

VISUALIZACIÓN DEL ACOPLAMIENTO ENTRE ESPINES NUCLEARES EN RMN

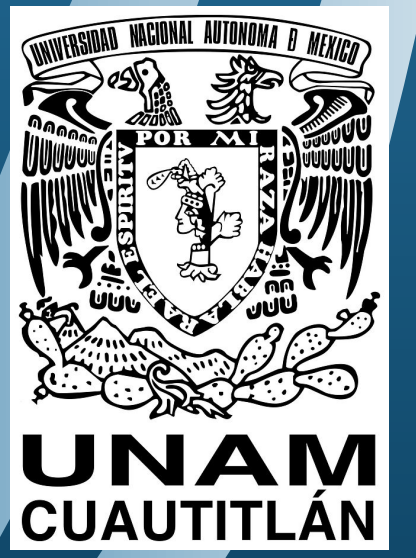


J. L. Torres Moreno¹, B. A. Zúñiga Gutiérrez², A. A. Martínez-Carranza³, A. M. Köster⁴

¹UNAM, FES Cuautitlán. Carretera Cuautitlán-Teoloyucan Km 2.5 San Sebastián Xhala Cuautitlán Izcalli, C.P. 54714, Edo. de México

^{2,3,4}Cinvestav, Departamento de Química. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, C.P. 07360; México, DF

¹jorgeloso.95@hotmail.com, ²bzuniga.51@gmail.com, ³amartinezcar@cinvestav.mx, ⁴akoster@cinvestav.mx



Introducción

Las constantes de acoplamiento entre espines nucleares, J_{PQ} , son un parámetro medido en RMN. El fenómeno básico involucra la interacción entre dos momentos magnéticos de los núcleos a través de los electrones. Los mecanismos conocidos son cuatro:

- Contacto de Fermi (FC)
- Interacción espín-dipolo (SD)
- Interacción espín orbital paramagnética (PSO)
- Interacción espín orbital diamagnética (DSO)

Objetivo

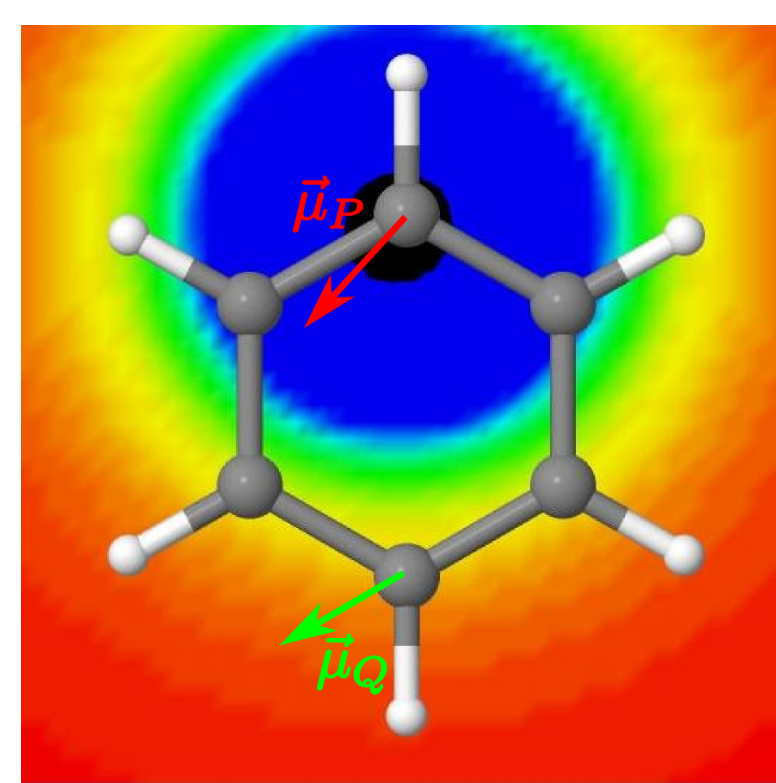
Racionalizar los términos de Ramsey en términos de cantidades conocidas de la física clásica:

- Densidad de corriente: $\vec{J}(\vec{r})$.
- Campo magnético inducido: $\vec{B}(\vec{r})$.
- Densidad de la propiedad.

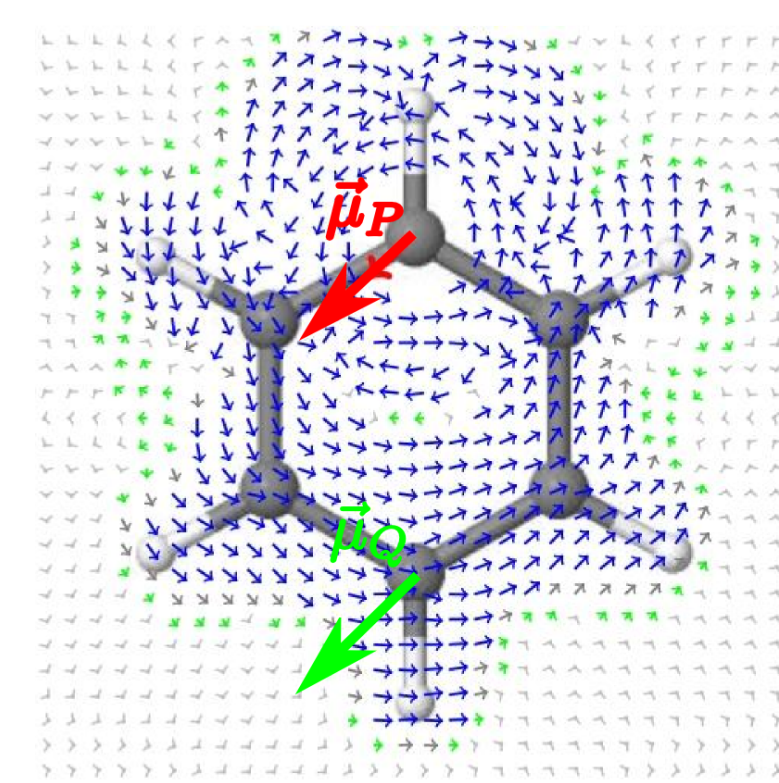
Metodología

- Los cálculos se realizaron empleando el módulo de la propiedad usando la teoría de perturbaciones de la densidad auxiliar implementado en deMon2k.
- Esta implementación es altamente eficiente!
- Todos los cálculos se realizaron con el nivel de teoría: PBE/cc-pVDZ/A2.

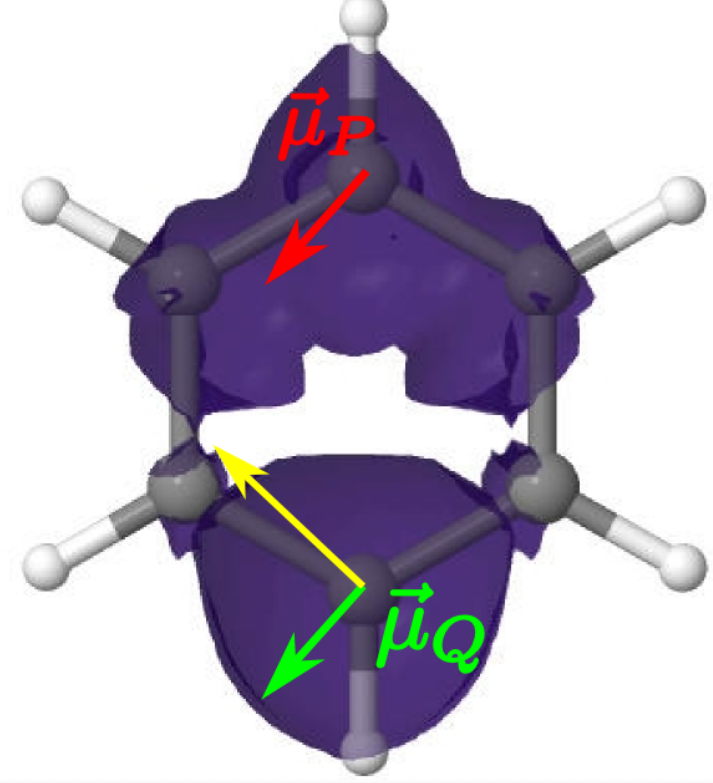
Contacto de Fermi e interacción espín-dipolo



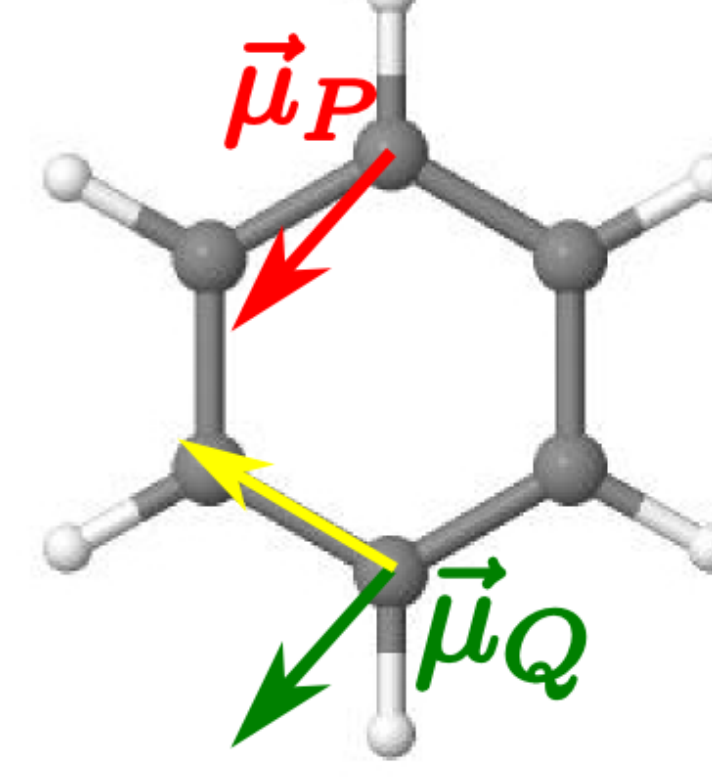
$\vec{\mu}_P$ induce $\vec{B}_P(\vec{r})$



$\vec{B}_P(\vec{r})$ induce $\rho^{\alpha-\beta}(\vec{r}) \rightarrow \vec{\mu}_e(\vec{r})$



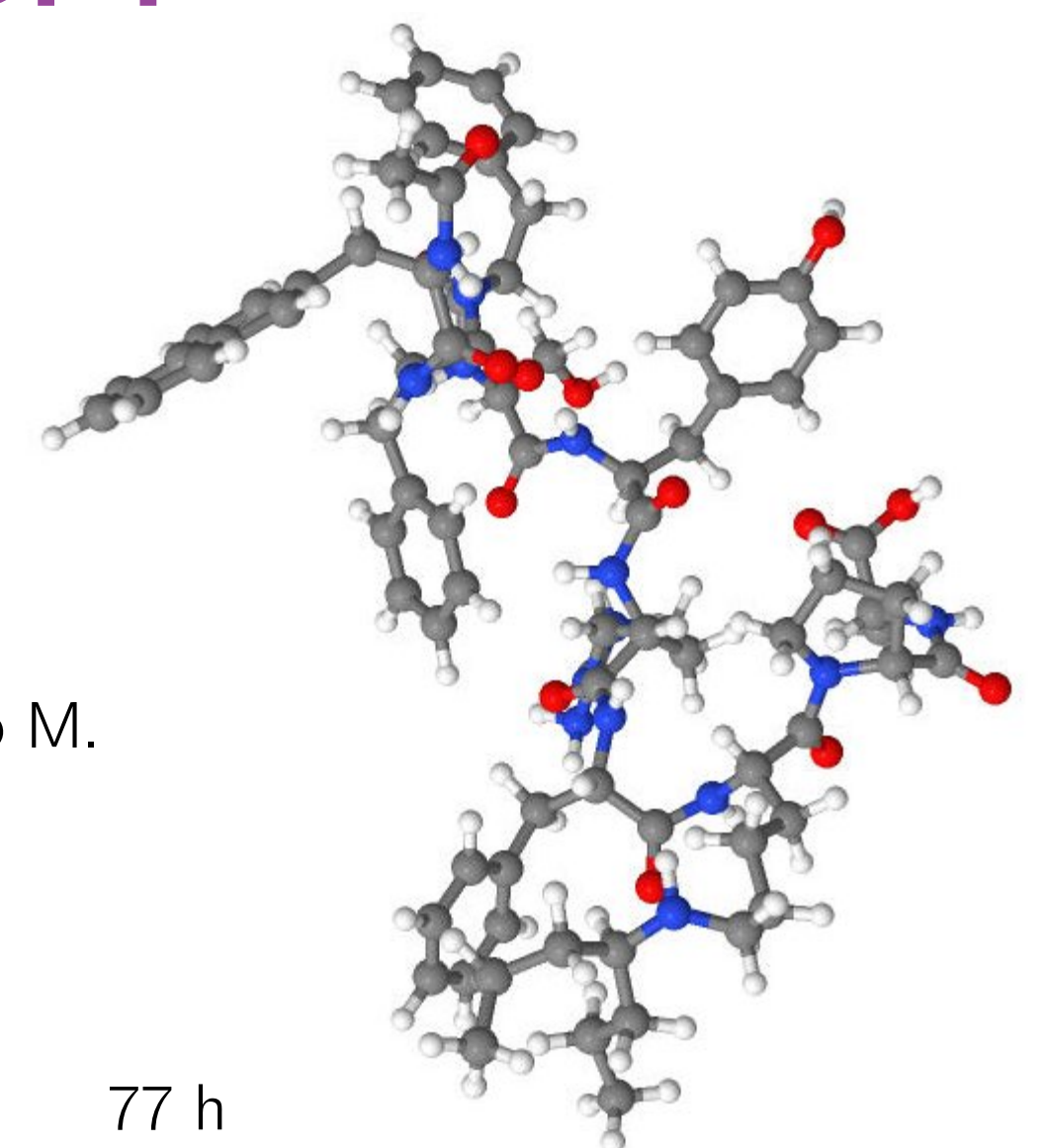
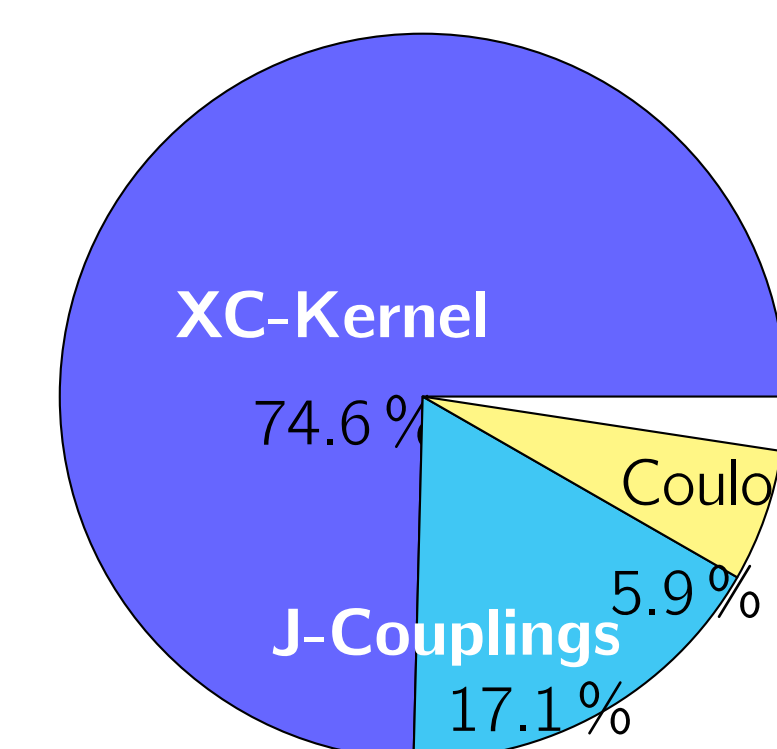
Cada $\vec{\mu}_e(\vec{r})$ induce un segundo $\vec{B}_e(\vec{Q})$



Campo magnético inducido por un dipolo magnético:

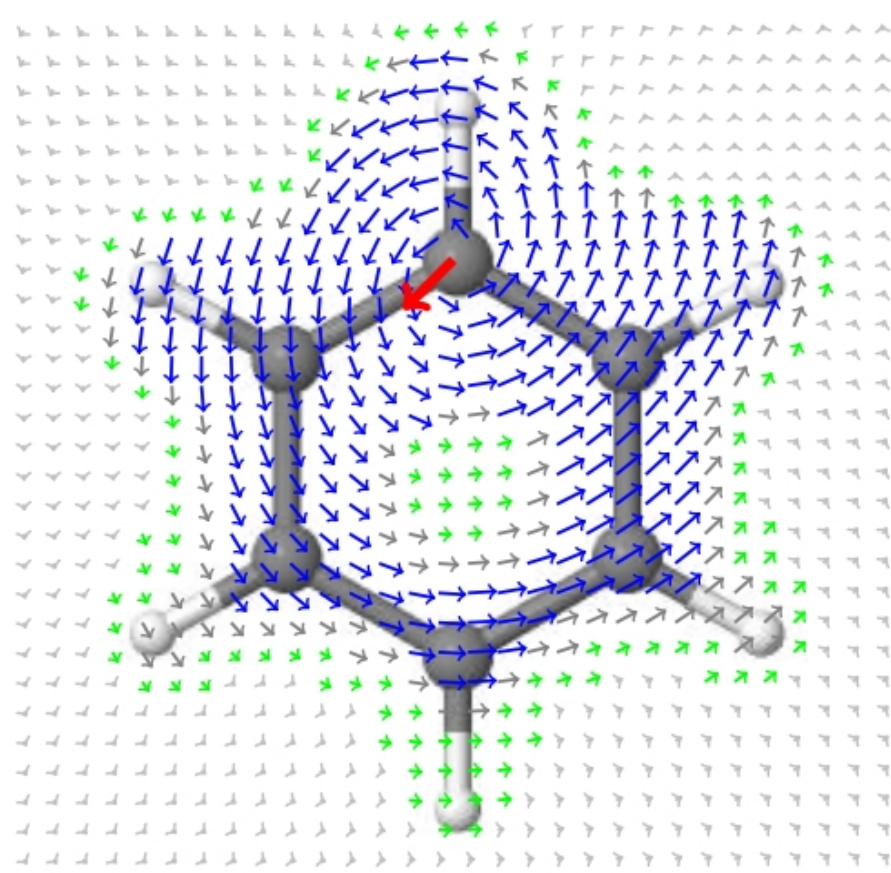
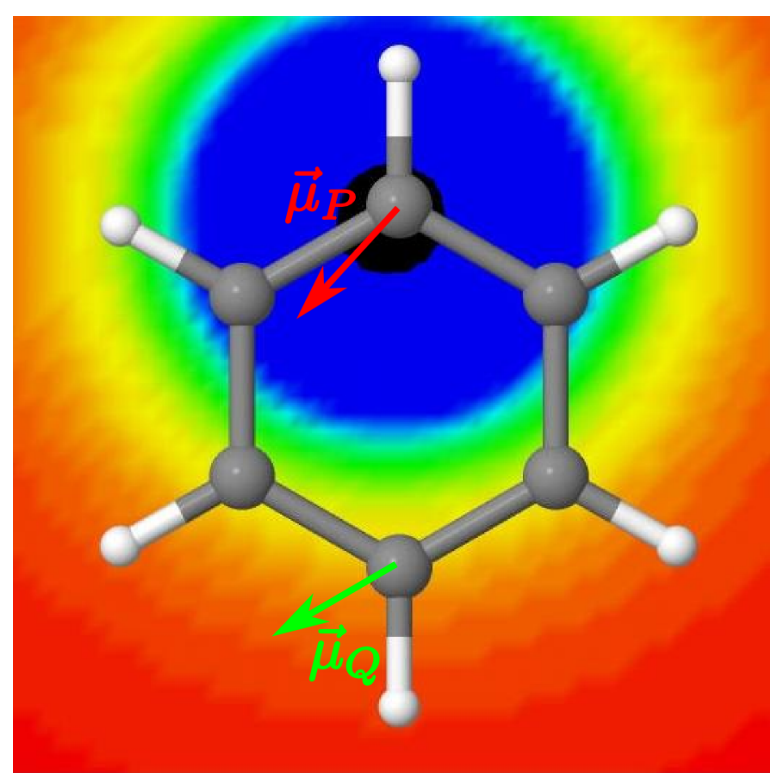
$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{1}{c^2} \left[\frac{3(\vec{r} - \vec{P})(\vec{r} - \vec{P}) \cdot \vec{\mu}}{|\vec{r} - \vec{P}|^5} - \frac{\vec{\mu}}{|\vec{r} - \vec{P}|^3} \right] + \frac{8\pi}{3c^2} \delta(\vec{r} - \vec{P}) \vec{\mu}$$

Eficiencia de ADPT

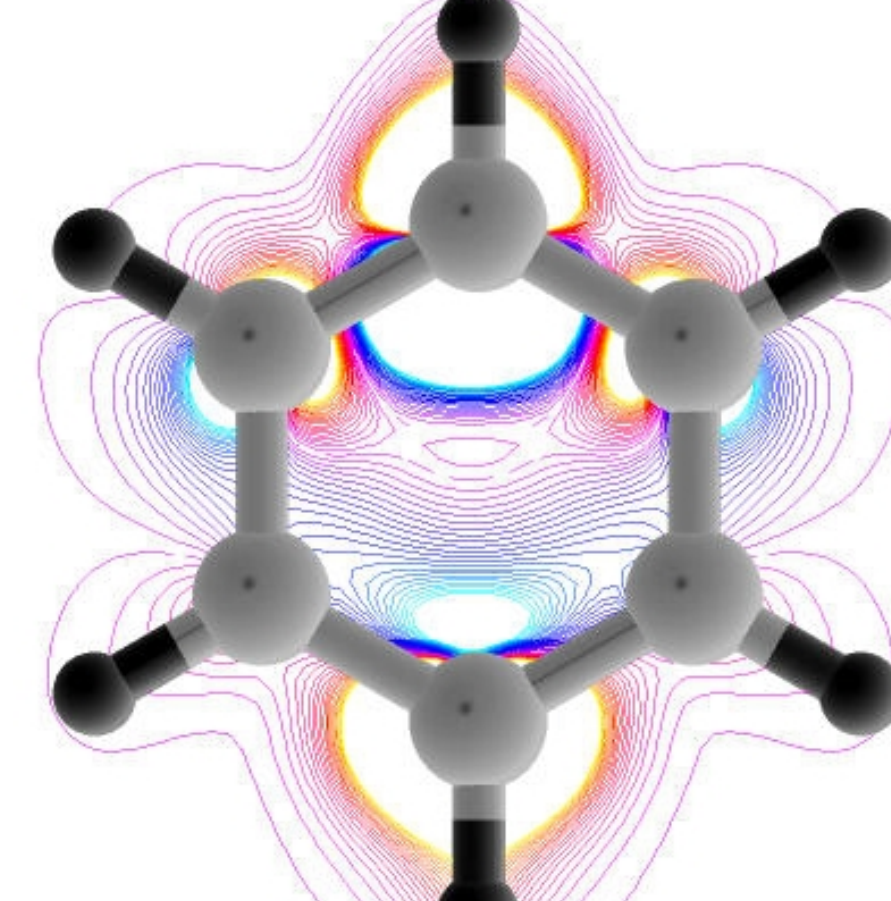
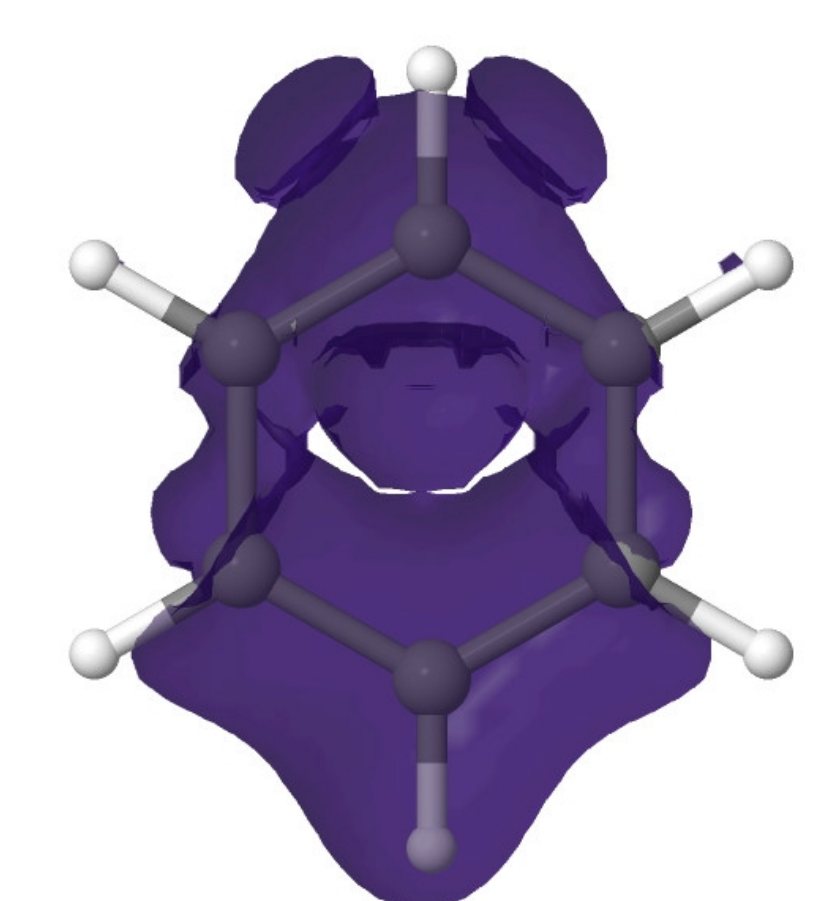
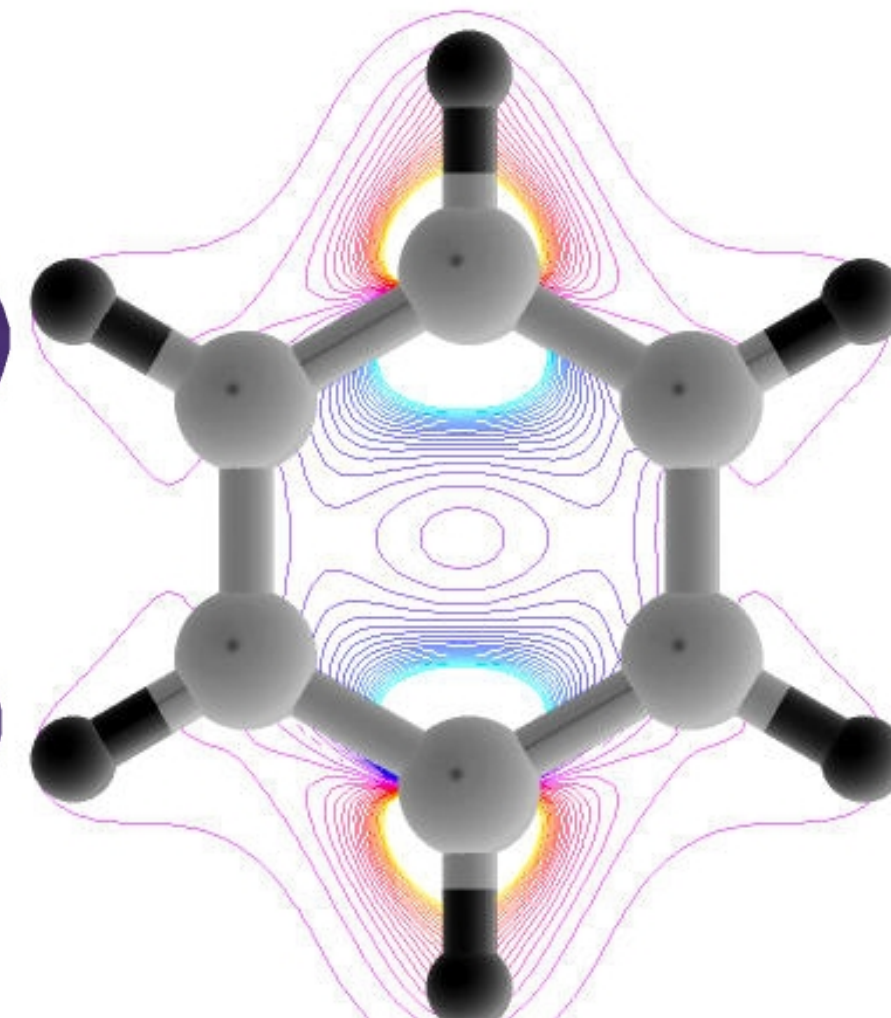
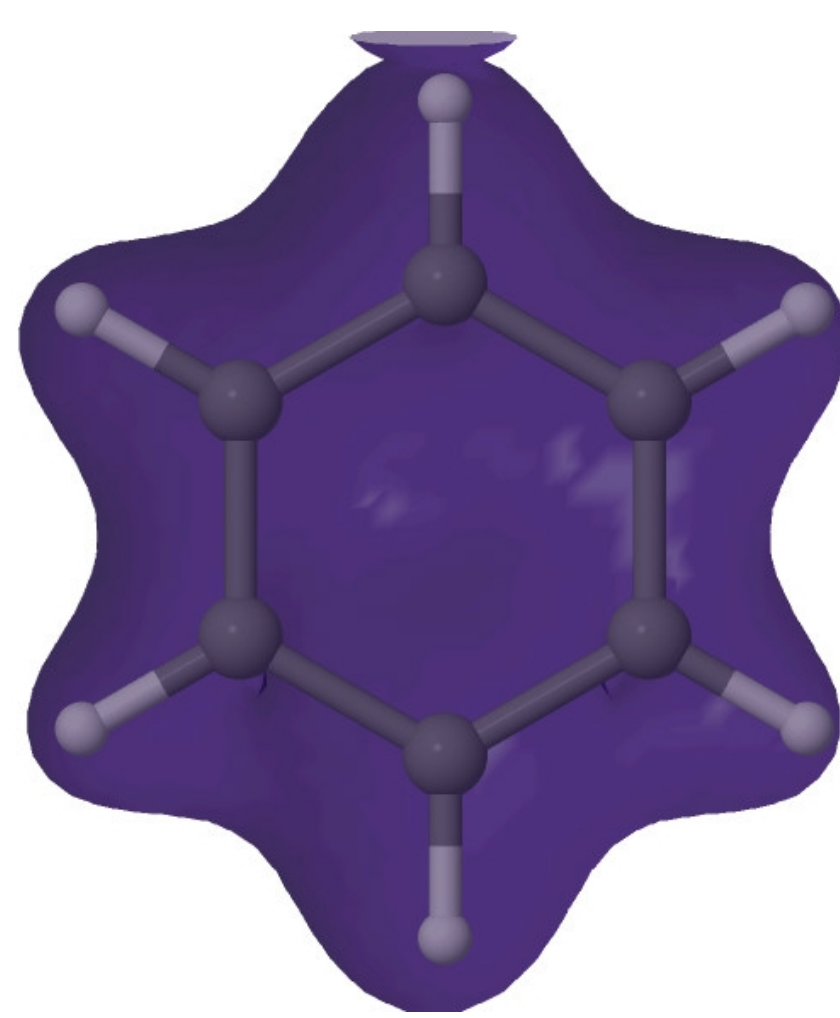
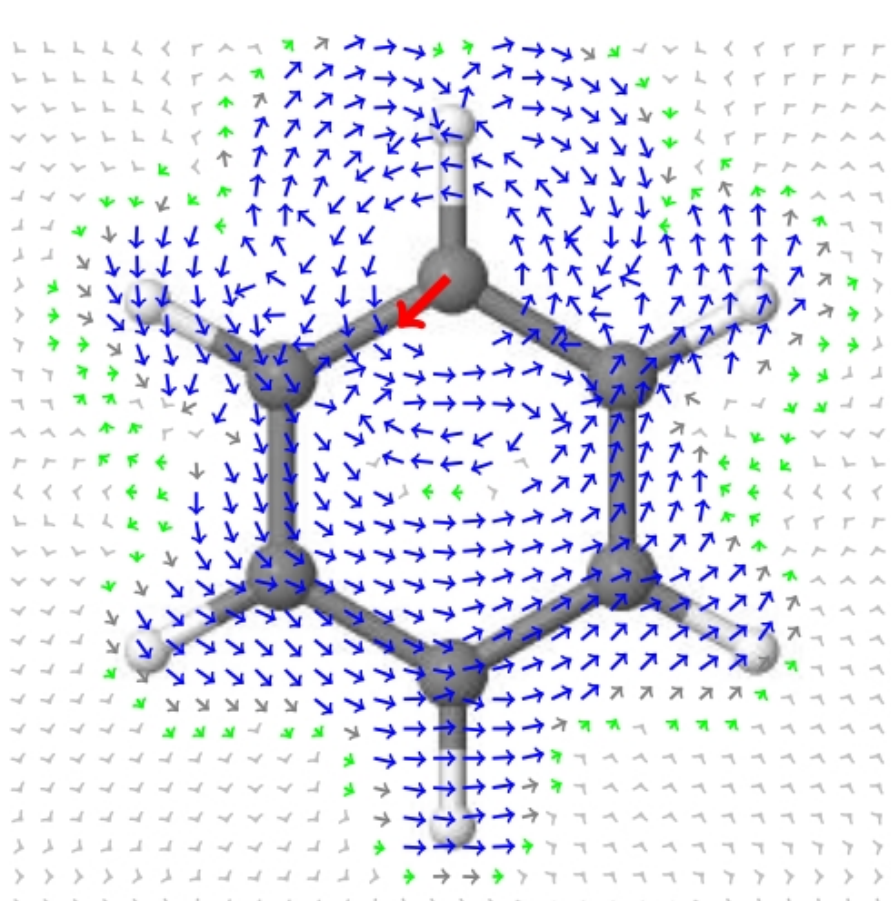


Tiempo total: 77 h
Número de parejas: 23,005
Fórmula molecular: C₈₁H₁₀₆N₁₄O₁₄
Metodología: BLYP/DZVP/A2

Interacción espín orbital diamagnética y paramagnética



$$\vec{J}^{dia}(\vec{r}) = \frac{\vec{\mu}_P}{c^2} \times \frac{\vec{r} - \vec{P}}{|\vec{r} - \vec{P}|^3} \rho(\vec{r})$$



$$\vec{J}^{para}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} \left[\varphi_i(\vec{r}) \vec{p} \varphi_i^{(\mu_P)}(\vec{r}) + \varphi_i^{(\mu_P)}(\vec{r}) \vec{p} \varphi_i(\vec{r}) \right]$$

$\vec{\mu}_P$ induce $\vec{B}_P(\vec{r})$

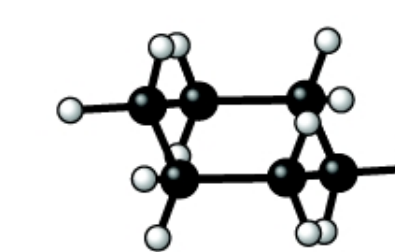
$\vec{B}_P(\vec{r})$ induce $\vec{J}(\vec{r})$

$\vec{J}(\vec{r})$ induce un segundo $\vec{B}_e(\vec{Q})$

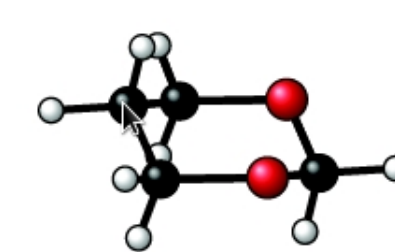
Campo magnético inducido por una densidad de corriente:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{\vec{r} - \vec{Q}}{|\vec{r} - \vec{Q}|^3} \times \vec{J}(\vec{r})$$

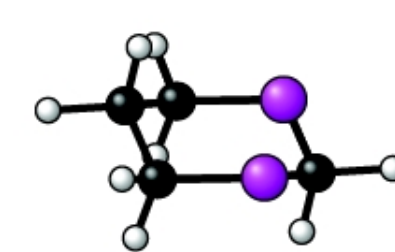
Validación



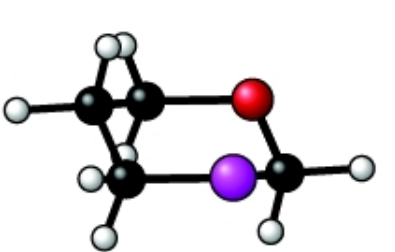
1 C-H_{ax}
2 C-H_{eq}



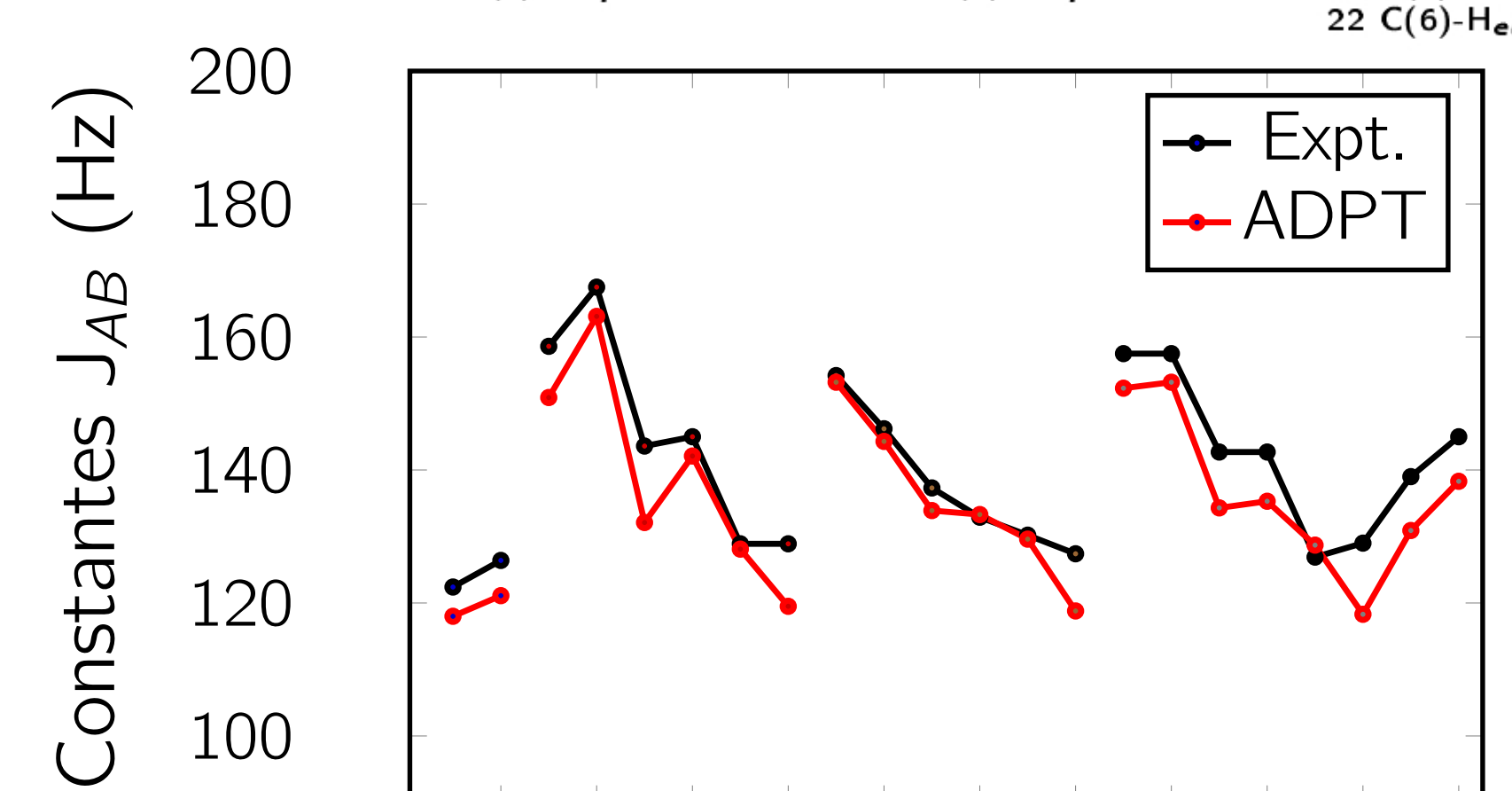
3 C(2)-H_{ax}
4 C(2)-H_{eq}
5 C(4,6)-H_{ax}
6 C(4,6)-H_{eq}
7 C(5)-H_{ax}
8 C(5)-H_{eq}



9 C(2)-H_{ax}
10 C(2)-H_{eq}
11 C(4,6)-H_{ax}
12 C(4,6)-H_{eq}
13 C(5)-H_{ax}
14 C(5)-H_{eq}



15 C(2)-H_{ax}
16 C(2)-H_{eq}
17 C(4)-H_{ax}
18 C(4)-H_{eq}
19 C(5)-H_{ax}
20 C(5)-H_{eq}
21 C(6)-H_{ax}
22 C(6)-H_{eq}



2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22

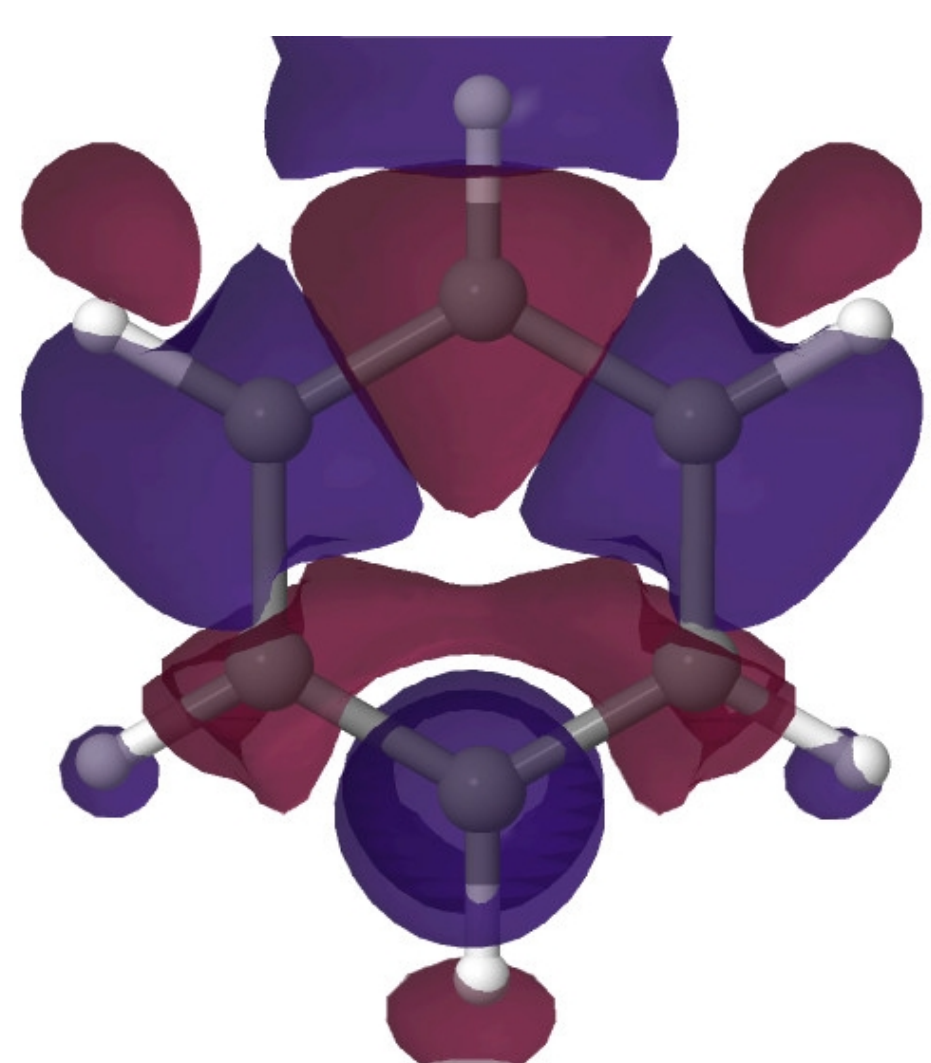
E. Juaristi, G. Cuevas and A. Vela, J. Am. Chem. Soc. **116**, 5796 (1994).

Agradecimientos

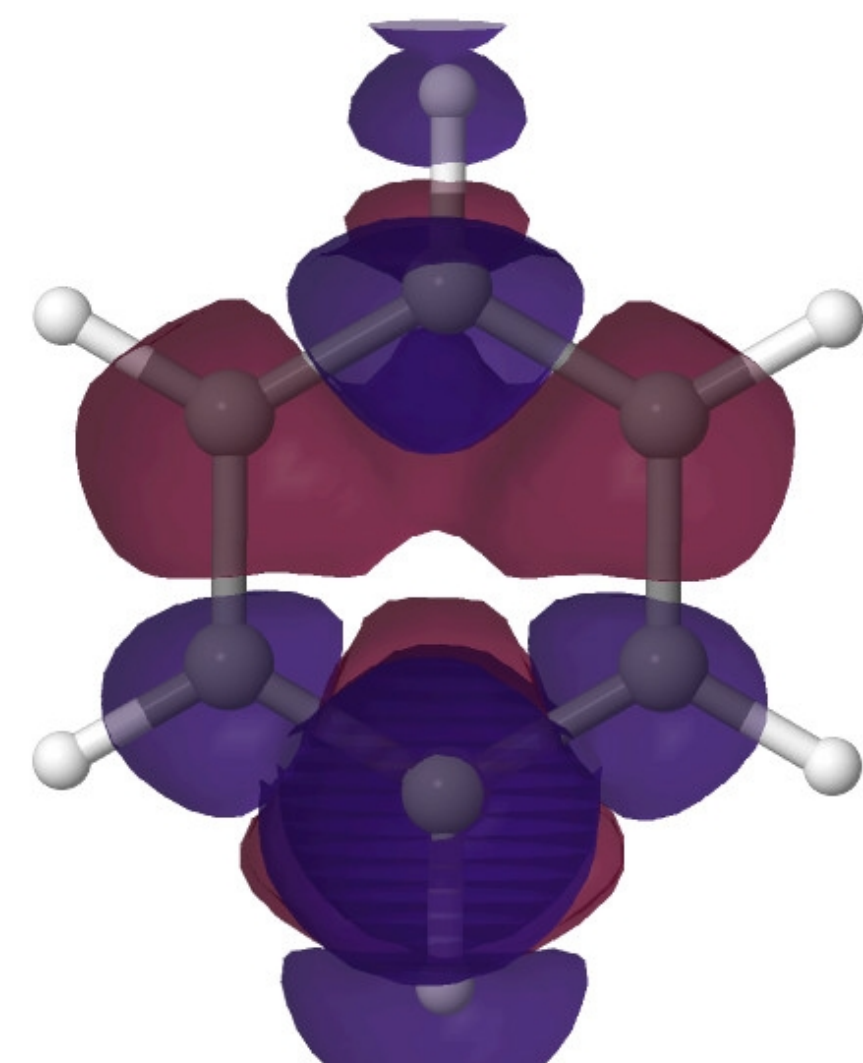
- A Conacyt por la beca doctoral número 559721/301383.
- Al comité organizador de la RMFQT 2014 por la aceptación del trabajo.

Gráficas de la densidad de la propiedad

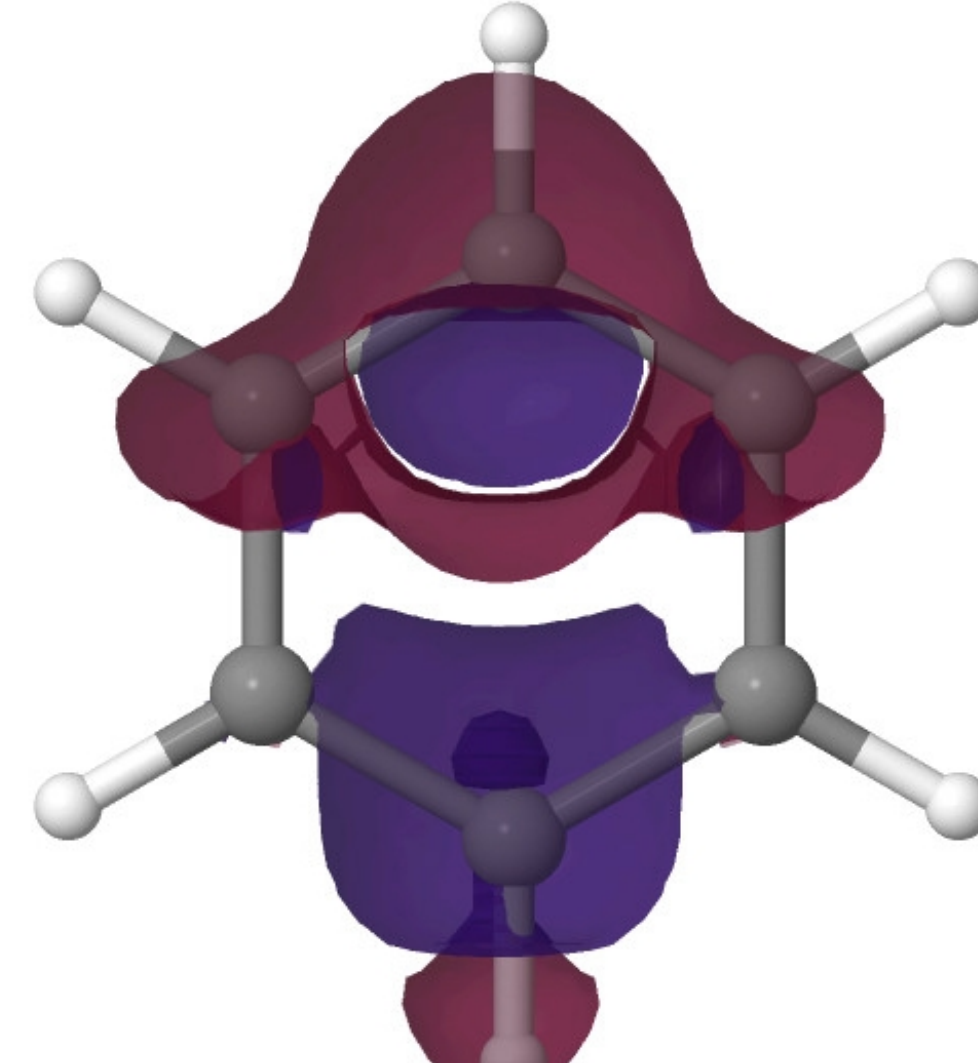
Contacto de Fermi



Espín-dipolo



Espín orbital paramagnética



Espín orbital diamagnética

