Hz respectivamente.

**Acoplamientos  $^4J_{H,H}$ .** La relación entre los índices de deslocalización y los constantes de acoplamiento a cuatro enlaces de distancia no muestra el mismo comportamiento que los sistemas anteriores. Los índices de deslocalización  $\delta(H1,H3)$  y  $\delta(H2,H4)$  tienen un comportamiento lineal con respecto a los valores de  $^4J_{H1,H3}$  y  $^4J_{H2,H4}$  y al igual que sus respectivas contribuciones al contacto de Fermi. Sin embargo, la relación entre  $\delta(H4,H10)$ , los acoplamientos  $^4J_{H4,H10}$  y sus respectivos contactos de Fermi presentan dos comportamientos diferentes: (1) Sus correspondientes índices de deslocalización son los más grandes ( $-900 \times 10^{-5}$ ) de todos los tipos de acoplamientos, incluyendo las constantes de acoplamiento vecinales. (2) Los términos del contacto de Fermi son negativos para estos acoplamientos en todos los derivados antracénicos.

Estas observaciones pueden ser producto de los diferentes arreglos geométricos que presentan los acoplamientos a cuatro enlaces de distancia (figura 4.6). Mientras los acoplamiento  $^4J_{H1,H3}$  y  $^4J_{H2,H4}$  presentan un arreglo conocido como M o W, el

acoplamiento  ${}^4J_{H_4,H_{10}}$  tiene un arreglo que nosotros hemos definido como “*arreglo tipo techo de dos aguas*” formado por los cinco núcleos involucrados en este acoplamiento. Al parecer, el *mecanismo del acoplamiento* entre los núcleos H4 y H10 es una extensión del modelo vectorial de Dirac propuesto para acoplamientos geminales, el cual predice que tanto la constante de acoplamiento como el contacto de Fermi deben ser negativas. Desafortunadamente, el signo de las constantes de acoplamiento  ${}^4J_{H_4,H_{10}}$  no pudo ser comprobada, ya que fue imposible irradiar apropiadamente el protón H10 para determinar experimentalmente este signo.

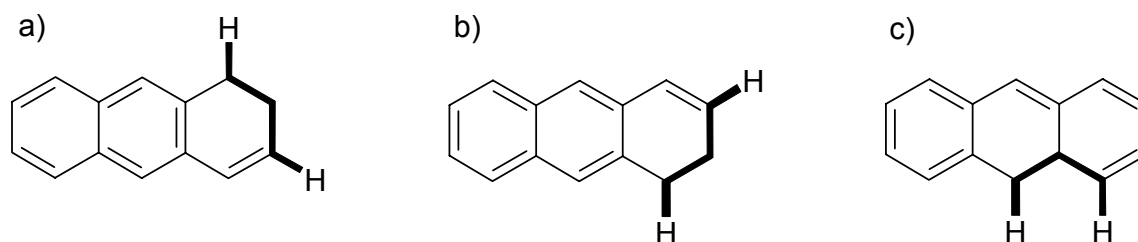


Figura 4.6 Arreglos geométricos para los acoplamientos a cuatro enlaces de distancia. a)  ${}^4J_{H_1,H_3}$  y b)  ${}^4J_{H_2,H_4}$ , muestran un arreglo M o W y c)  ${}^4J_{H_4,H_{10}}$  presenta un arreglo de tipo techo de dos aguas.

**Acoplamientos  ${}^5J_{H,H}$ .** Aunque la magnitud de contacto de Fermi y los acoplamientos a cinco enlaces de distancia tienen valores muy pequeños, los índices de deslocalización de estos sistemas también tienen un comportamiento lineal con respecto al índice de deslocalización. Por ejemplo, el 9-nitroantraceno presenta los índices de deslocalización  $\delta(H_1,H_4) = 31.7 \times 10^{-5}$ ,  $\delta(H_1,H_{10}) = 52.4 \times 10^{-5}$   $\delta(H_3,H_{10}) = 16.2 \times 10^{-5}$ , mientras que los valores de los acoplamientos y sus contribuciones del contacto de Fermi son, 0.82(0.80), 0.98(0.85) y 0.38(0.45) Hz respectivamente. Esta tendencia se observa para todos los acoplamientos a cinco enlaces de distancia.

## Conclusiones

La medición precisa de las constantes de acoplamiento protón-protón de los derivados antracénicos nos permitió realizar un análisis exhaustivo sobre las predicciones teóricas de los acoplamientos vecinales y a larga distancia calculados dentro de la Teoría de Funcionales de la Densidad por el método GIAO.

El método modificado de duplicación de J's en el dominio de las frecuencias mostró ser robusto y preciso para determinar e interpretar las constantes de acoplamiento en señales múltiples de primer orden. Las mediciones reportadas tienen un error aproximado de  $\pm 0.03$  Hz entre las señales involucradas en el acoplamiento.

El acoplamiento vecinal  ${}^3J_{H1,H2}$  es el único que presenta modificaciones sustanciales al cambio de sustituyente en los derivados antracénicos.

Con excepción de los acoplamientos  ${}^4J_{H4,H10}$ , el método de doble resonancia permitió determinar de manera relativa los signos de las constantes de acoplamiento, tomando como referencia los acoplamientos vecinales.

El estudio de las correlaciones teórico-experimentales de las constantes de acoplamiento muestra que ninguno de los niveles de teoría empleados reproduce de manera precisa todas las  ${}^nJ_{H,H}$  de un mismo sistema. Sin embargo, el análisis general de todas las predicciones indica que los métodos B3LYP/6-31G(d,p) y B3LYP/6-311+G(2d,p) reproducen razonablemente bien estos acoplamientos.

El nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p) reproduce con excelente precisión todos los acoplamiento vecinales, mientras que los acoplamiento a cinco enlaces de distancia son mejor determinados con el método B3LYP/6-31G(d,p). Inesperadamente, los acoplamientos  ${}^4J_{H,H}$  son mejor predichos con B3LYP/STO-3G, sin embargo, esta última conclusión debe ser tomada con reserva, ya que este resultado puede ser un hecho fortuito.

El análisis de las contribuciones electrónicas que originan el acoplamiento indica que: (1) La contribución del contacto de Fermi reproduce en más del 98% el valor

---

experimental de las constantes de acoplamiento vecinales. (2) El término PSO se modifica sustancialmente con la función de base STO-3G en los acoplamientos a cuatro enlaces de distancia. (3) La predicción de los acoplamientos a cinco enlaces de distancia depende fuertemente de que todas las contribuciones electrónicas sean consideradas.

Los índices de deslocalización electrónica correlacionan linealmente con las constantes de acoplamiento. Sin embargo, el análisis debe realizar de acuerdo al número de enlaces involucrados que separan a los núcleos acoplados.

Los valores de  ${}^4J_{H4,H10}$  no correlacionan linealmente con los índices de deslocalización observados con los acoplamientos  ${}^4J_{H1,H3}$  y  ${}^4J_{H2,H4}$ . Este comportamiento puede deberse a los diferentes arreglos geométricos que presentan los núcleos involucrados en el acoplamiento. Parece ser que los arreglos geométricos juegan un papel muy importante en la magnitud de los índices de deslocalización y en los signos, tanto del contacto de Fermi como de las constantes de acoplamiento.

Los derivados antracénicos fueron usados como modelo de estudio debido a su alta simetría y conjugación de enlaces  $\pi$ . La determinación experimental de sus constantes de acoplamiento permitió estudiar teóricamente los mecanismos electrónicos a través de los cuales núcleos distantes se comunican. Dado que el contacto de Fermi es la principal contribución electrónica de los acoplamientos protón–protón, el índice de deslocalización electrónica mostró ser un parámetro capaz de correlacionar con  ${}^nJ_{H,H'}$ .

---

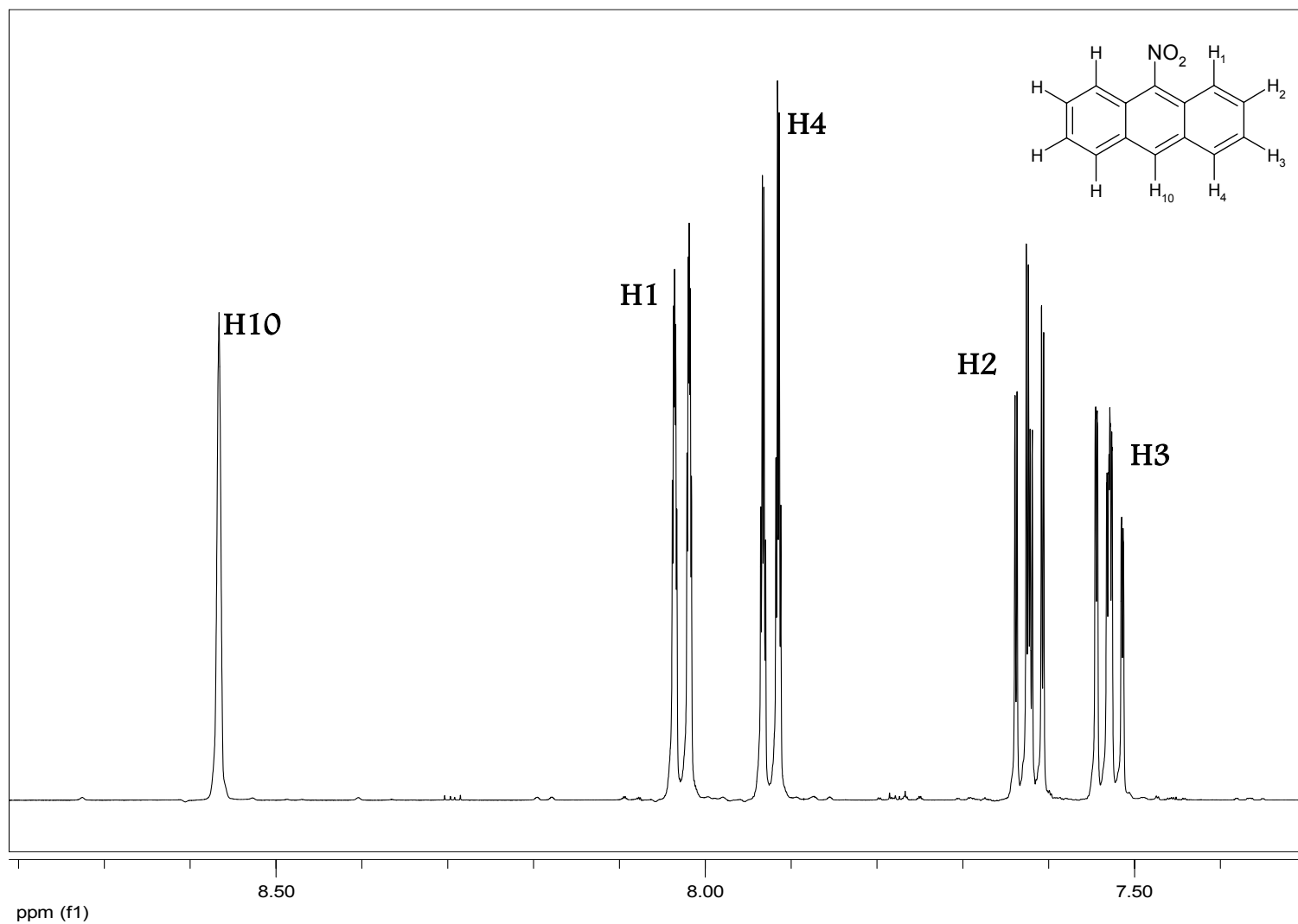
## Bibliografía

- [1] Levitt M. H. Spin Dynamics, Basic of Nuclear Magnetic Resonance. Wiley England 2002.
- [2] Nelson J. H. Magnetic Resonance Spectroscopy. Prentice Hall 2003.
- [3] H. Günther. NMR Spectroscopy. Wiley England 1998, Second Edition.
- [4] Harris R. K. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Longman Scientific & Technical Copublished in the United States John Wiley & Sons 1992.
- [5] Karplus M. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 11.
- [6] Karplus M. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1793.
- [7] Karplus M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870.
- [8] Ramsey N. F.; Purcell E. M. *Phys. Rev.* **1952**, *85*, 143.
- [9] Ramsey N. F. *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 303.
- [10] Eberstadt M.; Gemmecker G.; Mierke D.; Kessler H. *Angew. Chem. Int.* **1995**, *34*, 1671.
- [11] Garza-García A.; Ponzanelli-Velazquez G.; del Río-Portilla F. J. *Magn. Reson.* **2001**, *148*, 214.
- [12] del Río-Portilla F.; Sánchez-Mendoza E.; Constantino-Castillo V.; Del Río Portilla J. A. *Arkivoc* **2003**, *2003*, 203.
- [13] Cobas J. C.; Constantino-Castillo V. M.; Martín-Pastor M.; del Río-Portilla F. *Magn. Reson. Chem.* **2005**, *43*, 843.
- [14] Freeman R.; Whiffen D. H. *Mol. Phys.* **1961**, *4*, 321.
- [15] Evans D. F. and Maher J. P. *Prod. Chem. Soc.* **1961**, 208
- [16] Helgaker T.; Watson M.; Handy N. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9402
- [17] Helgaker T.; Jaszuński M.; Ruud K.; Górska A. *Theor. Chem Acc.* **1998**, *99*, 175.
- [18] Malkin V. G.; Malkina O. L.; Salahub D. R. *Chem. Phys. Letters* **1994**, *221*, 91.
- [19] Malkina O. L.; Salahub D. R.; Malkin V. G. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 8793.
- [20] Autschbach J.; Ziegler T. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9410.
- [21] Sychrovsky V.; Gräfenstein J.; Cremer D. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3530.
- [22] Dickson R. M.; Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5286.
- [23] Bader R. F. W. "A Quantum Theory" Oxford University Press: Oxford U. K. **1990**.
- [24] Matta C. F.; Hernández-Trujillo J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7496.

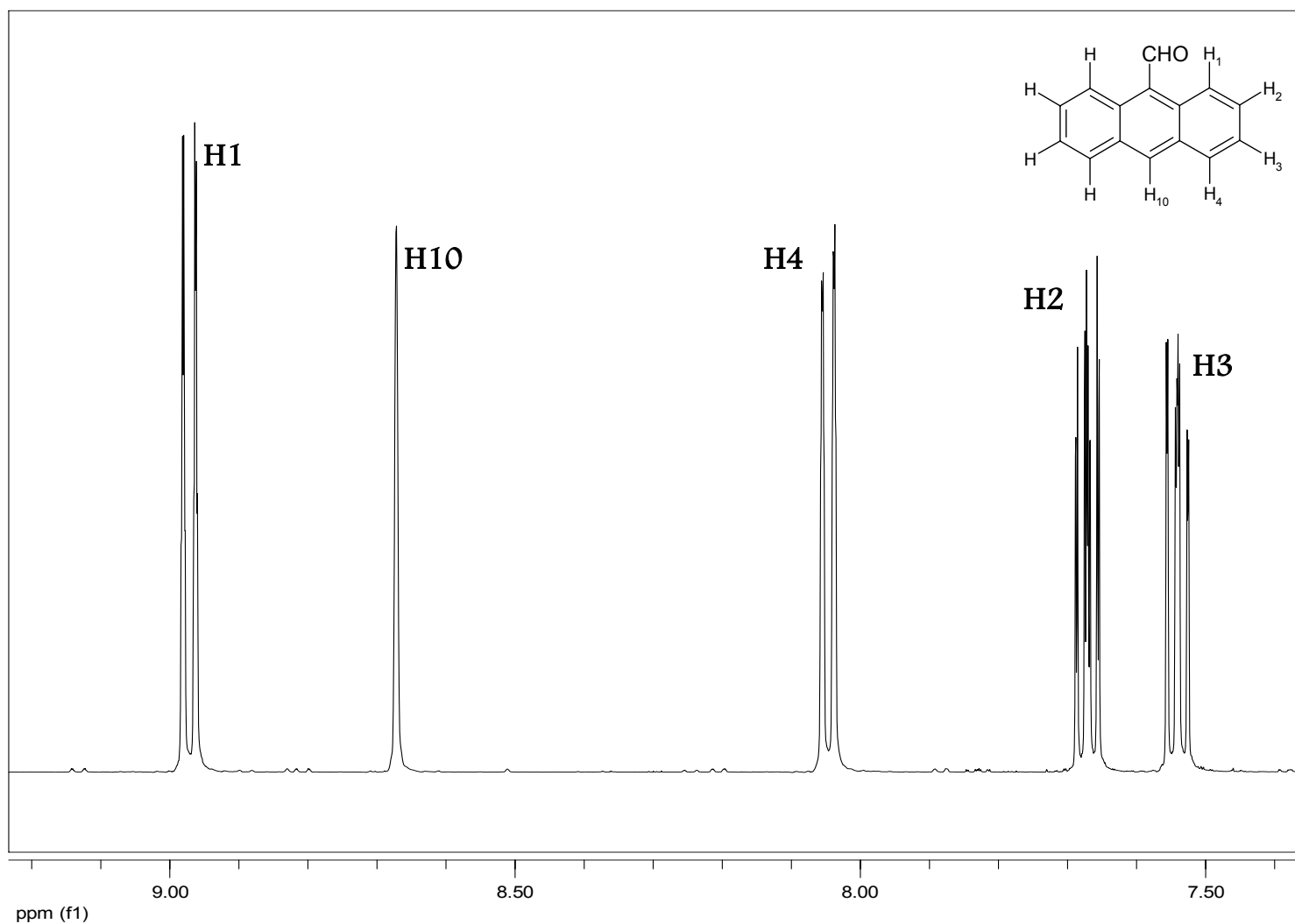


- [25] Bader R. F. W.; Streitwieser A.; Neuhaus A. Laiding K. E.; Speers P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4959.
- [26] Matta C. F.; Hernández-Trujillo J.; Bader R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7369.
- [27] “Applications of the Quantum Theory of Atoms in Molecules in Organic Chemistry - Charge Distribution, Conformational Analysis and Molecular Interactions”, Hernández-Trujillo J.; Cortés-Guzmán F.; Cuevas G. in: *“The Quantum Theory of Atoms in Molecules”*, Matta, C. F.; Boyd, R. J. (editors) Wiley-VHC, Weinheim, **2007**.
- [28] “Spin-Spin Coupling Constants with HF and DFT Methods”, Helgaker, R.; Pecul, M. In: *“Calculation of NMR and EPR Parameters”*, Kaupp, M.; Bühl, M.; Malkin, V. G. (editors) Wiley-VCH. Weinheim, **2004**.
- [29] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [30] Coulson C. A. *Proc. R. Soc. London*, Ser. A **1939**, 169, 413
- [31] Coulson C. A. Longuet-Higgins *Proc. R. Soc. London*, Ser. A **1947**, 191, 39.
- [32] Coulson C. A. Longuet-Higgins *Proc. R. Soc. London*, Ser. A **1948**, 193, 447.
- [33] Salem L. *The molecular Orbital Theory of Conjugated System* W. A. Benjamin Inc. New York 1966.
- [34] Haasnoot C. A. G.; Leeuw F. A. A. M.; Altona C. *Tetrahedron* **1980**, 36, 2783

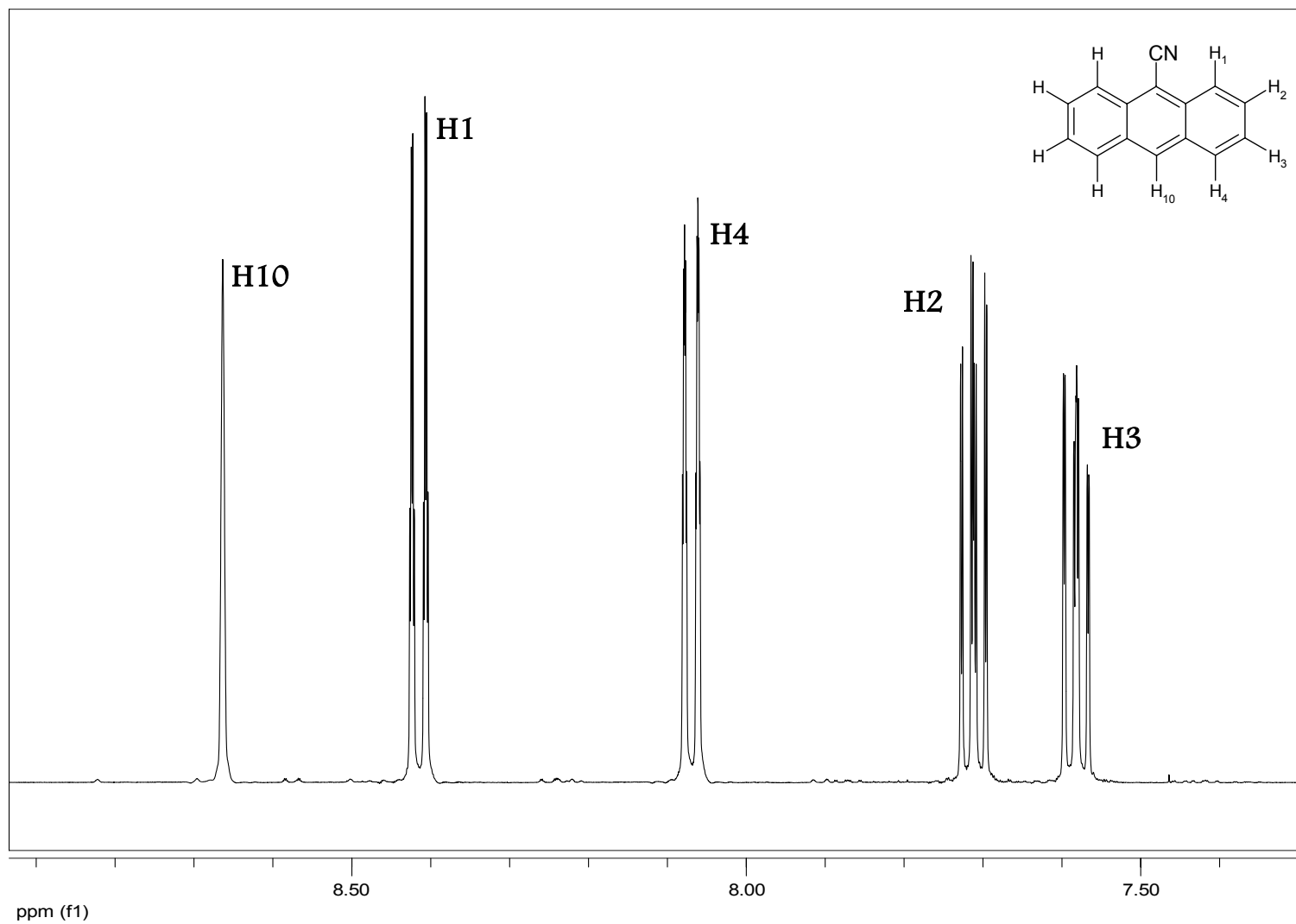
*Espectro del 9-nitroantraceno procesado con el programa MestRe-C 4.7.4*



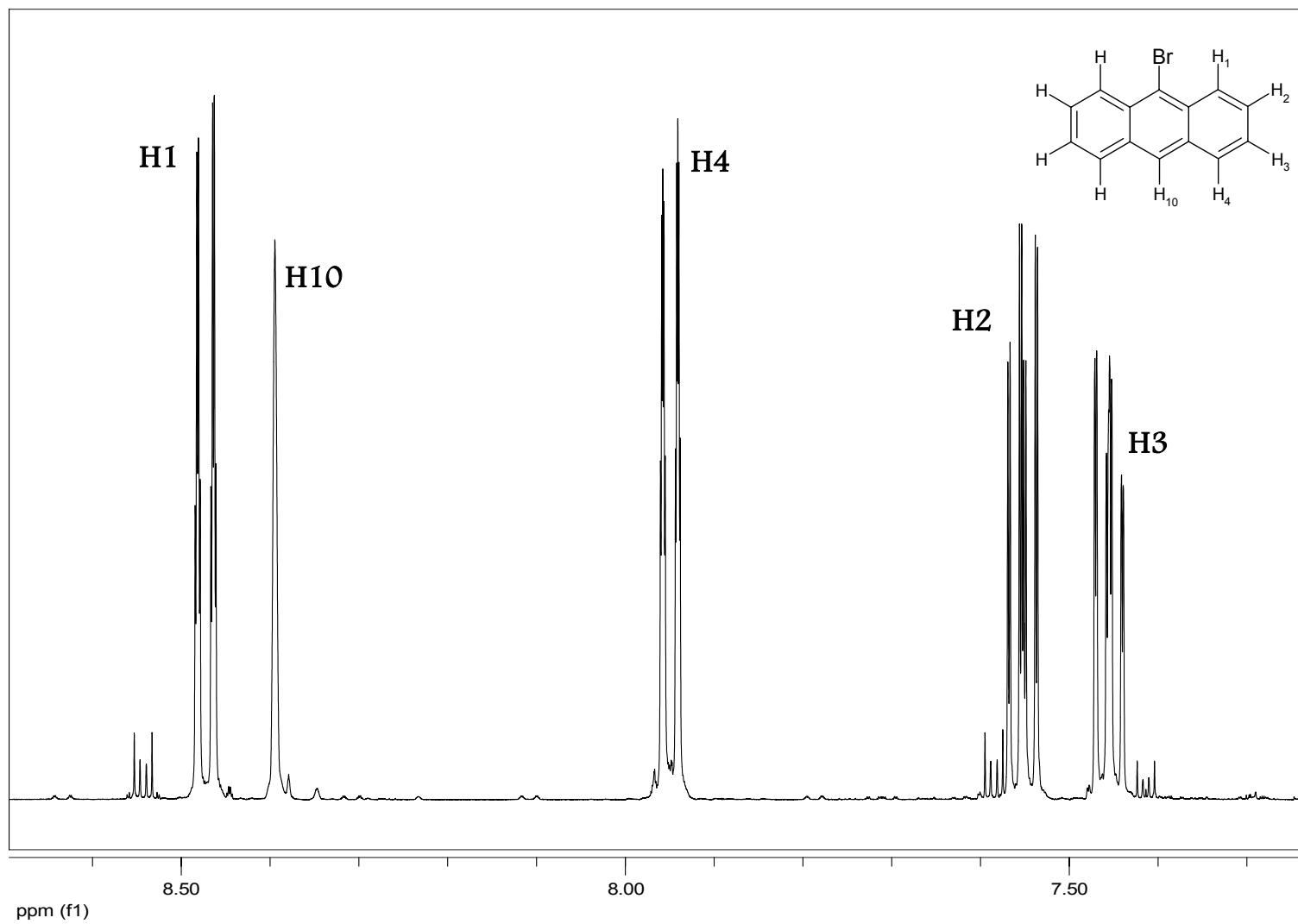
**Espectro del 9-antraaldehído procesado con el programa MestRe-C 4.7.4 (sólo se muestra la región aromática), el protón unido a grupo carbonilo presenta un desplazamiento químico en 11.51 ppm.**



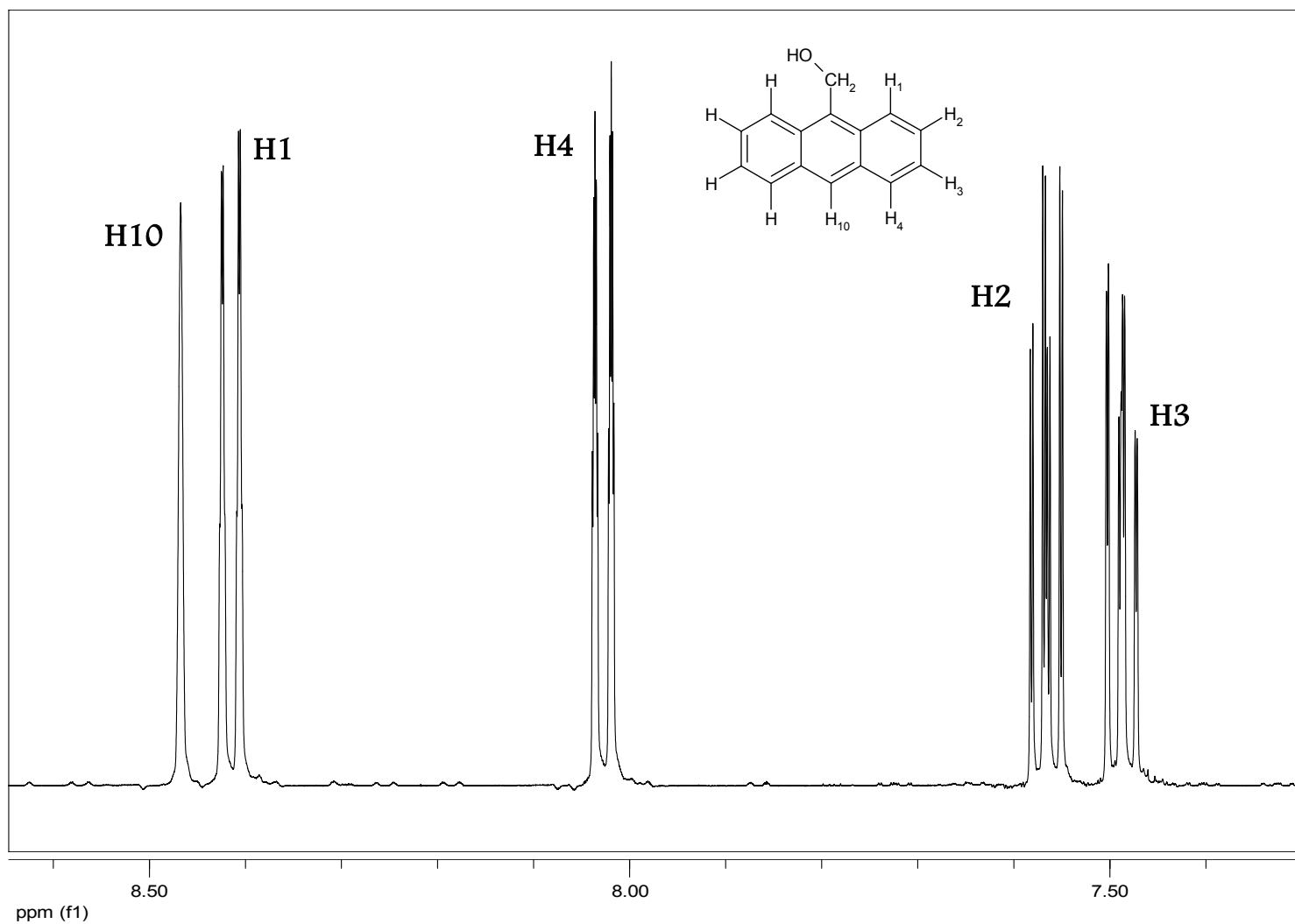
*Espectro del 9-cianoantraceno procesado con el programa MestRe-C 4.7.4*



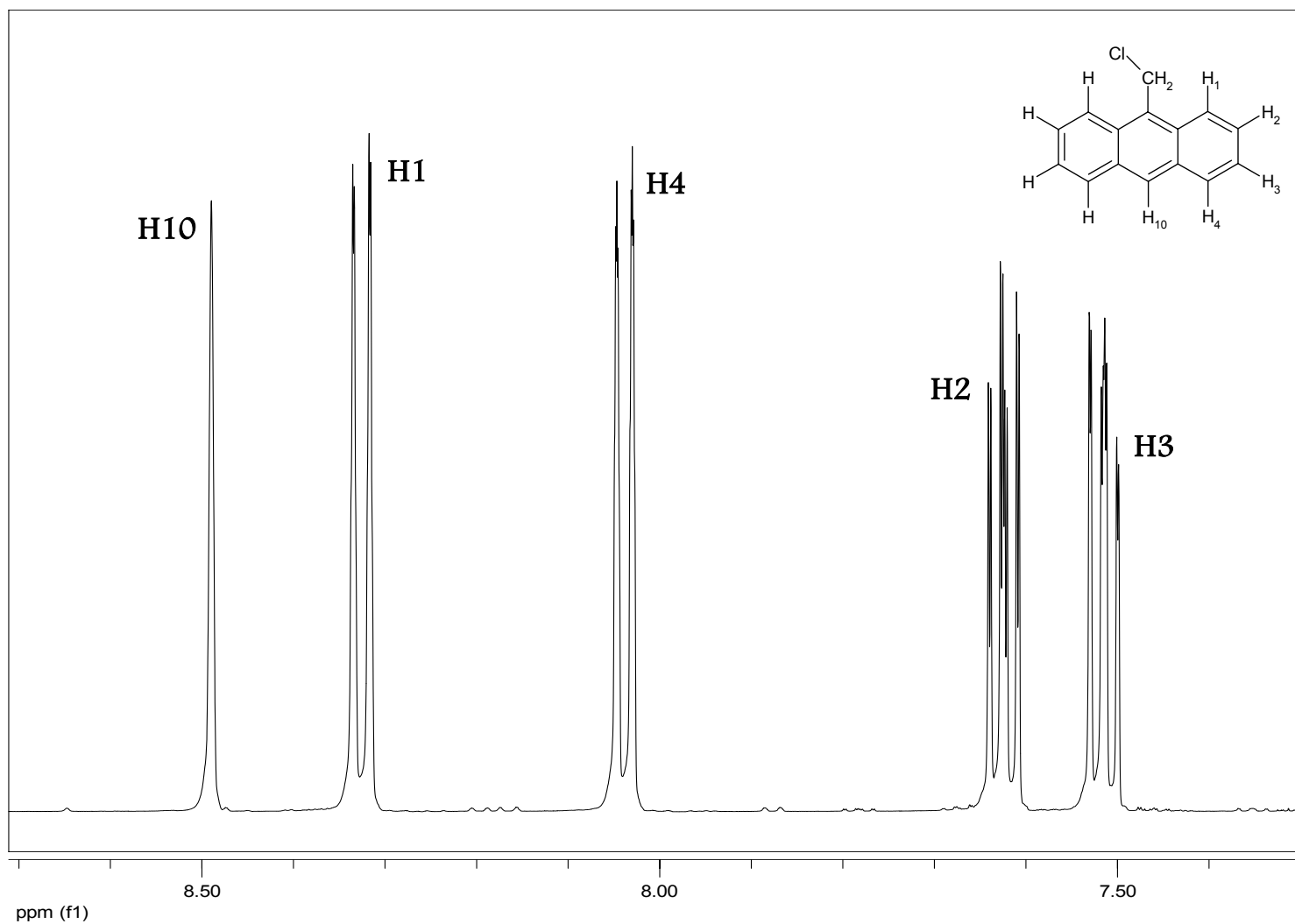
*Espectro del 9-bromoantraceno procesado con el programa MestRe-C 4.7.4*



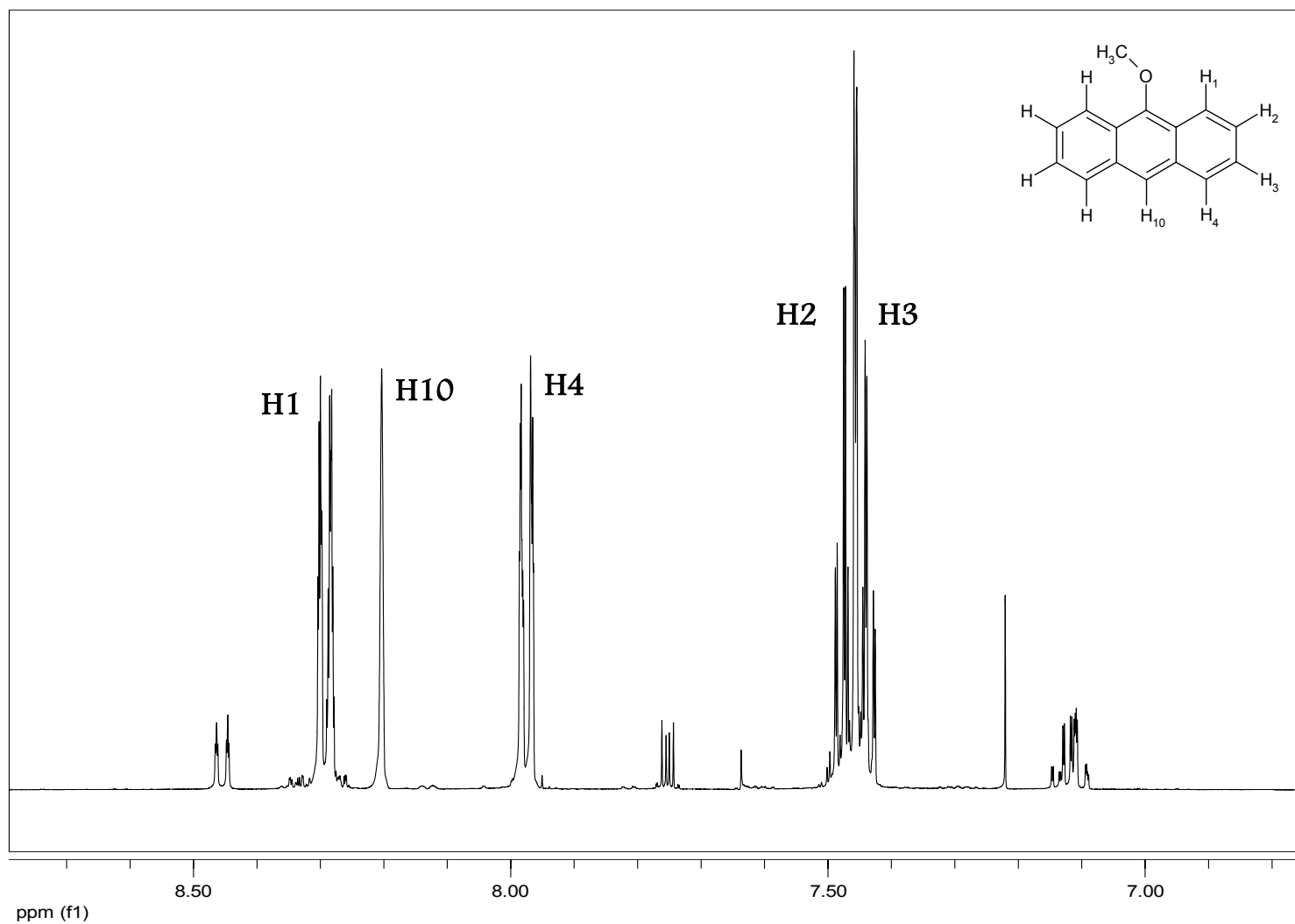
***Espectro del 9-hidroximetileantraceno procesado con el programa MestRe-C 4.7.4 (sólo se muestra la región aromática), los protones del grupo metileno presenta un desplazamiento químico en 5.68 ppm.***



***Espectro del 9-clorometilantraceno procesado con el programa MestRe-C 4.7.4 (sólo se muestra la región aromática), los protones del grupo metileno presenta un desplazamiento químico en 5.62 ppm.***



***Espectro del 9-metoxiantraceno procesado con el programa MestRe-C 4.7.4 (sólo se muestra la región aromática), los protones del grupo metilo presenta un desplazamiento químico en 4.12 ppm.***





## Anexo 2

Tabla 1. Longitudes de enlace (Å) de la parte aromática de los derivados antracénicos.

	<b>Br</b>	<b>CN</b>	<b>CHO</b>	<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>OCH<sub>3</sub></b>	<b>CH<sub>2</sub>Cl</b>	<b>CH<sub>2</sub>OH</b>
<b>C1-C2</b>	1.364	1.365	1.377	1.370	1.370	1.371	1.370
<b>C2-C3</b>	1.419	1.419	1.423	1.413	1.425	1.423	1.424
<b>C3-C4</b>	1.362	1.363	1.372	1.360	1.369	1.368	1.368
<b>C4-C4'</b>	1.426	1.425	1.432	1.426	1.430	1.430	1.430
<b>C1'-C4'</b>	1.444	1.437	1.449	1.445	1.444	1.445	1.446
<b>C1'-C9</b>	1.403	1.411	1.434	1.433	1.407	1.417	1.415
<b>C1-C1'</b>	1.426	1.423	1.435	1.433	1.429	1.432	1.433
<b>C4'-C10</b>	1.392	1.394	1.400	1.387	1.400	1.397	1.397
<b>H1-C1</b>	1.079	1.081	1.080	1.071	1.084	1.084	1.083
<b>H2-C2</b>	1.082	1.082	1.085	1.084	1.086	1.086	1.086
<b>H3-C3</b>	1.082	1.081	1.085	1.083	1.086	1.086	1.086
<b>H4-C4</b>	1.083	1.082	1.086	1.084	1.087	1.087	1.087
<b>H10-C10</b>	1.083	1.084	1.087	1.085	1.087	1.088	1.088

Cálculo de las constantes de acoplamiento y contribuciones electrónicas del 9-antraaldehído empleando los métodos químicos B3LYP/3-21G y B3LYP/6-31G.

<b>3-21G</b>	<b>FC</b>	<b>SD</b>	<b>PSO</b>	<b>DSO</b>	<b>Jcal</b>
$^3J_{H1,H2}$	7.045	0.084	-0.256	0.046	6.92
$^3J_{H2,H3}$	6.279	0.075	0.008	-0.314	6.05
$^3J_{H3,H4}$	6.794	0.068	-0.180	-0.135	6.55
$^4J_{H1,H3}$	0.163	0.067	0.571	-1.644	-0.84
$^4J_{H2,H4}$	0.318	0.063	0.595	-1.705	-0.73
$^4J_{H4,H10}$	-0.919	-0.070	-0.785	1.933	0.16
$^5J_{H1,H4}$	1.107	0.221	0.610	-1.666	0.27
$^5J_{H1,H10}$	1.202	0.090	0.480	-1.281	0.49
$^5J_{H3,10}$	0.723	-0.042	0.283	-0.642	0.32
<b>6-31G</b>					
$^3J_{H1,H2}$	9.734	0.090	-0.271	0.029	9.58
$^3J_{H2,H3}$	8.579	0.078	-0.003	-0.331	8.32
$^3J_{H3,H4}$	9.365	0.073	-0.194	-0.152	9.09
$^4J_{H1,H3}$	0.216	0.068	0.570	-1.654	-0.80
$^4J_{H2,H4}$	0.438	0.064	0.594	-1.716	-0.62
$^4J_{H4,H10}$	-1.387	-0.076	-0.799	1.935	-0.33
$^5J_{H1,H4}$	1.688	0.224	0.622	-1.675	0.86
$^5J_{H1,H10}$	1.784	0.096	0.489	-1.288	1.08
$^5J_{H3,10}$	1.094	-0.044	0.282	-0.647	0.69

Anexo 2.1 Mecanismos electrónicos que originan el acoplamiento: contacto de Fermi (FC), espín-dipolo (SD), paramagnético espín orbita (PSO) y diamagnético espín orbita (DSO) y valores calculados de  $J$ 's con dos modelos químicos. B3LYP/3-21G y B3LYP/6-31G.

Cálculo de las constantes de acoplamiento y contribuciones electrónicas del 9-bromoantraceno empleando los métodos químicos B3LYP/3-21G y B3LYP/6-31G.

<b>3-21G</b>	<b>FC</b>	<b>SD</b>	<b>PSO</b>	<b>DSO</b>	<b>Jcal</b>
$^3J_{H1,H2}$	7.130	0.084	-0.219	0.282	7.28
$^3J_{H2,H3}$	6.253	0.075	0.013	-0.276	6.06
$^3J_{H3,H4}$	6.745	0.068	-0.175	-0.110	6.53
$^4J_{H1,H3}$	0.161	0.067	0.589	-1.513	-0.70
$^4J_{H2,H4}$	0.273	0.064	0.600	-1.674	-0.74
$^4J_{H4,H10}$	-0.944	-0.074	-0.779	1.965	0.17
$^5J_{H1,H4}$	1.074	0.221	0.627	-1.563	0.36
$^5J_{H1,H10}$	1.207	0.091	0.484	-1.221	0.56
$^5J_{H3,10}$	0.737	-0.043	0.286	-0.620	0.36
<b>6-31G</b>					
$^3J_{H1,H2}$	9.855	0.089	-0.239	0.266	9.97
$^3J_{H2,H3}$	8.542	0.078	0.002	-0.293	8.33
$^3J_{H3,H4}$	9.300	0.072	-0.190	-0.127	9.05
$^4J_{H1,H3}$	0.210	0.068	0.586	-1.524	-0.66
$^4J_{H2,H4}$	0.372	0.065	0.598	-1.684	-0.65
$^4J_{H4,H10}$	-1.428	-0.080	-0.793	1.966	-0.34
$^5J_{H1,H4}$	1.637	0.224	0.637	-1.572	0.93
$^5J_{H1,H10}$	1.791	0.097	0.492	-1.227	1.15
$^5J_{H3,10}$	1.119	-0.045	0.285	-0.624	0.74

Anexo 2.2 Mecanismos electrónicos que originan el acoplamiento: contacto de Fermi (FC), espín-dipolo (SD), paramagnético espín orbita (PSO) y diamagnético espín orbita (DSO) y valores calculados de  $J$ 's con dos modelos químicos. B3LYP/3-21G y B3LYP/6-31G.

Cálculo de las constantes de acoplamiento y contribuciones electrónicas del 9-cianoantraceno empleando los métodos químicos B3LYP/3-21G y B3LYP/6-31G.

<b>3-21G</b>	<b>FC</b>	<b>SD</b>	<b>PSO</b>	<b>DSO</b>	<b>Jcal</b>
$^3J_{H1,H2}$	6.551	-0.002	-0.317	-0.177	6.05
$^3J_{H2,H3}$	4.352	0.072	-0.157	-0.251	4.02
$^3J_{H3,H4}$	6.538	0.000	-0.289	-0.309	5.94
$^4J_{H1,H3}$	0.403	0.095	0.217	-1.593	-0.88
$^4J_{H2,H4}$	0.441	0.103	0.230	-1.652	-0.88
$^4J_{H4,H10}$	-0.744	-0.117	-0.417	1.746	0.47
$^5J_{H1,H4}$	1.562	0.300	0.267	-1.600	0.53
$^5J_{H1,H10}$	1.432	0.135	0.206	-1.234	0.54
$^5J_{H3,10}$	0.953	-0.075	0.118	-0.663	0.33
<b>6-31G</b>					
$^3J_{H1,H2}$	9.759	0.089	-0.245	0.003	9.61
$^3J_{H2,H3}$	8.568	0.081	0.000	-0.338	8.31
$^3J_{H3,H4}$	9.333	0.074	-0.189	-0.157	9.06
$^4J_{H1,H3}$	0.245	0.065	0.581	-1.668	-0.78
$^4J_{H2,H4}$	0.422	0.064	0.598	-1.722	-0.64
$^4J_{H4,H10}$	-1.369	-0.074	-0.793	1.928	-0.31
$^5J_{H1,H4}$	1.624	0.222	0.632	-1.685	0.79
$^5J_{H1,H10}$	1.715	0.092	0.494	-1.292	1.01
$^5J_{H3,10}$	1.059	-0.040	0.285	-0.651	0.65

Anexo 2.3 Mecanismos electrónicos que originan el acoplamiento: contacto de Fermi (FC), espín-dipolo (SD), paramagnético espín orbita (PSO) y diamagnético espín orbita (DSO) y valores calculados de  $J$ 's con dos modelos químicos. B3LYP/3-21G y B3LYP/6-31G.

Cálculo de las constantes de acoplamiento y contribuciones electrónicas del 9-nitroantraceno empleando los métodos químicos B3LYP/3-21G y B3LYP/6-31G.

<b>3-21G</b>	<b>FC</b>	<b>SD</b>	<b>PSO</b>	<b>DSO</b>	<b>Jcal</b>
$^3J_{H1,H2}$	7.13	0.08	-0.28	0.12	7.06
$^3J_{H2,H3}$	6.29	0.08	0.00	-0.30	6.07
$^3J_{H3,H4}$	6.80	0.07	-0.18	-0.13	6.56
$^4J_{H1,H3}$	0.14	0.07	0.56	-1.60	-0.83
$^4J_{H2,H4}$	0.29	0.06	0.59	-1.69	-0.75
$^4J_{H4,H10}$	-0.93	-0.07	-0.79	1.94	0.15
$^5J_{H1,H4}$	1.09	0.22	0.60	-1.63	0.28
$^5J_{H1,H10}$	1.21	0.09	0.48	-1.26	0.51
$^5J_{H3,10}$	0.73	-0.04	0.28	-0.63	0.34
<b>6-31G</b>					
$^3J_{H1,H2}$	9.84	0.09	-0.29	0.11	9.75
$^3J_{H2,H3}$	8.60	0.08	-0.01	-0.32	8.35
$^3J_{H3,H4}$	9.37	0.07	-0.19	-0.14	9.11
$^4J_{H1,H3}$	0.18	0.07	0.56	-1.61	-0.81
$^4J_{H2,H4}$	0.40	0.07	0.59	-1.70	-0.65
$^4J_{H4,H10}$	-1.41	-0.08	-0.80	1.95	-0.34
$^5J_{H1,H4}$	1.66	0.22	0.61	-1.64	0.86
$^5J_{H1,H10}$	1.80	0.09	0.49	-1.27	1.11
$^5J_{H3,10}$	1.11	-0.04	0.28	-0.64	0.71

Anexo 2.4 Mecanismos electrónicos que originan el acoplamiento: contacto de Fermi (FC), espín-dipolo (SD), paramagnético espín orbita (PSO) y diamagnético espín orbita (DSO) y valores calculados de  $J$ 's con dos modelos químicos. B3LYP/3-21G y B3LYP/6-31G.

Cálculo de las constantes de acoplamiento y contribuciones electrónicas del 9-hidroximetilenantraceno empleando los métodos químicos B3LYP/3-21G y B3LYP/6-31G.

<b>3-21G</b>	<b>FC</b>	<b>SD</b>	<b>PSO</b>	<b>DSO</b>	<b>Jcal</b>
$^3J_{H1,H2}$	7.077	0.083	-0.270	0.075	6.96
$^3J_{H2,H3}$	6.244	0.075	0.004	-0.308	6.02
$^3J_{H3,H4}$	6.768	0.068	-0.183	-0.132	6.52
$^4J_{H1,H3}$	0.191	0.066	0.563	-1.629	-0.81
$^4J_{H2,H4}$	0.310	0.062	0.592	-1.702	-0.74
$^4J_{H4,H10}$	-0.919	-0.071	-0.787	1.937	0.16
$^5J_{H1,H4}$	1.092	0.220	0.604	-1.656	0.26
$^5J_{H1,H10}$	1.195	0.091	0.474	-1.276	0.48
$^5J_{H3,10}$	0.720	-0.042	0.282	-0.640	0.32
<b>6-31G</b>					
$^3J_{H1,H2}$	9.785	0.088	-0.287	0.058	9.64
$^3J_{H2,H3}$	8.529	0.078	-0.007	-0.325	8.28
$^3J_{H3,H4}$	9.326	0.072	-0.198	-0.149	9.05
$^4J_{H1,H3}$	0.256	0.067	0.562	-1.640	-0.75
$^4J_{H2,H4}$	0.427	0.063	0.592	-1.712	-0.63
$^4J_{H4,H10}$	-1.385	-0.076	-0.800	1.939	-0.32
$^5J_{H1,H4}$	1.663	0.223	0.616	-1.664	0.84
$^5J_{H1,H10}$	1.772	0.096	0.484	-1.282	1.07
$^5J_{H3,10}$	1.088	-0.044	0.281	-0.644	0.68

Anexo 2.5 Mecanismos electrónicos que originan el acoplamiento: contacto de Fermi (FC), espín-dipolo (SD), paramagnético espín orbita (PSO) y diamagnético espín orbita (DSO) y valores calculados de  $J$ 's con dos modelos químicos. B3LYP/3-21G y B3LYP/6-31G.

Valores calculados de las constantes de acoplamiento ( $J_{cal}$ ) para el 9-cianoantraceno, 9-bromoantraceno, 9-nitroantraceno y 9-hidroximetilantraceno con diferentes métodos químicos: (1) B3LYP/6-31G(d), (2) B3LYP/6-31+G(d) y B3LYP/6-31+G(d,p).

	CN			Br		
	6-31G (d)	6-31+G(d)	6-31+G(d,p)	6-31G (d)	6-31+G(d)	6-31+G(d,p)
$^3J_{H1,H2}$	8.69	8.68	8.83	9.16	9.14	9.29
$^3J_{H2,H3}$	6.37	6.34	6.55	6.34	6.32	6.52
$^3J_{H3,H4}$	8.31	8.30	8.44	8.32	8.31	8.45
$^4J_{H1,H3}$	0.07	0.12	0.21	0.20	0.25	0.34
$^4J_{H2,H4}$	0.15	0.20	0.28	0.20	0.25	0.33
$^4J_{H4,H10}$	0.02	-0.03	0.00	0.07	0.02	0.05
$^5J_{H1,H4}$	0.55	0.52	0.59	0.61	0.59	0.65
$^5J_{H1,H10}$	0.70	0.68	0.71	0.73	0.71	0.75
$^5J_{H3,10}$	0.33	0.31	0.36	0.36	0.34	0.39

	NO <sub>2</sub>			CH <sub>2</sub> OH		
	6-31G (d)	6-31+G(d)	6-31+G(d,p)	6-31G (d)	6-31+G(d)	6-31+G(d,p)
$^3J_{H1,H2}$	9.64	9.59	9.76	9.14	9.12	9.29
$^3J_{H2,H3}$	6.31	6.29	6.49	6.32	6.30	6.50
$^3J_{H3,H4}$	8.08	8.07	8.21	8.20	8.18	8.32
$^4J_{H1,H3}$	0.01	0.06	0.15	0.11	0.16	0.25
$^4J_{H2,H4}$	0.50	0.55	0.63	0.36	0.42	0.50
$^4J_{H4,H10}$	0.07	0.02	0.05	0.03	-0.02	0.01
$^5J_{H1,H4}$	0.47	0.44	0.51	0.51	0.48	0.55
$^5J_{H1,H10}$	0.62	0.59	0.63	0.65	0.62	0.66
$^5J_{H3,10}$	0.29	0.27	0.32	0.31	0.29	0.34

## Experimental and Theoretical Analysis of Vicinal and Long-Range Proton–Proton Coupling Constants for Anthracene Derivatives

Ernesto Sánchez-Mendoza,<sup>†</sup> Jesús Hernández-Trujillo,<sup>‡</sup> and Federico del Río-Portilla<sup>\*,†</sup>

Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, and Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, México D. F. 04510, México

Received: May 10, 2007; In Final Form: June 27, 2007

We studied vicinal and long-range coupling constants for 9-anthracene derivatives, e.g., Br, CN, CHO, NO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>OH, and OCH<sub>3</sub>. We performed the accurate measurements using modified *J* doubling in the frequency domain, even for the smallest couplings immersed within the line width. Density functional theory allowed us to reproduce and exhaustively analyze the physical contributions to the values of these spectroscopic parameters. The theory of atoms in molecules defines a delocalization index that correlates linearly with vicinal and long-range coupling constants when they are grouped in terms of the number of bonds between the coupled nuclei. An exception to this behavior is obtained for <sup>4</sup>*J*<sub>H4,H10</sub> values, which have a negative Fermi contact and the largest delocalization index for each molecule. This observation can be explained by a characteristic “gable roof” arrangement formed by the five nuclei involved in the coupling.

### Introduction

The availability of highly precise experimental procedures for the accurate determination of long-range coupling constants and the existence of theoretical methods to predict their values and contributions have oriented our efforts toward an exhaustive analysis of these parameters for 9-anthracene derivatives. In this contribution, we studied the vicinal and long-range coupling constants of this type of molecules with the best accurate experimental determinations, in order to compare with modern theoretical methods and also to provide a physical interpretation of these parameters.

NMR spectroscopy is an indispensable technique for the determination of molecular structure. The nuclear shielding constants and scalar spin–spin coupling constants provide invaluable information of the electronic structure. The vicinal and long-range proton–proton coupling constants comprise a powerful tool for the structure elucidation and conformational analyses of molecules in solution. The size of the coupling constant depends on both the number of bonds that separate the interacting nuclei and the electronic configuration of the molecule. Normally, the measurement of experimental coupling constants in aromatic systems has been carried out by estimation or by simulation using higher order multiplets, although such approaches increase the uncertainty in the comparison between the experimental and theoretical results. The vertiginous development of new methods to predict theoretical coupling constants requires the most accurate experimental determinations, in which several factors interfere, e.g., strongly coupled systems, couplings immersed in the signals, and overlapped and/or complex multiplets. Problems of overlapping and strongly coupled systems can be partially solved by increasing the magnetic field. Nowadays, a large number of experimental techniques capable

of measuring coupling constants immersed in both the signal and in complex multiplets have been developed.<sup>1</sup> One of the most sensitive methods is the modified *J* doubling in the frequency domain.<sup>2</sup> This method uses a set of delta functions (... +1, -1, +1, +1, -1, +1, ...) for in-phase multiplets. These delta functions are defined in the given reference and must not be confused with the chemical shift symbol or the delocalization index defined below. The convolution process, together with the coupling found for it, generates a simplified multiplet that preserves the integral and the position of the original one. If the number of delta functions tends to infinity, the whole operation behaves as a formal deconvolution of the signal, which is a linear process. Modified *J* doubling allowed us to measure very small coupling constants (~0.3 Hz) even if they are immersed in complex multiples and within the line width at the same time.<sup>2–4</sup> This method has the advantage of accurately measuring the magnitude of coupling constants while deconvolving the signals at the same time for nonoverlapped first-order multiplets. At this moment, this is the only method available for the measurement of several small coupling constants immersed in complex multiplets and within the line width.

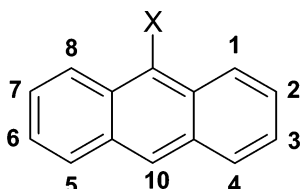
During the last decades, quantum chemistry has focused on the calculation and spectral prediction of these parameters. Most of the theoretical descriptions of spin–spin coupling constants follow the Ramsey and Purcell interpretation<sup>5</sup> and Ramsey formulation.<sup>6</sup> All coupling constants in this work are calculated by adding four different terms: (1) diamagnetic spin–orbit (DSO) and (2) the paramagnetic spin–orbit (PSO), which represent the interactions of the magnetic field of the nuclei mediated by the electron orbital motion; (3) the Fermi contact (FC), which is also a response property reflecting the interaction between the electron spin magnetic moment close to the nucleus and the magnetic field at the nucleus; and (4) the spin-dipole (SD), which describes the interactions between the nuclear magnetic moments as mediated by the electronic spin angular

\* To whom correspondence should be addressed. Tel. (+52) 55 56224613. Fax: (+52) 55 562162203. E-mail: jfrp@servidor.unam.mx.

<sup>†</sup> Departamento de Bioquímica.

<sup>‡</sup> Departamento de Física y Química Teórica.





9-substituent	H1	H2	H3	H4	H10
Br	8.47	7.55	7.46	7.95	8.39
CN	8.42	7.71	7.58	8.07	8.66
CHO	8.97	7.67	7.54	8.05	8.67
NO <sub>2</sub>	8.03	7.62	7.53	7.92	8.57
CH <sub>2</sub> OH	8.42	7.57	7.49	8.03	8.47
CH <sub>2</sub> Cl	8.33	8.04	7.62	7.52	8.49
OCH <sub>3</sub>	8.29	~7.46	~7.46	7.98	8.20

**Figure 1.** 9-Substituted anthracene derivatives used for this study ( $X = \text{Br}, \text{CN}, \text{NO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CHO}, \text{OCH}_3$ ) and their experimental chemical shift in  $\text{CDCl}_3$  referenced with respect to TMS.

momenta. All mechanisms may be important and none can be a priori neglected.<sup>7–12</sup>

Since Karplus<sup>13–15</sup> described the relationships between three-bond coupling constants,  ${}^3J$ , and the H–C–C–H dihedral angle in ethane, many papers have been published where structure or conformation of complex systems are inferred from this property.<sup>16,17</sup> In addition,  ${}^4J$  for H–C–C–C–H fragments with a planar W conformation are the most used long-range coupling constants for structural and conformational assignment.<sup>18,19</sup> However, Karplus relation is not used to describe vicinal coupling constants for unsaturated compounds with  $\pi$  electrons.<sup>20</sup> In the case of aromatic and double bonded molecules, the coupling can be transmitted through both the  $\sigma$  framework and  $\pi$  system, which is assumed to be the main contribution to long-range couplings in this type of compounds.<sup>20,21</sup>

Coupling constants between vicinal H atoms have been interpreted in terms of electron delocalization defined from the integration of the Fermi-hole density over the basins of the H

atoms defined by the quantum theory of atoms in molecules.<sup>22</sup> Within the Hartree–Fock or KS approximations, a delocalization index between the atoms H and H' can be defined as<sup>23</sup>

$$\delta(\text{H,H}') = 4 \sum_{ij} S_{ij}(\text{H}) S_{ij}(\text{H}') \quad (1)$$

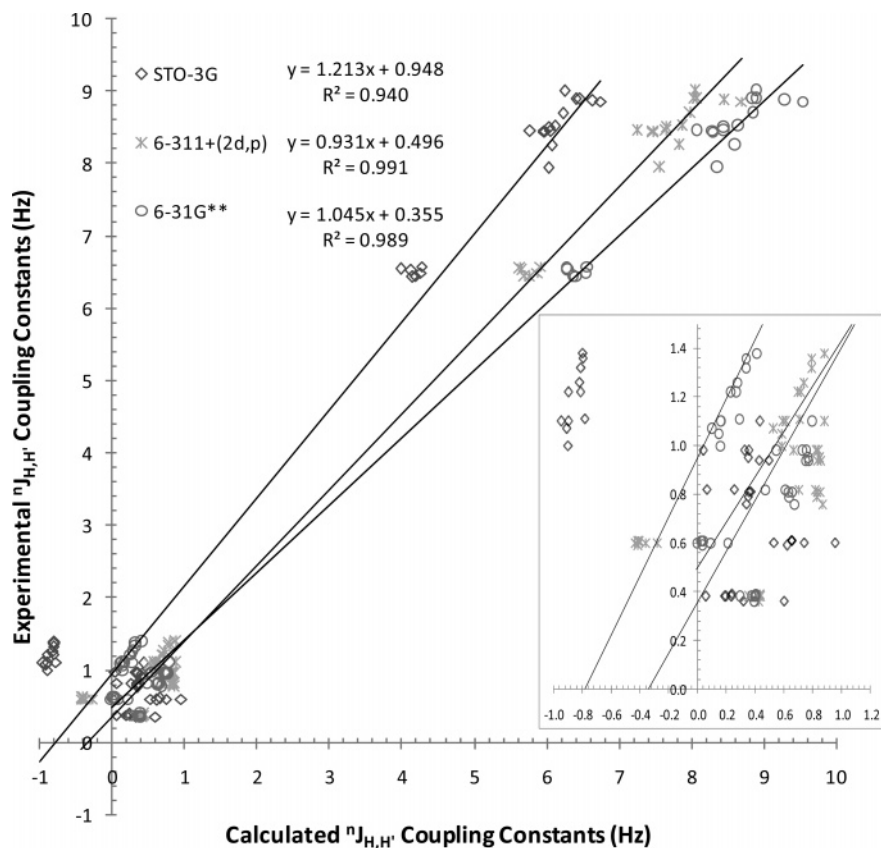
In this expression, the sums run over all of the molecular orbitals; and  $S_{ij}(\text{H})$  and  $S_{ij}(\text{H}')$  are the overlap integrals of molecular orbitals  $i$  and  $j$  over the basins of atoms H and H', respectively.  $\delta(\text{H,H}')$  must not be confused with the chemical shift symbol. Accordingly,  $\delta(\text{H,H}')$  provides a measure of the number of electrons shared between the atoms H and H'. For example, the values of  $\delta(\text{H,H}')$  as a function of the H–C–C–H dihedral angle in ethane display the same behavior as that found by Karplus for the corresponding coupling constants.<sup>24</sup> It has also been reported<sup>25</sup> that for a number of organic molecules, including polybenzenoid hydrocarbons, the Fermi contact produces a dominant contribution to the  ${}^3J_{\text{HH}'}$  values; hence, this property mainly results from the coupling of nuclear spins mediated by the electronic spins with this dominant term of the s-type orbitals at the nuclear positions. In addition, satisfactory empirical correlations between  ${}^3J_{\text{HH}'}$  and  $\delta(\text{H,H}')$  have been obtained, thus supporting the conclusion that proton–proton vicinal coupling constants are a consequence of electron delocalization and exemplify how the Fermi exchange density contains information related to nonbonded atoms.<sup>25,26</sup>

Anthracene is a polybenzenoid compound that has been used in several theoretical studies because of its symmetry, aromaticity, and rigid geometry.<sup>27–29</sup> We present, in this work, a complete study of experimental and theoretical vicinal and long-range coupling constants for 9-anthracene derivatives that present weak coupling constants and none or few overlapped signals. Multiplets with these restrictions can be used to determine the most possible accurate experimental results. We

**TABLE 1: Experimental and Theoretical Values of Vicinal and Long-Range Coupling Constants of 9-Substituted Anthracenes and Delocalization Indexes<sup>a</sup>**

		Br			CN			CH <sub>2</sub> Cl			CH <sub>2</sub> OH			CHO			NO <sub>2</sub>			OCH <sub>3</sub>		
		$J_{\text{cal}}$	$J_{\text{exp}}$	$\delta(\text{H,H}')$	$J_{\text{cal}}$	$J_{\text{exp}}$	$\delta(\text{H,H}')$	$J_{\text{cal}}$	$J_{\text{exp}}$	$\delta(\text{H,H}')$	$J_{\text{cal}}$	$J_{\text{exp}}$	$\delta(\text{H,H}')$	$J_{\text{cal}}$	$J_{\text{exp}}$	$\delta(\text{H,H}')$	$J_{\text{cal}}$	$J_{\text{exp}}$	$\delta(\text{H,H}')$	$J_{\text{cal}}$	$J_{\text{exp}}$	$\delta(\text{H,H}')$
${}^3J_{\text{H1-H2}}$	1	8.44	8.88	646	7.99	8.70	630	8.07	8.89	654	8.02	8.89	664	8.04	9.01	576	8.70	8.86	662	7.41	8.26	621
	2	9.30			8.84			8.88			8.84			8.89			9.53			8.21		
	3	6.63			6.22			6.45			6.40			6.24			6.74			5.86		
${}^3J_{\text{H2-H3}}$	1	5.88	6.49	526	5.92	6.58	528	5.75	6.45	518	5.70	6.43	519	5.65	6.53	509	5.64	6.55	517	5.63		523
	2	6.54			6.57			6.41			6.35			6.30			6.27			6.25		
	3	4.25			4.27			4.18			4.15			4.13			3.98			4.00		
${}^3J_{\text{H3-H4}}$	1	7.65	8.45	643	7.64	8.50	639	7.48	8.46	626	7.48	8.44	631	7.25	8.45	605	7.86	8.52	664	7.41	7.94	638
	2	8.45			8.45			8.29			8.29			8.06			8.65			8.21		
	3	6.06			6.04			5.96			5.97			5.77			6.11			5.86		
${}^4J_{\text{H1-H3}}$	1	0.71	1.11	150	0.61	1.10	154	0.58	1.00	156	0.60	1.10	159	0.59	1.05	132	0.53	1.07	137	0.64		163
	2	0.29			0.16			0.16			0.16			0.14			0.10			0.18		
	3	-0.78			-0.95			-0.90			-0.90			-1.01			-0.91			-0.94		
${}^4J_{\text{H2-H4}}$	1	0.74	1.26	177	0.69	1.22	173	0.79	1.32	181	0.79	1.36	183	0.88	1.38	185	0.71	1.22	174	0.64		175
	2	0.28			0.23			0.34			0.34			0.41			0.27			0.18		
	3	-0.82			-0.90			-0.81			-0.80			-0.80			-0.81			-0.94		
${}^4J_{\text{H4-H10}}$	1	-0.36	0.60	913	-0.41	0.61	865	-0.41	0.61	916	-0.41	0.61	936	-0.44	0.60	948	-0.28	0.60	919	-0.41	0.59	844
	2	0.09			0.04			0.03			0.02			-0.01			0.21			0.03		
	3	0.74			0.66			0.66			0.65			0.53			0.96			0.59		
${}^5J_{\text{H1-H4}}$	1	0.87	0.76	34.0	0.82	0.82	35.3	0.85	0.81	35.3	0.83	0.79	36.5	0.83	0.81	28.7	0.70	0.82	31.7	0.85		35.6
	2	0.68			0.61			0.66			0.64			0.63			0.47			0.64		
	3	0.34			0.26			0.36			0.35			0.37			0.06			0.32		
${}^5J_{\text{H1-H10}}$	1	0.85	0.95	53.9	0.82	0.98	56.3	0.88	1.1	57.9	0.85	0.94	59.0	0.84	0.94	51.9	0.67	0.98	52.4	0.80	0.98	56.3
	2	0.77			0.73			0.80			0.77			0.75			0.55			0.71		
	3	0.35			0.33			0.43			0.43			0.50			0.04			0.37		
${}^5J_{\text{H3-H10}}$	1	0.44	0.38	15.1	0.41	0.38	14.4	0.43	0.39	14.8	0.43	0.38	15.1	0.43	0.36	14.3	0.35	0.38	16.2	0.41	0.36	14.4
	2	0.40			0.37			0.40			0.39			0.40			0.29			0.38		
	3	0.20			0.19			0.24			0.24			0.32			0.06			0.19		

<sup>a</sup> Experimental values ( $J_{\text{exp}}$ ) are the averages between the measurements obtained by modified  $J$  doubling in the multiplets involved. Theoretical values ( $J_{\text{cal}}$ ) were obtained at three levels of theory: (1) B3LYP/6-311+G(2d,p), (2) B3LYP/6-31G\*\*, and (3) B3LYP/STO-3G. Delocalization indices  $\delta(\text{H,H}') \times 10^5$  were calculated only using B3LYP/6-311+G(2d,p), which shows the better results.



**Figure 2.** Correlation between experimental and theoretical coupling constants for all compounds shown in Figure 1 and for B3LYP/6-311+G-(2d,p), B3LYP/6-31G\*\*, and B3LYP/STO-3G levels of theory. (Inset) An expansion of the region at small coupling constants. All  ${}^1J_{H,H'}$  were plotted with their absolute experimental values vs their theoretical ones. This plot shows that the coupling constant can be grouped accordingly by type and does not depend on the substituent, except for  ${}^3J_{H_1,H_2}$ .

discarded several derived compounds that do not comply with these restrictions. The experimental analysis comprises the determination of the magnitude and most of the coupling constant signs. On the other hand, the theoretical study includes the calculation of the four contributions at several levels of theory and their relation with the experimental values. In addition, we tested the ability of the delocalization index to explain the trends of the Fermi contact term in the case of four- and five-bond distance H,H' couplings. In this manner, a consistent picture of experimental coupling constants of small magnitude, their theoretically obtained contributions, and the relationship with the electronic structure of the interacting atoms is achieved, providing a physical meaning for long-range coupling constants in 9-substituted anthracenes. It is known that vicinal coupling constants do not vary significantly with the solvent,<sup>30</sup> and Katritzky<sup>31</sup> has reported that theoretical calculations underestimate vicinal and long-range coupling constants; considering these facts, we did not consider the solvent effects in this work.

## Results and Discussion

The 9-anthracene derivatives displayed in Figure 1 were selected for the study on the basis of their availability and stability. We only worked with typical first-order and nonoverlapped multiplets. All signals were extracted and their coupling constants determined by the modified  $J$  doubling method. The reported values are the average between the determinations measured in both multiplets. In the worst cases, the accuracy is better than  $\pm 0.04$  Hz. No experimental results have been reported before at this level of accuracy for anthracene derivatives. In total, we could measure 20 vicinal and 39 long-range

coupling constants and determine 39 signs, which are reported in Table 1.  ${}^3J_{H_2,H_3}$ ,  ${}^4J_{H_1,H_3}$ ,  ${}^4J_{H_2,H_4}$ , and  ${}^5J_{H_1,H_4}$  of 9-methoxyanthracene were not determined because of the lack of first-order signals. Coupling constant signs were obtained by the double resonance method.<sup>32</sup> Signs of  ${}^4J_{H_1,H_3}$  and  ${}^4J_{H_2,H_4}$  are positive for all systems, as described by Günther;<sup>33</sup> however, we were unable to determine those of  ${}^4J_{H_4,H_{10}}$ , because no significant modification is observed on the H10 multiplet (an apparent singlet) when the appropriate region of the H4 signal is irradiated. Theoretical calculations give uncertain signs for all  ${}^4J_{H_4,H_{10}}$  values; they depend on the level of theory used.

The coupling constants were predicted within the density functional theory (DFT) approach with the gauge-including atomic orbital (GIAO) method including the four contributing terms and the B3LYP density exchange-correlation potential with *Gaussian 03*.<sup>34</sup> The B3LYP density functional provides accurate coupling constant values in many systems.<sup>35</sup> Our discussion will focus on the STO, 6-31G\*\*, and 6-311+G(2d,p) basis sets. The overlap integrals over the topological atoms in the molecules were computed with the program *AIMALL97*<sup>36</sup> and the delocalization indexes were obtained according to eq 1. We analyzed our results accordingly with the number of bonds involved in the coupling and discuss the contribution from the theoretical calculation and correlate the Fermi contact term with the delocalization index.

**Vicinal Coupling Constants ( ${}^3J_{H,H}$ ).** The experimental values for  ${}^3J_{H_1,H_2}$ ,  ${}^3J_{H_2,H_3}$ , and  ${}^3J_{H_3,H_4}$  of all 9-anthracene derivatives lie within the ranges 8.4–9.01, 6.43–6.58, and 8.44–8.48 Hz, respectively. An excellent correlation with the experimental values is obtained using the B3LYP/6-31G\*\* level of theory. For example, for 9-bromineanthracene  ${}^3J_{H_3,H_4}$  has the same value

(8.45 Hz), and seven theoretical calculations have less than 1% error. We observed that whereas B3LYP/STO-3G underestimates all of the vicinal coupling constants, B3LYP/6-311+G(2d,p) overestimates them. In agreement with the results shown in Table 1,  ${}^3J_{\text{H}_1\text{H}_2}$  is the most sensitive constant to the electronic modifications caused by the substituent. The comparison between experimental and theoretical coupling constants is plotted in Figure 2. In keeping with previous reports<sup>25</sup> on  ${}^3J_{\text{HH}'}$  of polybenzenoid hydrocarbons, these coupling constants are dominated by the Fermi contact term, the sum of SD, PSO, and DSO being close to zero; see the Supporting Information.

**Long-Range Coupling Constants ( ${}^4J_{\text{H,H}}$ ,  ${}^5J_{\text{H,H}}$ ).** Whereas a calculation of the Fermi contact term can predict  ${}^3J_{\text{HH}'}$  values within an error less than 2%, the prediction of long-range coupling constants requires the four terms; all mechanisms are important and none can be neglected. The experimental coupling constants  ${}^4J_{\text{H}_1\text{H}_3}$ ,  ${}^4J_{\text{H}_2\text{H}_4}$ , and  ${}^4J_{\text{H}_4\text{H}_{10}}$  are within the range 1.0–1.1, 1.22–1.38, and 0.58–0.60 Hz, respectively. Unexpectedly, the absolute values of four-bond coupling constants are better reproduced with the B3LYP/STO-3G level of theory; although this could be a fortuitous result. Six coupling constants were obtained with an error of less than 10% with respect to the experiment. We obtained the best result for  ${}^4J_{\text{H}_4\text{H}_{10}}$  (absolute values: experimental, 0.61 Hz; theoretical, 0.65 Hz) for 9-(methylchloro)anthracene. Thirteen four-bond coupling constants have an error lower than 30% with respect to the experimental value; these results could be considered a good approximation for this kind of coupling.<sup>31,37</sup> The analysis of the contributions for  ${}^4J_{\text{H,H}'}$  through different basis sets indicates that the PSO term is substantially modified with the STO-3G basis set; see Table 2 for 9-cyanoanthracene. This behavior is observed for all systems under study. The modification of the PSO value may be the term responsible for the magnitude of the four-bond coupling constants. Experimental signals for  ${}^4J_{\text{H}_4\text{H}_{10}}$  were impossible to measure.

The experimental coupling constants  ${}^5J_{\text{H}_1\text{H}_4}$ ,  ${}^5J_{\text{H}_1\text{H}_{10}}$ , and  ${}^5J_{\text{H}_3\text{H}_{10}}$  are in the range 0.79–0.82, 0.94–1.10, 0.36–0.39 Hz, respectively. Five-bond distance coupling constant values are dominated by the Fermi contact; although, the calculated value accuracy depends on all contributions. In general, the experimental measurements are better reproduced using the B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory. There is an excellent agreement with the experimental result for  ${}^5J_{\text{H}_1\text{H}_4}$  of 9-cyanoanthracene; both values give 0.82 Hz (see Table 2). The analysis of all long-range coupling constants indicates that the magnitude of the coupling does not undergo substantial modification when the substituent in the anthracene derivatives is changed.

Our results show that each type of coupling constant is better reproduced with a specific level of theory. However, the 6-311+G(2d,p) basis set reproduces all experimental values with a good approximation. We used the B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory for subsequent studies.

**Coupling Constants and Electron Delocalization.** For the following discussion, we used the results corresponding to the B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory. We analyze the relationship between experimental coupling constants and the Fermi contact term with the delocalization indices defined in eq 1, according with the number of bonds involved (Table 1). Generally speaking, there is a linear correlation between all  ${}^3J_{\text{H,H}}$  and the delocalization indices. The same result can be observed for  ${}^4J_{\text{H,H}}$  and  ${}^5J_{\text{H,H}}$  except for  ${}^4J_{\text{H}_4\text{H}_{10}}$ . All couplings should be grouped for their analysis. In the case of three-bond couplings, the value of the delocalization index  $\delta(\text{H}_2,\text{H}_3)$  is smaller than

**TABLE 2: Four Coupling Constant Terms for 9-Cyanoanthracene<sup>a</sup>**

	CN	FC	SD	PSO	DSO	$J_{\text{cal}}$	$J_{\text{exp}}$
${}^3J_{\text{H}_1\text{H}_2}$	1	8.186	0.022	−0.047	−0.167	7.99	8.70
	2	9.002	0.028	−0.013	−0.177	8.84	
	3	6.687	0.026	−0.35	−0.138	6.22	
${}^3J_{\text{H}_2\text{H}_3}$	1	5.968	0.089	0.184	−0.321	5.92	6.58
	2	6.591	0.091	0.217	−0.329	6.57	
	3	4.648	0.076	−0.167	−0.292	4.27	
${}^3J_{\text{H}_3\text{H}_4}$	1	7.877	0.013	0.085	−0.332	7.64	8.50
	2	8.686	0.021	0.080	−0.341	8.45	
	3	6.637	0.016	−0.312	−0.305	6.04	
${}^4J_{\text{H}_1\text{H}_3}$	1	0.830	0.036	1.437	−1.694	0.61	1.10
	2	0.726	0.035	1.098	−1.701	0.16	
	3	0.411	0.087	0.229	−1.675	−0.95	
${}^4J_{\text{H}_2\text{H}_4}$	1	0.923	0.040	1.491	−1.760	0.69	1.22
	2	0.825	0.039	1.135	−1.767	0.23	
	3	0.508	0.091	0.244	−1.742	−0.90	
${}^4J_{\text{H}_4\text{H}_{10}}$	1	−0.669	0.006	−1.608	1.863	−0.41	0.61
	2	−0.642	0.007	−1.192	1.868	0.04	
	3	−0.659	−0.097	−0.451	1.864	0.66	
${}^5J_{\text{H}_1\text{H}_4}$	1	0.902	0.172	1.449	−1.705	0.82	0.82
	2	1.040	0.173	1.110	−1.711	0.61	
	3	1.376	0.281	0.287	−1.688	0.26	
${}^5J_{\text{H}_1\text{H}_{10}}$	1	0.979	0.039	1.119	−1.318	0.82	0.98
	2	1.155	0.039	0.859	−1.322	0.73	
	3	1.299	0.114	0.221	−1.306	0.33	
${}^5J_{\text{H}_3\text{H}_{10}}$	1	0.509	−0.033	0.640	−0.703	0.41	0.38
	2	0.607	−0.034	0.507	−0.706	0.37	
	3	0.820	−0.064	0.126	−0.697	0.19	

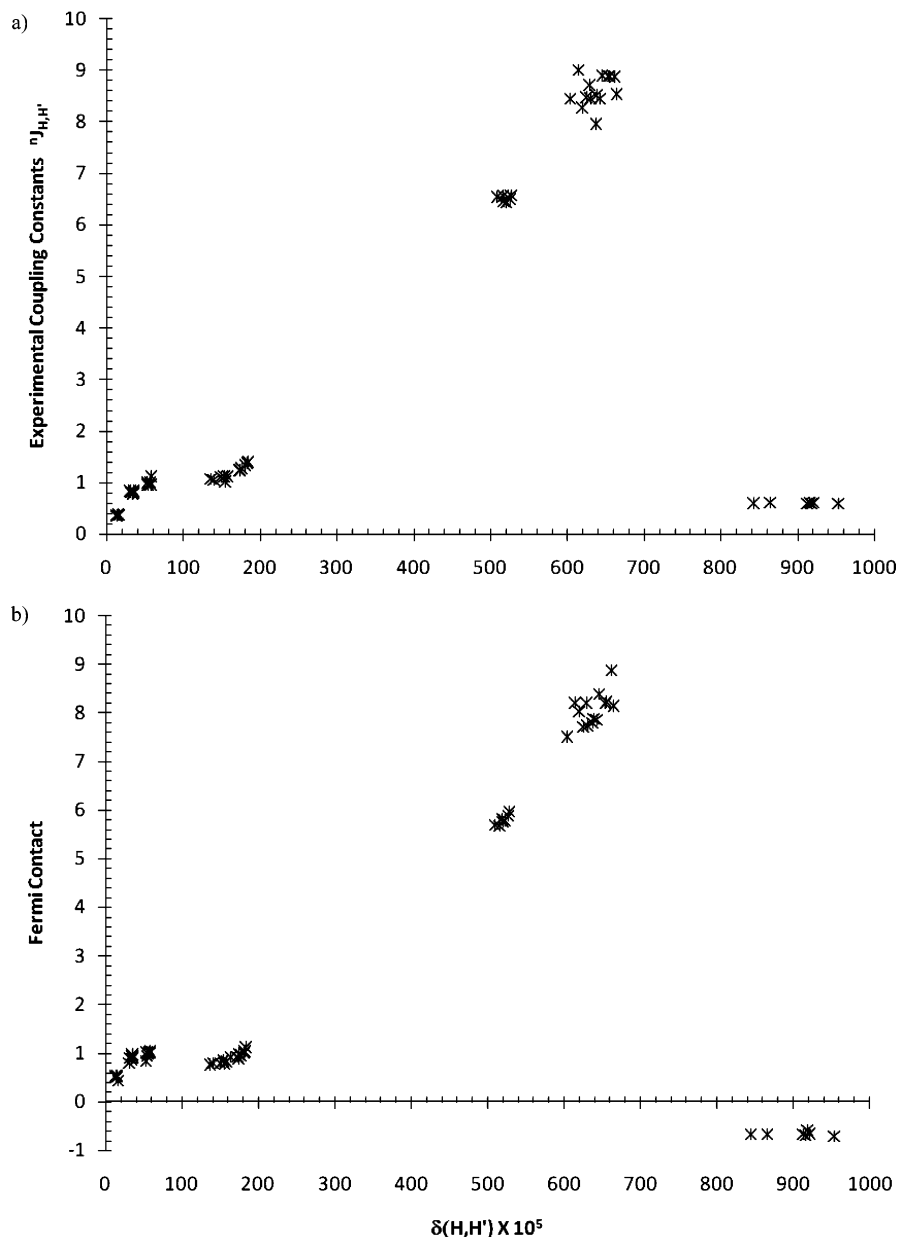
<sup>a</sup> Experimental values ( $J_{\text{exp}}$ ) are the averages between the measurements obtained by modified  $J$  doubling in the multiplets involved. Theoretical values ( $J_{\text{cal}}$ ) were obtained at three levels of theory: (1) B3LYP/6-311+G(2d,p), (2) B3LYP/6-31G\*\*, and (3) B3LYP/STO-3G. FC, Fermi contact; SD, spin-dipole; PSO, paramagnetic spin-dipole; and DSO, diamagnetic spin-dipole.

$\delta(\text{H}_1,\text{H}_2)$  and  $\delta(\text{H}_3,\text{H}_4)$ . This behavior is also observed for the Fermi contact term, which follows the same trend as the corresponding experimental coupling constants.

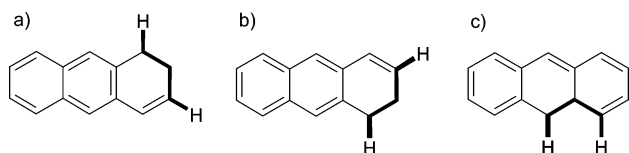
All three different types of  ${}^5J_{\text{H,H}}$  follow a linear behavior with the delocalization index, despite the small values of the latter, as shown in Figure 3a, following the same tendencies as that of the three-bond couplings. In this figure, the presence of three groups related to the three different types of five-bond couplings measured is clear. We observed that the delocalization indices increase in the same manner as the  ${}^5J_{\text{H,H}}$  values, in agreement with the dominant role of the Fermi contact term and the delocalization index (Figure 3b) and is very similar to the one involving all the contributions to the coupling constant (Figure 3a).

Even though, the Fermi-hole density—involved in the definition of the delocalization index—is not a monotonous function of the distance between particles,<sup>25</sup> in the case of long-range couplings, the values of  $\delta(\text{H,H}')$  decrease quickly with the number of bonds that separate the nuclei involved. For example, for 9-bromoanthracene, the delocalization index is  $\delta(\text{H}_1,\text{H}_3) = 149 \times 10^{-5}$  and  $\delta(\text{H}_1,\text{H}_4) = 34 \times 10^{-5}$ , corresponding to atoms separated by four and five bonds, respectively. However, both the experimental coupling constants and their Fermi contact contribution decrease in parallel form and do not depend on the number of bonds involved.

${}^4J_{\text{H,H}'}$  values do not behave as the previous ones. Delocalization indices  $\delta(\text{H}_1,\text{H}_3)$  and  $\delta(\text{H}_2,\text{H}_4)$  and Fermi contact term behave linearly with  ${}^4J_{\text{H}_1\text{H}_3}$  and  ${}^4J_{\text{H}_2\text{H}_4}$  values. The  ${}^4J_{\text{H}_4\text{H}_{10}}$  deserves a separate analysis. All calculated Fermi contact terms for this coupling are negative. The corresponding delocalization indices are the largest for all couplings, e.g.,  $\sim 900 \times 10^{-5}$ .



**Figure 3.** Behavior of the delocalization indices using the B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory vs (a) experimental coupling constant and (b) Fermi contact term. Coupling constants are grouped according with the number of bonds. The Fermi contact term and delocalization indices have a linear correlation, except for those coming from the  ${}^4J_{H4,H10}$ , which have a negative sign. In addition, in these couplings the delocalization indices have the highest values of all the indexes studied.



**Figure 4.** Geometrical arrangement for  ${}^4J_{H,H'}$ . (a)  ${}^4J_{H1,H3}$  and (b)  ${}^4J_{H3,H4}$  show the M or W conformation. (c)  ${}^4J_{H4,H10}$  showing a gable roof conformation.

These results could be characteristic of the different geometric arrangements that  ${}^4J_{H,H'}$  values have; see Figure 4.  ${}^4J_{H1,H3}$  and  ${}^4J_{H2,H4}$  present a known W or M shape (Figure 4a,b);  ${}^4J_{H4,H10}$  shows what we have called a “gable roof” arrangement formed by five nuclei involved in the coupling (Figure 4c). It seems that the geometry between the nucleus to four-bond H4 and H10 is an extension of the geminal arrangement, which causes a similarity in coupling signs and negative Fermi contact terms.

## Conclusion

Accurate experimental determinations of coupling constants of 9-anthracene derivatives allowed us to exhaustively analyze theoretical predictions for vicinal and long-range scalar coupling constants. Experimental reported data were obtained with an error of  $\pm 0.04$  Hz. Our comparison shows that one specific basis set cannot predict all coupling constants accurately. The B3LYP/6-31G\*\* level of theory can be used for three-bond coupling constants.  ${}^3J_{H1,H2}$  is the only coupling constants that shows important changes due to modification by the substituent. The B3LYP/6-311+G(2d,p) calculations better reproduce the  ${}^5J_{H,H'}$ . For  ${}^4J_{H,H'}$ , surprisingly, STO-3G basis set predicts the absolute value; the PSO terms undergo the largest changes for these couplings. We consider that the B3LYP/6-311+G(2d,p) level of theory reasonably reproduces all coupling constants, though. Vicinal coupling constants can be estimated by their contact Fermi term only. However, all other couplings depend on all



terms. DFT theoretical models can predict, in several cases, the exact value of spin–spin coupling constants, allowing us to extract the physical meaning of these parameters.

Delocalization indices for 9-anthracene derivatives linearly correlate with vicinal and long-range coupling constants. However, the analysis of these correlations should be separated by the coupling types.  ${}^4J_{\text{H}_4,\text{H}_{10}}$  values do not correlate linearly with the other delocalization indices. It can be inferred that the geometry of the nuclei involved in the coupling modifies its value. Geometric parameters may be playing a major role on the Fermi contact term and delocalization indices. The four-bond gable roof arrangement generates the largest delocalization indices and negative Fermi contact terms.

9-Anthracene derivatives were used as a model where degrees of freedom are restricted by the planarity of the molecules. Electron delocalization was shown to play a major role in the trends observed for H,H' coupling constants ranging from vicinal to those involving M or W arrangements of four and five bonds, due to the dominant role of the Fermi contact term. It is remarkable that the delocalization index, defined in terms of the pair-density, correlates well with such long couplings. Accurate determination of spin–spin coupling constants constitutes a real challenge for theoretical analysis and can be used as a test for new theoretical models.

## Experimental Methods

**Determination of Coupling Constants.** All compounds are commercially available (Aldrich) and were used without further purification. All experiments were carried out in  $\text{CDCl}_3$ . The  ${}^1\text{H}$  NMR spectra were obtained on a Bruker Advance DMX500 spectrometer operating at 500 MHz at room temperature. Chemical shifts were referenced to internal TMS. Shimming was performed until the TMS signal showed a resolution better than 0.4 Hz. Acquisition time for all samples was 10 s. Spectra were processed using only a baseline correction and no further apodization. All measurements were obtained using the modified  $J$  doubling method<sup>2,3</sup> in both signals involved in the coupling. The biggest coupling constants were determined and deconvolved for each multiplet. Then, this process was repeated to obtain the next bigger coupling, until all were extracted. For extreme cases, where several successive deconvolution processes do not generate well-defined line shapes, data were confirmed by removing from the original experimental signals a set of nonsuccessive coupling constants; when this procedure generates a well-behaved line shape, then it confirms a correct determination. We used 128 delta functions for vicinal coupling constants and 64 for long-range. Coupling constant signs were obtained by the double resonance method described by Freeman.<sup>32</sup> We referenced all signs on the basis of vicinal couplings as positives. All determination signs are clear due to the dispersion signals. However, all  ${}^4J_{\text{H}_4,\text{H}_{10}}$  signs were not measured because the coupling is immerse in the multiplet.

## Theoretical Calculations

Coupling constants were calculated within the DFT approach with the GIAO method including the four contributing terms and the B3LYP density exchange–correlation potential with *Gaussian 03*.<sup>34</sup> The B3LYP density functional provides accurate coupling constant values in many systems.<sup>35</sup> Several structures were fully optimized using the STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G\*, 6-31+G(d), 6-31G\*\*, and 6-311+G(2d,p) basis sets. Our discussion focused only on the results with the STO, 6-31G\*\*, and 6-311+G(2d,p) basis sets, because 3-21G, 6-31G, 6-31G\*, and 6-31+G(d) systematically underestimate coupling constants

(see the Supporting Information). The overlap integrals over the topological atoms in the molecules were computed with the program *AIMALL97*.<sup>36</sup> Delocalization indices were obtained according to eq 1.

**Acknowledgment.** This work was partially supported by CONACYT project 38616 (F.R.P.) ESM wants to thank CONACYT for the scholarship. We are in debt with Marco Antonio Vera for technical support.

**Supporting Information Available:** Two tables for all  ${}^nJ_{\text{H,H}}$  obtained by different levels of theory. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## References and Notes

- Eberstadt, M.; Gemmecker, G.; Mierke, D.; Kessler, H. *Angew. Chem. Int.* **1995**, *34*, 1671.
- Garza-García, A.; Ponzanelli-Velazquez, G.; del Río-Portilla, F. J. *Magn. Reson.* **2001**, *148*, 214.
- del Río-Portilla, F.; Sánchez-Mendoza, E.; Constantino-Castillo, V.; Del Río Portilla, J. A. *Arkivoc* **2003**, *2003*, 203.
- Cobas, J. C.; Constantino-Castillo, V. M.; Martín-Pastor, M.; del Río-Portilla, F. *Magn. Reson. Chem.* **2005**, *43*, 843.
- Ramsey, N. F.; Purcell, E. M. *Phys. Rev.* **1952**, *85*, 143.
- Ramsey, N. F. *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 303.
- Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Salahub, D. R. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 91.
- Malkina, O. L.; Salahub, D. R.; Malkin, V. G. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 8793.
- Helgaker, T.; Jaszuski, M.; Ruud, K.; Górska, A. *Theor. Chem Acc.* **1998**, *99*, 175.
- Helgaker, T.; Watson, M.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9402.
- Autschbach, J.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9410.
- Sychrovsky, V.; Gräfenstein, J.; Cremer, D. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3530.
- Karplus, M. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 11.
- Karplus, M. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1793.
- Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2870.
- Contreras, R. H.; Peralta, J. E. *Prog. NMR Spectrosc.* **2000**, *37*, 321.
- Tomas, W. A. *Prog. NMR Spectrosc.* **1997**, *30*, 183.
- Barfield, M.; Dean, A. M.; Fallick, C. J.; Spear, R. J.; Sternhell, S.; Westerman, P. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1482.
- Constantino, M.; Lacerda, V.; Tasic, L. *J. Mol. Struct.* **2001**, *597*, 129.
- Barfield, M.; Spear, R. J.; Sternhell, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5322.
- Facelli, J. C.; Contreras, R. H.; Kowalewski, D. G.; Kowalewski, V. J.; Piegai, R. N. *J. Mol. Struct. Theochem.* **1983**, *94*, 163.
- Bader, R. F. W. *A Quantum Theory*; Oxford University Press: Oxford U.K., 1990.
- Matta, C. F.; Hernández-Trujillo, J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7496.
- Hernández-Trujillo, J.; Cortés-Guzmán, F.; Cuevas, G. Applications of the Quantum Theory of Atoms in Molecules in Organic Chemistry—Charge Distribution, Conformational Analysis and Molecular Interactions. In *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; Matta, C. F., Boyd, R. J., Eds.; Wiley-VHC: Weinheim, 2007.
- Matta, C. F.; Hernández-Trujillo, J.; Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7369.
- Bader, R. F. W.; Streitwieser, A.; Neuhaus, A.; Laiding, K. E.; Speers, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4959.
- Bartle, K. D.; Jones, D. W.; Matthews, R. S. *Tetrahedron* **1969**, *23*, 2701.
- Schuster, I. I. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5110.
- Ligabue, A.; Pincelli, U.; Lazzaretti, P.; Zanasi, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5513.
- Lazlo, P. Solvent Effects and Nuclear Magnetic Resonance. In *Progress in NMR Spectroscopy*; Emesley, J. W., Feeney, J., Sutcliffe, L. H., Eds.; Elsevier: New York, 1967; Vol. 3, pp 348.
- Katritzky, A. R.; Akhmedov, N. G.; Güven, A.; Scriven, E. F. V.; Majumder, S.; Akhmedova, R. G.; Hall, D. *J. Mol. Struct.* **2006**, *783*, 191.
- Freeman, R.; Whiffen, D. H. *Mol. Phys.* **1961**, *4*, 321.
- Günther, H. Z. *Naturforschung, B* **1969**, *24*, 680.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.;

Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham,

M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision C.02; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

(35) Helgaker, R.; Pecul, M. Spin-Spin Coupling Constants with HF and DFT Methods. In *Calculation of NMR and EPR Parameters*; Kaupp, M., Bühl, M., Malkin, V. G., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.

(36) AIMALL97 Package (D1) for Windows (aim@tkgristmill.com).

(37) Arciniegas, A.; Pérez-Castorena, A.; Cuevas, G.; del Río-Portilla, F.; Romo de Vivar, A. *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*, 30.

# Análisis Teórico-Experimental de las Constantes de Acoplamiento Protón-Protón Vecinales y a Larga Distancia en Derivados Antracénicos<sup>[1]</sup>

Resumen

Estudiamos las constantes de acoplamiento  $J_{HH}$  vecinales y a larga distancia para siete derivados del 9-antraceno (Br, CN, CHO, NO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl, CHOH). Se llevó a cabo la medición de las constantes de acoplamiento con el método modificado de duplicación de  $J$ 's en el dominio de las frecuencias, el cual mostró ser preciso aún con desdoblamientos inmersos en el ancho de la señal. La teoría de Funcionales de la Densidad nos permitió reproducir y analizar las contribuciones físicas de estos parámetros espectroscópicos. La teoría de Átomos en Moléculas (AIM) define un índice de deslocalización  $\delta(H,H)$  que correlaciona linealmente con las constantes de acoplamientos cuando son agrupados en términos del número de enlaces que separan a los núcleos acoplados.

## Introducción

El acoplamiento escalar es el responsable del desdoblamiento de las señales en los espectros de RMN (figura 1) y surge por la interacción magnética entre núcleos activos que se transmite a través de los electrones de enlace.

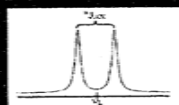


Figura 1. Señal de un núcleo acoplado.

La constante de acoplamiento  $J_{A,X}$  corresponde a la diferencia de frecuencias generada por el desdoblamiento de las señales. Su magnitud depende de diversos factores, tales como el tipo de núcleos involucrados (AX), el número de enlaces que los separan ( $n$ ), la distribución electrónica y el arreglo tridimensional de la molécula.

Determinación de las  $J_{HH}$  Experimentales

El método modificado de duplicación de  $J$ 's en el dominio de las frecuencias<sup>[2-4]</sup> ha resultado ser un método muy sensible en la medición precisa de las constantes de acoplamiento, usa un conjunto de funciones [... +1, -1, +1, +1, -1, +1, ...] para multipletes en fase (figura 2). El proceso de convolución junto con el acoplamiento encontrado genera un multiplete simplificado que preserva la integral y su posición.

Figura 2. Sinopsis de método modificado de duplicación de  $J$ 's para la determinación experimental de las constantes de acoplamiento de los derivados antracénicos.Determinación Teórica de las  $J_{HH}$ 

Muchas de las descripciones teóricas de las constantes de acoplamiento se basan en la formulación propuesta por Ramsey<sup>[5,6]</sup> que corresponde principalmente a la suma de cuatro contribuciones electrónicas: interacción diamagnética espín-orbital (DSCO), interacción paramagnética espín-orbital (PSO), contacto de Fermi (FC) e interacción espín-dipolo (SD).

Índice de Deslocalización y  $J_{HH}$ 

La deslocalización electrónica<sup>[8]</sup> dentro de AIM está definida por la integración de la densidad del hoyo de Fermi sobre las cuenca de los átomos de H. En las aproximaciones de Hartree Fock y de Kohn-Sham, el índice de deslocalización electrónica entre los átomos H y H' se define como:

$$\delta(H, H') = 4 \sum_p S_p(H) S_p(H')$$

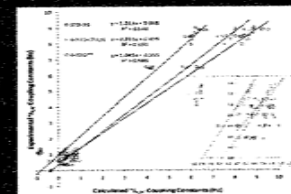
En esta expresión, la suma considera todos los orbitales moleculares;  $S_p(H)$  y  $S_p(H')$  son las integrales de traslape de los orbitales moleculares  $i$  y  $j$  sobre las cuenca de los átomos H y H' respectivamente.

## Resultados

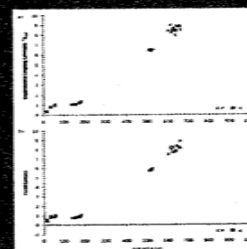
Se llevó a cabo la determinación experimental de las  $J_{HH}$  en los derivados antracénicos. Los cálculos teóricos se realizaron con el programa Gaussian 03<sup>[7]</sup> empleando el funcional B3LYP y diferentes funciones de base. Los índices de deslocalización se realizaron con el programa AIMLL97.<sup>[8]</sup> Los resultados se muestran en la tabla 1 y se correlacionan en las gráficas 1 y 2.

Derivado	Base	FC	PSO	DSCO	SD	Total	Exp.
9-Br	6-31G	1.23	0.15	0.02	0.01	1.41	1.40
	6-31G*	1.25	0.16	0.02	0.01	1.44	1.40
9-CN	6-31G	1.35	0.18	0.03	0.02	1.58	1.55
	6-31G*	1.38	0.19	0.03	0.02	1.62	1.55
9-CHO	6-31G	1.42	0.20	0.04	0.03	1.69	1.65
	6-31G*	1.45	0.21	0.04	0.03	1.73	1.65
9-NO2	6-31G	1.50	0.22	0.05	0.04	1.81	1.75
	6-31G*	1.53	0.23	0.05	0.04	1.85	1.75
9-CH2Cl	6-31G	1.38	0.17	0.03	0.02	1.60	1.58
	6-31G*	1.40	0.18	0.03	0.02	1.63	1.58
9-CHOH	6-31G	1.45	0.19	0.04	0.03	1.71	1.68
	6-31G*	1.48	0.20	0.04	0.03	1.75	1.68

Tabla 1. Valores teóricos y experimentales de los acoplamientos vecinales y a larga distancia de los derivados antracénicos e índices de deslocalización.

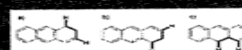


Gráfica 1. Correlación teórico-experimental de los acoplamientos con diferentes funciones de base.

Gráfica 2. a) Correlación  $\delta(H,H)$  vs  $J_{HH,exp}$ . b) Correlación  $\delta(H,H)$  vs Contacto de Fermi.

## Conclusiones

- Se determinaron experimentalmente los acoplamientos vecinales y a larga distancia de los derivados antracénicos.
- La comparación teórico-experimental muestra que una base específica no puede reproducir con precisión todas las  $J$ 's.
- Las  $J_{HH}$  son bien reproducidas sólo con la contribución del contacto de Fermi, mientras que la predicción de los acoplamientos a larga distancia depende de que todos los términos sean considerados.
- Los  $\delta(H,H)$  de los derivados antracénicos correlacionan linealmente con las constantes de acoplamiento con excepción de los acoplamientos  $J_{HH,0}$ 's, parece ser que la geometría de los núcleos involucrados (figura 3) modifica sustancialmente este valor.

Figura 3. Arreglos geométricos para  $J_{HH}$ . a)  $J_{HH,vec}$  y b)  $J_{HH,0}$ . Muestran arreglos  $w$  mientras que el  $J_{HH,0}$  tiene un arreglo tipo techo de dos aguas.

Ernesto Sánchez-Mendoza,<sup>†</sup> Jesús Hernández-Trujillo<sup>†</sup> y Federico del Río Fortilla<sup>†</sup>  
<sup>†</sup>Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, UNAM  
<sup>†</sup>Departamento de Química y Física Teórica, Facultad de Química, UNAM



[1] *J. Phys. Chem.* 4 2007, 11, 8264 [2] *J. Magn. Reson.* 2001, 148, 214 [3] *Isrovia* 2003, 205 [4] *Phys. Rev.* 1952, 65, 144 [5] *Phys. Rev.* 1953, 91, 905 [6] *J. Phys. Chem.* 4 2002, 106, 7369 [7] Gaussian 03, Revision C-02 [8] AIMALL 97 for windows