



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Zacatenco
Departamento de Química

Título de la Tesis
Transferencia de carga y reactividad química en la teoría de funcionales de la
densidad

Tesis que presenta
Angel Ulises Orozco Valencia

Para Obtener el Grado de
Doctor en Ciencias

En la Especialidad de
Ciencias Químicas

Director de Tesis
Dr. Alberto Vela Amieva

RESUMEN

Se presenta un análisis sobre la reactividad química en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (CRDFT, por sus siglas en inglés: chemical reactivity in density functional theory), en específico, se estudia la transferencia de carga y su uso como una herramienta para entender los mecanismos de reacciones químicas. A partir del término covalente de la CRDFT, se describen las dos principales aproximaciones para la energía como función del número de electrones, $E(N)$, esto es, el modelo de una parábola (M1P) y el de dos parábolas (M2P). En el M1P proponemos un nuevo procedimiento que separa la transferencia de carga neta que un reactante adquiere o pierde en dos canales. El primero, el canal electrofílico, corresponde al proceso en el cual el reactante de referencia recibe carga del otro reactante. El segundo, el canal nucleofílico, es el proceso en el cual el reactante en consideración dona carga al otro reactante. La aplicación de este modelo a diversas reacciones químicas nos permite determinar, sin ambigüedad, el mecanismo de transferencia electrónica existente en la reacción. También se presenta una versión local que permite identificar cuales son los átomos más reactivos en los reactantes. Ambos canales, tanto en su versión global como local, son una nueva herramienta de la CRDFT que podría indicar cómo se inicia o desarrolla un mecanismo de reacción. El procedimiento elaborado en la versión local de los canales electrofílico y nucleofílico se utiliza para desarrollar una versión local para la transferencia de carga dentro del M2P. Acerca de esto último discutimos las condiciones químicas que deben cumplirse para que la transferencia de carga local pueda utilizarse como una herramienta de la CRDFT, donde destacamos que su empleo resulta adecuado cuando los reactantes son sistemas iónicos, lo cual abre un nuevo camino hacia la comprensión de la reactividad iónica en distintas áreas de la química, donde ahora es posible incluir el efecto químico de los átomos entre los reactantes, y con ello conectar su participación con la reactividad experimental.

ABSTRACT

An analysis about chemical reactivity in density functional theory (CRDFT) is presented, in particular, the study of charge transfer and its use as a tool to understand the mechanisms of chemical reactions. Two approaches to the energy as a function of the number of electrons, $E(N)$, are presented, the one parabola (M1P) and the two parabolas (M2P) models. In M1P we propose a new procedure to split the net charge transfer that one reactant gains or loses in two channels. The first, the electrophilic channel, corresponds to process in which the reference reactant accepts charge from the other reactant. The second, the nucleophilic channel, is the process in which the reactant under consideration donates charge towards the other reactant. The application of this model to several chemical reactions allow us to determine, unambiguously, the mechanism of electronic transfer prevailing in the reaction. A local version is also presented, that allow us to identify the most reactive atoms in the reactants. Both channels, in the global and local versions are a new tool in CRDFT that could help to elucidate the early stages of a chemical reaction. Analogously, to the M1P, a local charge transfer model is proposed within the M2P. We discuss the necessary chemical conditions that must be satisfied in order to use the local charge transfer as a tool of CRDFT, highlighting that these conditions are satisfied when the reactants are ionic systems, opening a new path to understand the ionic reactivity in different fields of chemistry, where now is possible to include the chemical effect of atoms between reactants. In this way, it is feasible to connect the participation of the atoms with experimental reactivity.

DEDICATORIA

Con todo el amor y cariño a mi familia, a mi padre Álvaro, a mis hermanos Itzel y Cristóbal, y a Carmen Martínez. Gracias por todas sus palabras, su apoyo y amor.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi amada familia por todo su apoyo y cariño, a ellos mi más sincera admiración, todo mi respeto y amor.

Al Dr. Alberto Vela por su participación y dirección de esta tesis, todo mi reconocimiento a él por su motivación y consejos para llevar a cabo este trabajo. También agradezco la participación del Dr. José Luis Gázquez por sus valiosos comentarios.

Al comité revisor de esta tesis, ellos son: el Dr. Alejandro Toro Labbé, el Dr. Jesús Hernández Trujillo, el Dr. Jesús Armando Luján Montelongo, el Dr. Omar Solorza Feria, y la Dra. María de Jesús Rosales Hoz. A todos ellos un reconocimiento por sus comentarios, críticas y propuestas.

Al grupo de química teórica por brindarme todo su apoyo y auxilio durante mi estancia doctoral. Con el Dr. Andreas Köster y la Dra. Patrizia Calaminici, a ellos por ser parte de mi formación académica en la química teórica, esto incluye sus consejos y motivación en distintos temas de estudio. Al Dr. Gerald Geudner por su apoyo con los problemas técnicos computacionales. Así como con todos mis compañeros de trabajo con los cuales tuve el placer de convivir durante mi estancia doctoral, con mucho cariño a: Rodrigo Álvarez, Carlos Zepactonal, Juan Kato, Rafael Grande, Angel Martín, Raúl Quintero, Jorge Nochebuena, Trinidad Arcos y Jorge Luis. A todos ellos muchas gracias por su apoyo, auxilio y comprensión.

A los compañeros y profesores del departamento de Química con los cuales tuve el placer de convivir y disfrutar de ellos en un salón de clases. A mis compañeros de generación: Denhy Hernández, Pedro Ramírez, Arturo Jiménez y Margarita Escudero, gracias por su convivencia y gentileza durante el postgrado.

A las secretarias María Teresa Contreras, Gloria León Maturano y María de Lourdes Murillo Escutia. A ellas mi reconocimiento por hacer de mi estancia doctoral más cómoda respecto a los trámites administrativos y mi proceso de titulación. De igual forma agradezco en general a todo el personal de auxiliares y mantenimiento del departamento de química.

A todo el personal de la Biblioteca de química por brindarme su apoyo en la consulta bibliográfica, con especial reconocimiento por su paciencia y buen trato a Alicia Hernández Monroy.

A la institución Cinvestav por haberme brindado un área de trabajo y por haberme ofrecido los recursos y servicios necesarios para lograr el objetivo de este trabajo, así como tener el placer y la alegría de lograr un ciclo de postgrado. También agradezco al CGSTIC del Cinvestav por el tiempo de cómputo otorgado en el cluster híbrido Xihcoatl donde se realizó la mayor parte computacional de este trabajo.

Al Conacyt por haberme otorgado una beca de doctorado (No. 35141) durante toda mi estancia y periodo oficial de postgrado, sin ello este trabajo no hubiera sido posible.

ÍNDICE GENERAL

	Pag.
RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE GENERAL	vi
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABLAS	xiv
1. INTRODUCCIÓN.	
1.1. Conceptos y modelos en la reactividad química.	1
1.2. Electronegatividad.	2
1.3. Dureza y blandura.	4
1.4. Teorema del gran ensamble en el límite de temperatura cero.	5
1.5. Reactividad química en la teoría de funcionales de la densidad.	8
1.6. Discontinuidad en las derivadas para la $E(N)$ y sus consecuencias en la CRDFT.	12
1.7. Reactividad entre dos sistemas. Los términos covalente, electrostático y de polarización en la CRDFT.	15
1.8. Reactividad química por control orbital.	17
2. OBJETIVOS.	
2.1. Objetivo general.	20
2.2. Objetivos particulares.	20
3. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL.	
3.1. Potencial de ionización y la afinidad electrónica.	21
3.2. Funciones de Fukui condensadas en átomos.	22
3.3. Unidades.	22

4. REACTIVIDAD QUÍMICA CON EL MODELO DE UNA PARÁBOLA PARA LA $E(N)$.

4.1. Antecedentes.	23
4.1.1. Índice de electrofilicidad global y su origen en el gran potencial.	23
4.1.2. Transferencia de carga y energía de estabilización del modelo de una parábola.	25
4.2. Separación de la transferencia de carga global del modelo de una parábola.	27
4.2.1. Motivación.	27
4.2.2. Desarrollo.	28
4.2.3. Aplicaciones del modelo.	31
4.2.3a. Formación de complejos alqueno-níquel.	31
4.2.3b. Transferencia de carga en complejos carbonílicos metálicos.	34
4.2.3c. Propiedades electrodonadoras y electroceptoras en ligantes de fosfinas.	39
4.3. Modelo local de los canales nucleofílico y electrofílico.	46
4.3.1. Motivación.	46
4.3.2. Desarrollo.	47
4.3.3. Aplicaciones del modelo.	50
4.3.3a. Adición de bromo a alquenos.	51
4.3.3b. Cicloadición Diels-Alder [4 + 2] entre el ciclopentadieno y ciano-alquenos.	53
4.3.3c. Hidratación de aldehídos y cetonas.	57
4.3.3d. Formación de complejos alqueno-níquel.	62

5. REACTIVIDAD QUÍMICA CON EL MODELO DE LAS DOS PARÁBOLAS PARA LA $E(N)$.

5.1. Antecedentes.	66
5.1.1. Modelo de las dos parábolas.	66
5.1.2. Los poderes electrodonador y electroceptor globales y su origen en el gran potencial.	68
5.1.3. Transferencia de carga y energía de estabilización con el modelo de las dos parábolas.	70

5.2. Desarrollo de un modelo local en la transferencia de carga	
del modelo de las dos parábolas.	77
5.2.1. Motivación.	77
5.2.2. Desarrollo.	78
5.2.3. Aplicaciones del modelo.	79
5.2.3a. Hidratación de alquenos.	80
5.2.3b. Nitración aromática.	84
6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	
6.1. Conclusiones.	91
6.2. Perspectivas.	93
7. BIBLIOGRAFÍA	94
APÉNDICE	
A.I. Operador Hamiltoniano electrónico en la aproximación Born-Oppenheimer no relativista.	98
A.II. La densidad electrónica.	99
A.III. Los teoremas de Hohenberg-Kohn.	100
A.IV. La electronegatividad a partir de los teoremas de Hohenberg-Kohn.	101
A.V. Demostración $(\delta E / \delta v(\mathbf{r}))_N = \rho(\mathbf{r})$.	103
A.VI. Relaciones algebraicas entre los términos de transferencia de carga.	104
ANEXO	
A.1. The Electrodonating and Electroaccepting powers in Atoms.	109
A.2. Global and Local Partitioning of Charge Transferred in the Parr-Pearson Model.	117
A.3. Donation and back-donation analyzed through a charge transfer model based on density functional theory.	139

LISTA DE ABREVIATURAS

AP	Afinidad protónica
BA	Basicidad
Cp	Ciclopentadieno
CRDFT	Reactividad química en la DFT
CTC	Complejo de transferencia de carga
DCD	Dewar, Chatt, y Ducanson
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad
<i>EA</i>	Afinidad electrónica
<i>E(N)</i>	Energía como función del número de electrones
ETS	Estado de transición temprano
FF	Función de Fukui
FFCA	Funciones de Fukui condensadas en átomos
FMOs	Orbitales moleculares de frontera
GCV	Gázquez, Cedillo y Vela
GEA	Grupo electroatractor
GED	Grupo electrodonador
HK	Hohengberg-Kohn
HOMO	Orbital Molecular ocupado de más alta energía
HPA	Análisis de población de Hirshfeld
HSAB	Ácidos y bases duros y blandos
IM	Iczkowski y Margrave
<i>IP</i>	Potencial de ionización
IR	Infrarrojo
LFERs	Relaciones de energía libre lineal
L	Ligante
LOs	Ligantes orgánicos
LPA	Análisis de población de Lödwin
LUMO	Orbital Molecular desocupado de más baja energía
MT	Metal de transición
M1P	Modelo de 1-parábola
M2P	Modelo de las 2-parábolas
Ni	Níquel
NPA	Análisis de población Natural
PDLP	Parr, Donnelly, Levy y Palke
PP	Parr y Pearson
PPLB	Perdew, Parr, Levy y Balduz
PSL	Parr, Szentpály y Liu
PY	Parr y Yang
RVGG	Ramírez, Vargas, Garza y Gázquez.
TGE	Teorema del Gran Ensamble
YPP	Yang, Parr y Pucci

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1.1. Gráfica de $E(N)$ para el átomo de carbono en su estado basal.	8
Figura 1.2. El MIP (línea azul) que interpola para el átomo de carbono su estado catiónico, $\Delta N=-1$, $\Delta E=IP$; estado neutro, $\Delta N=0$, $\Delta E=0$; y el estado aniónico, $\Delta N=1$, $\Delta E=EA$.	11
Figura 4.1. El MIP para el átomo de carbono. Se incluye el punto de mínima de energía.	25
Figura 4.2. ΔE y $\Delta\Omega$ para el átomo de carbono cuando μ es constante y μ_b variable.	25
Figura 4.3. Correlación entre la transferencia de carga global y $\text{Log } K_{\text{eq}}$. Valores de la Tabla 4.1. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	32
Figura 4.4. Correlación entre el canal electrofílico y $\text{Log } K_{\text{eq}}$. Valores de la Tabla 4.1. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	33
Figura 4.5. Correlación entre el canal nucleofílico y $\text{Log } K_{\text{eq}}$. Valores de la Tabla 4.1. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	33
Figura 4.6. Correlación entre el canal electrofílico y $T_{1u} \nu_{\text{CO}}$ para cada MT en el complejo $[\text{MT}(\text{CO})_6]^n$. Valores de la Tabla 4.2. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	38
Figura 4.7. Correlación entre el canal electrofílico y $T_{1u} \nu_{\text{CO}}$ para cada MT en el complejo $[\text{MT}(\text{CO})_6]^n$. Valores de la Tabla 4.3. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	39
Figura 4.8. Correlación entre el canal nucleofílico y la $A_1 \nu_{\text{CO}}$ para cada fosfina en el complejo $(\text{PRR}'\text{R}'')\text{Ni}(\text{CO})_3$. Valores de la Tabla 4.4. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	42
Figura 4.9. Correlación entre el canal nucleofílico y la $A_1 \nu_{\text{CO}}$ para cada fosfina en el complejo $(\text{PRR}'\text{R}'')\text{Ni}(\text{CO})_3$. Valores de la Tabla 4.5. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	44

Figura 4.10. Correlación entre el canal nucleofílico y la $A_1 \nu_{CO}$ para cada fosfina en el complejo $(PRR'R'')Ni(CO)_3$. Valores de la Tabla 4.6. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	45
Figura 4.11. Correlación entre el canal nucleofílico y $\text{Log } k_{rel}$. Valores de la Tabla 4.7. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	52
Figura 4.12. Correlación entre el canal nucleofílico local con las cargas atómicas del LPA y $\text{Log } k_{rel}$. Valores de la Tabla 4.8. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	53
Figura 4.13. Correlación entre el canal electrofílico y $\text{Log } k$. Valores de la Tabla 4.9. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	55
Figura 4.14. Los átomos reactivos seleccionados para cada ciano-alqueno y el Cp, junto con sus valores de la FFCA electrofílica (ciano-aquenos) y nucleofílica (sólo el Cp) con las cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis).	56
Figura 4.15. Correlación entre el canal electrofílico local con las cargas atómicas del NPA y $\text{Log } k$. Valores de la Tabla 4.10. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	57
Figura 4.16. Correlación entre el canal electrofílico y pK_{hyd} . Valores de la Tabla 4.11. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	59
Figura 4.17. Los cuatro átomos seleccionados de cada aldehído y cetona, junto con sus valores de la FFCA electrofílica con las cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis).	60
Figura 4.18. Correlación entre el canal electrofílico local con las cargas atómicas del LPA y pK_{hyd} . Valores de la Tabla 4.12. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	61
Figura 4.19. Los cuatro átomos seleccionados de cada alqueno, junto con sus valores de la FFCA electrofílica con las cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis).	63

Figura 4.20. Correlación entre el canal electrofílico local con las cargas atómicas del NPA y $\text{Log } K_{\text{eq}}$. Valores de la Tabla 4.13. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	65
Figura 5.1. El M2P que interpola para el átomo de carbono sus estados catiónico y aniónico con su estado neutro.	67
Figura 5.2. Diagrama de los procesos de transferencia de carga entre $\mu^{+/-}$ y μ_b . Cuando μ_b está en el intervalo $\mu^+ < \mu_b \leq \mu^+ + \eta$, μ_b dona electrones a μ^+ ; en el intervalo $\mu^- + \eta \leq \mu_b < \mu^-$, μ_b recibe electrones de μ^- ; y, en el intervalo $\mu^- \leq \mu_b \leq \mu^+$, no hay transferencia de carga.	69
Figura 5.3. Ec. (5.1.12). Se indican los dos intervalos de la energía donde existe transferencia de carga (líneas azul y roja), y el único intervalo donde no la hay (franja amarilla).	70
Figura 5.4. Ec. (5.1.13). Se indican los dos intervalos del gran potencial donde existe transferencia de carga (líneas azul y roja), y el único intervalo donde no la hay (franja amarilla).	70
Figura 5.5. La dirección de transferencia de carga se indica con la flecha roja, en a) $\mu_{\text{B}^-} > \mu_{\text{A}^+}$, y en b) $\mu_{\text{A}^-} > \mu_{\text{B}^+}$.	72
Figura 5.6. Conjunto de ArH seleccionados en la formación del CTC de la reacción R5.1.	75
Figura 5.7. Correlación entre la transferencia de carga y λ_{L} . Valores de la Tabla 5.2. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	76
Figura 5.8. Correlación entre la transferencia de carga y λ_{H} . Valores de la Tabla 5.2. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	76
Figura 5.9. Correlación entre la transferencia de carga y v_{NO^+} . Valores de la Tabla 5.2. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	76
Figura 5.10. Correlación entre la transferencia de carga y Z . Valores de la Tabla 5.2. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	76

Figura 5.11. Correlación entre la transferencia de carga y Log k . Valores de la Tabla 5.3. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	81
Figura 5.12. FFCA nucleofílica con las cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis) del doble enlace C=C para los alquenos no simétricos de la Tabla 5.3.	82
Figura 5.13. Correlación entre la transferencia de carga local con las cargas atómicas del NPA y Log k . Valores de la Tabla 5.4. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	83
Figura 5.14. Correlación entre la transferencia de carga y Log k_{rel} . Valores de la Tabla 5.5. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	86
Figura 5.15. Los cuatro átomos seleccionados para cada R-C ₆ H ₅ . FFCA nucleofílica con las cargas atómicas del NPA y del LPA (dentro de paréntesis).	88
Figura 5.16. Correlación entre la transferencia de carga local con las cargas atómicas del LPA y Log k_{rel} . Valores de la Tabla 5.6. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.	89

ÍNDICE DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1.1. Clasificación para algunos de los ácidos y bases duros y blandos y los casos intermedios de acuerdo a Pearson, tomado de la Referencia 1c.	5
Tabla 4.1. Índices globales de reactividad de un conjunto de alquenos y el átomo de Ni junto con su transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. Log K_{eq} es de la Referencia 29a.	32
Tabla 4.2. Índices globales de reactividad de un conjunto de MT y el CO, junto con su transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. Valores obtenidos con M06-L/LANL2DZ. $T_{1u} v_{CO}$ es de las Referencias 1b y c.	36
Tabla 4.3. Índices globales de reactividad de un conjunto de MT y el CO, junto con su transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. Valores obtenidos con M06-L/LANL2DZ. $T_{1u} v_{CO}$ es de la Referencia 31d.	38
Tabla 4.4. Índices globales de reactividad de un conjunto de PRR'R'' y el átomo de Ni, junto con la transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. $A_1 v_{CO}$ es de la Referencia 29b.	41
Tabla 4.5. Valores de la Tabla 4.4 que incluyen a un conjunto de fosfinas con R=R'=R'' y el átomo de Ni. $A_1 v_{CO}$ es de la Referencia 29b.	43
Tabla 4.6. Valores de la Tabla 4.4 que incluyen a un conjunto de fosfinas y el átomo de Ni, donde los RR'R'' son anillos aromáticos sustituidos con -F, -Me y -OMe. $A_1 v_{CO}$ es de la Referencia 29b.	44
Tabla 4.7. Índices globales de reactividad de un conjunto de alquenos y el Br ₂ , junto con su transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. Valores obtenidos con M06-2X/6-311G(d,p). Log k_{rel} es de la Referencia 1d.	51
Tabla 4.8. Sumas de las FFCAs del conjunto de alquenos y el Br ₂ , además del canal nucleofílico local para cada alqueno. Valores con M06-2X/6-311G(d,p) y con las cargas atómicas del NPA y del LPA (dentro de paréntesis). Log k_{rel} es de la Referencia 1d.	52

Tabla 4.9. Índices globales de reactividad de un conjunto de ciano-alquenos y el Cp, junto con la transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. Valores obtenidos con M06-2X/6-311G(d,p). Log k es de la Referencia 36.	54
Tabla 4.10. Sumas de las FFCAs del conjunto de ciano-alquenos y el Cp, además del canal electrofílico local para cada ciano-alqueno. Valores con M06-2X/6-311G(d,p) y con las cargas atómicas del NPA y del LPA (dentro de paréntesis). Log k es de la Referencia 36.	55
Tabla 4.11. Índices globales de reactividad de un conjunto de aldehídos, cetonas y el H ₂ O, junto con la transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. Valores obtenidos con M06-2X/6-311G(d,p). pK_{hyd} es de la Referencia 37.	58
Tabla 4.12. Sumas de las FFCAs del conjunto de aldehídos, cetonas y el H ₂ O, además del canal electrofílico local para cada aldehído y cetona. Valores con M06-2X/6-311G(d,p) y con las cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis). pK_{hyd} es de la Referencia 37.	61
Tabla 4.13. Sumas de las FFCAs del conjunto de alquenos y el Ni, además del canal electrofílico local para cada alqueno. Valores con M06-2X y con la base 6-311G(d,p) para los alquenos y LANL2DZ para el Ni, cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis). Log K_{eq} es de la Referencia 29a.	64
Tabla 5.1. Valores de IP , EA y $\mu^{+/-}$, para un conjunto de LOs y cationes metálicos, todos los valores están en eV y fueron tomados de la Referencia 39.	73
Tabla 5.2. Índice globales de reactividad para un conjunto de ArH y el catión NO ⁺ , junto con la transferencia de carga y la energía de estabilización. Valores con M06-2X/6-31G(d,p). Se incluyen los valores experimentales en la formación del CTC: las longitudes de onda máximas y mínimas de su espectro UV-vis; la frecuencia vibracional del NO ⁺ en el CTC; y el grado de transferencia electrónica. Los valores experimentales son de la Referencia 40.	75
Tabla 5.3. Índices globales de reactividad para un conjunto de alquenos y el H ₃ O ⁺ , junto con la transferencia de carga y la energía de estabilización. Valores obtenidos con M06-2X/6-311G(d,p). Log k es de la Referencia 42.	80

Tabla 5.4. Sumas de la FFCAs del conjunto alquenos y el H_3O^+ , junto con la transferencia de carga local para cada alqueno. Valores con M06-2X/6-311G(d,p) y con las cargas atómicas del NPA y del LPA (dentro de paréntesis). Log k es de la Referencia 42.	83
Tabla 5.5. Índices globales de reactividad para un conjunto de R- C_6H_5 y el NO_2^+ , junto con la transferencia de carga y la energía de estabilización. Valores obtenidos con M06-2X/6-311G(d,p). Log k_{rel} es de la Referencia 1f.	85
Tabla 5.6. Sumas de la FFCAs del conjunto de R- C_6H_5 y el NO_2^+ , junto con la transferencia de carga local para cada alqueno. Valores con M06-2X/6-311G(d,p) y con las cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis). Log k_{rel} es de la Referencia 1f.	87
Tabla 5.7. Los valores más grandes de la FFCA nucleofílica en las posiciones <i>orto</i> , <i>meta</i> y <i>para</i> de cada R- C_6H_5 . Valores con M06-2X/6-311G(d,p) y con las cargas atómicas del NPA y del LPA (dentro de paréntesis). La preferencia de orientación experimental en la nitración es de la Referencia 1f.	90

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Conceptos y modelos en la reactividad química.

Una reacción química es un evento donde un reactante sufre un cambio de identidad sea por una inestabilidad propia e interna del reactante, sea por la adición de otro u otros reactantes, o bien, por la interacción con algún campo externo. Esta modificación en la identidad del reactante se produce por un cambio en el tipo o número de átomos, o un cambio en el número de electrones. Por mucho tiempo el estudio de la reactividad química generó el uso de modelos y conceptos de una manera empírica, es decir, sustentándose, exclusivamente, en información experimental. Por ejemplo, el esquema empírico propuesto por Hammett en 1937 denominado Relaciones de Energía Libre Lineal (LFERs, por sus siglas en inglés: Linear Free Energy Relationship), el cual se propuso con la finalidad de mostrar que el cambio de un sustituyente por otro sobre una molécula en particular, influye en su reactividad con respecto a la misma sin el sustituyente.^{1a,2} Así, el grupo nitro (NO_2) en la posición *para* del ácido benzoico ($p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$, $\text{p}K_a = 3.44$) aumenta su acidez a diferencia del ácido benzoico no sustituido ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$, $\text{p}K_a = 4.20$). En contraste, un grupo amino (NH_2) también en la posición *para* del ácido benzoico disminuye su acidez ($p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$, $\text{p}K_a = 4.92$) en comparación al ácido benzoico no sustituido.^{1a,2} Para entender estos resultados, Hammett interpretó que el grupo NO_2 atrae electrones desde el anillo aromático y, por lo tanto, estabiliza la carga negativa del anión acetato ($p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COO}^-$) lo cual favorece la disociación del protón (H^+) y esto aumenta su acidez. En el otro caso, Hammett propone que el grupo NH_2 dona electrones al anillo aromático, esto desestabiliza la carga negativa del anión acetato, desfavorece la disociación del H^+ y provoca una disminución en su acidez. De esta forma surgieron conceptos como grupo electroattractor (GEA) y grupo electrodonador (GED).^{1a} También se interpretó que el efecto de algún GEA o GED en la posición *para* ocasiona un movimiento de los electrones en el anillo aromático, sea que estos retiren o atraigan los electrones desde el COO^- . A este modelo sobre el movimiento de los electrones por un GEA o GED se le llamó: efecto de resonancia o mesomérico. Las LFERs han tenido mucho éxito en explicar y predecir otras propiedades fisicoquímicas. De esta manera, la Química se enriqueció con modelos y conceptos tales como: efecto inductivo, efecto de resonancia, efecto de campo, efecto estérico, aromaticidad, entre otros.^{1,2} Otro ejemplo paradigmático en esta dirección es el modelo de Ácidos y Bases Duros y Blandos (HSAB, por las siglas en inglés: Hard and Soft

Acids and Bases) propuesto por Ralph G. Pearson en 1963,³ el cual tiene su origen en el análisis experimental de la interacción entre cationes metálicos y ligantes inorgánicos. En el modelo HSAB se incluyen conceptos como la dureza y blandura, que son cruciales para entender, por ejemplo, la termoquímica en la formación de aductos, así como la reactividad ácido-base de Lewis.^{1,3}

Es importante destacar que aunque estos conceptos y modelos son de gran utilidad para intentar racionalizar el comportamiento que denominamos reactividad química, en la actualidad, la Química Teórica intenta sustentar o justificar estos conceptos y modelos en los principios de la Física, fundamentalmente en la Mecánica Cuántica.^{1g} Con los modelos actuales de reactividad propuestos por la Química Teórica se realizan definiciones analíticas que tienen una conexión con los conceptos empíricos. Así, es posible reproducir y explicar tendencias de reactividad observadas experimentalmente. Por la importancia que tienen para este trabajo, en la siguiente sección se presenta una breve y no exhaustiva revisión histórica sobre los conceptos de electronegatividad, dureza y blandura.

1.2. Electronegatividad.

Desde principios del siglo XX el concepto de electronegatividad fue la principal herramienta para asignar una distribución de carga en una molécula y así poder inferir su reactividad. En 1932, Linus Pauling definió un concepto de electronegatividad como la capacidad de un átomo dentro de una molécula para atraer electrones.^{4a} Así, Pauling asignó valores de electronegatividad a varios tipos de átomos a partir de las energías de disociación experimentales en moléculas. La escala de electronegatividad de Pauling depende de propiedades moleculares y no de los átomos aislados; no obstante, su definición resulta muy útil para clasificar el enlace químico en términos de la diferencia de electronegatividades para los átomos que forman el enlace correspondiente. Así, el enlace químico es considerado como covalente cuando esta diferencia es pequeña o nula, o es iónico cuando es grande o existe algún rango intermedio de polaridad.^{1a-c} El conocimiento del comportamiento de la electronegatividad de Pauling en la Tabla Periódica nos permite predecir y entender la dirección y grado de reacciones ácido-base y, en general, la reactividad de especies como nucleófilos o electrófilos en diversas reacciones polares.^{1a,4d} En 1934, Mulliken introdujo su definición de electronegatividad,^{4b} para la cual consideró

que dos diferencias de energías asociadas con el átomo deben de reflejar una medida de su electronegatividad. Nos referimos al primer potencial de ionización vertical (IP), dado por $IP = E(N-1) - E(N)$, que es una medida de la dificultad para retirar un electrón, y a la afinidad electrónica vertical (EA), dada por $EA = E(N) - E(N+1)$, que es una medida de la facilidad para formar una especie negativa mediante la captura de un electrón. En estas definiciones $E(N)$ es la energía en el estado neutro, $E(N-1)$ es la energía en el estado catiónico, y $E(N+1)$ es la energía en el estado aniónico. Así, Mulliken definió la electronegatividad como un promedio de las dos energías, esto es, $\chi_{\text{Mulliken}} = -\frac{1}{2}(IP + EA)$, donde ambas energías contribuyen a la formación de un enlace químico. En 1961 Iczkowski y Margrave (IM) presentaron un modelo empírico para describir la energía de los átomos en sus estados catiónico, aniónico y neutro.^{4c} Estos autores propusieron un polinomio de cuarto grado, $E(N) = aN + bN^2 + cN^3 + dN^4$, para describir la energía, E , de una especie atómica con N electrones. Los coeficientes a , b , c y d se fijaron por interpolación entre los valores experimentales de IP y EA . Un punto relevante de este trabajo es que IM proporcionan una definición analítica de la electronegatividad al establecer $\chi = -(dE/dN)$. Si consideramos un modelo de tres puntos con la función $E(N) = aN + bN^2$, es sencillo demostrar que para un sistema neutro se tiene que $-(dE/dN)_{N=0} = -\frac{1}{2}(IP + EA) = \chi_{\text{Mulliken}}$, el cual recupera la definición propuesta por Mulliken de 1934.^{4c} Es importante resaltar que al interpolar entre los valores de N enteros, el modelo permite la existencia de cargas electrónicas fraccionales. Así, de acuerdo a IM, si un átomo pierde una carga electrónica fraccional su energía aumenta; por otro lado, si el átomo gana una carga electrónica fraccional su energía decrece. Sin embargo, de acuerdo a IM, la magnitud de la energía que decrece (ganancia) es mayor a la energía que aumenta (pérdida). De esta manera, un átomo en cuya gráfica E vs. N , tiene una cierta pendiente en el origen o estado neutro, $-(dE/dN)_{N=0}$, este ganará una carga electrónica fraccional de cualquier otro átomo que tenga una pendiente menor en el origen, ya que en este proceso la energía del sistema como un todo disminuye. Para IM este es el comportamiento de un átomo más electronegativo con respecto a otro menos electronegativo. En la sección 1.4 mostraremos un teorema de la Mecánica Cuántica sobre el comportamiento de la gráfica E vs. N .

1.3. Dureza y blandura.

En sus primeros trabajos experimentales respecto a las tendencias en la estabilidad de complejos metálicos, Irving y Williams observaron que para un ligante dado en la formación de un complejo metálico, la estabilidad de los complejos con dicaciones metálicas tenía el siguiente orden: $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$.^{1c,5} Una primera explicación para este ordenamiento proviene en parte de la disminución en el tamaño iónico a través de la serie de transición. En otros experimentos, se observó que ciertos ligantes formaban complejos más estables con iones metálicos como Ag^+ , Hg^{2+} y Pt^{2+} , y otros ligantes preferían a los iones Al^{3+} , Ti^{4+} y Co^{3+} . Por ejemplo, las fosfinas (PRR'R''') y los tioéteres (SRR') presentan una mayor tendencia a coordinarse con los iones Hg^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+} , pero el amoníaco (NH_3), las aminas (RR'R''N), el agua (H_2O) y el ion fluoruro, F^- , prefieren a los iones Be^{2+} , Ti^{4+} y Co^{3+} .^{1c,5} A fin de establecer un orden en estas tendencias de coordinación, Ralph G. Pearson propuso en 1963 una forma de clasificar a los ligantes y iones metálicos de acuerdo al tipo de coordinación preferida si uno se guía por un esquema de reacción ácido-base de Lewis:³ $A + B \rightarrow AB$, donde el ácido es el ion metálico y la base es el ligante. Pearson sugirió los siguientes conceptos para los iones metálicos: (a) ácido duro, para aquellos iones con altos estados de oxidación, de tamaño iónico pequeño y sin electrones externos fáciles de polarizar; y (b) ácido blando, para aquellos iones con bajos estados de oxidación, de tamaño iónico grande y con electrones externos polarizables.^{1c,3} También sugirió los siguientes conceptos para los ligantes: (c) base dura, incluyen átomos donadores de un par electrónico que tienen alta electronegatividad, difíciles de oxidar, de baja polarizabilidad y con orbitales vacíos de alta energía; y (d) base blanda, incluyen átomos donadores de baja electronegatividad, fáciles de oxidar, de alta polarizabilidad y con orbitales vacíos de baja energía.^{1c,3} Así, con el modelo HSAB de Pearson, los iones metálicos como Be^{2+} , Ti^{4+} y Co^{3+} son del tipo (a) que se enlazan con preferencia a las bases NH_3 , $RRR'R''$, H_2O y F^- , donde los átomos donadores N, O y F, son del tipo (c). Por otro lado, los iones metálicos como Hg^{2+} , Pd^{2+} y Pt^{2+} son del tipo (b) y se enlazan preferentemente a las bases PRR'R'' y SRR', donde los átomos donadores P y S son del tipo (d). La coordinación preferida entre iones metálicos y ligantes tal como duro-duro y blando-blando, llevó a Pearson a establecer su regla empírica: Los ácidos duros prefieren unirse a las bases duras, y los ácidos blandos prefieren unirse a las

bases blandas.^{1c,3} Es importante resaltar que aunque no es una regla infalible, sí es un enunciado que ofrece una explicación rápida y sencilla para entender, por ejemplo, las tendencias en la formación de complejos, o también al comportamiento en la solubilidad de diversos compuestos.³ En la Tabla 1.1 mostramos la clasificación original de Pearson de algunos iones metálicos y ligantes en términos del modelo HSAB.^{1c}

Tabla 1.1. Clasificación para algunos de los ácidos y bases duros y blandos y los casos intermedios de acuerdo a Pearson, tomado de la Referencia 1c.

Bases duras	Bases intermedias	Bases blandas
F ⁻ , Cl ⁻ H ₂ O, OH ⁻ , O ²⁻ ROH, RO ⁻ , R ₂ O, CH ₃ COO ⁻ NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , F ⁻ CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄	Br ⁻ NO ₂ ⁻ , N ₃ ⁻ SO ₃ ²⁻ C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₂	H ⁻ I ⁻ H ₂ S, HS ⁻ , S ²⁻ RSH, RS ⁻ , R ₂ S SCN ⁻ , CN ⁻ , RNC, CO S ₂ O ₃ ²⁻ R ₃ P, (RO) ₃ P, R ₃ As, C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆
Ácidos duros	Ácidos intermedios	Ácidos blandos
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ BF ₃ , BCl ₃ , B(OR) ₃ Al ³⁺ , Al(CH ₃) ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃ Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ Iones con oxidación ≥ 4	B(CH ₃) ₃ Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , Ru ³⁺ , Os ²⁺	BH ₃ , Tl ⁺ , Tl(CH ₃) ₃ Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ²⁺ , [Co(CN) ₅] ⁵⁻ Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ Br ₂ , I ₂ Metales con oxidación 0

1.4. Teorema del gran ensamble en el límite de temperatura cero.

En la última parte de la sección 1.2 explicamos el modelo de la electronegatividad propuesto por IM que permite definirla como $\chi = -(dE/dN)$, esto tras aceptar el argumento matemático de que la energía, E , como función del número de electrones, N , esto es $E(N)$, es una función continua y diferenciable. Aunque en Química el concepto de carga electrónica fraccional o número fraccional de electrones es importante para comprender el enlace químico y la reactividad, es necesario justificar dicho modelo en la Mecánica Cuántica.

En 1982, Perdew, Parr, Levy y Balduz (PPLB), estudiaron el comportamiento de $E(N)$ para un sistema dentro del ensamble gran canónico (Ω) en el límite de temperatura cero ($T \rightarrow 0$ K), lo cual hoy conocemos como el Teorema del Gran Ensamble (TGE).^{6a} PPLB demostraron que en estas condiciones un sistema con un número fraccional de

electrones es un ensamble de dos estados puros con un número entero de N y $N+1$ electrones. Así, E_{N+q} que es la energía en el estado basal de un sistema con $N+q$ electrones, es una interpolación lineal de E_N y E_{N+1} , que son las energías del estado basal con N y $N+1$ electrones, respectivamente. Esto nos permite escribir que:

$$E_{N+q} = (1-q)E_N + qE_{N+1}, \quad (1.4.1)$$

donde $0 < q < 1$.^{6a} Por lo tanto, $E(N)$ es una función continua de líneas rectas que conectan distintos estados energéticos con números N enteros de electrones. Para la Ec. (1.4.1) en el intervalo $0 < q < 1$, la derivada dE/dN es una constante que será diferente para los intervalos vecinos y, por lo tanto, demuestra que la energía tiene una derivada con discontinuidades en los números enteros de electrones. De esta manera, en el límite $T \rightarrow 0$ K, no existe un argumento riguroso en la Mecánica Cuántica para construir una función continua y diferenciable de la energía que incluya tanto los números enteros y fraccionales de electrones.⁶ Parr y Yang (PY) derivaron este resultado mediante un sistema modelo con tres estados iónicos no degenerados:^{7a} un estado neutro con energía E_0 y con un número de electrones N_0 , un estado catiónico con energía $E_0 + IP$ y con un número de electrones $N_0 - 1$, y un estado aniónico con energía $E_0 - EA$ y con un número de electrones $N_0 + 1$. La función de partición gran canónica de este modelo es:^{7a,8}

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum_i \sum_{N_i} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}, \quad (1.4.2)$$

donde E_i es la energía en el i -ésimo estado del sistema, N_i es el número de partículas en el i -ésimo estado del sistema, $\beta = 1/k_B T$ donde k_B es la constante de Boltzmann, y μ es el potencial químico electrónico del reservorio de electrones que está en contacto con el sistema. El número promedio de electrones y la energía están dados por:⁸

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{\beta} \quad \text{y} \quad \langle E \rangle = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{\mu} + \mu \langle N \rangle. \quad (1.4.3)$$

PY evaluaron $\langle N \rangle = N_0$ y $\langle N \rangle = N_0 + \Delta N$, donde $\Delta N = N - N_0$ es un incremento o decremento fraccional de electrones desde el estado neutro N_0 , que esto también implica un incremento o decremento fraccional en el potencial químico electrónico del sistema desde su estado neutro, esto es, $\mu = \mu_0 + \Delta\mu$. Al incluir estas condiciones sobre $\langle E \rangle$ se demostró

que existen sólo dos intervalos válidos: $0 < \Delta N < 1$ y $-1 < \Delta N < 0$. Por lo tanto, en el límite $\beta \rightarrow \infty$ ($T \rightarrow 0$ K) se obtuvieron dos resultados de acuerdo a estos dos intervalos:^{7a}

$$\mu = \begin{cases} -IP, & -1 < \Delta N < 0 \\ -(IP + EA)/2, & \langle N \rangle = N_0, \\ -EA, & 0 < \Delta N < 1 \end{cases} \quad (1.4.4)$$

y

$$E(N) = \begin{cases} E_0(N_0) - IP(\Delta N), & -1 < \Delta N < 0 \\ E_0(N_0), & \langle N \rangle = N_0 \\ E_0(N_0) - EA(\Delta N), & 0 < \Delta N < 1 \end{cases} \quad (1.4.5)$$

Las Ecs. (1.4.4) y (1.4.5) demuestran una vez más que, cuando $T \rightarrow 0$ K, $E(N)$ es una función continua de líneas rectas que conectan los tres estados energéticos con N enteros de electrones. En la Fig. 1.1 mostramos el comportamiento de $E(N)$ que se compone de dos líneas rectas: una con pendiente $\mu = -IP$ y ordenada $E_0(N_0)$ en el intervalo $-1 < \Delta N < 0$, y otra con pendiente $\mu = -EA$ y ordenada $E_0(N_0)$ en el intervalo $0 < \Delta N < 1$. Debe aclararse que el resultado anterior supone que $E(N)$ es diferenciable y convexa, lo cual puede demostrarse mediante el principio variacional en el ensamble gran canónico cuando $\beta \rightarrow \infty$.^{7a} Para ello, considere $\Omega_0 = E_0(N) - \mu N \leq \text{Tr } \hat{\Gamma}(\hat{H} - \mu \hat{N})$, donde $\hat{\Gamma}$ es el operador de densidad en el espacio de Fock, \hat{H} es el operador Hamiltoniano y \hat{N} es el operador del número de electrones. Así, para sistemas atómicos o moleculares y con un $\hat{\Gamma}$ de prueba que describe su estado basal con un número promedio de electrones, tal como incremento de electrones $\text{Tr } \hat{\Gamma} \hat{N} = N + \Delta N$, y un decremento $\text{Tr } \hat{\Gamma} \hat{N} = N - \Delta N$, se puede demostrar que $\mu = \partial E_0(N) / \partial N$, además de que $E_0(N)$ es convexa, esto es $\partial^2 E_0(N) / \partial N^2 \geq 0$.^{7a} También, cuando $\Delta N = 1$, se obtiene $IP \geq EA$, desigualdad que se cumple de manera experimental para átomos o moléculas en condiciones estándar. Es por esta razón que $E(N)$ en la Fig. 1.1 tiene una forma convexa y con una pendiente mayor en el intervalo $-1 < \Delta N < 0$ que en el intervalo $0 < \Delta N < 1$. Por lo tanto, cuando $\beta \rightarrow \infty$, el ensamble gran canónico justifica que $E(N)$ tiene una forma convexa para átomos y moléculas.^{7a} Note que la Ec. (1.4.4) recupera la definición de Mulliken cuando $\langle N \rangle = N_0$, es

decir, que la electronegatividad de Mulliken sí encuentra un soporte en la Mecánica Cuántica.^{7a}

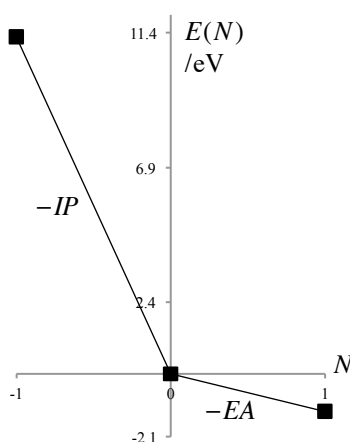


Figura 1.1. Gráfica de $E(N)$ para el átomo de carbono en su estado basal.

De acuerdo a PY, el comportamiento de líneas rectas de $E(N)$ no necesariamente es correcto para alguna especie química inmersa en algún ambiente o para un átomo o grupo funcional en una molécula.^{7a} En la sección 1.6 mostraremos cómo un esquema de interpolación sobre $E(N)$, similar al propuesto por IM, encuentra un modelo útil de aplicación a la reactividad química.

1.5. Reactividad química en la teoría de funcionales de la densidad.

Las definiciones y teoremas que se mencionan en esta sección pueden consultarse de forma detallada en el Apéndice (de A.I. a A.V.).

De acuerdo con el segundo teorema de Hohenberg-Kohn (HK) de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés: Density Functional Theory), que es un principio variacional,⁹ nos permite establecer que el multiplicador de Lagrange que incluye la restricción de que la densidad electrónica del sistema, $\rho(\mathbf{r})$, integre al número total de electrones, $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, tiene la siguiente forma a un potencial externo constante, $v(\mathbf{r})$:

$$\mu = \left(\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) + v(\mathbf{r}). \quad (1.5.1)$$

En 1978, Parr, Donnelly, Levy y Palke (PDLP), ofrecieron una interpretación física para μ de la Ec. (1.5.1): la interpretaron como la electronegatividad.^{7b} En el Apéndice A.IV mostramos un camino diferente al de PDLP de cómo conectar los Teoremas de HK con una definición de la electronegatividad, y llegar al mismo resultado que PDLP, que es:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}. \quad (1.5.2)$$

Parr señaló que la Ec. (1.5.2) contiene una cantidad considerable de química y podemos decir que sus trabajos marcaron el nacimiento de la Reactividad Química en la DFT (CRDFT, por sus siglas en inglés: Chemical Reactivity in Density Functional Theory).^{7c} El multiplicador de Lagrange μ , es el potencial químico electrónico o el negativo de la electronegatividad de IM, $\mu = -\chi$, y caracteriza la tendencia de escape de electrones desde un sistema químico en equilibrio.^{7a,c} Así, en el marco de la CRDFT, μ es una constante a través de todo el espacio en el estado basal de un átomo, molécula o sólido, y es igual a la pendiente de una gráfica E vs. N , a un $v(\mathbf{r})$ constante. De acuerdo a la CRDFT y con la Ec. (1.5.2), E es una función de N y un funcional de $v(\mathbf{r})$, lo cual representaremos como $E(N)[v(\mathbf{r})]$. Esta expresión contiene toda la información necesaria para describir los cambios de energía que ocurren en un evento químico de un sistema donde cambia su número de electrones, ΔN , como en las reacciones de transferencia de carga o de reorganización electrónica, y/o el cambio en su potencial externo, $\Delta v(\mathbf{r})$, como aquellas reacciones donde los núcleos atómicos cambian de posición, por ejemplo, una reacción de isomerización. Así, las perturbaciones en N y/o $v(\mathbf{r})$ proporcionan un camino para obtener valiosa información sobre la reactividad química de un sistema.⁷ En una visión de teoría de perturbaciones para $E(N)[v(\mathbf{r})]$ y, con el supuesto de que la energía es diferenciable y continua en todo intervalo de N electrones, podemos escribir la expansión en series de Taylor para $E(N)[v(\mathbf{r})]$ como:

$$\begin{aligned}
\Delta E = & \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \Delta N + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} (\Delta N)^2 + \Delta N \int \left(\frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \right)_N \Delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
& + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \Delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (1.5.3) \\
& + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 E}{\delta v(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}')} \right)_N \Delta v(\mathbf{r}) \Delta v(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \dots
\end{aligned}$$

donde $\Delta E = E(N + \Delta N)[v(\mathbf{r}) + \Delta v(\mathbf{r})] - E(N)[v(\mathbf{r})]$ y a las derivadas de la energía se les conoce como descriptores o índices de reactividad de la CRDFT, los cuales ofrecen información sobre la reactividad inherente que una especie química posee. Esta información la pueden presentar de forma global, como en los descriptores $\mu = (\partial E / \partial N)_{v(\mathbf{r})}$ y $(\partial^2 E / \partial N^2)_{v(\mathbf{r})}$ que caracterizan a un sistema como un todo. En forma local, como $(\delta E / \delta v(\mathbf{r}))_N$, donde la reactividad es señalada en un punto espacial \mathbf{r} del sistema (son campos escalares). Y no local, como $(\delta^2 E / \delta v(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}'))_N$, donde la respuesta de una cantidad local en un punto \mathbf{r} es consecuencia de otra perturbación en el punto \mathbf{r}' . Así, la perturbación de un sistema se manifiesta en los cambios de energía provocados por los cambios en N y $v(\mathbf{r})$. Esta es la esencia de la CRDFT.⁷

En 1983, Parr y Pearson (PP) reconocieron que $(\partial^2 E / \partial N^2)_{v(\mathbf{r})}$ se vincula con la dureza absoluta o global del modelo de HSAB, la cual denotaron como η .¹⁰ Para hacer esta identificación, PP escribieron el desarrollo de Taylor de la Ec. (1.5.3) hasta segundo orden, considerando que $v(\mathbf{r})$ es constante ($\Delta v(\mathbf{r}) = 0$), esto es:

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \Delta N + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} (\Delta N)^2 = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2. \quad (1.5.4)$$

La Ec. (1.5.4) resulta útil como un modelo de interpolación de la Fig. 1.1 cuando se conectan los tres puntos de energía para $N-1$, N y $N+1$ electrones. A este también se le conoce como el Modelo de una Parábola (M1P) de PP. El argumento principal de PP para considerar que $E(N)$ es diferenciable y continua en todo intervalo de N electrones, es pensar que en una molécula no necesariamente los átomos tienen poblaciones electrónicas de números enteros.^{7a,10} Si usamos las definiciones $IP = E(N-1) - E(N)$ cuando $\Delta N = -1$, y $EA = E(N) - E(N+1)$ cuando $\Delta N = +1$, tenemos para la Ec. (1.5.4) dos expresiones:

$$\Delta E = IP = -\mu + \frac{1}{2}\eta \quad (1.5.5)$$

y

$$\Delta E = -EA = \mu + \frac{1}{2}\eta \quad (1.5.6)$$

que al resolver para μ y η nos lleva a las siguientes expresiones:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(\mathbf{r})} = \mu = -\frac{(IP + EA)}{2} \quad (1.5.7)$$

y

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(\mathbf{r})} = \eta = (IP - EA). \quad (1.5.8)$$

La Ec. (1.5.7) establece que el multiplicador de Langrange también es la pendiente de la parábola de interpolación de la Ec. (1.5.4), y la Ec. (1.5.8) indica que la dureza global es la curvatura de la parábola. Note que el criterio de convexidad para $E(N)$ se observa en η , debido a que $IP > EA$ y, por lo tanto, $\eta > 0$. PY también definieron a la blandura global como el inverso de la dureza global, $S = 1/\eta$.^{7a,10} La Fig. 1.2 muestra el M1P (Ec. (1.5.4)) junto con las definiciones μ y η .

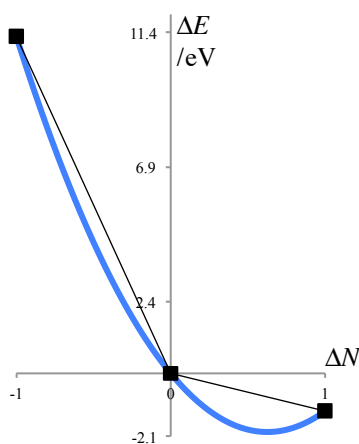


Figura 1.2. El M1P (línea azul) que interpola para el átomo de carbono su estado catiónico, $\Delta N = -1$, $\Delta E = IP$; estado neutro, $\Delta N = 0$, $\Delta E = 0$; y el estado aniónico, $\Delta N = 1$, $\Delta E = EA$.

Estos descriptores globales son una justificación teórica (más no una demostración rigurosa) hacia el modelo HSAB. Con las definiciones de μ , η , S , y los valores experimentales de IP y EA , se pueden clasificar a los átomos o moléculas en más o menos electronegativos y más o menos duros o blandos. Cabe resaltar que la fuerte suposición en la CRDFT es que a

un $v(\mathbf{r})$ constante $E(N)$ es continua y diferenciable en todo intervalo de N , hipótesis que el TGE no soporta.

1.6. Discontinuidad en las derivadas para la $E(N)$ y sus consecuencias en la CRDFT.

El trabajo fundamental de PPLB de 1982 sobre el TGE cuando $T \rightarrow 0$ K, demostró que $E(N)$ es una función continua por tramos, donde los diferentes segmentos de líneas rectas interpolan los valores de las energías entre los números enteros de electrones y, por lo tanto, existen discontinuidades de las pendientes de $E(N)$ para cada valor de N entero.^{6a} En un trabajo de 1984, PY mostraron por primera vez las consecuencias en la CRDFT del TGE.^{11a} Debido a estas discontinuidades, PY tomaron dos valores del potencial químico electrónico: un valor a la izquierda, $(\partial E / \partial N)_{v(\mathbf{r})}^- = \mu^-$, y otro valor a la derecha, $(\partial E / \partial N)_{v(\mathbf{r})}^+ = \mu^+$. Así, cualquier índice de reactividad que involucra un cambio en N debe tener una derivada por la izquierda y otra a la derecha. En este mismo trabajo, PY definieron la Función de Fukui (FF) como: $(\delta\mu / \delta v(\mathbf{r}))_N = (\partial\rho(\mathbf{r}) / \partial N)_{v(\mathbf{r})} = f(\mathbf{r})$, donde $f(\mathbf{r})$ es un índice de reactividad local y es un término de la expansión de Taylor de $E(N)[v(\mathbf{r})]$.^{7a,11a} Puede verse que los sitios de mayor reactividad en un sistema son aquellos con valores grandes de $f(\mathbf{r})$, pues provocan cambios mayores en la energía. Como se indicó antes, al igual que $E(N)$, $\rho(\mathbf{r})$ como función de N también tiene discontinuidades en sus derivadas y, por lo tanto, existen dos índices de reactividad: $(\partial\rho(\mathbf{r}) / \partial N)_{v(\mathbf{r})}^- = f^-(\mathbf{r})$ y $(\partial\rho(\mathbf{r}) / \partial N)_{v(\mathbf{r})}^+ = f^+(\mathbf{r})$.^{7a,11} PY ofrecieron una interpretación química para ambos: $f^-(\mathbf{r})$ como el índice de reactividad que define el ataque nucleofílico del sistema, y $f^+(\mathbf{r})$ como el índice de reactividad que define el ataque electrofílico del sistema.^{7a,11} Así, de acuerdo al TGE, la discontinuidad en las derivadas para los números enteros de electrones, proporciona a la CRDFT la posibilidad de describir los procesos electrofílico y nucleofílico que ocurren en un evento químico.

En un análisis reciente sobre la discontinuidad en las derivadas, Ayers^{6b,c} demostró mediante el tratamiento del ensamble gran canónico cuando $T \rightarrow 0$ K, que para un sistema químico con un número entero inicial de electrones N_0 , al agregar o retirar un número $\Delta N = N - N_0$ racional o irracional de electrones al sistema, donde $-1 \leq \Delta N \leq 1$, la

dependencia en el número de electrones de cualquier propiedad $A(N)$ consistente en tamaño del sistema está dada por:

$$A(N_0 + \Delta N) = A(N) = \begin{cases} (1 + \Delta N)A(N_0) - (\Delta N)A(N_0 - 1), & -1 \leq \Delta N \leq 0 \\ (\Delta N)A(N_0 + 1) + (1 - \Delta N)A(N_0), & 0 \leq \Delta N \leq 1 \end{cases}, \quad (1.6.1)$$

esto es, $A(N)$ es una función continua de N y está formada por una serie de líneas rectas y su derivada respecto a N es discontinua en todos los N_0 enteros positivos, esto es:

$$\frac{\partial A}{\partial N} = \begin{cases} \left. \frac{\partial A}{\partial N} \right|^- = A(N_0) - A(N_0 - 1), & N_0 - 1 \leq N \leq N_0 \\ \left. \frac{\partial A}{\partial N} \right|^+ = A(N_0 + 1) - A(N_0), & N_0 \leq N \leq N_0 + 1 \end{cases}. \quad (1.6.2)$$

Las Ecs. (1.6.1) y (1.6.2) son generales en la CRDFT para cualquier propiedad consiste de tamaño con respecto al número de electrones, como por ejemplo la energía y la densidad electrónica. Para E en la Ec. (1.6.2) tenemos que:^{6c}

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \begin{cases} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^- = \mu^- = E(N_0) - E(N_0 - 1) = -IP, & N_0 - 1 \leq N \leq N_0 \\ \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^+ = \mu^+ = E(N_0 + 1) - E(N_0) = -EA, & N_0 \leq N \leq N_0 + 1 \end{cases}, \quad (1.6.3)$$

donde la Ec. (1.6.3) establece que la derivada por la izquierda, μ^- , es el negativo del potencial de ionización vertical y corresponde a la rama catiónica, donde el sistema dona electrones, mientras que la derivada por la derecha, μ^+ , es el negativo de la afinidad electrónica vertical y corresponde a la rama aniónica, donde el sistema acepta electrones. De manera análoga, a partir de la Ec. (1.6.2) podemos escribir para $\rho(\mathbf{r})$ que:^{6c}

$$\left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \begin{cases} \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^- = f^-(\mathbf{r}) = \rho^{(N_0)}(\mathbf{r}) - \rho^{(N_0-1)}(\mathbf{r}), & N_0 - 1 \leq N \leq N_0 \\ \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^+ = f^+(\mathbf{r}) = \rho^{(N_0+1)}(\mathbf{r}) - \rho^{(N_0)}(\mathbf{r}), & N_0 \leq N \leq N_0 + 1 \end{cases}. \quad (1.6.4)$$

Por lo tanto, la CRDFT interpreta a la discontinuidad en las derivadas como los procesos electrofílico y nucleofílico de una reacción. Un último punto a analizar es el efecto de la discontinuidad en la segunda derivada respecto al número de electrones. En el caso de la

energía hablamos de la dureza global, $\eta = (\partial^2 E / \partial N^2)_{v(\mathbf{r})}$, que es el concepto clave en el modelo HSAB. De acuerdo a la Ec. (1.6.3) es posible escribir la primera derivada de E respecto al número de electrones como:^{6c}

$$(\partial E / \partial N)_{v(\mathbf{r})} = \mu(N_0 + \Delta N) = \mu^- + (\mu^+ - \mu^-)\Theta(\Delta N), \quad (1.6.5)$$

donde $\Theta(\Delta N)$ es la función escalón de Heaviside. Al tomar la segunda derivada sobre la Ec. (1.6.5) y debido a que la derivada de la función escalón de Heaviside es la función delta de Dirac, $\delta(\Delta N)$, entonces uno obtiene que:^{6c}

$$(\partial^2 E / \partial N^2)_{v(\mathbf{r})} = \eta(N_0 + \Delta N) = (\mu^+ - \mu^-)\delta(\Delta N), \quad (1.6.6)$$

que establece que la segunda derivada de la energía es cero cuando el número de electrones es fraccional y diverge para los números enteros de electrones. Debe resaltarse que la Ec. (1.6.6) es un resultado exacto cuando $T \rightarrow 0$ K. Sin embargo, si se ignora la dependencia en la función delta de Dirac uno está suavizando las líneas rectas que conectan los números enteros de electrones y, en este caso, obtenemos que:^{6c}

$$\eta = \mu^+ - \mu^- = IP - EA, \quad (1.6.7)$$

donde la Ec. (1.6.7) es idéntica a la Ec. (1.5.8) que se obtuvo para una interpolación cuadrática de $E(N)$.

Aunque de manera rigurosa el TGE demuestra que $\eta = 0$ para un número fraccional de electrones y no está definida en los números enteros de electrones, el concepto de dureza ha probado ser muy útil para entender tendencias de reactividad de muchas especies químicas y juega un papel protagónico en el modelo HSAB, tal como Pearson lo demostró en distintos trabajos.¹² Recientemente, un nuevo campo de la CRDFT a T finita ha cobrado mucha relevancia para justificar la introducción de la dureza, en esta nueva visión de la CRDFT los diferentes descriptores de reactividad presentados previamente son redefinidos a una $T > 0$ K y, por ello, la introducción de la temperatura como una variable también suaviza las líneas rectas que conectan los números enteros de electrones, de tal manera que todas las derivadas (y de todos los ordenes) de $E(N)$ existen y pueden ser evaluadas analíticamente, es así como la dureza y el MIP pueden ser justificados sin restricción del TGE.⁷¹⁻ⁿ

Así, aunque la DFT tiene como base de forma rigurosa al TGE, esto puede hacerla impráctica para entender, por ejemplo, los problemas de la reactividad química. Por esta

razón, nuestro análisis en este trabajo se concentra en el desarrollo de Modelos extraídos de la DFT. A su vez, que estos modelos tengan una interpretación y aplicación en la reactividad química, por esto en la mayor parte de este trabajo vamos a suponer la existencia de η .

1.7. Reactividad entre dos sistemas. Los términos covalente, electrostático y de polarización en la CRDFT.

Desde una visión de teoría de perturbaciones, la CRDFT considera, en una primera aproximación, la interacción entre reactantes al comienzo de su ruta de reacción.^{7h-k} Así, la perturbación de un sistema (reactante) se efectúa en su número de electrones, N , y/o su potencial externo, $v(\mathbf{r})$, debido a la presencia de otro sistema que se le aproxima.^{7j} En consecuencia, las perturbaciones como ΔN y/o $\Delta v(\mathbf{r})$ producen un cambio en la energía del sistema. Así, para una reacción como $A+B \rightarrow AB$, observamos que conforme B se aproxima a A, los electrones de A no sólo sienten el potencial de los núcleos en A, $v_A(\mathbf{r})$, sino también el potencial de los núcleos y electrones de B, $v_B(\mathbf{r})$. Por lo tanto, A experimenta un cambio en su potencial externo debido a la presencia de B, esto es, $v_A(\mathbf{r}) \rightarrow v_A(\mathbf{r}) + \Delta v_A(\mathbf{r})$. Por otro lado, también puede existir una transferencia de carga desde A hacia B o viceversa, de esta forma el número de electrones en A cambia por la presencia de B, esto es, $N_A \rightarrow N_A + \Delta N_A$. Este mismo análisis también se puede hacer para B. De acuerdo a Parr, Yang y Ayers ambas perturbaciones: la del sistema A por la presencia de B y, la del sistema B por la presencia de A, pueden ser expresadas como una expansión en series de Taylor a segundo orden para la energía total de A y B como una función de N y un funcional de $v(\mathbf{r})$, donde la energía total para cada sistema dentro de la aproximación Born-Oppenheimer es $U = E + V_{nn}$, donde E es la energía electrónica y V_{nn} la energía de repulsión nuclear.^{7h-j} Si consideramos las expansiones de Taylor de ambos sistemas como ΔU_A y ΔU_B , entonces la energía de interacción total para la reacción $A+B \rightarrow AB$ es la suma $\Delta U_{AB} = \Delta U_A + \Delta U_B$, que puede escribirse como:^{7a,13}

$$\begin{aligned}
 \Delta U_{AB} = & \left(\frac{\partial E_A}{\partial N_A} \right)_{v_A(\mathbf{r})} \Delta N_A + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_A}{\partial N_A^2} \right)_{v_A(\mathbf{r})} (\Delta N_A)^2 + \Delta N_A \int \left(\frac{\partial}{\partial N_A} \left[\left(\frac{\delta E_A}{\delta v_A(\mathbf{r})} \right)_{N_A} \right] \right)_{v_A(\mathbf{r})} \delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 & + \left(\frac{\partial E_B}{\partial N_B} \right)_{v_B(\mathbf{r})} \Delta N_B + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_B}{\partial N_B^2} \right)_{v_B(\mathbf{r})} (\Delta N_B)^2 + \Delta N_B \int \left(\frac{\partial}{\partial N_B} \left[\left(\frac{\delta E_B}{\delta v_B(\mathbf{r})} \right)_{N_B} \right] \right)_{v_B(\mathbf{r})} \delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 & + \int \left(\frac{\delta V_{Ann}}{\delta v_A(\mathbf{r})} \right) \delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \left(\frac{\delta E_A}{\delta v_A(\mathbf{r})} \right)_{N_A} \delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \left(\frac{\delta V_{Bnn}}{\delta v_B(\mathbf{r})} \right) \delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \left(\frac{\delta E_B}{\delta v_B(\mathbf{r})} \right)_{N_B} \delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 & + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 E_A}{\delta v_A(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}')} \right)_{N_A} \delta v_A(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 E_B}{\delta v_B(\mathbf{r}) \delta v_B(\mathbf{r}')} \right)_{N_B} \delta v_B(\mathbf{r}) \delta v_B(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'
 \end{aligned} \quad (1.7.1)$$

Donde la Ec. (1.7.1) puede descomponerse como: $\Delta U_{AB} = \Delta E_{cov} + \Delta E_{ele} + \Delta E_{pol}$, donde cada término se define como:^{7a,13}

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{cov} = & \mu_A \Delta N_A + \mu_B \Delta N_B + \frac{1}{2} \eta_A (\Delta N_A)^2 + \frac{1}{2} \eta_B (\Delta N_B)^2 \\
 & + \Delta N_A \int f_A(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \Delta N_B \int f_B(\mathbf{r}) \delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
 \end{aligned} \quad (1.7.2)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{ele} = & - \int \rho_A^{nuc}(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho_A(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 & - \int \rho_B^{nuc}(\mathbf{r}) \delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho_B(\mathbf{r}) \delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
 \end{aligned} \quad (1.7.3)$$

y

$$\Delta E_{pol} = \frac{1}{2} \iint \chi_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta v_A(\mathbf{r}) \delta v_A(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \iint \chi_B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta v_B(\mathbf{r}) \delta v_B(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (1.7.4)$$

Note que en esta separación hemos usado las definiciones del potencial químico $\mu = (\partial E / \partial N)_{v(\mathbf{r})}$, la dureza global $\eta = (\partial^2 E / \partial N^2)_{v(\mathbf{r})}$, la función de Fukui $(\delta \mu / \delta v(\mathbf{r}))_N = (\partial \rho(\mathbf{r}) / \partial N)_{v(\mathbf{r})} = f(\mathbf{r})$, la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r}) = (\delta E / \delta v(\mathbf{r}))_N$, y la función de respuesta lineal $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (\delta^2 E / \delta v(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}'))$. También incluimos el negativo de la densidad nuclear que se obtiene de la derivada funcional: $(\delta V_{nn} / \delta v(\mathbf{r})) = -\rho^{nuc}(\mathbf{r})$, donde este último resultado fue mostrado por un trabajo reciente de Ayers.¹³ Las Ecs. (1.7.2), (1.7.3) y (1.7.4) representan los distintos cambios energéticos en la interacción de los sistemas A y B hacia la formación de AB. El término ΔE_{ele} de la Ec. (1.7.3) es la contribución electrostática y es relevante cuando A y B son especies iónicas con carga alta y tamaño reducido, lo cual favorece la formación de un enlace iónico en AB. Note que en la Ec. (1.7.3) también se utilizó la identidad $\rho(\mathbf{r}) = (\delta E / \delta v(\mathbf{r}))_N$, en el Apéndice A.V presentamos otra forma de realizar esta demostración sin recurrir al Teorema de Hellmann-

Feynman que es la forma tradicional de justificar dicha igualdad.^{7a} El término ΔE_{pol} representa el efecto de la polarización o deslocalización electrónica hacia la formación de AB, e involucra a la función de respuesta lineal $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, que de acuerdo a trabajos recientes por Geerlings y De Proft, esta función permite interpretar las diferentes clases de efectos electrónicos en un sistema químico, como el efecto inductivo, o el efecto de resonancia o aromático.¹⁴ Por último, el término ΔE_{cov} es la contribución covalente hacia la formación de AB donde aparecen los índices globales μ y η que juegan el rol principal en la formación de enlaces covalentes polares o coordinados; es decir, la reactividad química gobernada por la transferencia de carga entre los Orbitales Moleculares de Frontera (FMOs, por sus siglas en inglés: Frontier Molecular Orbitals). Esta contribución covalente de la CRDFT es la que más se ha estudiado y utilizado en diversos problemas de la reactividad química y, por su importancia, para este trabajo nos enfocaremos exclusivamente sobre este término. A continuación explicaremos con detalle la conexión del término ΔE_{cov} con la reactividad química por control covalente u orbital.

1.8. Reactividad química por control orbital.

De acuerdo a Berkowitz, Parr y Yang para una reacción $A + B \rightarrow AB$ podemos encontrar la estructura matemática de la transferencia de carga, ΔN , si minimizamos el término ΔE_{cov} con respecto a ΔN_A o ΔN_B y, si se mantiene la conservación de carga, $\Delta N_A = -\Delta N_B$, el cual establece que lo que un sistema dona en carga el otro lo acepta en la misma cantidad.^{7a,15} Así, si realizamos $(\partial \Delta E_{\text{cov}} / \partial N_A) = 0$ de la Ec. (1.7.2) encontramos dos expresiones:

$$\Delta N_A = \frac{(\mu_B - \mu_A) + \int f_B(\mathbf{r}) \Delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int f_A(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{(\eta_A + \eta_B)} = -\Delta N_B \quad (1.8.1)$$

y

$$\Delta E_{\text{cov}} = - \frac{\left[(\mu_B - \mu_A) + \int f_B(\mathbf{r}) \Delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int f_A(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^2}{2(\eta_A + \eta_B)}. \quad (1.8.2)$$

Como $\eta_{A/B} > 0$, entonces la Ec. (1.8.1) indica que la transferencia de carga es controlada por la diferencia tanto de potenciales químicos electrónicos (diferencia de

electronegatividades) como las FFs de ambos sistemas, mientras que las durezas globales actúan como resistencias a esta transferencia de carga. Por otro lado, la Ec. (1.8.2) que se obtiene por sustituir la Ec. (1.8.1) en la Ec. (1.7.2), muestra que el término ΔE_{cov} es un término estabilizante o energéticamente favorable (negativo) para la formación de AB. De acuerdo a Berkowitz,¹⁵ si consideramos que A es el sistema que dona carga a B, $A \rightarrow B$, entonces $\mu_A > \mu_B$, esto es, la carga electrónica va desde el sistema con el potencial químico electrónico mayor al sistema con el potencial químico electrónico menor. Si esto es así, podemos incluir la FF para el proceso nucleofílico de A, $f_A^-(\mathbf{r})$, y la FF para el proceso electrofílico de B, $f_B^+(\mathbf{r})$. Ahora, de acuerdo a Yang, Parr y Pucci (YPP), podemos usar la densidad electrónica expresada en términos de los espín-orbitales de Kohn-Sham, $\phi_i(\mathbf{r})$,^{13,16} que es

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.8.3)$$

donde n_i son los números de ocupación

$$n_i = \begin{cases} 1, & i \leq \text{HOMO} \\ 0, & i \geq \text{LUMO} \end{cases}. \quad (1.8.4)$$

HOMO es el orbital molecular ocupado de más alta energía (por sus siglas en inglés: Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO es el orbital molecular desocupado de más baja energía (por sus siglas en inglés: Lowest Unoccupied Molecular Orbital), ambos son FMOs.^{1a} Entonces, de acuerdo a la demostración de YPP se obtiene:¹⁷

$$f^+(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^+ = |\phi_{\text{LUMO}}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{i=1}^{\text{HOMO}} \left(\frac{\partial |\phi_i(\mathbf{r})|^2}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^+ \quad (1.8.5)$$

y

$$f^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^- = |\phi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{i=1}^{\text{HOMO}} \left(\frac{\partial |\phi_i(\mathbf{r})|^2}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})}^-, \quad (1.8.6)$$

donde ambas ecuaciones distinguen las derivadas como $(\partial \rho(\mathbf{r}) / \partial N)_{v(\mathbf{r})}^{+/-}$. Ahora, si se desprecian los segundos términos de las Ecs. (1.8.5) y (1.8.6), que corresponde a la llamada aproximación sin relajación orbital (denominada en inglés: frozen core approximation),^{13,17}

se encuentra una conexión entre la CRDFT con la reactividad por control de los FMOs. Así, las FFs hacia un ataque electrofílico y nucleofílico dentro de la aproximación sin relajación orbital se reducen a:^{7a,11}

$$f^+(\mathbf{r}) \approx |\phi_{\text{LUMO}}(\mathbf{r})|^2 \quad \text{y} \quad f^-(\mathbf{r}) \approx |\phi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})|^2. \quad (1.8.7)$$

Claramente, la Ec. (1.8.7) muestra que las FFs incluyen información de los FMOs y, por lo tanto, se espera que sean índices de reactividad confiables para indicar los sitios de un sistema donde acontece un ataque electrofílico y nucleofílico debido a la mayor densidad electrónica del HOMO o LUMO.^{7a,11}

Entonces, con la Ec. (1.8.7) Berkowitz consideró para el sistema que dona carga, A, como $f_A(\mathbf{r}) \approx |\phi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})|^2 \approx \rho_A^{\text{HOMO}}(\mathbf{r})$, y para el sistema que acepta carga, B, como $f_B(\mathbf{r}) \approx |\phi_{\text{LUMO}}(\mathbf{r})|^2 \approx \rho_B^{\text{LUMO}}(\mathbf{r})$. Si ambas expresiones se sustituyen en las Ecs. (1.8.1) y (1.8.2) se obtiene:¹⁵

$$\Delta N_A = \frac{(\mu_B - \mu_A) + \int \rho_B^{\text{LUMO}}(\mathbf{r}) \Delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \rho_A^{\text{HOMO}}(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{(\eta_A + \eta_B)} = -\Delta N_B \quad (1.8.8)$$

y

$$\Delta E_{\text{cov}} = - \frac{\left[(\mu_B - \mu_A) + \int \rho_B^{\text{LUMO}}(\mathbf{r}) \Delta v_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \rho_A^{\text{HOMO}}(\mathbf{r}) \Delta v_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^2}{2(\eta_A + \eta_B)}. \quad (1.8.9)$$

Las ecuaciones anteriores muestran que la asociación de A y B involucra información de la densidad de los FMOs, lo cual confirma su rol dentro de la reactividad química y es una primera conexión entre la teoría clásica de reactividad con los FMOs y la CRDFT. Es sobre las Ecs. (1.8.8) y (1.8.9) donde mayor énfasis realizaremos en los capítulos 4 y 5. Las diferentes aproximaciones que realicemos de ellas nos permitirán ofrecer una rica interpretación química sobre los procesos de transferencia de carga.

2. OBJETIVOS.

2.1. OBJETIVO GENERAL.

Desarrollar un modelo de reactividad química basado en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad el cual incorpore las aproximaciones necesarias para satisfacer en la medida de lo posible el Teorema del Gran Ensemble.

2.2. OBJETIVOS PARTICULARES.

* Analizar el término covalente de la expansión de Taylor para la energía, ΔE_{cov} , así como su aplicación a la reactividad química.

* Describir los modelos de la energía como función del número de electrones en una versión global, esto incluyendo o no la discontinuidad en las derivadas a números enteros de electrones.

* Desarrollar una versión local de la reactividad química para los modelos de la energía como función del número electrones, esto incluyendo o no la discontinuidad en las derivadas a números enteros de electrones.

3. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL.

Todos los cálculos de estructura electrónica reportados para este trabajo se realizaron con los funcionales M06-2X^{18a,c} y M06-L^{18b,c}, y con uso de las bases de Pople: 6-311++G(d,p), 6-311G(d,p), y 6-31G(d,p).^{19a,1g} En los casos de metales de transición (MT) se usó el pseudopotencial LANL2DZ.^{19b} Los paquetes computacionales que se emplearon fueron NWChem versión 6.1.^{20a} y Gaussian 09.^{20b}

Para todos los sistemas estudiados en este trabajo se realizó la optimización de sus respectivas geometrías moleculares en fase gas, donde un análisis de frecuencias confirmó que se trataran de mínimos sobre la superficie de energía potencial.

3.1. Potencial de ionización y la afinidad electrónica.

El cálculo del potencial de ionización, IP , y la afinidad electrónica EA se realizó de forma vertical de acuerdo a los siguientes tres pasos: 1) obtener la energía total con la estructura optimizada del sistema químico en su estado neutro, $E(N)$. 2) con la geometría optimizada del paso anterior para el sistema en su estado neutro, determinamos su energía total con un solo cálculo de campo auto-consistente (SCF, por sus siglas en inglés: Self Consistent Field) en su estado catiónico, $E(N-1)$, y en su estado aniónico, $E(N+1)$. Y 3) calculamos los valores de IP y EA de acuerdo a las expresiones $IP = E(N-1) - E(N)$ y $EA = E(N) - E(N+1)$.

Aclaremos que no es nuestro objetivo reproducir los valores experimentales IP y EA de cada sistema, en parte debido a que muchos de ellos no están reportados experimentalmente, pero la razón fundamental es que sólo queremos tener valores de IP y EA que reflejen la naturaleza química de cada sistema que se compara.

En el caso de la EA , independiente de que se obtenga un valor positivo o negativo, todos los valores calculados se tomaron en consideración, siempre y cuando se respete el criterio de convexidad para la energía como función de número de electrones, esto es, $IP > EA$.^{7a} Cabe señalar que para varias moléculas experimentalmente se han determinado valores de EA negativos (a través de la espectroscopía de transmisión electrónica), debido a que estas moléculas generan los llamados aniones metaestables o temporales.²¹

3.2. Funciones de Fukui condensadas en átomos.

Las funciones de Fukui condensadas en átomos (FFCAs) se determinaron con las cargas atómicas de los análisis de población electrónica de Lödwin (LPA),^{22a} Natural (NPA)^{22b,c} y Hirshfeld (HPA)²³. De esta forma, con las cargas atómicas (del k -ésimo átomo) del sistema químico en sus estados neutro $q_k(N)$, catiónico $q_k(N-1)$, y aniónico $q_k(N+1)$, se obtuvo la FFCA electrofílica con la definición $f_k^+ = q_k(N) - q_k(N+1)$. Y la FFCA nucleofílica con la definición $f_k^- = q_k(N-1) - q_k(N)$.¹¹ Las FFCAs son adimensionales.

3.3. Unidades.

Los potenciales de ionización y las afinidades electrónicas IP y EA , los potenciales químicos electrónicos $\mu_{A/B}$ del M1P y $\mu_{A/B}^{+/-}$ del M2P se reportan como electron-volt/electrón (eV/e). La dureza global η tanto del M1P como del M2P se reporta en electron-volt/electrón² (eV/e²). Los valores reportados de la transferencia de carga del M1P tales como ΔN_A , los canales ΔN_A^{ele} y ΔN_A^{nuc} , así como los canales locales $\Delta N_{A,ab}^{ele}$ y $\Delta N_{A,ab}^{nuc}$. Todos están en unidades de electrón (e). Lo mismo es para la transferencia de carga del M2P tal como ΔN_A^- y su versión local $\Delta N_{A,ab}^-$.

4. REACTIVIDAD QUÍMICA CON EL
MODELO DE UNA PARÁBOLA PARA
LA $E(N)$.

4.1. Antecedentes.

4.1.1. Índice de electrofilicidad global y su origen en el gran potencial.

Una de las contribuciones del MIP propuesto por PP en la CRDFT la realizaron Parr, Szentpály y Liu (PSL) en 1999, quienes desarrollaron un modelo sencillo para medir la capacidad electrofílica de un sistema. Esto es, la máxima capacidad de saturación electrónica de un sistema al exponerse a un mar, reservorio, o baño de electrones.²⁴ Este modelo es de gran utilidad para interpretar fenómenos biológicos como la unión ligando-proteína, donde en muchos casos existe una transferencia de carga parcial a través de enlaces covalentes, covalentes coordinados o por puente de hidrógeno. De acuerdo a PSL, si un ligando electrofílico está inmerso en un baño ideal de electrones en el límite $T \rightarrow 0 \text{ K}$, ambiente ideal que puede aproximarse a una proteína o un electrodo, entonces el ligando electrofílico se satura de electrones a través de una transferencia de carga que involucra los potenciales químicos tanto del ligando como del baño de electrones. Para PSL, el baño ideal de electrones tiene un potencial químico electrónico de cero, y la transferencia de carga se realiza hasta que el potencial químico del ligando electrofílico es igual al del baño. Desde éste punto de vista, el ensamble gran canónico resulta de gran utilidad, ya que el ligando electrofílico o cualquier especie química que se considere como un sistema abierto con un potencial químico μ , puede intercambiar electrones con un reservorio o un potencial químico de baño μ_b . Así, para esta situación y en el límite $T \rightarrow 0 \text{ K}$ el potencial termodinámico natural es el gran potencial (Ω)⁸ y, el intercambio de electrones o la transferencia de carga, ΔN , que ocurre en este sistema abierto se rige por los cambios en el gran potencial el cual está dado por:

$$\Delta\Omega = \Delta E - \mu_b \Delta N . \quad (4.1.1)$$

A continuación mostraremos la derivación del índice de electrofilicidad (ω) propuesto por PSL mediante la Ec. (4.1.1) donde μ_b juega el rol principal (Anexo A.1.).²⁵ Si sustituimos el MIP (la Ec. (1.5.4)) en la Ec. (4.1.1) obtenemos:

$$\Delta\Omega(\Delta N) = \mu\Delta N + \frac{1}{2}\eta(\Delta N)^2 - \mu_b\Delta N . \quad (4.1.2)$$

Ahora, dado un μ_b , la cantidad de electrones transferidos ΔN que minimiza a $\Delta\Omega$ se obtiene de resolver la ecuación $\partial(\Delta\Omega)/\partial(\Delta N) = 0$, lo cual lleva a

$$\Delta N = \frac{\mu_b - \mu}{\eta} . \quad (4.1.3)$$

Sustituyendo la Ec. (4.1.3) en la Ec. (4.1.2) permite escribir a ΔE y $\Delta\Omega$ como funciones del μ_b , esto es:

$$\Delta E = \frac{(\mu_b)^2 - (\mu)^2}{2\eta} \quad \text{y} \quad \Delta\Omega = -\frac{(\mu_b - \mu)^2}{2\eta}. \quad (4.1.4)$$

Si usamos las expresiones $\mu = -\frac{1}{2}(IP + EA)$ y $\eta = IP - EA$ del MIP, que por el criterio de convexidad para $E(N)$ garantiza que $\eta > 0$, podemos destacar dos puntos de la Ec. (4.1.4). Primero, el proceso de transferencia de carga es favorable, $\Delta\Omega < 0$, cuando $\mu \neq \mu_b$, y cuando ambos potenciales químicos son iguales, el sistema se encuentra en equilibrio, esto es, $\Delta\Omega = 0$ y $\Delta E = 0$. El segundo punto a destacar es que el valor mínimo de ΔE se obtiene cuando $\mu_b = 0$, y está dado por la expresión:

$$\Delta\Omega = \Delta E_{\min} = -\frac{\mu^2}{2\eta}. \quad (4.1.5)$$

La Ec. (4.1.5) justifica la definición de electrofilicidad propuesta por PSL como $\omega = \mu^2 / 2\eta$, que en nuestro análisis, es el valor mínimo de la energía, ΔE_{\min} , y corresponde a recibir la máxima transferencia de carga por parte del baño de electrones cuando $\mu_b = 0$. Lo anterior se obtiene al sustituir $\mu_b = 0$ en la Ec. (4.1.3) para obtener $\Delta N_{\max} = (-\mu / \eta) > 0$. Ahora, de la Ec. (4.1.3) y considerando que los valores extremos son $\Delta N = \pm 1$, podemos ver que el intervalo de valores permitidos para μ_b es $\mu - \eta \leq \mu_b \leq \mu + \eta$. Note que en este intervalo se encuentra $\mu_b = 0$ que lleva a la Ec. (4.1.5). En la Fig. 4.1 mostramos el MIP e indicamos el punto de mínima energía $\Delta E_{\min} = -\omega$. En la Fig. 4.2 mostramos la Ec. (4.1.4) donde ambas son funciones de μ_b , esto es $\Delta E(\mu_b)$ y $\Delta\Omega(\mu_b)$, donde μ_b tiene los valores definidos en el intervalo $\mu - \eta \leq \mu_b \leq \mu + \eta$.

La introducción de $\omega = \mu^2 / 2\eta$ como un índice de reactividad de transferencia de carga motivó su uso en diversos campos de la Química, que fue desde entender diversas propiedades fisicoquímicas en la síntesis de nuevos materiales, hasta la cinética y mecanismos de interacción entre electrófilos y ligantes con fines farmacológicos.^{24b} De acuerdo con la Ec. (4.1.5), podemos interpretar a ω como el cambio del gran potencial en el límite $T \rightarrow 0$ K. No obstante, cabe señalar que la diversidad de fenómenos en la reactividad química no se miden por escalas absolutas de reactividad, tal como lo es ω , que es un índice de reactividad inherente de cualquier sistema e independiente de la interacción con otro sistema. En las siguientes secciones

mostraremos que en la reactividad por transferencia de carga es crucial desarrollar un modelo que involucre la información de dos sistemas que interactúan.

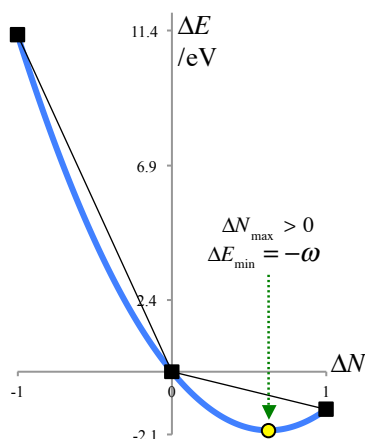


Figura 4.1. El MIP para el átomo de carbono. Se incluye el punto de mínima de energía.

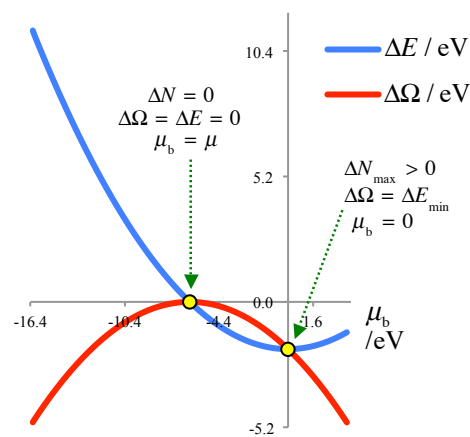


Figura 4.2. ΔE y $\Delta\Omega$ para el átomo de carbono cuando μ es constante y μ_b variable.

4.1.2. Transferencia de carga y energía de estabilización del modelo de una parábola.

Si suponemos que la ruta de una reacción química se guía por la transferencia de carga en la formación de un enlace y, además, que la etapa determinante es una asociación tal como $A + B \rightarrow AB$, donde la geometría molecular de ambos sistemas (reactantes) en la unión AB es igual o, aproximadamente igual a los sistemas A y B al inicio de la ruta de reacción, entonces podemos considerar que los cambios en las geometrías moleculares de A y B hasta la formación de AB son despreciables, por lo tanto, $\Delta v_{A/B}(\mathbf{r}) \approx 0$. Note además que esta aproximación se refuerza para reacciones químicas donde su etapa determinante (como una asociación) corresponde a un estado de transición temprano (ETS, por sus siglas en inglés: Early Transition State), que de acuerdo al postulado de Hammond, el ETS se asemeja en configuración molecular a los reactantes.²⁶ Con lo anterior, si hacemos $\Delta v_{A/B}(\mathbf{r}) \approx 0$ en la Ec. (1.7.2) obtenemos para el término covalente:

$$\Delta E_{\text{cov}} = \Delta E_{AB} = \mu_A \Delta N_A + \frac{1}{2} \eta_A (\Delta N_A)^2 + \mu_B \Delta N_B + \frac{1}{2} \eta_B (\Delta N_B)^2, \quad (4.1.6)$$

que al minimizar la Ec. (4.1.6) con la restricción de la conservación de carga, $\Delta N_A = -\Delta N_B$, nos conduce a las expresiones de la carga transferida:

$$\Delta N_A = \frac{\mu_B - \mu_A}{\eta_A + \eta_B} = -\Delta N_B, \quad (4.1.7)$$

y el correspondiente cambio en la energía es

$$\Delta E_{AB} = -\frac{1}{2} \frac{(\mu_B - \mu_A)^2}{(\eta_A + \eta_B)}, \quad (4.1.8)$$

Las Ecs. (4.1.7) y (4.1.8) fueron derivadas originalmente por PP con la finalidad de explicar el modelo HSAB.¹⁰ Note que en la Ec. (4.1.7) la diferencia de potenciales químicos electrónicos impulsa la transferencia de carga y las durezas globales la contrarrestan. De acuerdo al análisis original de PP sobre la Ec. (4.1.7), existirá una mayor transferencia de carga si las $\eta_{A/B}$ son pequeñas, es decir, la transferencia de carga es favorable entre sistemas blandos por la definición $S_{A/B} = 1/\eta_{A/B}$. Además, si $\mu_A > \mu_B$ entonces $\Delta N_A < 0$ y $\Delta N_B > 0$, y la transferencia de carga va de mayor a menor potencial químico electrónico, esto es, $\mu_A \rightarrow \mu_B$. Por otro lado, si $\mu_A < \mu_B$ entonces $\Delta N_A > 0$ y $\Delta N_B < 0$, y en este caso la transferencia de carga va como $\mu_A \leftarrow \mu_B$. La Ec. (4.1.8) también demuestra que la transferencia de carga es un proceso estabilizante de la energía, esto es $\Delta E_{AB} < 0$. Cuando $\mu_A = \mu_B$ entonces $\Delta E_{AB} = 0$ y, en este caso, no hay reactividad por transferencia de carga en la formación de un enlace covalente entre A y B. Por último, si las $\eta_{A/B}$ de ambos sistemas poseen valores muy grandes, entonces $\Delta N_{A/B} \approx 0$, por lo tanto, la interacción entre A y B es controlado por efectos electrostáticos. De acuerdo a Pearson, $\Delta N_{A/B}$ mide la interacción inicial entre los reactantes y es un indicador de la fuerza impulsora inicial, la cual se relaciona con la barrera de reacción (ΔG^\ddagger) para cualquier reacción química donde la etapa determinante es una asociación como $A+B \rightarrow AB$.¹² Debemos recalcar que las expresiones originales de PP que son las Ecs. (4.1.7) y (4.1.8), provienen del término ΔE_{cov} donde la energía y la transferencia de carga se rigen por una interacción covalente (a través de los FMOs) y, además, se justifican cuando suponemos que $\Delta v_{A/B}(\mathbf{r}) \approx 0$, esto es, que el cambio en la geometría molecular de ambos sistemas se puede despreciar hasta la formación de AB.^{7a} Una ventaja de las Ecs. (4.1.7) y (4.1.8) es que permiten predecir la reactividad química utilizando las propiedades físicas de los sistemas aislados. Pearson en una serie de trabajos mostró que esta aproximación resulta útil para explicar tendencias de reactividad experimentales,¹² lo cual significa predecir cual es la molécula más reactiva dentro de un conjunto de moléculas que reaccionan con un sustrato común, donde generalmente el conjunto de moléculas comparten un mismo grupo funcional. Así, para determinar cual molécula de este conjunto es la más reactiva recurrimos a la

magnitud de $\Delta N_{A/B}$: entre mayor sea $\Delta N_{A/B}$ se espera que ΔG^\ddagger sea más negativa y, por lo tanto, se espera una mayor reactividad. Con esto, Pearson encontró buenas correlaciones de $\Delta N_{A/B}$ con constantes cinéticas experimentales así como constantes de equilibrio en diversas reacciones tanto orgánicas como inorgánicas.¹²

4.2. Separación de la transferencia de carga global.

En esta sección presentamos el desarrollo de un modelo global que separa la transferencia de carga de un sistema en un término donador de electrones y otro término como aceptor de electrones. Esta es la primera contribución original que presentamos en este trabajo.

4.2.1. Motivación.

En la sección anterior describimos que el MIP permite analizar la interacción química entre dos reactantes tal como una reacción ácido-base de Lewis: $A+B \rightarrow AB$, donde AB es un nuevo sistema (molécula, complejo, aducto, etc.).^{10,12} También se indicó que si no hay cambios apreciables en las geometrías moleculares de ambos sistemas durante el curso de la reacción, se puede hacer que $\Delta v_{A/B}(\mathbf{r})=0$, y las Ecs. (4.1.7) y (4.1.8) resultan útiles para explicar la reactividad intermolecular donde la transferencia de carga se realiza por los FMOs. De acuerdo a Pearson es la transferencia de carga global de la Ec. (4.1.7) lo que define que un sistema sea un nucleófilo o electrófilo con respecto a otro. Si $\Delta N_A < 0$ entonces la dirección de transferencia es $A \rightarrow B$ y en este caso A es el nucleófilo y B el electrófilo. Por otro lado, si $\Delta N_A > 0$, entonces la transferencia es $A \leftarrow B$, y ahora A es el electrófilo y B el nucleófilo.¹² Pearson también destacó que en muchas reacciones químicas existe transferencia de carga en ambas direcciones, lo cual ocurre, primordialmente, entre sistemas neutros.^{12b} Aunque Pearson recalzó este punto en el marco de la CRDFT, no se realizaron trabajos posteriores para cuantificar estas contribuciones, por esta razón, es nuestro interés mostrar una forma novedosa de cómo distribuir o separar la transferencia de carga global, ΔN_A , en un término donador de electrones o canal nucleofílico, y otro término aceptor de electrones o canal electrofílico. De esta manera, complementaremos el trabajo de Pearson sobre las reacciones de intercambio de transferencia de carga en el marco de la CRDFT. Este mecanismo simultáneo de transferencia de carga entre ambos sistemas es de interés, por ejemplo, en las reacciones de cicloadición de Diels-Alder, donde el dieno actúa como

un nucleófilo y el dienófilo como el electrófilo. Sin embargo, del análisis de los FMOs se sabe que el dieno también acepta electrones desde el dienófilo aunque en menor grado.^{1a} Otro ejemplo son en las reacciones de complejación entre ligantes orgánicos (LO) y metales de transición (MT), donde los FMOs también juegan un papel importante. Esta última afirmación se basa en el esquema tradicional propuesto por Dewar, Chatt y Duncanson (DCD), donde la transferencia de carga $LO \rightarrow MT$ es la donación σ y la transferencia $LO \leftarrow MT$ es la retrodonación π , donde ambos procesos son de importancia para la reactividad o en la interpretación de algunas propiedades físicas, por ejemplo, en complejos organometálicos.²⁷ Por lo anterior, resulta conveniente separar o distribuir ΔN_A , de manera que el intercambio de transferencia de carga entre dos sistemas permita interpretar este mecanismo como un proceso simultáneo.

4.2.2. Desarrollo.

Antes de iniciar este desarrollo es importante resaltar que el IP mide la energía necesaria para retirar un electrón de un sistema, pero también puede interpretarse como la capacidad de un sistema para retener su electrón. Lo anterior está en total acuerdo con la tendencia periódica de que los valores grandes del potencial de ionización corresponden a los elementos más electronegativos.^{1b,7a} Por otro lado, la EA mide la energía necesaria para retirar un electrón de un sistema en su estado aniónico, es decir, entre menor sea su valor, mayor es la facilidad del sistema aniónico para donar su electrón. En este sentido, la afinidad electrónica también está en total acuerdo con la tendencia periódica de que los elementos menos electronegativos poseen los valores más bajos de afinidad electrónica, pues estos elementos pierden con facilidad su electrón.^{1b,7a} Este análisis se extiende a sistemas moleculares. Con este elemento señalado, proponemos una manera de separar la transferencia de carga en un término donador de electrones y otro término aceptor de electrones (ver Anexo A.2.).²⁸ Para ello, si usamos las definiciones $\mu = -\frac{1}{2}(IP + EA)$ y $\eta = IP - EA$ de los dos sistemas de la Ec. (4.1.7) y, tras un arreglo algebraico, la cantidad de electrones transferida puede escribirse como:

$$\Delta N_A = -\frac{EA_B - IP_A}{2(\eta_A + \eta_B)} + \frac{EA_A - IP_B}{2(\eta_A + \eta_B)} = -\Delta N_B. \quad (4.2.1)$$

Ahora, debido a que las durezas son positivas, $\eta_{A/B} > 0$, y si suponemos que $IP_A > EA_B$ y $IP_B > EA_A$ (situación que se presenta a menudo entre sistemas neutros), entonces el primer

término de la Ec. (4.2.1) es negativo y el segundo es positivo. De esta manera, definimos al primer término como el canal electrofílico de A y lo denotamos por:

$$\Delta N_A^{ele} = -\frac{EA_B - IP_A}{2(\eta_A + \eta_B)} = -\Delta N_B^{nuc}, \quad (4.2.2)$$

que, como lo indica la expresión anterior, a su vez es el canal nucleofílico de B. De manera análoga, al segundo término de la Ec. (4.2.1) lo llamaremos el canal nucleofílico de A, que también es el canal electrofílico de B, y está dado por:

$$\Delta N_A^{nuc} = \frac{EA_A - IP_B}{2(\eta_A + \eta_B)} = -\Delta N_B^{ele}. \quad (4.2.3)$$

La cantidad neta de electrones transferidos por el sistema A es la suma de la contribución electrofílica y nucleofílica,

$$\Delta N_A = \Delta N_A^{ele} + \Delta N_A^{nuc}, \quad (4.2.4a)$$

lo cual, por la conservación de carga, se relaciona con la transferencia de B según

$$\Delta N_A = -(\Delta N_B^{ele} + \Delta N_B^{nuc}) = -\Delta N_B, \quad (4.2.4b)$$

Con los valores típicos de IP y EA , principalmente, entre sistemas en sus estados neutros, se tendrá que $\Delta N_{A/B}^{ele} > 0$ y $\Delta N_{A/B}^{nuc} < 0$, en acuerdo con las direcciones de transferencia establecidos en líneas previas.

De acuerdo a esta forma de separar la transferencia de carga, podemos ofrecer una interpretación a las diferencias $EA_B - IP_A$ de la Ec. (4.2.2) y $EA_A - IP_B$ de la Ec. (4.2.3). Recordando lo comentado en líneas previas, tenemos que, entre mayor sea el valor de IP_A mayor es la capacidad de A para retener su carga, o bien, se puede decir que A es un buen aceptor de carga. A su vez, entre menor sea el valor de EA_B mayor es la capacidad de B para donar su carga, o bien, B es un buen donador de carga. Por lo tanto, para la diferencia $EA_B - IP_A$ de la Ec. (4.2.2), entre mayor sea IP_A y menor sea EA_B , entonces habrá una mayor capacidad del sistema A para aceptar carga de B, lo anterior favorece al canal electrofílico de A haciéndolo más positivo, $\Delta N_A^{ele} > 0$, y en la misma magnitud esto favorece al canal nucleofílico de B haciéndolo más negativo, $\Delta N_B^{nuc} < 0$. Análogamente, para la diferencia $EA_A - IP_B$ de la Ec. (4.2.3), entre mayor sea IP_B y menor sea EA_A , entonces habrá una mayor capacidad del sistema A para donar carga a B, es decir, se favorece el canal nucleofílico de A haciéndolo más negativo, $\Delta N_A^{nuc} < 0$,

y en la misma magnitud se favorece al canal electrofilico de B haciéndolo más positivo, $\Delta N_B^{ele} > 0$.

Otro punto a resaltar es que las definiciones ΔN_A , ΔN_A^{ele} , y ΔN_A^{nuc} , están relacionadas por las siguientes expresiones (ver Apéndice A.VI) que se pueden demostrar fácilmente:

$$\Delta N_A^{ele} = \frac{1}{2} \Delta N_A + \frac{1}{4} \quad (4.2.5a)$$

y

$$\Delta N_A^{nuc} = \frac{1}{2} \Delta N_A - \frac{1}{4}, \quad (4.2.5b)$$

y por consiguiente:

$$\Delta N_A^{ele} = \Delta N_A^{nuc} + \frac{1}{2}. \quad (4.2.6)$$

Se tienen expresiones análogas para el sistema B. Debe recalarse que al igual que la Ec. (4.1.7) de PP, así como los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$, ya no corresponden a índices de reactividad absolutos o intrínsecos, más bien dependen de la información de los dos sistemas que interaccionan y, por esta razón, es de esperar que ellos aporten mayor entendimiento de la reactividad, en especial cuando se trate de explicar u ordenar los valores experimentales que describen alguna reacción química donde se tiene un blanco molecular fijo.

Así, para cualquier reacción química donde su etapa determinante es una asociación tal como $A+B \rightarrow AB$, entonces la transferencia de carga global indicara si el sistema A es un nucleófilo ($\Delta N_A < 0$) o electrófilo ($\Delta N_A > 0$) y, con los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$ se podrá establecer cuanta carga acepta y dona el sistema A. El dominio en magnitud de cualquier canal también indicará si A es un nucleófilo (dona más de lo que acepta) o electrófilo (acepta más de lo que dona). Debemos resaltar que esta separación de ΔN_A en $\Delta N_A^{ele/nuc}$, como cualquier otro esquema de división de la carga, es un esquema arbitrario. No obstante, los valores de $IP_{A/B}$ y $EA_{A/B}$ ofrecen una interpretación física en cuanto a la capacidad de un sistema de donar o aceptar carga y, estas capacidades se reflejan y forman parte de $\Delta N_A^{ele/nuc}$. Como mostraremos en las siguientes secciones, la utilidad de introducir esta división de los canales de transferencia de carga es que permite establecer cual es el mecanismo de transferencia que prevalece en el comportamiento de alguna propiedad para una serie de compuestos. Las propiedades pueden ser constantes de equilibrio, constantes de velocidad, frecuencias del espectro infrarrojo (IR), etc. Para determinar cual es la dirección de transferencia que predomina en una reacción es necesario establecer la

siguiente hipótesis: el mecanismo de transferencia de carga predominante en el comportamiento de una propiedad de una serie química, es aquel donde la mayor cantidad de electrones transferidos corresponde al mayor cambio observado en la propiedad.

4.2.3. Aplicaciones del modelo.

4.2.3a. Formación de complejos alqueno-níquel.

La formación de complejos entre alquenos y MT es una reacción ampliamente estudiada en la Química Organometálica. La etapa determinante en la asociación o formación del complejo es la interacción de los FMOs mediante el modelo de DCD.^{1h,27} De acuerdo a Tolman en la reacción de complejación:



donde L es un ligante de fosfina $\text{P}(\text{O}-o\text{-tolyl})_3$, la etapa determinante en la formación del complejo es la asociación alqueno-Ni, donde la retrodonación π (alqueno \leftarrow Ni) es la clave para entender las tendencias en las constantes de equilibrio de un conjunto de alquenos en el complejo NiL_3 .^{29a} Para explicar este resultado con el lenguaje de la CRDFT usamos el modelo de interacción:



y tomamos la aproximación $\Delta v_{\text{A/B}}(\mathbf{r}) = 0$, esto es, la geometría molecular del alqueno en su forma aislada es semejante a la geometría molecular del alqueno en el complejo. Designamos el subíndice A para el alqueno y B para el átomo de Ni. En la Tabla 4.1 mostramos los valores de $IP_{\text{A/B}}$, $EA_{\text{A/B}}$, $\mu_{\text{A/B}}$ y $\eta_{\text{A/B}}$, para un conjunto de alquenos (del trabajo original de Tolman) y el átomo de Ni en su estado neutro. También se muestra ΔN_{A} y los canales $\Delta N_{\text{A}}^{\text{ele/nuc}}$, así como las constantes de equilibrio ($\text{Log } K_{\text{eq}}$) para cada alqueno de acuerdo a la reacción (R4.1).^{29a} Los resultados teóricos se obtuvieron con el funcional M06-2X. Para el átomo de Ni se usó el pseudopotencial LANL2DZ y para todos los alquenos se usó la base 6-311G(d,p). En las Figs. 4.3 a 4.5 mostramos la correlación de $\text{Log } K_{\text{eq}}$ con los términos ΔN_{A} y $\Delta N_{\text{A}}^{\text{ele/nuc}}$. En primer lugar vemos que los tres términos de transferencia de carga tienen una aceptable correlación con los valores experimentales de $\text{Log } K_{\text{eq}}$ y, en segundo lugar, podemos ver de las Figs. 4.3 a 4.5

que los tres términos tienen los mismos coeficientes de correlación y sólo difieren en las pendientes y ordenadas al origen, las cuales se deducen de las Ecs. (4.2.5a), (4.2.5b) y (4.2.6).

Tabla 4.1. Índices globales de reactividad de un conjunto de alquenos y el átomo de Ni, junto con su transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. $\text{Log } K_{\text{eq}}$ es de la Referencia 29a.

Alquenos	IP_A	EA_A	μ_A	η_A	ΔN_A	ΔN_A^{ele}	ΔN_A^{nuc}	$\text{Log } K_{\text{eq}}$
<i>trans</i> -(CN)HC=CH(CN)	11.3	0.9	-6.1	10.4	0.174	0.337	-0.163	8.20
H ₂ C=CH(CN)	11.0	-0.7	-5.1	11.7	0.081	0.291	-0.209	4.60
H ₂ C=CH(COOCH ₃)	10.7	-0.9	-4.9	11.6	0.064	0.282	-0.218	3.80
H ₂ C=CH(COCH ₃)	9.7	-0.6	-4.5	10.3	0.044	0.272	-0.228	3.40
H ₂ C=CH(CF ₃)	11.4	-1.7	-4.8	13.1	0.056	0.278	-0.222	3.00
H ₂ C=CH ₂	10.5	-2.9	-3.8	13.4	-0.012	0.244	-0.256	2.40
H ₂ C=CH(F)	10.5	-3.0	-3.8	13.5	-0.017	0.242	-0.258	1.95
H ₂ C=CH(CH ₂ OCH ₃)	9.6	-2.9	-3.4	12.5	-0.045	0.227	-0.273	0.15
H ₂ C=CH(CH ₃)	9.8	-3.0	-3.4	12.8	-0.040	0.230	-0.270	-0.28
H ₂ C=CH(CH ₂ CH ₃)	9.7	-2.6	-3.5	12.4	-0.034	0.233	-0.267	-0.28
H ₂ C=CH(OCOCH ₃)	9.7	-1.9	-3.9	11.6	-0.009	0.246	-0.254	-0.34
(CH ₃) ₂ C=CH(CH ₃)	8.8	-2.9	-2.9	11.8	-0.079	0.210	-0.290	-3.52
	IP_B	EA_B	μ_B	η_B				
Ni	4.9	3.1	-4.0	1.8				

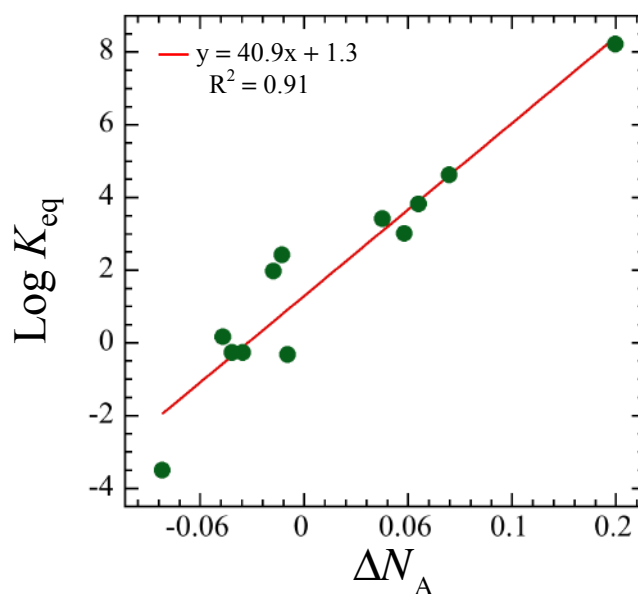


Figura 4.3. Correlación entre la transferencia de carga global y $\text{Log } K_{\text{eq}}$. Valores de la Tabla 4.1. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

A partir de los valores reportados de la Tabla 4.1 para los términos $\Delta N_A^{ele/nuc}$, podemos observar que el canal que se apega a la hipótesis señalada antes (mayor cantidad de electrones transferidos provoca el mayor cambio en la propiedad) es el correspondiente proceso electrofílico sobre el alqueno y, por lo tanto, concluimos que la transferencia de carga del níquel al alqueno es lo que controla a la reacción (R4.1), esto es ΔN_A^{ele} . Este resultado está en total acuerdo con lo establecido por Tolman.^{29a}

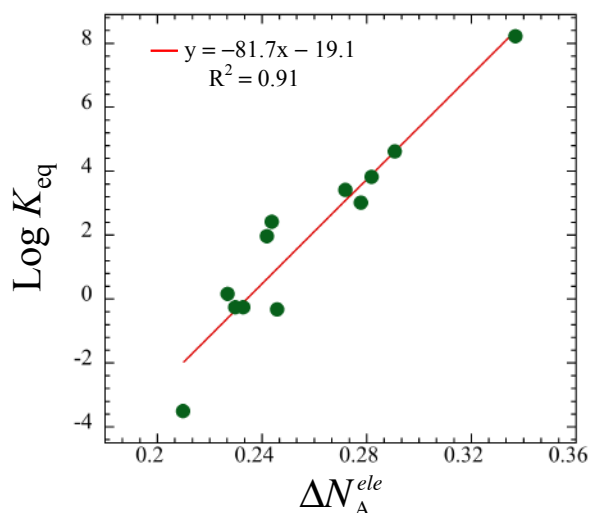


Figura 4.4. Correlación entre el canal electrofílico y $\text{Log } K_{eq}$. Valores de la Tabla 4.1. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

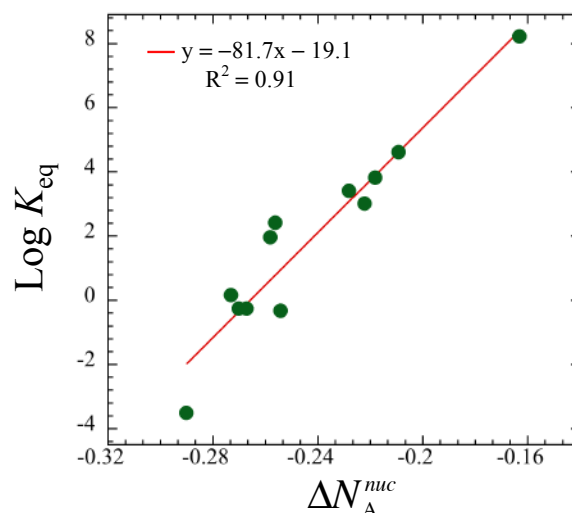


Figura 4.5. Correlación entre el canal nucleofílico y $\text{Log } K_{eq}$. Valores de la Tabla 4.1. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

Es importante destacar que si únicamente contamos con la carga neta transferida al alqueno, al pasar de valores positivos a negativos no permite discernir si el proceso es electrofílico o nucleofílico. Así, la separación de los procesos de transferencia electrónica nos permite concluir que, lo que determina la reacción es el mecanismo de transferencia electrofílico al alqueno, o el nucleofílico del metal. Otro punto a resaltar de la Tabla 4.1 es que la tendencia en los valores de ΔN_A y ΔN_A^{ele} está en acuerdo con el tipo de sustituyente unido al doble enlace de cada alqueno. Por ejemplo, aquellos sustituyentes que son un GEA tales como el grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) o el grupo ciano ($-\text{CN}$) tienen los valores de ΔN_A y ΔN_A^{ele} más grandes, mientras que en el caso de los alquenos con sustituyentes GED, tales como los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) y etilo ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), tienen los valores más negativos de ΔN_A y más pequeños de ΔN_A^{ele} . Observe que esto también se mantiene con el aumento en el número de sustituyentes conectados al doble

enlace. El efecto de un GEA o GED en el doble enlace se refleja en los valores de μ_A : los alquenos con un GEA tienen los valores de μ_A más negativos y son los alquenos más electroattractores. Los alquenos con un GED tienen los valores de μ_A más grandes (menos negativos) y son los alquenos menos electroattractores. Lo anterior se refuerza con lo comentado en la sección 4.2.2 acerca de los valores de IP_A para cada alqueno: aquellos alquenos con un GEA tienen los valores más grandes de IP_A y son los alquenos más electroaceptores, pues tienen una mayor capacidad de aceptar carga. Resulta interesante destacar que los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$ también nos podrían ayudar a interpretar cuanta transferencia de carga por donación σ (alqueno \rightarrow Ni, por medio de ΔN_A^{nuc}) y retrodonación π (alqueno \leftarrow Ni, por medio de ΔN_A^{ele}) corresponde al alqueno y al níquel. Desde luego, lo anterior sólo puede tomarse como una aproximación ya que el modelo de interacción (R4.2) no incluye la información de la simetría orbital de todo el complejo; sin embargo, los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$ sí podrían inferir o señalar cual es el ligante o MT del que se espera una mayor contribución σ y π . Note que de acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4.1, esto lo concluimos desde las propiedades aisladas de cada alqueno. En los siguientes ejemplos mostraremos como los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$ pueden ayudar a entender y predecir las contribuciones σ y π entre ligantes orgánicos y MT.

4.2.3b. Transferencia de carga en complejos de carbonilos metálicos.

En la Química Organometálica uno de los ligantes de mayor importancia y uso es el monóxido de carbono (CO), esto debido a su versatilidad para desplegar diversos modos de enlace además de tener la propiedad de estabilizar el MT en estados de oxidación bajos y que por su tamaño pequeño puede rodear a un MT con un gran número de ligantes de CO.³⁰ Entre los fenómenos físicos de gran relevancia que acontece en este ligante es, por ejemplo, el estiramiento del enlace C—O en los complejos $MT(CO)_6$ a diferencia de su enlace en forma aislada. Estas observaciones surgen del análisis del desplazamiento de la banda vibracional del CO (ν_{CO}) en el espectro infrarrojo (IR) y también por estudios de cristalografía de rayos X.³⁰ Así, en su forma aislada el CO tiene una ν_{CO} de 2143 cm^{-1} y una distancia de enlace de 112.8 pm, mientras que el CO en el complejo $Cr(CO)_6$ tiene una ν_{CO} en el modo de vibración T_{1u} ($T_{1u}\nu_{CO}$) de 2000.0 cm^{-1} y una

distancia de enlace aproximada de 115.0 pm.^{1b,c} Una manera de explicar el estiramiento del enlace C—O en los complejos metálicos es mediante el modelo DCD, esto es, analizando los FMOs de ambos MT y CO.²⁷ El CO participa con una donación de transferencia de carga a través de su HOMO σ a un orbital $d(\sigma)$ vacío del MT y, en seguida, una donación de transferencia de carga a través de un orbital $d(\pi)$ ocupado del MT a un orbital π^* del CO. Así, este modelo del enlace MT—CO propone una donación σ (CO \rightarrow MT) y una retrodonación π (CO \leftarrow MT) y es un modelo global sinérgico: entre mayor densidad electrónica reciba el MT, mayor densidad electrónica puede el MT retornar a un orbital π^* del CO.^{1b,c} De esta manera, el estiramiento del enlace C—O en el complejo Cr(CO)₆ se interpreta por la retrodonación π , debido a que el MT dona transferencia de carga a un orbital π^* (antienlace) del CO, reduce el orden de enlace y, en consecuencia, el enlace CO se debilita respecto al CO libre. De esta forma el desplazamiento de la ν_{CO} en complejos de carbonilo metálicos se convirtió en un indicador o sensor de la retrodonación π del MT.^{1c,30}

En el marco de la CRDFT, Pearson fue el primero en proponer una medida de la transferencia de carga entre el CO y el MT en complejos MT(CO)_n en estado neutro. De acuerdo a Pearson, es una buena suposición relacionar a la ΔN (Ec. (4.1.7)) con la fuerza relativa del enlace entre el CO y el MT.^{12a} Pearson usó la reacción modelo



con la intención de describir la donación σ y la retrodonación π como una reacción ácido-base de Lewis, donde la base es el MT y el ácido es el CO. Para un conjunto de MT(CO)_n donde cada MT (sistema A) interacciona con el CO (sistema B), Pearson sólo evaluó la ΔN_A global la cual relacionó con la retrodonación π del MT. Ahora, nuestro propósito es complementar el trabajo de Pearson con la introducción de los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$. En una primera aproximación podemos relacionar la retrodonación π con ΔN_A^{nuc} y la donación σ con ΔN_A^{ele} , donde la transferencia de carga actúa como un sensor a estos efectos covalentes. Nuestro interés se centra en el efecto del estado de oxidación del MT y su capacidad de transferir carga, ya que el desplazamiento de la ν_{CO} también se relaciona con la carga existente sobre el complejo carbonílico metálico.^{1c,30} En la Tabla 4.2 mostramos para el CO y un conjunto de MT con diferentes estados de oxidación (configuración d^6) que forman los complejos isoelectrónicos [MT(CO)₆]ⁿ, los valores de $IP_{A/B}$,

$EA_{A/B}$, $\mu_{A/B}$, y $\eta_{A/B}$, así como ΔN_A y los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$. También se incluyen los datos experimentales de $T_{1u} \nu_{CO}$ para cada complejo.^{1b,c} De la Tabla 4.2 podemos ver que los MT aniónicos tienen valores negativos de ΔN_A y los catiónicos valores positivos. Para los cationes metálicos Os^{2+} , Ru^{2+} y Fe^{2+} se tiene $\Delta N_A^{nuc} > 0$, lo cual significa que estos MT en los complejos $[MT(CO)_6]^{2+}$ son totalmente aceptores de carga del CO. Observe que para estos MT, la $T_{1u} \nu_{CO}$ de los complejos carbonílicos (2190.0 cm^{-1} , 2190.0 cm^{-1} y 2204.0 cm^{-1}) son mayores que la del CO libre (2143.0 cm^{-1}). A estos complejos carbonílicos se les denomina no clásicos, en virtud de que el efecto de la retrodonación π del MT es bastante pequeña o nula en algunos casos, esto ha sido reportado en trabajos previos mediante análisis espectroscópicos y químico-computacionales de los FMOs.^{31a-d} En contraste, los complejos carbonílicos clásicos son aquellos donde la retrodonación π del MT es significativa y tienen una $T_{1u} \nu_{CO}$ menor que la del CO libre.^{31a-d} Por lo tanto, es digno resaltar que para el Os^{2+} , Ru^{2+} y Fe^{2+} y, debido a que $\Delta N_A^{nuc} > 0$, interpretamos que ellos son totalmente aceptores de carga del CO, en otras palabras, podemos esperar que ellos tengan una contribución nula o despreciable a la retrodonación π en el lenguaje de los FMOs.

Tabla 4.2. Índices globales de reactividad de un conjunto de MT y el CO, junto con su transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. Valores obtenidos con M06-L/LANL2DZ. $T_{1u} \nu_{CO}$ es de las Referencias 1b y c.

MT	IP_A	EA_A	μ_A	η_A	ΔN_A	ΔN_A^{ele}	ΔN_A^{nuc}	$T_{1u} \nu_{CO}$ / cm^{-1}
V^-	-0.9	-2.2	1.6	1.3	-0.389	0.056	-0.444	1858.0
Ta^-	-1.1	-3.3	2.2	2.2	-0.405	0.047	-0.453	1859.0
Nb^-	-0.7	-3.2	1.9	2.4	-0.385	0.057	-0.443	1864.0
Cr	4.4	1.7	-3.1	2.7	-0.121	0.190	-0.310	2000.0
Mn^+	15.5	8.4	-11.9	7.1	0.274	0.387	-0.113	2100.0
Os^{2+}	27.1	17.9	-22.5	9.3	0.658	0.579	0.079	2190.0
Ru^{2+}	28.9	18.8	-23.9	10.1	0.689	0.594	0.094	2199.0
Fe^{2+}	32.7	18.9	-25.8	13.8	0.667	0.584	0.084	2204.0
	IP_B	EA_B	μ_B	η_B				
CO	13.8	-2.9	-5.4	16.7				

Note que para el V^- , Nb^- y Ta^- sus valores de IP_A son negativos, que en un sentido físico significa que son aniones inestables y, por lo tanto, no poseen ninguna capacidad absoluta para retener su carga. Debemos aclarar que no hay reportes experimentales de valores negativos de IP

para estos MT en sus estados aniónicos. Sin embargo, cabe señalar que la existencia de estos complejos aniónicos indica que la estabilización energética de los aniones V^- , Nb^- y Ta^- se lleva a cabo por los ligantes de CO.^{1c} Así, de acuerdo a la reacción (R4.3), estos valores teóricos y relativos de cada MT aniónico pueden ser una buena directriz para inferir en que complejo aniónico el MT posee una mayor capacidad de donar o aceptar carga, tal como lo mostramos en la Tabla 4.2. Observe que a pesar de los valores negativos de IP_A para estos tres aniones metálicos, se mantiene para cada uno de ellos la condición $IP_A > EA_A$ y, por lo tanto, el criterio de convexidad para $E(N)$ se respeta de acuerdo al TGE, esto es $\eta_A > 0$. Observe de la Tabla 4.2 el comportamiento de ΔN_A^{nuc} con el cambio en el desplazamiento de la $T_{lu}v_{CO}$ al pasar desde los MT que son donadores de carga (carbonilos clásicos) con $\Delta N_A^{nuc} < 0$, hasta aquellos MT que tienen el $\Delta N_A^{nuc} > 0$ que no son donadores de carga (carbonilos no clásicos). A su vez, el canal ΔN_A^{ele} también está en buen acuerdo con el desplazamiento de la $T_{lu}v_{CO}$, por ejemplo, los MT aniónicos como V^- , Nb^- y Ta^- tienen un exceso de carga negativa y, por lo tanto, tienen más capacidad para donar carga al CO que aceptarla de este. Por esta razón sus valores de ΔN_A^{ele} son pequeños y se espera que tengan poca donación σ en el lenguaje de los FMOs. Por otro lado, los MT catiónicos como Os^{2+} , Ru^{2+} y Fe^{2+} tienen un déficit de carga, el cual se compensa por una gran donación de carga del CO. Por esta razón sus valores de ΔN_A^{ele} son grandes y se espera que ellos reciban mucha donación σ de acuerdo a los FMOs. En la Fig. 4.6 mostramos la correlación de la $T_{lu}v_{CO}$ con el canal ΔN_A^{ele} y, como se indicó antes, se espera obtener el mismo coeficiente de correlación para el canal ΔN_A^{nuc} . De esta forma, los efectos del MT para donar y aceptar carga respecto al CO en complejos carbonílicos metálicos isoelectrónicos, puede analizarse con los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$, los cuales muestran un buen comportamiento con el desplazamiento de la v_{CO} y esto, a su vez, permite interpretar el estiramiento del enlace C—O.

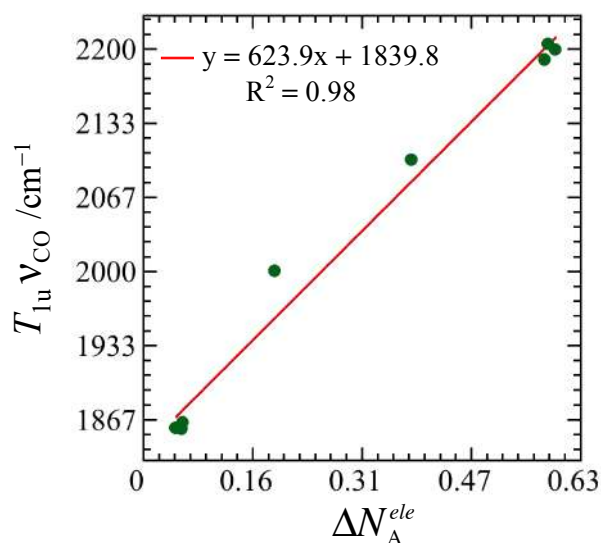


Figura 4.6. Correlación entre el canal electrofílico y $T_{1u} \nu_{CO}$ para cada MT en el complejo $[\text{MT}(\text{CO})_6]^n$. Valores de la Tabla 4.2. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

En la Tabla 4.3 mostramos resultados similares para otro conjunto de MT del periodo 6 con diferentes estados de oxidación (configuración d^b) que forman los complejos isoelectrónicos $[\text{MT}(\text{CO})_6]^n$ y el CO. Esta serie isoelectrónica ya fue analizada por Frenking *et al.*,^{31d,e} con su metodología sobre el análisis de la descomposición de energía (EDA, por sus siglas en inglés: Energy Decomposition Analysis), para estudiar el efecto de la donación σ y la retrodonación π con especial énfasis en la transición de los complejos carbonílicos clásicos a los no clásicos.

Tabla 4.3. Índices globales de reactividad de un conjunto de MT y el CO, junto con su transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. Valores obtenidos con M06-L/LANL2DZ. $T_{1u} \nu_{CO}$ es de la Referencia 31d.

MT	IP_A	EA_A	μ_A	η_A	ΔN_A	ΔN_A^{ele}	ΔN_A^{nuc}	$T_{1u} \nu_{CO} / \text{cm}^{-1}$
Hf ²⁻	-5.0	-5.9	5.5	0.9	-0.618	-0.059	-0.559	1757.0
Ta ⁻	-1.1	-3.3	2.2	2.2	-0.405	0.047	-0.453	1850.0
W	7.0	1.3	-4.1	5.7	-0.058	0.221	-0.279	1977.0
Re ⁺	14.9	10.1	-12.5	4.8	0.331	0.415	-0.085	2085.0
Os ²⁺	27.1	17.9	-22.5	9.3	0.658	0.579	0.079	2190.0
Ir ³⁺	42.2	31.0	-36.6	11.3	1.115	0.808	0.308	2254.0
	IP_B	EA_B	μ_B	η_B				
CO	13.8	-2.9	-5.4	16.7				

En la Tabla 4.3 vemos que para el Hf^{2-} , $\Delta N_A^{ele} < 0$, lo cual significa que el Hf^{2-} en el complejo $[\text{Hf}(\text{CO})_6]^{2-}$ es totalmente un donador de carga al CO, observe que el Hf^{2-} también tiene un $IP_A < 0$. No obstante, también se cumple para este que $\eta_A > 0$. Por otro lado, el Ir^{3+} tiene el canal $\Delta N_A^{nuc} > 0$, por lo que el Ir^{3+} en el complejo $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ es totalmente un aceptor de carga del CO y es un complejo carbonílico no clásico al igual que el $[\text{Os}(\text{CO})_6]^{2+}$ de esta misma Tabla 4.3. Por otro lado, el canal ΔN_A^{nuc} también nos permite identificar si el complejo metálico es de tipo clásico ($T_{1u} \nu_{\text{CO}} < 2143.0 \text{ cm}^{-1}$) con $\Delta N_A^{nuc} < 0$, o bien de tipo no clásico ($T_{1u} \nu_{\text{CO}} > 2143.0 \text{ cm}^{-1}$) con $\Delta N_A^{nuc} > 0$. En la Fig. 4.7 mostramos la correlación de la $T_{1u} \nu_{\text{CO}}$ con el canal ΔN_A^{ele} . Así, los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$ permiten inferir cuanta donación σ y la retrodonación π corresponde entre el MT y el CO.

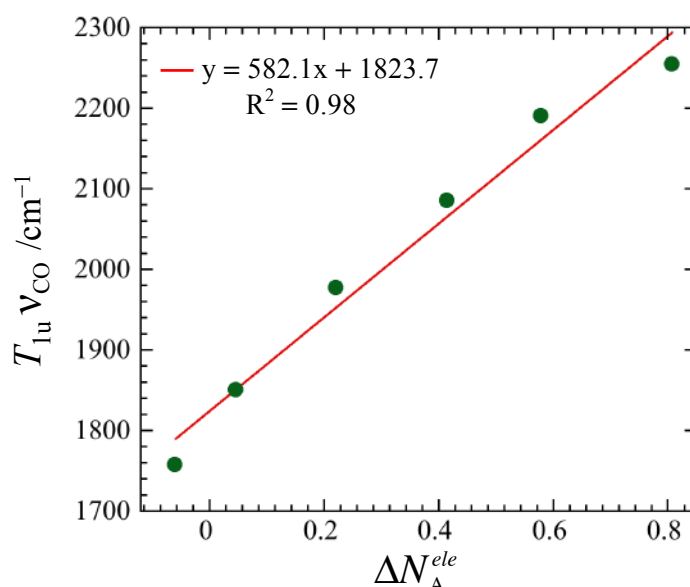


Figura 4.7. Correlación entre el canal electrofílico y $T_{1u} \nu_{\text{CO}}$ para cada MT en el complejo $[\text{MT}(\text{CO})_6]^n$. Valores de la Tabla 4.3. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

4.2.3c. Propiedades electrodonadoras y electroceptoras en ligantes de fosfinas.

Las fosfinas ($\text{PRR}'\text{R}''$) son ligantes de gran importancia en la Química. Se han usado para modificar y controlar la reactividad en complejos con MT o también para mejorar la actividad y selectividad de catalizadores.^{29b,c} Las propiedades electrodonadoras y electroceptoras de las fosfinas son las que influyen en la reactividad de los complejos metálicos. Se sabe que estas propiedades dependen de la naturaleza química de los sustituyentes ($\text{RR}'\text{R}''$), es decir, que los

efectos electrónicos (transmisión electrónica a través del enlace químico) de los sustituyentes es lo que modifica el comportamiento de las fosfinas en el complejo metálico. Por ejemplo, el efecto inductivo o mesomérico puede ser importante si los sustituyentes son GEDs o GEAs.^{29c} Tolman fue uno de los primeros en medir las propiedades electrodonadoras y electroceptoras de las fosfinas en los complejos de tipo $(\text{PRR}'\text{R}'')\text{Ni}(\text{CO})_3$. Para ello, observó que la banda vibracional A_1 del grupo carbonilo ($A_1\nu_{\text{CO}}$) del espectro infrarrojo (IR) se desplaza de acuerdo a la naturaleza química de los sustituyentes en el complejo $(\text{PRR}'\text{R}'')\text{Ni}(\text{CO})_3$. Si los sustituyentes son un GEA la $A_1\nu_{\text{CO}}$ se desplaza a frecuencias bajas, y si los sustituyentes son un GED la $A_1\nu_{\text{CO}}$ se desplaza a frecuencias altas.^{29b,c} Una manera de cómo explicar estos desplazamientos es mediante el modelo de DCD tal como se analizó en la sección anterior, donde la clave está en la interacción de los FMOs entre la fosfina y el níquel. En este caso, existen dos interacciones de relevancia: la donación σ , $\text{PRR}'\text{R}'' \rightarrow \text{Ni}$, y la retrodonación π , $\text{PRR}'\text{R}'' \leftarrow \text{Ni}$. Los detalles en cuanto al tipo y simetría orbital están ampliamente reportados en la literatura.^{1b,c,g} Tolman y otros investigadores interpretaron que cuando los sustituyentes son un GED existe una fuerte donación σ hacia el Ni y este dona el exceso de densidad hacia los orbitales π^* del CO, ocasionando un estiramiento del enlace C—O con su concomitante debilitamiento. Esto se manifiesta con un desplazamiento de la $A_1\nu_{\text{CO}}$ a frecuencias bajas. Por otro lado, si los sustituyentes son un GEA existe una fuerte retrodonación π . El Ni ya no dispone de suficiente densidad electrónica que donar hacia los orbitales π^* del CO, lo que no debilita el enlace CO y desplaza la $A_1\nu_{\text{CO}}$ a frecuencias altas.^{29b-e} De acuerdo al modelo de DCD los sustituyentes desplazan los niveles de energía orbital en la fosfina, lo cual aumenta o disminuye la donación σ y retrodonación π con respecto al Ni.^{29e} Tolman, en su trabajo clásico de 1970, usó el desplazamiento de la $A_1\nu_{\text{CO}}$ como un indicador de la capacidad electrodonadora y electroceptora de las fosfinas e introdujo el hoy conocido Parámetro Electrónico de Tolman (TEP, por sus siglas en inglés: Tolman Electronic Parameter), que ha sido ampliamente usado para explicar la reactividad de diferentes complejos metálicos con fosfinas.^{29b} A fin de evaluar las propiedades electrodonadoras y electroceptoras de las fosfinas con los canales $\Delta N_{\text{A}}^{\text{el/nuc}}$ usamos el modelo de reacción:



donde, al igual que antes, suponemos que la geometría molecular de las fosfinas en su forma aislada y en el complejo $(\text{PRR}'\text{R}'')\text{Ni}(\text{CO})_3$ son semejantes, que es una buena aproximación para las fosfinas de tamaño reducido, mas no para aquellas voluminosas.

Tabla 4.4. Índices globales de reactividad de un conjunto de $\text{PRR}'\text{R}''$ y el átomo de Ni, junto con la transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. $A_1 \nu_{\text{CO}}$ es de la Referencia 29b.

$\text{PRR}'\text{R}''$	IP_A	EA_A	μ_A	η_A	ΔN_A	ΔN_A^{ele}	ΔN_A^{nuc}	$A_1 \nu_{\text{CO}}$ /cm ⁻¹
PF ₃	12.1	-2.1	-5.0	14.2	0.058	0.279	-0.221	2110.8
PCl ₃	10.8	-1.3	-4.8	12.2	0.047	0.274	-0.226	2097.0
PCl ₂ Ph	9.7	0.0	-4.8	9.7	0.063	0.281	-0.219	2092.1
P(OCH ₂ CCl ₃) ₃	10.0	-0.6	-4.7	10.7	0.047	0.274	-0.226	2091.7
P(C ₆ F ₅) ₃	9.1	0.2	-4.6	8.9	0.049	0.275	-0.225	2090.9
P(OCH ₂ CH ₂ Cl) ₃	10.0	-1.2	-4.4	11.2	0.021	0.260	-0.240	2084.0
PMe ₂ CF ₃	9.6	-1.6	-4.0	11.2	-0.005	0.247	-0.253	2080.9
PPh ₂ Cl	8.6	-0.3	-4.1	8.9	0.003	0.252	-0.248	2080.7
P(OMe) ₃	9.4	-2.2	-3.6	11.6	-0.037	0.231	-0.269	2079.5
PPhH ₂	9.2	-1.3	-3.9	10.5	-0.016	0.242	-0.258	2077.0
P(OEt) ₃	9.2	-2.0	-3.6	11.2	-0.037	0.232	-0.268	2076.3
PPh ₂ C ₆ F ₅	8.2	-0.4	-3.9	8.6	-0.020	0.240	-0.260	2074.8
PPh ₂ (OPh)	8.0	-0.7	-3.6	8.7	-0.045	0.228	-0.272	2074.6
PPh(OEt) ₂	8.5	-1.1	-3.7	9.6	-0.038	0.231	-0.269	2074.2
P(<i>m</i> -C ₆ H ₄ F) ₃	8.2	-0.6	-3.8	8.8	-0.031	0.235	-0.265	2074.1
PPh ₂ H	8.3	-1.1	-3.6	9.4	-0.044	0.228	-0.272	2073.3
PPh ₂ (OMe)	8.2	-0.9	-3.7	9.0	-0.041	0.229	-0.271	2072.0
PPh ₂ (OEt)	8.1	-0.9	-3.6	9.0	-0.049	0.225	-0.275	2071.6
P(<i>p</i> -C ₆ H ₄ F) ₃	8.0	-0.9	-3.6	8.9	-0.052	0.224	-0.276	2071.3
PPh ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ F)	7.9	-0.9	-3.5	8.8	-0.057	0.222	-0.278	2070.0
PPh ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ F)	7.9	-1.0	-3.4	8.8	-0.063	0.219	-0.281	2069.5
P(CH=CH ₂) ₃	8.4	-1.5	-3.5	9.8	-0.056	0.222	-0.278	2069.5
PPh ₂ (CH=CH ₂)	8.0	-1.0	-3.5	9.0	-0.058	0.221	-0.279	2069.3
PPh ₃	7.8	-1.0	-3.4	8.8	-0.071	0.215	-0.285	2068.9
PPh ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe) ₃	7.5	-1.2	-3.2	8.7	-0.088	0.206	-0.294	2068.2
PPh ₂ Me	8.0	-1.2	-3.4	9.2	-0.068	0.216	-0.284	2067.0
PPh ₂ Et	8.0	-1.1	-3.4	9.1	-0.061	0.219	-0.281	2066.7
P(<i>o</i> -tolyl) ₃	7.5	-1.1	-3.2	8.6	-0.086	0.207	-0.293	2066.6
PPh ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ OMe)	7.5	-1.1	-3.2	8.7	-0.088	0.206	-0.294	2066.1
PMe ₃	8.6	-2.2	-3.2	10.8	-0.074	0.213	-0.287	2064.1
PEt ₃	8.2	-1.9	-3.2	10.1	-0.079	0.211	-0.289	2061.7
PBu ₃	7.8	-2.1	-2.8	9.9	-0.111	0.194	-0.306	2060.3
P(<i>i</i> -Pr) ₃	8.0	-2.4	-2.8	10.5	-0.109	0.196	-0.304	2059.2
P(<i>o</i> -C ₆ H ₄ OMe) ₃	7.1	-1.4	-2.8	8.5	-0.127	0.186	-0.314	2058.3
P(Cy) ₃	7.7	-1.6	-3.1	9.3	-0.095	0.202	-0.298	2056.4
P(<i>t</i> -Bu) ₃	7.6	-2.0	-2.8	9.6	-0.118	0.191	-0.309	2056.1
	IP_B	EA_B	μ_B	η_B				
Ni	4.9	3.1	-4.0	1.8				

En la Tabla 4.4 mostramos para un conjunto de fosfinas (del trabajo original de Tolman) y para el átomo de Ni en su estado neutro, los valores de $IP_{A/B}$, $EA_{A/B}$, $\mu_{A/B}$, y $\eta_{A/B}$, así como ΔN_A y los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$ (ver Anexo A.3).³² También se incluye la $A_1 \nu_{CO}$ de cada fosfina en el complejo $(PRR'R'')Ni(CO)_3$. Todos los valores teóricos se determinaron con el funcional M06-2X. Para el átomo de Ni se usó el pseudopotencial LANL2DZ. Y, para las fosfinas $(PRR'R'')$, en el átomo de P se usó la base 6-311++G(d,p) y en los sustituyentes $(RR'R'')$ la base 6-31G(d,p).³²

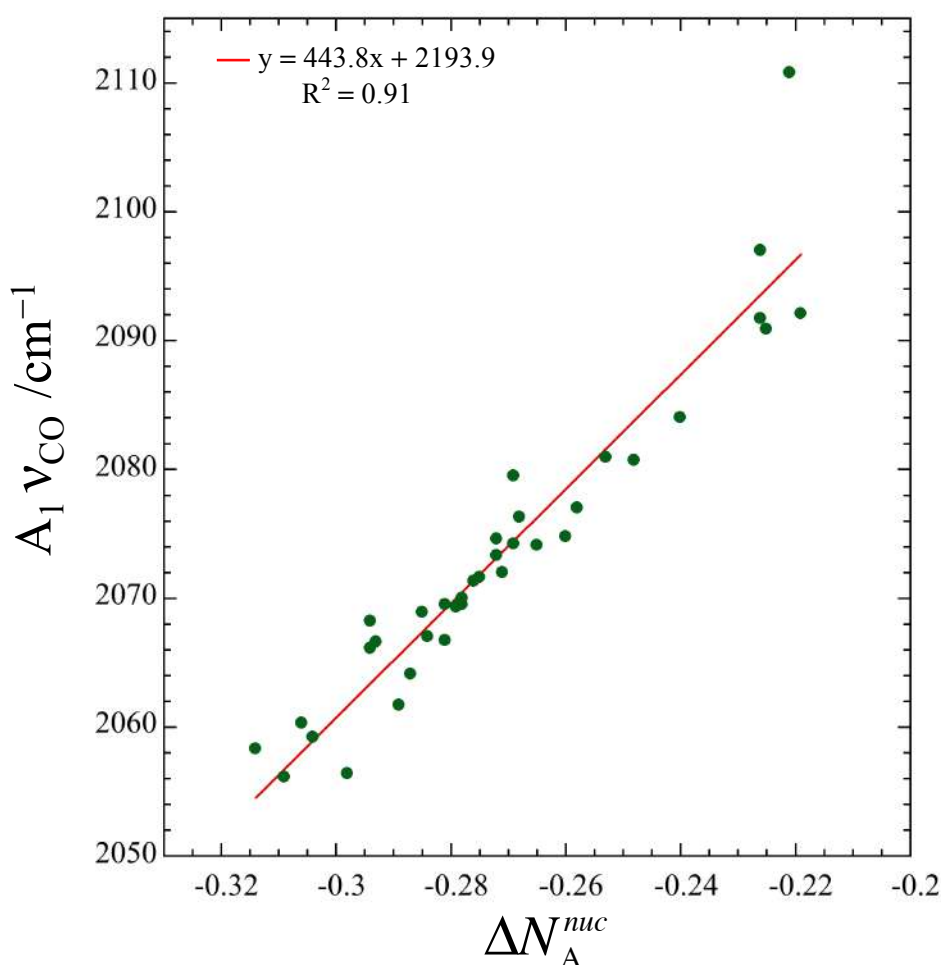


Figura 4.8. Correlación entre el canal nucleofílico y la $A_1 \nu_{CO}$ para cada fosfina en el complejo $(PRR'R'')Ni(CO)_3$. Valores de la Tabla 4.4. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

De los valores reportados en la Tabla 4.4 podemos ver que las fosfinas que tienen como sustituyentes a GEAs, tales como los halógenos, tienen los valores más grandes del canal ΔN_A^{ele} y menos negativos del canal ΔN_A^{nuc} , lo cual significa que son las fosfinas más electronegativas y

más electroceptoras con respecto al Ni y, como aceptan más densidad electrónica del Ni, la $A_1\nu_{CO}$ se desplaza a frecuencias altas. Por otro lado, las fosfinas que tienen como sustituyentes a GEDs, tales como el $-Me$, $-Et$ o $-OR$ (alcóxido), tienen los valores más bajos del canal ΔN_A^{ele} y más negativos del canal ΔN_A^{nuc} , lo cual significa que son las fosfinas menos electronegativas y más electrodonadoras con respecto al Ni y, en consecuencia, la $A_1\nu_{CO}$ se desplaza a frecuencias bajas. En la Fig. 4.8 mostramos la correlación de la $A_1\nu_{CO}$ con el canal ΔN_A^{nuc} , donde el coeficiente de correlación se mantiene igual para el canal ΔN_A^{ele} .

Tabla 4.5. Valores de la Tabla 4.4 que incluyen a un conjunto de fosfinas con $R=R'=R''$ y el átomo de Ni. $A_1\nu_{CO}$ es de la Referencia 29b.

PRR'R''	IP_A	EA_A	μ_A	η_A	ΔN_A	ΔN_A^{ele}	ΔN_A^{nuc}	$A_1\nu_{CO}$ /cm ⁻¹
PF ₃	12.1	-2.1	-5.0	14.2	0.058	0.279	-0.221	2110.8
PCl ₃	10.8	-1.3	-4.8	12.2	0.047	0.274	-0.226	2097.0
P(OMe) ₃	9.4	-2.2	-3.6	11.6	-0.037	0.231	-0.269	2079.5
P(OEt) ₃	9.2	-2.0	-3.6	11.2	-0.037	0.232	-0.268	2076.3
P(CH=CH ₂) ₃	8.4	-1.5	-3.5	9.8	-0.056	0.222	-0.278	2069.5
PMe ₃	8.6	-2.2	-3.2	10.8	-0.074	0.213	-0.287	2064.1
PEt ₃	8.2	-1.9	-3.2	10.1	-0.079	0.211	-0.289	2061.7
PBu ₃	7.8	-2.1	-2.8	9.9	-0.111	0.194	-0.306	2060.3
P(<i>i</i> -Pr) ₃	8.0	-2.4	-2.8	10.5	-0.109	0.196	-0.304	2059.2
P(<i>t</i> -Bu) ₃	7.6	-2.0	-2.8	9.6	-0.118	0.191	-0.309	2056.1
	IP_B	EA_B	μ_B	η_B				
Ni	4.9	3.1	-4.0	1.8				

Para observar con más claridad el efecto de un GED o GEA sobre las fosfinas, en la Tabla 4.5 mostramos un subconjunto de las fosfinas de la Tabla 4.4 donde sus tres sustituyentes son iguales, $R=R'=R''$. Así, de acuerdo al canal ΔN_A^{nuc} de la Tabla 4.5, el ordenamiento de los sustituyentes de mayor a menor nucleofilicidad es: $-t\text{-But} > -\text{But} > -i\text{-Pr} > -\text{Et} > -\text{Me} > -\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{OMe} > -\text{OEt} > -\text{Cl} > -\text{F}$. De esta forma, los sustituyentes más nucleofílicos incrementan la capacidad electrodonadora de la fosfina, mientras los sustituyentes menos nucleofílicos (o más electrofílicos) como el $-Cl$ y $-F$, incrementan la capacidad electroceptora. La Fig. 4.9 muestra una buena correlación entre la $A_1\nu_{CO}$ con el canal ΔN_A^{nuc} .

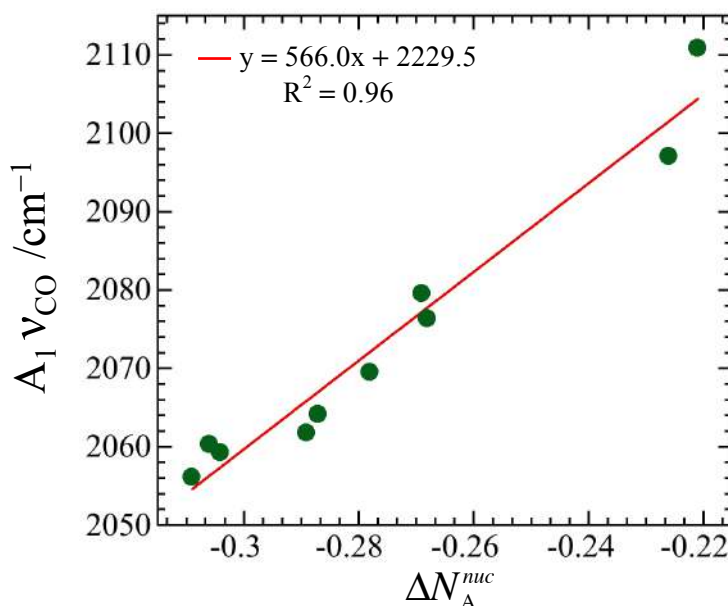


Figura 4.9. Correlación entre el canal nucleofílico y la $A_1 \nu_{CO}$ para cada fosfina en el complejo $(PRR'R'')Ni(CO)_3$. Valores de la Tabla 4.5. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

Tabla 4.6. Valores de la Tabla 4.4 que incluyen a un conjunto de fosfinas y el átomo de Ni, donde los $RR'R''$ son anillos aromáticos sustituidos con $-F$, $-Me$ y $-OMe$. $A_1 \nu_{CO}$ es de la Referencia 29b.

$PRR'R''$	IP_A	EA_A	μ_A	η_A	ΔN_A	ΔN_A^{ele}	ΔN_A^{nuc}	$A_1 \nu_{CO} / \text{cm}^{-1}$
$P(C_6F_5)_3$	9.1	0.2	-4.6	8.9	0.049	0.275	-0.225	2090.9
$PPh_2C_6F_5$	8.2	-0.4	-3.9	8.6	-0.020	0.240	-0.260	2074.8
$P(m-C_6H_4F)_3$	8.2	-0.6	-3.8	8.8	-0.031	0.235	-0.265	2074.1
$P(p-C_6H_4F)_3$	8.0	-0.9	-3.6	8.9	-0.052	0.224	-0.276	2071.3
$PPh_2(m-C_6H_4F)$	7.9	-0.9	-3.5	8.8	-0.057	0.222	-0.278	2070.0
$PPh_2(p-C_6H_4F)$	7.9	-1.0	-3.4	8.8	-0.063	0.219	-0.281	2069.5
PPh_3	7.8	-1.0	-3.4	8.8	-0.071	0.215	-0.285	2068.9
$PPh_2(p-C_6H_4OMe)_3$	7.5	-1.2	-3.2	8.7	-0.088	0.206	-0.294	2068.2
$P(o-tolyl)_3$	7.5	-1.1	-3.2	8.6	-0.086	0.207	-0.293	2066.6
$PPh_2(o-C_6H_4OMe)$	7.5	-1.1	-3.2	8.7	-0.088	0.206	-0.294	2066.1
$P(o-C_6H_4OMe)_3$	7.1	-1.4	-2.8	8.5	-0.127	0.186	-0.314	2058.3
	IP_B	EA_B	μ_B	η_B				
Ni	4.9	3.1	-4.0	1.8				

Por último, en la Tabla 4.6 mostramos otro conjunto de fosfinas donde los sustituyentes son anillos aromáticos que incluyen a grupos como $-F$, $-Me$ y $-OMe$, siendo el primero un GEA y los últimos dos últimos GEDs. Observamos de la Tabla 4.6 que aquellas fosfinas con mayor

número de sustituyentes $-F$ en el anillo aromático tienen los valores más grandes del canal ΔN_A^{ele} y, por otro lado, aquellas fosfinas con un mayor número de sustituyentes $-Me$ y $-OMe$ en el anillo aromático tienen los valores más negativos del canal ΔN_A^{nuc} . También se encuentra una buena correlación de la $A_1 \nu_{CO}$ con los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$ de acuerdo a las posiciones *orto*, *meta* y *para* de cada sustituyente $-F$, $-Me$ y $-OMe$ en el anillo aromático. Por ejemplo, en las posiciones *para* del sustituyente $-F$ y *orto* de los sustituyentes $-Me$ y $-OMe$, favorecen una mayor capacidad electrodonadora de la fosfina. De acuerdo al esquema tradicional, una manera de explicar este comportamiento es con el modelo del efecto mesomérico o de resonancia, donde los sustituyentes $-F$, $-Me$ y $-OMe$ en las posiciones *orto* y *para* pueden introducir un par electrónico dentro del anillo aromático y por efecto de resonancia el átomo de P puede tomar este par electrónico. Así, el P en la fosfina tiene más capacidad electrodonadora hacia el Ni en el complejo $(PRR'R'')Ni(CO)_3$.^{1g,29c}

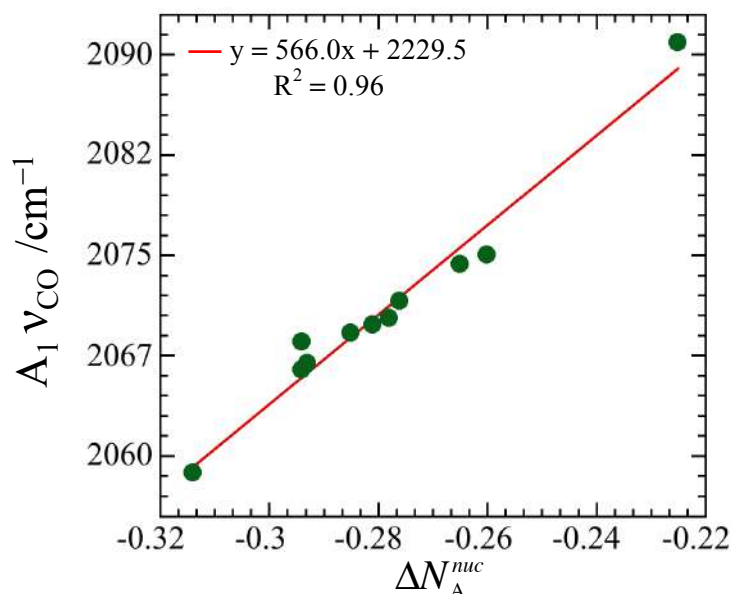


Figura 4.10. Correlación entre el canal nucleofílico y la $A_1 \nu_{CO}$ para cada fosfina en el complejo $(PRR'R'')Ni(CO)_3$. Valores de la Tabla 4.6. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

Aunque los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$ no demuestran la existencia del efecto de resonancia, sí pueden cuantificar la transferencia de carga como $PRR'R'' \rightarrow Ni$, donde los sustituyentes $-F$, $-Me$ y $-OMe$ en las diferentes posiciones *orto*, *meta* y *para* cambian la electronegatividad de la fosfina respecto al Ni, debido a que en estas posiciones existen diferentes valores de IP_A y EA_A . Los

canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$ sólo consideran en forma global si las fosfinas tienen una mayor capacidad electrodonadora ($PRR'R'' \rightarrow Ni$) o una mayor capacidad electroaceptora ($PRR'R'' \leftarrow Ni$). La Fig. 4.10 muestra la correlación de la A_1V_{CO} con el canal ΔN_A^{nuc} de la Tabla 4.6.

4.3. Desarrollo de un modelo local en los canales electrofilico y nucleofílico.

En esta sección desarrollamos un nuevo modelo de transferencia de carga que incorpora la función de Fukui como un indicador de reactividad local en los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$. Esta sección tiene como principal aportación el análisis en la reactividad entre dos sistemas a partir de sus átomos más reactivos.

4.3.1. Motivación.

En la sección anterior desarrollamos y aplicamos un modelo global de transferencia de carga que separa a ΔN_A en los dos canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$, esto con la finalidad de entender la asociación química como la etapa determinante, donde los FMOs de ambos sistemas intercambian transferencia de carga. Aunque el modelo global nos permite entender el proceso de unión de ambos reactantes, la reactividad local también es esencial para entender en que sitios se va a llevar a cabo la interacción, lo cual puede ayudar a explicar cómo inicia o se desarrolla un mecanismo de reacción. En Química, la reactividad local está determinada en mayor parte por el tipo de grupo funcional, que es el sitio en las moléculas donde los enlaces químicos se rompen o forman cuando los reactantes interactúan.¹ El análisis de los grupos funcionales en las moléculas es la clave para comprender la reactividad. El estudio comparativo entre moléculas que comparten un mismo grupo funcional ofrece un esquema de organización y clasificación de efectos químicos, ya que las propiedades químicas de una molécula se pueden inferir a partir del comportamiento de cualquier otra molécula con el mismo grupo funcional.¹ⁱ Para la Química, entre los efectos que influyen en la reactividad local son, por ejemplo, los ya comentados efectos electrónicos, los cuales pueden alterar el comportamiento de un grupo funcional cuando algún sustituyente como un GED o un GEA se encuentra cerca. El índice de reactividad local indicativo del término covalente es la FF, la cual indica los sitios propensos a un ataque nucleofílico o electrofilico.^{7a,11} Nuestro propósito es conectar la FF con los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$. Así, al tomar en cuenta los valores de la FF que pertenecen a un átomo o grupo de átomos reactivos dentro de los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$,

esto nos permitirá establecer si dichos átomos son los responsables de la unión directa entre reactantes, o bien, si son los mediadores a través de efectos electrónicos sobre algún centro de reacción. A continuación mostraremos un desarrollo que introduce los efectos locales en los procesos de transferencia de carga (ver Anexo A.2.).²⁸

4.3.2. Desarrollo.

De acuerdo a los teoremas de HK la energía de un sistema a un $v(\mathbf{r})$ constante es un funcional de $\rho(\mathbf{r})$, que denotamos como $E[\rho(\mathbf{r})]$. Si se realiza una expansión de Taylor hasta segundo orden para $E[\rho(\mathbf{r})]$ y, si suponemos que las derivadas son continuas y válidas en todo intervalo, obtenemos:^{7d,33}

$$\begin{aligned} \Delta E &= E[\rho(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r})] - E[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \int \left(\frac{\delta E}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \Delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 E}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \right)_{v(\mathbf{r})} \Delta\rho(\mathbf{r})\Delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

Ahora, de acuerdo a Berkowitz, el proceso de transferencia de carga puede aproximarse como $\Delta\rho(\mathbf{r}) \approx f(\mathbf{r})\Delta N$ cuando $v(\mathbf{r})$ es constante.¹⁵ Si tomamos en cuenta las definiciones: $(\delta E / \delta\rho(\mathbf{r}))_{v(\mathbf{r})} = \mu$,^{7d} el kernel de la dureza $(\delta^2 E / \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}'))_{v(\mathbf{r})} = \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$,³⁴ y la identidad $\eta = \int f(\mathbf{r}')\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}'(\mathbf{r})$,³⁴ es posible reducir la Ec. (4.3.1) como:³³

$$\Delta E = \int \Delta\varepsilon(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} [\mu\Delta N + \frac{1}{2}\eta(\Delta N)^2]. \quad (4.3.2)$$

Observamos que la Ec. (4.3.2) recupera el M1P (Ec. (1.5.4)) si usamos la condición de normalización de la FF, esto es, $\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$.^{7a,11c} La Ec. (4.3.2) nos motiva a considerar la reactividad local de aquellos sitios donde la FF tiene valores grandes, es decir, los puntos espaciales más reactivos de una molécula. Como señalamos antes, la visión más aceptada en la Química para explicar la reactividad entre reactantes es por medio de los átomos que conforman a la molécula, o bien, por medio de los átomos que integran un grupo funcional. Para introducir el esquema de átomos reactivos en la Ec. (4.3.2) utilizamos la FF condensada en átomos (FFCA), $\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_k f_k = 1$,^{7a,11c} donde la sumatoria abarca todos los átomos en la molécula. Por la tanto, si usamos la FFCA en la Ec. (4.3.2) esta se reescribe como:

$$\Delta E = \sum_k \Delta\varepsilon_k = \sum_k f_k [\mu\Delta N + \frac{1}{2}\eta(\Delta N)^2]. \quad (4.3.3)$$

La Ec. (4.3.3) proporciona un soporte para estudiar reacciones químicas donde la etapa determinante es una asociación, $A + B \rightarrow AB$, y en ella participan los átomos más reactivos de cada sistema. Esta participación puede ser directa, esto es, que involucra a los átomos donde se unen A y B, o bien, puede ser indirecta, donde aquellos átomos participan mediante efectos electrónicos sobre el centro de reacción hacia la formación de AB. Debe recalcar que la Ec. (4.3.3) es útil para cualquier reacción química donde la interacción de los FMOs de ambos A y B es importante y, también, cuando la geometría molecular de ambos A y B en la etapa determinante es semejante a la geometría molecular de ambos en su forma aislada. Lo anterior se debe a que en la derivación de la Ec. (4.3.3) el potencial externo, $v(\mathbf{r})$, se mantiene constante. Considerando todo lo anterior, es posible utilizar la Ec. (4.3.3) para escribir el cambio en la energía de la asociación $A + B \rightarrow AB$ como:²⁸

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{ab} &= \sum_{\alpha \in A}^a \Delta \varepsilon_{\alpha} + \sum_{\beta \in B}^b \Delta \varepsilon_{\beta} \\ &= \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha} [\mu_A \Delta N_A + \frac{1}{2} \eta_A (\Delta N_A)^2] + \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta} [\mu_B \Delta N_B + \frac{1}{2} \eta_B (\Delta N_B)^2], \end{aligned} \quad (4.3.4)$$

donde ambos A y B participan con sus átomos más reactivos: el sistema A participa con un número total de a -átomos, y el sistema B con un número total de b -átomos. Note además que por la condición de normalización de la FFCA, $\sum_k f_k = 1$,^{7a.11c} si en la Ec. (4.3.4) consideramos todos los átomos en A y B, tenemos que $\Delta \varepsilon_{ab} = \Delta E_{AB}$, que es el modelo global. Ahora, si minimizamos la Ec. (4.3.4) con respecto a ΔN_A manteniendo la conservación de carga, $\Delta N_A = -\Delta N_B$, encontramos:²⁸

$$\Delta N_A = \frac{(\mu_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}) - (\mu_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha})}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha})} = -\Delta N_B, \quad (4.3.5)$$

y

$$\Delta \varepsilon_{ab} = -\frac{1}{2} \frac{\left((\mu_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}) - (\mu_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}) \right)^2}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha})}. \quad (4.3.6)$$

La Ec. (4.3.6) también indica que la energía de estabilización es favorable para la asociación $A + B \rightarrow AB$ si existe una diferencia de potencial químicos electrónicos de ambos sistemas, pero la diferencia está pesada por las contribuciones de los átomos más reactivos. Note que en la Ec.

(4.3.5) ΔN_A depende del número de átomos de A y B que participan en la reacción y, por esta razón, es necesario reescribir la Ec. (4.3.5) como:

$$\Delta N_{A,ab} = \frac{(\mu_B \sum_{\beta \in B}^b f_\beta) - (\mu_A \sum_{\alpha \in A}^a f_\alpha)}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_\beta) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_\alpha)} = -\Delta N_{B,ab}, \quad (4.3.7)$$

donde la transferencia de carga global se recupera si consideramos todos los átomos en A y B. A partir de la Ec. (4.3.7) deducimos una versión local para el canal electrofílico, $\Delta N_{A,ab}^{ele}$, y una versión local para el canal nucleofílico, $\Delta N_{A,ab}^{nuc}$. Para mayores detalles consúltese el Apéndice A.VI. Estos canales locales son definidos como:²⁸

$$\Delta N_{A,ab}^{ele} = -\frac{1}{2} \frac{(EA_B \sum_{\beta \in B}^b f_\beta^-) - (IP_A \sum_{\alpha \in A}^a f_\alpha^+)}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_\beta^-) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_\alpha^+)} = -\Delta N_{B,ab}^{nuc} \quad (4.3.8)$$

y

$$\Delta N_{A,ab}^{nuc} = \frac{1}{2} \frac{(EA_A \sum_{\alpha \in A}^a f_\alpha^-) - (IP_B \sum_{\beta \in B}^b f_\beta^+)}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_\beta^+) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_\alpha^-)} = -\Delta N_{B,ab}^{ele}. \quad (4.3.9)$$

Ambos canales locales describen correctamente el sentido de transferencia de carga entre los átomos en A y B. Así, el canal $\Delta N_{A,ab}^{ele}$ incluye las FFCAs de los átomos electrofílicos de A y los átomos nucleofílicos B. Y, el canal $\Delta N_{A,ab}^{nuc}$ incluye las FFCAs de los átomos nucleofílicos de A y los átomos electrofílicos de B. De acuerdo al esquema de Yang y Mortier, la FFCA para un ataque electrofílico es $f_k^+ = q_k(N) - q_k(N+1)$ y, para un ataque nucleofílico es $f_k^- = q_k(N-1) - q_k(N)$,^{11b} donde $q_k(N)$, $q_k(N-1)$ y $q_k(N+1)$, son las cargas atómicas para el k -ésimo átomo de la correspondiente molécula en su estado neutro, catiónico y aniónico, respectivamente.

Debemos destacar que el uso de átomos reactivos como una suma de valores en las FFCA ya ha sido analizado en otros trabajos de la CRDFT, tal como el grupo de blanduras, $\sum_k s_k^{+/-} = S \sum_k f_k^{+/-}$,^{35a} o el grupo de electrofílicidades, $\sum_k \omega_k^{+/-} = \omega \sum_k f_k^{+/-}$,^{35b} donde las sumatorias $\sum_k s_k^{+/-}$ y $\sum_k \omega_k^{+/-}$ incluyen a los átomos de un grupo funcional como el centro de reacción, por ejemplo un doble enlace (C=C) o un grupo carbonilo (C=O) y, también, al primer círculo de los átomos vecinos separados a distancias de un enlace desde el centro de reacción.

Estas sumas $\sum_k s_k^{+/-}$ y $\sum_k \omega_k^{+/-}$ han sido buenos modelos para entender por ejemplo las constantes de acidez (pK_a) en ácidos carboxílicos.³⁵ En la siguiente sección mostraremos la utilidad de las Ecs. (4.3.8) y (4.3.9), al tomar en cuenta en la sumatorias de las FFCA un átomo o grupo de átomos reactivos que puede representar el centro de reacción en la molécula, que es la esencia de las metodologías $\sum_k s_k^{+/-}$ y $\sum_k \omega_k^{+/-}$. Cabe señalar que a diferencia de estos modelos, nuestro enfoque también podrá tomar en cuenta el efecto de otro átomo o grupo de átomos reactivos que se encuentran a distancias de un enlace o más desde el centro de reacción. La característica más significativa de este trabajo es que las Ecs. (4.3.8) y (4.3.9) no representan un modelo de reactividad absoluto, son expresiones que involucran información de ambos A y B. Por lo tanto, se espera que este enfoque tenga una mayor aplicación y versatilidad respecto a los modelos propuestos previamente. Mostraremos con diversos ejemplos que las Ecs. (4.3.8) y (4.3.9) complementan la información del modelo global mostrado en la sección anterior, pues con el criterio local tenemos un soporte teórico para conectar la reactividad experimental con la transferencia de carga controlada por los FMOs y el efecto de los átomos reactivos. Destacamos que tanto los modelos anteriores como el propuesto en esta sección incorporan parcialmente lo que establece el TGE, es decir, sólo distinguen las derivadas de la densidad electrónica pero no distinguen las derivadas de la energía del sistema y, además, consideran la existencia de la segunda derivada para la energía.

4.3.3. Aplicaciones del modelo.

En esta sección analizamos con algunos ejemplos de reacciones químicas la transferencia de carga con los canales locales $\Delta N_{A,ab}^{ele}$ y $\Delta N_{A,ab}^{nuc}$, donde nuestro procedimiento para seleccionar los átomos más reactivos o los que participan de forma importante en la asociación, $A + B \rightarrow AB$, se realizó en base a sus valores más grandes de la FFCA. El número total de los átomos más reactivos (a y b) se establecerá en virtud de aquellos que presenten una buena correlación de $\Delta N_{A,ab}^{ele}$ o $\Delta N_{A,ab}^{nuc}$ con algún parámetro experimental de reactividad. Aunque esta selección de los átomos más reactivos es un procedimiento arbitrario, creemos que es un buen método para conectar la reactividad experimental con los átomos que juegan un rol importante en la etapa determinante de alguna reacción química. En los siguientes ejemplos de aplicación mantendremos siempre la suposición de que la geometría molecular de los reactantes en su etapa

determinante es aproximadamente igual a la geometría molecular en su forma aislada. Todos los ejemplos mostrados a continuación son parte de la Referencia 28 (ver Anexo A.2.).

4.3.3a. Adición de bromo a alquenos.

La adición de bromo molecular (Br_2) a alquenos es un mecanismo de adición electrofílico, donde la etapa inicial es la formación de un complejo débil entre el Br_2 y el alqueno. Este complejo se puede determinar con métodos espectroscópicos y su velocidad de desaparición corresponde a la formación del producto de bromación.^{1d} Para este ejemplo, la simple adición:



será el modelo a utilizar para conocer el proceso de transferencia de carga que controla la adición del Br_2 al alqueno. En la Tabla 4.7 mostramos para un conjunto de alquenos (A) y el Br_2 (B), los valores de $IP_{A/B}$, $EA_{A/B}$, $\mu_{A/B}$, y $\eta_{A/B}$, así como ΔN_A y los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$. También se incluyen las constantes cinéticas relativas a la bromación de cada alqueno ($\text{Log } k_{\text{rel}}$) tomadas de la Referencia 1d. Vemos de esta Tabla 4.7 que el canal ΔN_A^{nuc} tiene una buena correlación con $\text{Log } k_{\text{rel}}$, de manera que los alquenos más reactivos hacia la bromación son aquellos con los valores más negativos de ΔN_A^{nuc} .

Tabla 4.7. Índices globales de reactividad de un conjunto de alquenos y el Br_2 , junto con su transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. Valores obtenidos con M06-2X/6-311G(d,p). $\text{Log } k_{\text{rel}}$ es de la Referencia 1d.

Alquenos	IP_A	EA_A	μ_A	η_A	ΔN_A	ΔN_A^{ele}	ΔN_A^{nuc}	$\text{Log } k_{\text{rel}}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	10.5	-2.9	-3.8	13.4	-0.105	0.198	-0.302	0.00
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	9.8	-3.0	-3.4	12.8	-0.125	0.187	-0.313	1.79
<i>trans</i> -(CH_3) $\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	9.2	-3.0	-3.1	12.3	-0.144	0.178	-0.322	3.23
<i>cis</i> -(CH_3) $\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	9.2	-3.1	-3.1	12.3	-0.144	0.178	-0.322	3.30
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	9.3	-2.8	-3.3	12.2	-0.137	0.182	-0.318	3.73
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	8.8	-2.9	-2.9	11.8	-0.154	0.173	-0.327	5.11
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	8.4	-2.8	-2.8	11.2	-0.165	0.168	-0.332	6.26
	IP_B	EA_B	μ_B	η_B				
Br_2	11.0	1.5	-6.2	9.5				

En la Fig. 4.11 mostramos la correlación entre $\text{Log } k_{\text{rel}}$ con ΔN_A^{nuc} . De acuerdo a estas tendencias, el ataque nucleofílico del alqueno al Br_2 es la etapa fundamental para explicar las

constantes cinéticas, note también que esta correspondencia es favorable cuando en el doble enlace, C=C, que es el centro de reacción, tiene un mayor número de sustituyentes –Me. Por lo tanto, este efecto químico también se refleja en los valores de μ_A y η_A .

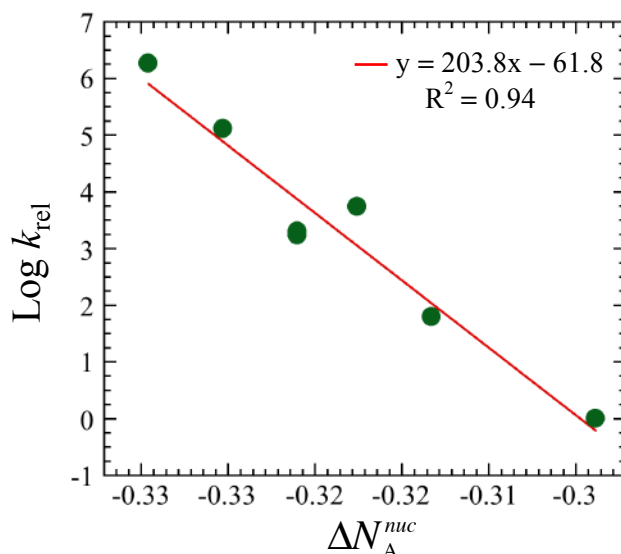


Figura 4.11. Correlación entre el canal nucleofílico y $\text{Log } k_{rel}$. Valores de la Tabla 4.7. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

Tabla 4.8. Sumas de las FFCA's del conjunto de alquenos y el Br_2 , además del canal nucleofílico local para cada alqueno. Valores con M06-2X/6-311G(d,p) y con las cargas atómicas del NPA y del LPA (dentro de paréntesis). $\text{Log } k_{rel}$ es de la Referencia 1d.

alquenos	$\sum_{\alpha=1}^2 f_{\alpha}^{-}$	$\Delta N_{A,21}^{mic}$	$\text{Log } k_{rel}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	0.86 (0.72)	-0.245 (-0.262)	0.00
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	0.75 (0.60)	-0.269 (-0.292)	1.79
<i>trans</i> -(CH_3) $\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	0.66 (0.52)	-0.291 (-0.317)	3.23
<i>cis</i> -(CH_3) $\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	0.67 (0.52)	-0.291 (-0.318)	3.30
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	0.69 (0.46)	-0.283 (-0.328)	3.73
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	0.62 (0.47)	-0.304 (-0.334)	5.11
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	0.57 (0.42)	-0.317 (-0.352)	6.26
	f_{Br}^{+}		
Br_2	0.50 (0.50)		

Debido a que el alqueno actúa como un nucleófilo, en la Tabla 4.8 incluimos la suma de valores de su FFCA nucleofílica y para el Br_2 , que actúa como electrófilo, la suma de valores de su FFCA electrofílica. Encontramos una muy buena correlación con $\text{Log } k_{rel}$ al tomar los dos valores más grandes de la FFCA nucleofílica de cada alqueno, estos átomos son los que forman el doble

enlace en cada alqueno ($a = 2$), $\sum_{\alpha=1}^2 f_{\alpha}^{-}$, y para el Br_2 al tomar un sólo átomo de Br ($b = 1$), $\sum_{\beta=1}^1 f_{\beta}^{+} = f_{\text{Br}}^{+} = 0.5$. Así, con la Ec. (4.3.9) evaluamos el canal local $\Delta N_{A,21}^{\text{muc}}$. Vemos de la Tabla 4.8 que la correspondencia entre $\Delta N_{A,21}^{\text{muc}}$ y $\text{Log } k_{\text{rel}}$ es similar a lo encontrado antes: aquellos alquenos con los valores más negativos de $\Delta N_{A,21}^{\text{muc}}$ son los más nucleofílicos y reactivos hacia el Br_2 . Para efectos comparativos, en la Tabla 4.8 se presentan los resultados correspondientes a las cargas calculadas con los análisis de población natural (NPA) y de Löwdin (LPA). Como se puede observar las tendencias se mantienen a pesar de tener algunas diferencias en los valores para el número de electrones transferidos. En la Fig. 4.12 mostramos la correlación entre $\Delta N_{A,21}^{\text{muc}}$ y $\text{Log } k_{\text{rel}}$ cuando las FFCAs se evalúan con las cargas atómicas del LPA, con la cual se obtuvo la mejor correlación (con NPA se encontró $y = -85.11x - 20.97$ y $R^2 = 0.96$). Este resultado apoya que el ataque nucleofílico del doble enlace al Br_2 es una etapa fundamental para explicar la reactividad intermolecular.

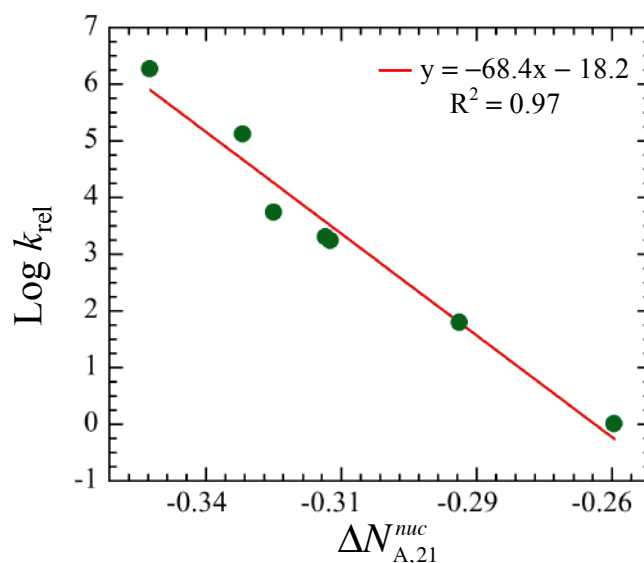
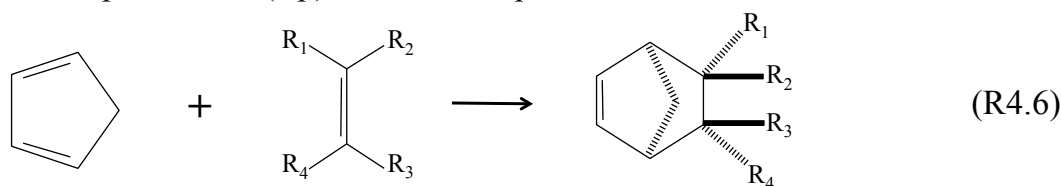


Figura 4.12. Correlación entre el canal nucleofílico local con las cargas atómicas del LPA y $\text{Log } k_{\text{rel}}$. Valores de la Tabla 4.8. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

4.3.3b Cicloadición Diels-Alder [4 + 2] entre el ciclopentadieno y ciano-alquenos.

La cicloadición Diels-Alder [4 + 2] es de importancia en la síntesis orgánica para la formación de compuestos cíclicos. La introducción de un GEA o un GED sobre un dieno o dienófilo permite construir diferentes tipos de compuestos carbocíclicos, o controlar la producción de regio- y

estereoisómeros de forma cinética.^{1d} Sauer *et al.*, reportaron el estudio cinético de la cicloadición Diels-Alder [4 + 2] del ciclopentadieno (Cp) con ciano-alquenos:^{36a}



donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 pueden ser átomos de hidrógeno (H) o sustituyentes $-\text{CN}$ como un GEA. De acuerdo al estudio, entre mayor es el número de sustituyentes $-\text{CN}$ en el alqueno (dienófilo) la reacción (R4.6) se favorece cinéticamente y, además, es del tipo Demanda Electrónica Normal (DEN), donde el dieno dona carga al dienófilo.^{36a} Así, en la Tabla 4.9 mostramos para un conjunto de ciano-alquenos (A) (del trabajo original de Sauer *et al.*) y el Cp (B), los valores de $IP_{A/B}$, $EA_{A/B}$, $\mu_{A/B}$, y $\eta_{A/B}$, así como ΔN_A y los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$. También se incluyen las constantes cinéticas de cada cicloadición ($\text{Log } k$).

Tabla 4.9. Índices globales de reactividad de un conjunto de ciano-alquenos y el Cp, junto con la transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. Valores obtenidos con M06-2X/6-311G(d,p). $\text{Log } k$ es de la Referencia 36.

ciano-alquenos	IP_A	EA_A	μ_A	η_A	ΔN_A	ΔN_A^{ele}	ΔN_A^{nuc}	$\text{Log } k$
$(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$	11.9	3.1	-7.5	8.7	0.213	0.356	-0.144	7.63
$(\text{CN})_2\text{C}=\text{CH}(\text{CN})$	11.6	2.1	-6.9	9.5	0.172	0.336	-0.164	5.68
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$	11.4	0.7	-6.1	10.7	0.124	0.312	-0.188	4.65
<i>trans</i> - $(\text{CN})\text{HC}=\text{CH}(\text{CN})$	11.3	0.9	-6.1	10.4	0.129	0.315	-0.185	1.96
<i>cis</i> - $(\text{CN})\text{HC}=\text{CH}(\text{CN})$	11.3	0.8	-6.1	10.5	0.126	0.313	-0.187	1.91
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CN})$	11.0	-0.7	-5.1	11.7	0.075	0.288	-0.212	0.02
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	10.5	-2.9	-3.8	13.4	0.016	0.258	-0.242	-5.00
	IP_B	EA_B	μ_B	η_B				
Cp	8.6	-1.7	-3.5	10.3				

De la Tabla 4.9 vemos que el canal ΔN_A^{ele} están en buen acuerdo con $\text{Log } k$. Los ciano-alquenos más reactivos con el Cp son aquellos que tienen los valores más grandes de ΔN_A^{ele} , y son los que reciben la mayor carga del Cp, este resultado confirma la conclusión de Sauer *et al.*, de que la reacción (R4.6) es de tipo DEN. En la Fig. 4.13 se muestra la correlación de $\text{Log } k$ con el canal ΔN_A^{ele} . Es importante hacer notar que la tendencia también está en acuerdo con aquellos ciano-alquenos que tienen el mayor número de sustituyentes $-\text{CN}$.

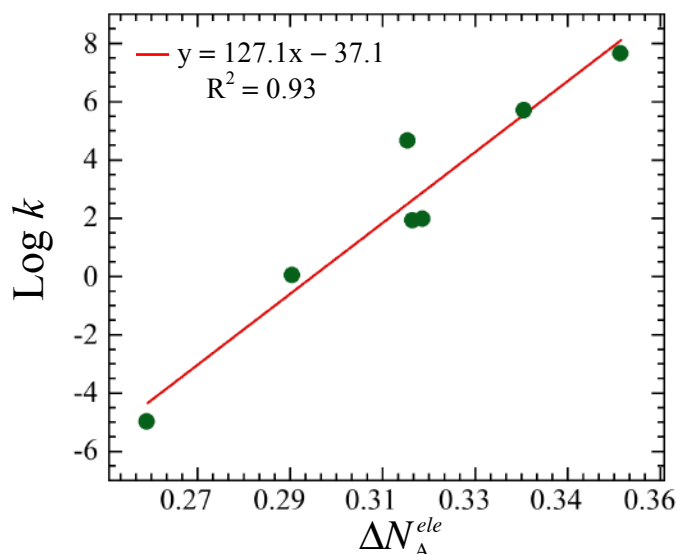


Figura 4.13. Correlación entre el canal electrofílico y $\text{Log } k$. Valores de la Tabla 4.9. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

Tabla 4.10. Sumas de las FFCAs del conjunto de ciano-alquenos y el Cp, además del canal electrofílico local para cada ciano-alqueno. Valores con M06-2X/6-311G(d,p) y con las cargas atómicas del NPA y del LPA (dentro de paréntesis). $\text{Log } k$ es de la Referencia 36.

ciano-alquenos	$\sum_{\alpha=1}^2 f_{\alpha}^{+}$	$\Delta N_{A,21}^{ele}$	$\text{Log } k$
$(\text{CN})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$	0.41 (0.32)	0.407 (0.406)	7.63
$(\text{CN})_2\text{C}=\text{CH}(\text{CN})$	0.47 (0.39)	0.398 (0.394)	5.68
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$	0.58 (0.49)	0.386 (0.384)	4.65
<i>trans</i> - $(\text{CN})\text{HC}=\text{CH}(\text{CN})$	0.49 (0.42)	0.373 (0.377)	1.96
<i>cis</i> - $(\text{CN})\text{HC}=\text{CH}(\text{CN})$	0.48 (0.42)	0.369 (0.380)	1.91
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CN})$	0.63 (0.55)	0.357 (0.359)	0.02
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	0.79 (0.70)	0.324 (0.330)	-5.00
	f_{C}^{-}		
Cp	0.289 (0.230)		

A fin de analizar la transferencia de carga local y debido a que la cicloadición es de tipo DEN, tomamos la suma de valores de la FFCA nucleofílica del Cp, ya que este actúa como nucleófilo, y la suma de valores de la FFCA electrofílica para cada ciano-alqueno. Al considerar los dos valores más grandes de la FFCA electrofílica de cada ciano-alqueno ($a = 2$), $\sum_{\alpha=1}^2 f_{\alpha}^{+}$, y el valor más grande de la FFCA nucleofílica para un átomo del Cp, que es un átomo de carbono ($b = 1$), $\sum_{\beta=1}^1 f_{\beta}^{-} = f_{\text{C}}^{-}$, se obtuvo la mejor correlación con $\text{Log } k$. En la Fig. 4.14 mostramos estos

átomos reactivos seleccionados para cada ciano-alqueno y el Cp, y en la Tabla 4.10 incluimos la sumas de valores $\sum_{\alpha=1}^2 f_{\alpha}^{+}$ y f_{α}^{-} para cada ciano-alqueno y el Cp, además del canal local $\Delta N_{A,21}^{ele}$ evaluado con la Ec. (4.3.8). Claramente, los ciano-alquenos con los valores más grandes del canal local $\Delta N_{A,21}^{ele}$ son los más electrofílicos y reactivos con el Cp.

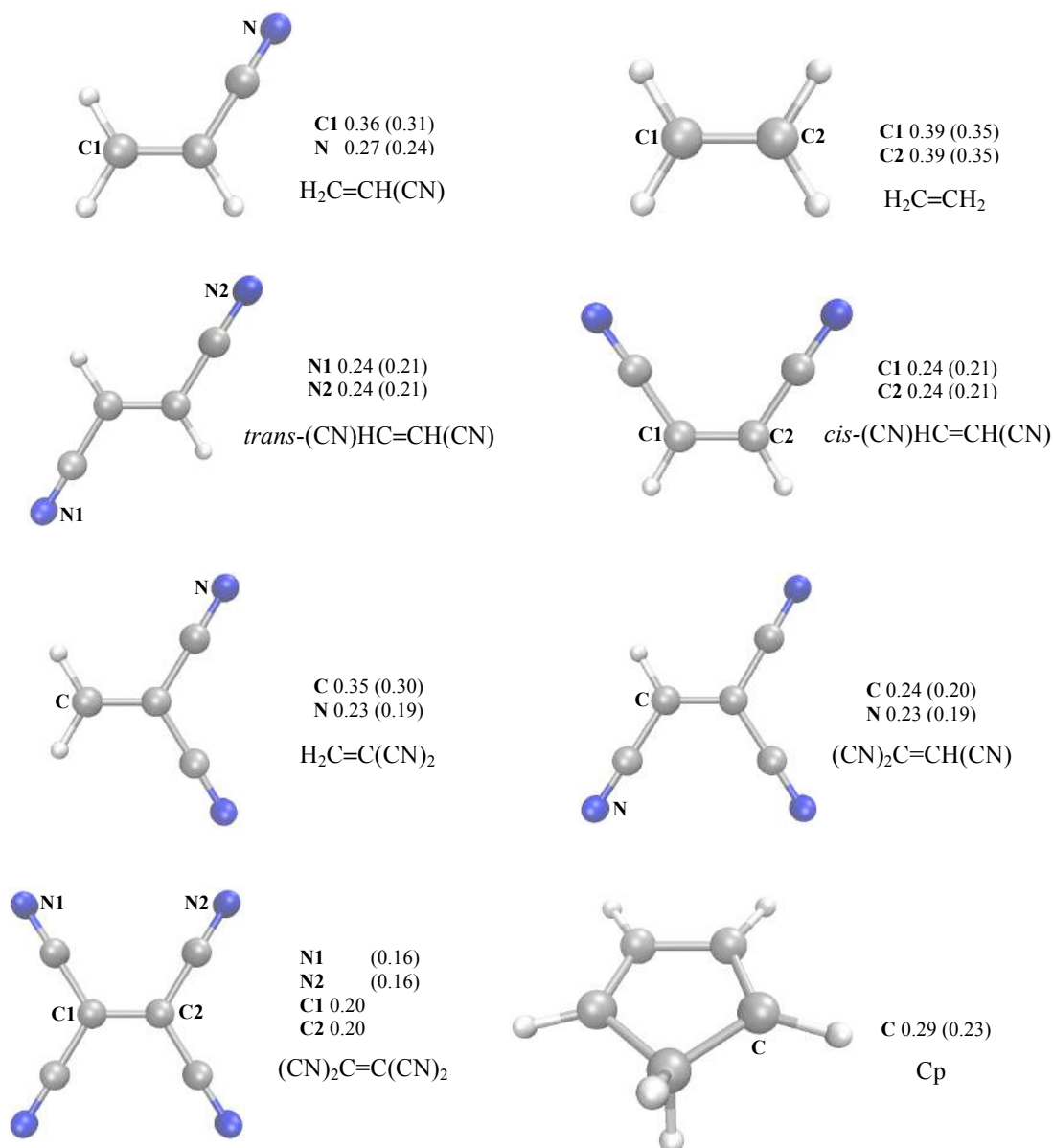


Figura 4.14. Los átomos reactivos seleccionados para cada ciano-alqueno y el Cp, junto con sus valores de la FFCA electrofílica (ciano-aquenos) y nucleofílica (sólo el Cp) con las cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis).

En la Fig. 4.15 mostramos la correlación entre $\text{Log } k$ y $\Delta N_{A,21}^{ele}$ con las FFCAs evaluadas con las cargas atómicas del NPA, ya que con este esquema encontramos la mejor correlación de la reactividad para cada ciano-alqueno (con LPA se encontró $y = 156.46x - 57.027$ y $R^2 = 0.97$). Por lo tanto, de acuerdo al canal local $\Delta N_{A,21}^{ele}$ y con base a los átomos mostrados en la Fig. 4.14, estos son los átomos más reactivos y los que influyen en la etapa determinante de la cicloadición. Observe que estos átomos corresponden tanto al centro de reacción, $C=C$, así como algún átomo de N, el cual podemos interpretar que tiene la capacidad de redistribuir la densidad electrónica que recibe el centro de reacción por el ataque del átomo nucleofílico del Cp. Este resultado posee similitud a lo realizado por un trabajo previo de Domingo *et al.*,^{36b} donde emplearon los descriptores globales ω y $\Delta N_{\text{max}} = -\mu/\eta$, y como descriptor local se utilizó $\omega_k^+ = \omega \sum_k f_k^+$.

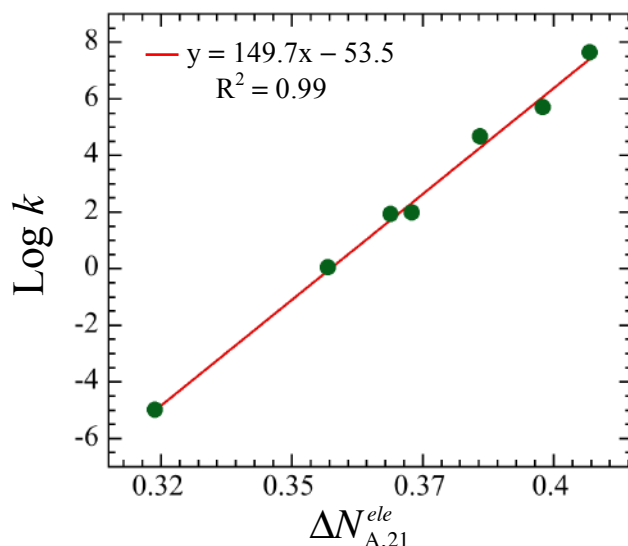


Figura 4.15. Correlación entre el canal electrofílico local con las cargas atómicas del NPA y $\text{Log } k$. Valores de la Tabla 4.10. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

4.3.3c. Hidratación de aldehídos y cetonas.

La reacción de hidratación de aldehídos y cetonas en la formación de gem-dioles tal como:



es de importancia en la síntesis orgánica y en diversos procesos biológicos.^{1e} La facilidad de hidratación o su reactividad para un conjunto de aldehídos o cetonas, se evalúa con las constantes de equilibrio, K_{hyd} , que se determinan por métodos espectroscópicos.^{1e,37} Se sabe que su

reactividad a la hidratación depende en mucha medida de los sustituyentes R_1 y R_2 , es decir, un GEA o un GED afecta la reactividad del grupo carbonilo $C=O$ cuando el H_2O se aproxima. En este caso, el $C=O$ es el centro de reacción.^{1f,37} Para analizar esto, en la Tabla 4.11 mostramos para un conjunto de aldehídos, cetonas (A) y el H_2O (B), los valores de $IP_{A/B}$, $EA_{A/B}$, $\mu_{A/B}$, y $\eta_{A/B}$, así como ΔN_A y los canales $\Delta N_A^{ele/nuc}$, también se incluyen los valores experimentales de las pK_{hyd} ($-\text{Log } K_{hyd}$). De la Tabla 4.11 vemos que no hay una clara tendencia entre cualquier canal $\Delta N_A^{ele/nuc}$ y los valores de las pK_{hyd} . La Fig. 4.16 muestra una correlación muy pobre en los valores de las pK_{hyd} y el canal ΔN_A^{ele} .

Tabla 4.11. Índices globales de reactividad de un conjunto de aldehídos, cetonas y el H_2O , junto con la transferencia de carga global y los canales electrofílico y nucleofílico. Valores obtenidos con M06-2X/6-311G(d,p). pK_{hyd} es de la Referencia 37.

$R_1R_2C=O$	IP_A	EA_A	μ_A	η_A	ΔN_A	ΔN_A^{ele}	ΔN_A^{nuc}	pK_{hyd}
$(CH_3)_2CO$	9.8	-2.2	-3.8	11.9	-0.030	0.235	-0.265	2.70
$ClCH_2COCH_3$	10.1	-1.3	-4.4	11.4	-0.009	0.246	-0.254	1.00
$CH_3CH_2CH_2CHO$	10.0	-2.0	-4.0	12.0	-0.024	0.238	-0.262	0.30
CH_3CH_2CHO	10.1	-2.1	-4.0	12.2	-0.023	0.239	-0.261	0.20
CH_3CHO	10.3	-2.1	-4.1	12.4	-0.020	0.240	-0.260	-0.10
$Cl_2CHCOCH_3$	10.4	-0.6	-4.9	11.1	0.010	0.255	-0.245	-0.50
$ClCH_2COCH_2Cl$	10.6	-1.1	-4.7	11.7	0.004	0.252	-0.248	-1.00
$CH_3CH_2ClCHCHO$	10.4	-1.0	-4.7	11.4	0.002	0.251	-0.249	-1.20
$ClCH_2CHO$	10.7	-1.5	-4.6	12.2	-0.002	0.249	-0.251	-1.60
CH_2O	10.9	-1.9	-4.5	12.8	-0.005	0.248	-0.252	-3.30
Cl_3CCHO	11.1	0.1	-5.6	11.0	0.037	0.268	-0.232	-4.50
	IP_B	EA_B	μ_B	η_B				
H_2O	12.5	-3.3	-4.6	15.8				

Una forma de cómo encontrar el tipo de proceso que controla la reacción (R4.7) sea electrofílico o nucleofílico sobre los aldehídos y cetonas, es mediante sus valores de IP_A y EA_A y la tendencia que ambos siguen con respecto a las pK_{hyd} . Tal como se indicó antes, el valor de IP_A también refleja la capacidad aceptora de un sistema, entre más grande su valor mayor es su capacidad aceptora; por otro lado, el valor de EA_A refleja su capacidad donadora, entre más bajo su valor mayor es su capacidad donadora. Lo anterior se sustenta en cómo están construidas las Ecs. (4.2.2) y (4.2.3). De esta manera, y de acuerdo a los valores de IP_A y EA_A de la Tabla 4.11,

encontramos una buena correlación entre IP_A y pK_{hyd} ($y = -4.7x + 47.8$ y $R^2 = 0.93$) a diferencia de EA_A y pK_{hyd} ($y = -1.6x - 3.0$ y $R^2 = 0.35$). Note que los aldehídos con mayor facilidad de hidratación corresponden a aquellos con los valores más grandes de IP_A . Este argumento establece que el proceso electrofílico de los aldehídos y cetonas es lo que controla la reacción (R4.7), resultado esperado de acuerdo a la literatura química sobre un proceso de adición nucleofílica por parte del H_2O .^{1f,37}

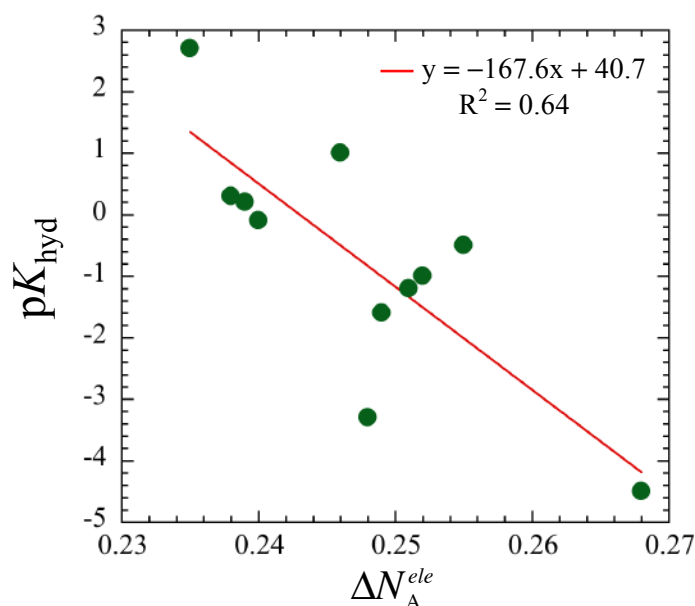


Figura 4.16. Correlación entre el canal electrofílico y pK_{hyd} . Valores de la Tabla 4.11. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

Es en este punto donde el modelo local podría ayudar a enriquecer el análisis del modelo global. Para ello, cuando seleccionamos los cuatro átomos con los valores más grandes de la FFCAs electrofílica de cada aldehído y cetona ($a = 4$), $\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^+$, y la FFCA nucleofílica del átomo de O del H_2O ($b = 1$), $\sum_{\beta=1}^1 f_{\beta}^- = f_O^-$, encontramos una buena correlación entre las pK_{hyd} y el canal local $\Delta N_{A,41}^{ele}$ evaluado con la Ec. (4.3.8). Estos cuatro átomos reactivos seleccionados para cada aldehído y cetona se muestran en la Fig. 4.17. Observe que estos corresponden al centro de reacción carbonilo, $C=O$, el átomo de H carbonílico (para los aldehídos), el átomo de H en la posición α respecto al $C=O$, y el átomo de Cl.

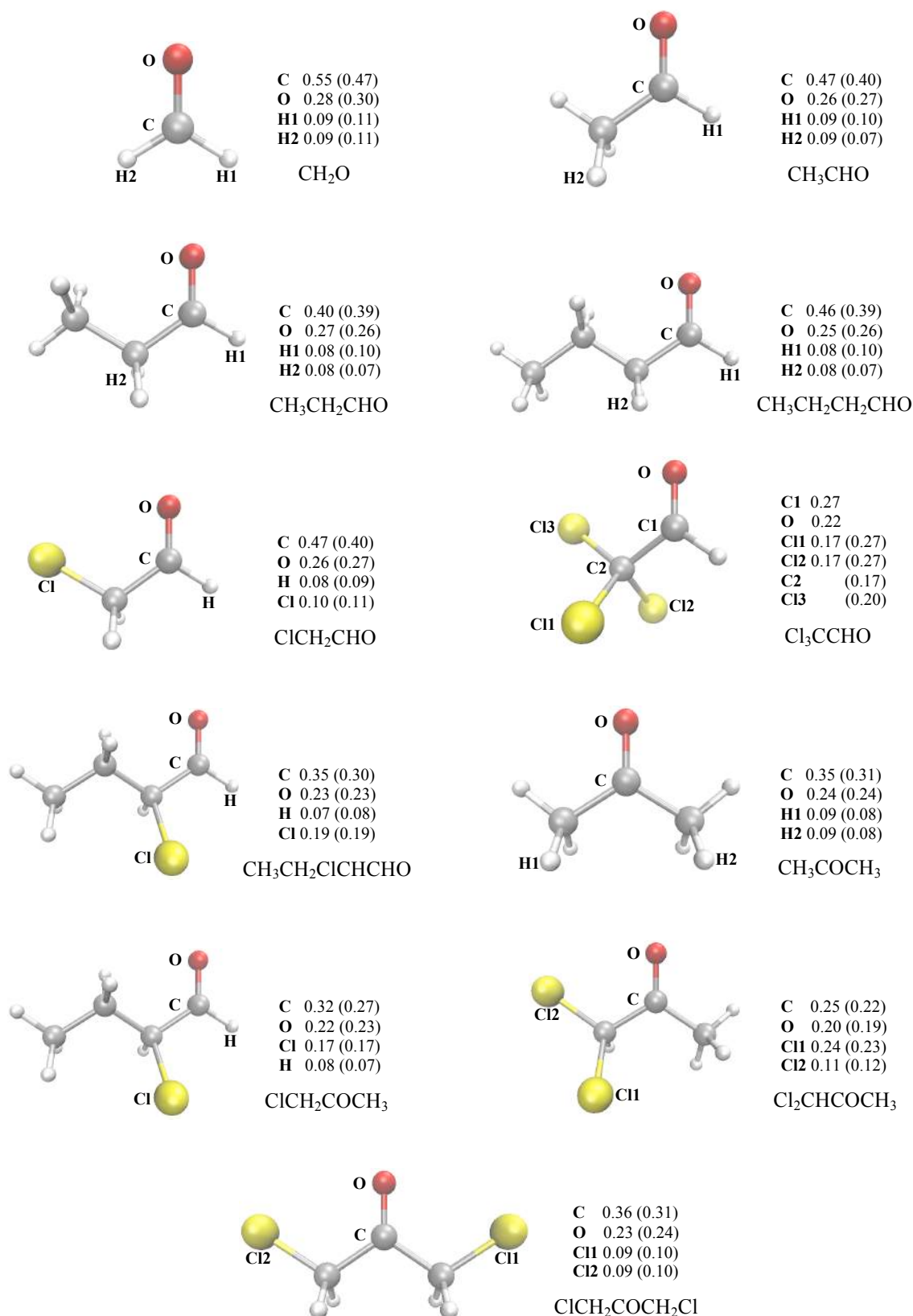


Figura 4.17. Los cuatro átomos seleccionados de cada aldehído y cetona, junto con sus valores de la FFCA electrofílica con las cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis).

Tabla 4.12. Sumas de las FFCAs del conjunto de aldehídos, cetonas y el H_2O , además del canal electrofílico local para cada aldehído y cetona. Valores con M06-2X/6-311G(d,p) y con las cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis). pK_{hyd} es de la Referencia 37.

$R_1R_2C=O$	$\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^+$	$\Delta N_{A,41}^{ele}$	pK_{hyd}
$(CH_3)_2CO$	0.77 (0.71)	0.228 (0.232)	2.70
$ClCH_2COCH_3$	0.80 (0.74)	0.241 (0.246)	1.00
$CH_3CH_2CH_2CHO$	0.88 (0.82)	0.241 (0.246)	0.30
CH_3CH_2CHO	0.89 (0.84)	0.242 (0.248)	0.20
CH_3CHO	0.90 (0.84)	0.245 (0.250)	-0.10
$Cl_2CHCOCH_3$	0.80 (0.76)	0.250 (0.257)	-0.50
$ClCH_2COCH_2Cl$	0.77 (0.75)	0.243 (0.253)	-1.00
$CH_3CH_2ClCHCHO$	0.83 (0.80)	0.250 (0.258)	-1.20
$ClCH_2CHO$	0.91 (0.87)	0.255 (0.262)	-1.60
CH_2O	1.00 (1.00)	0.261 (0.272)	-3.30
Cl_3CCHO	0.83 (0.91)	0.266 (0.289)	-4.50
	f_O^-		
H_2O	0.85 (0.74)		

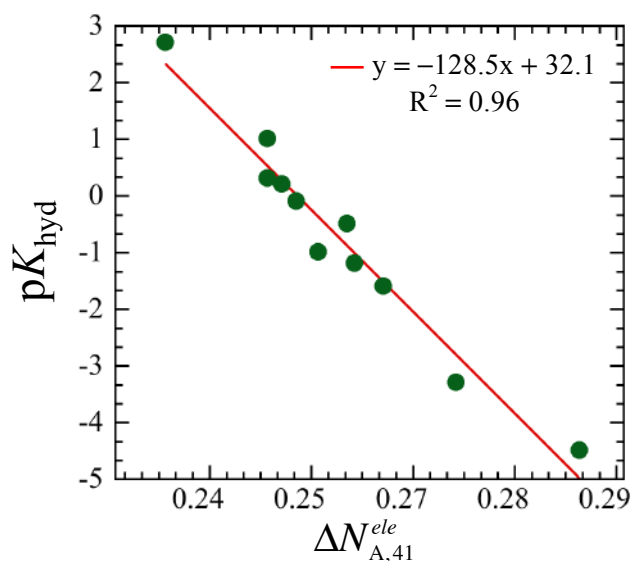


Figura 4.18. Correlación entre el canal electrofílico local con las cargas atómicas del LPA y pK_{hyd} . Valores de la Tabla 4.12. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

En la Tabla 4.12 mostramos las sumas de valores $\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^+$ de cada aldehído y cetona, el valor de f_O^- del H_2O , y el canal local $\Delta N_{A,41}^{ele}$. Vemos claramente que los aldehídos y cetonas más reactivos a la hidratación son aquellos que tienen los valores más grandes de este canal local, esto

en buena correspondencia con las pK_{hyd} . En la Fig. 4.18 mostramos la correlación entre las pK_{hyd} y el canal local $\Delta N_{A,41}^{\text{ele}}$ usando las cargas atómicas del LPA, el cual muestra la mejor correlación (con el NPA se encontró $y = -170.43x + 43.346$ y $R^2 = 0.94$). Por lo tanto, de acuerdo al canal local $\Delta N_{A,41}^{\text{ele}}$ y los átomos mostrados en la Fig. 4.17, vemos que tanto el centro de reacción carbonílico, C=O, y los átomos de H y Cl, son los átomos reactivos que tienen influencia en la etapa determinante de la reacción de hidratación, en el caso de los átomos de H y Cl podemos decir que ellos tienen influencia debido a su capacidad de redistribuir la densidad electrónica que reciben del centro de reacción, esto por el ataque nucleofílico del H_2O . En otras palabras, los átomos de H y Cl actúan como átomos electroattractores recurriendo al concepto clásico de la Química sobre los efectos electrónicos. El argumento previo se puede aplicar al ejemplo de la sección anterior con el átomo de N. Sin embargo, resaltamos que aunque no estamos demostrando la existencia de dicho concepto, si lo podemos relacionar con la selección de los átomos más reactivos en virtud de aquellos que mejor explican algún parámetro experimental de reactividad, esto es mediante las FFCAs y con las Ecs. (4.3.8) y (4.3.9).

4.3.3d. Formación de complejos alqueno-níquel.

En la sección 4.2.3a analizamos la reacción de complejación (R4.1) y comprobamos que la etapa determinante es un proceso electrofílico para cada alqueno, esto es, la transferencia de carga dominante es alqueno \leftarrow Ni, que corresponde a la retrodonación π en el lenguaje de los FMOs. Observamos que la reactividad aumenta para los alquenos que tienen como sustituyentes en el doble enlace C=C un GEA. En esta sección nuestro interés es complementar el criterio global con el canal local, $\Delta N_{A,ab}^{\text{ele}}$. Encontramos una buena correlación para los valores de $\text{Log } K_{\text{eq}}$ y el canal local $\Delta N_{A,41}^{\text{ele}}$ al tomar los cuatro átomos con los valores más grandes de la FFCAs electrofílica de cada alqueno ($a = 4$), $\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^+$, y el valor de la FFCa nucleofílica del sólo átomo de Ni ($b = 1$), $\sum_{\beta=1}^1 f_{\beta}^- = f_{\text{Ni}}^- = 1$. En la Tabla 4.13 mostramos la sumas de valores de $\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^+$ para cada alqueno y el valor de f_{Ni}^- del Ni. Donde estos cuatro átomos reactivos que se seleccionaron de cada alqueno se muestran en la Fig. 4.19.

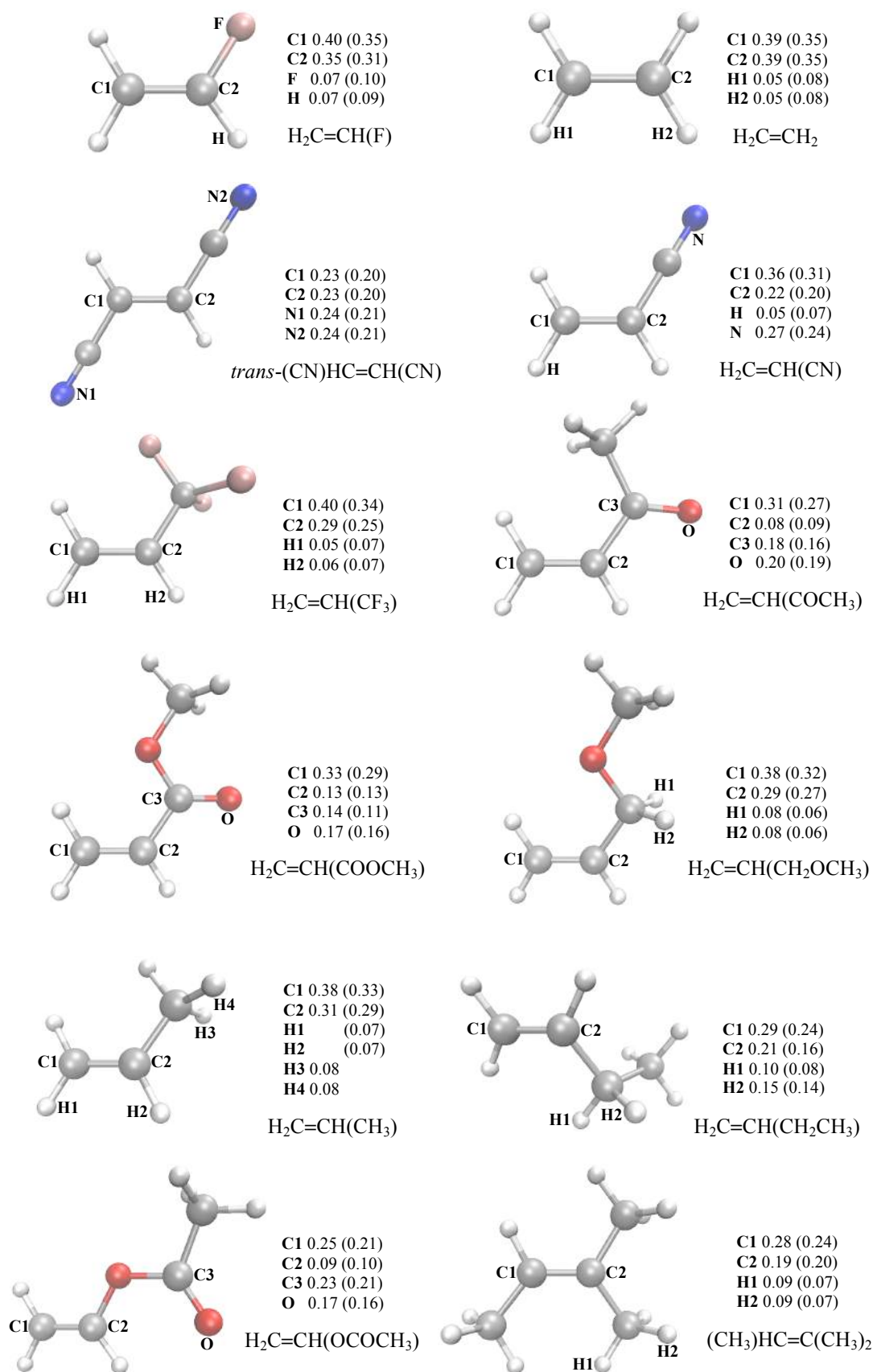


Figura 4.19. Los cuatro átomos seleccionados de cada alqueno, junto con sus valores de la FFCA electrofílica con las cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis).

Tabla 4.13. Sumas de las FFCAs del conjunto de alquenos y el Ni, además del canal electrofílico local para cada alqueno. Valores con M06-2X y con la base 6-311G(d,p) para los alquenos y LANL2DZ para el Ni, cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis). $\text{Log } K_{\text{eq}}$ es de la Referencia 29a.

alquenos	$\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^{+}$	$\Delta N_{A,41}^{ele}$	$\text{Log } K_{\text{eq}}$
<i>trans</i> -(CN)HC=CH(CN)	0.95 (0.82)	0.328 (0.299)	8.20
H ₂ C=CH(CN)	0.90 (0.82)	0.273 (0.258)	4.60
H ₂ C=CH(COOCH ₃)	0.76 (0.69)	0.236 (0.217)	3.80
H ₂ C=CH(COCH ₃)	0.77 (0.71)	0.222 (0.207)	3.00
H ₂ C=CH(CF ₃)	0.80 (0.73)	0.243 (0.229)	2.40
H ₂ C=CH ₂	0.89 (0.86)	0.228 (0.223)	1.95
H ₂ C=CH(F)	0.89 (0.85)	0.226 (0.219)	1.20
H ₂ C=CH(CH ₂ OCH ₃)	0.83 (0.71)	0.199 (0.174)	-0.28
H ₂ C=CH(CH ₃)	0.85 (0.76)	0.207 (0.189)	-0.28
H ₂ C=CH(CH ₂ CH ₃)	0.74 (0.62)	0.186 (0.154)	-0.34
H ₂ C=CH(OCOCH ₃)	0.74 (0.68)	0.196 (0.179)	-2.51
(CH ₃) ₂ C=CH(CH ₃)	0.64 (0.58)	0.135 (0.116)	-3.52
	f_{Ni}^{-}		
Ni	1.00 (1.00)		

Observamos de la Tabla 4.13 que aquellos alquenos con los valores más grandes del canal local $\Delta N_{A,41}^{ele}$ son los más electrofílicos y reactivos a la complejación con el Ni. En la Fig. 4.19 vemos que estos átomos reactivos seleccionados fueron: átomos de carbono del doble enlace, C=C, que es el centro de reacción en cada alqueno, átomos de C y O que constituyen un grupo carbonilo, C=O, para aquellos alquenos con sustituyentes -COOCH₃, -COCH₃, y -OCOCH₃, y átomos de H, N y F. De esta forma, y análogamente a lo comentado anteriormente, podemos decir que estos átomos influyen en la etapa determinante de la reacción (R4.1), en este caso al recibir densidad electrónica el centro de reacción, C=C, por el ataque nucleofílico del Ni, entonces los átomos que constituyen el grupo carbonilo, C=O, así como los átomos de H, N y F, ellos son capaces de redistribuir esta densidad electrónica y, por lo tanto, aumentar la capacidad electrofílica del alqueno. Note que esto es más favorable de acuerdo al canal local $\Delta N_{A,41}^{ele}$ para los alquenos que tienen como sustituyentes a los átomos de N, C y O que constituyen al grupo carbonilo, y al átomo de F. En la Fig. 4.20 mostramos la correlación entre los valores de $\text{Log } K_{\text{eq}}$ y el canal local $\Delta N_{A,41}^{ele}$ usando las cargas atómicas del NPA, el cual mostró la mejor correlación (con el LPA se encontró $y = 60.7x - 10.5$ y $R^2 = 0.92$).

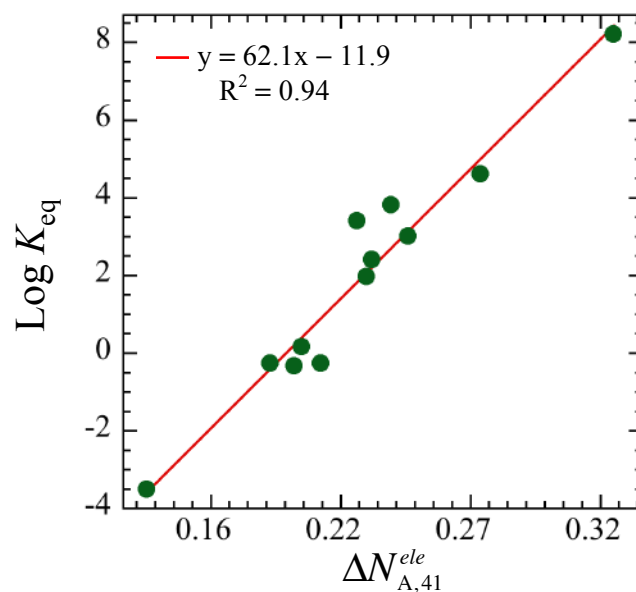


Figura 4.20. Correlación entre el canal electrofílico local con las cargas atómicas del NPA y $\text{Log } K_{eq}$. Valores de la Tabla 4.13. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

5. REACTIVIDAD QUÍMICA CON
EL MODELO DE LAS DOS
PARÁBOLAS PARA LA $E(N)$.

5.1. Antecedentes.

5.1.1. Modelo de las dos parábolas.

En el capítulo anterior mostramos la utilidad y versatilidad del M1P propuesto por PP para estudiar la reactividad química, donde los índices globales $(\partial E / \partial N)_{v(r)} = \mu$ y $(\partial^2 E / \partial N^2)_{v(r)} = \eta$ se vinculan con los conceptos clásicos de la Química como la electronegatividad de Mulliken y la dureza de Pearson.^{7a} Sin embargo, el M1P es una aproximación al TGE, debido a que este supone que la energía como función del número de electrones, $E(N)$, es una función continua y diferenciable en todo intervalo de N . En la sección 1.6 también señalamos las consecuencias del TGE en la CRDFT, donde la discontinuidad en las derivadas de toda propiedad consistente de tamaño ofrece una rica interpretación química, a saber, una distinción explícita de los procesos electrofílico y nucleofílico.^{6c,11a} Este último argumento fue la motivación de Gázquez, Cedillo y Vela (GCV) para introducir el Modelo de la dos Parábolas (M2P).³³

$$\Delta E = (\partial E / \partial N)_{v(r)}^{+/-} \Delta N + \frac{1}{2} (\partial^2 E / \partial N^2)_{v(r)}^{+/-} (\Delta N)^2 = \mu^{+/-} \Delta N + \frac{1}{2} \eta^{+/-} (\Delta N)^2, \quad (5.1.1)$$

donde

$$\Delta E = \mu^- \Delta N + \frac{1}{2} \eta^- (\Delta N)^2, \quad (5.1.2)$$

es la parábola del lado izquierdo en el intervalo $-1 \leq \Delta N \leq 0$ y

$$\Delta E = \mu^+ \Delta N + \frac{1}{2} \eta^+ (\Delta N)^2, \quad (5.1.3)$$

es la parábola del lado derecho en el intervalo $0 \leq \Delta N \leq 1$. Es importante resaltar que aunque el M2P distingue las derivadas por la derecha e izquierda para N , este no está en total acuerdo con el TGE, debido a que el teorema establece que $E(N)$ es un conjunto de líneas rectas y no un conjunto de parábolas. No obstante, al igual que el M1P, mostraremos que el M2P también puede utilizarse en diversas aplicaciones de reactividad química. De acuerdo a GCV, la parábola del lado izquierdo representa la rama catiónica, que al evaluar la Ec. (5.1.2) con $\Delta N = -1$, se obtiene:

$$IP = -\mu^- \Delta N + \frac{1}{2} \eta^-. \quad (5.1.4)$$

De la misma forma, la parábola del lado derecho representa la rama aniónica y, tras evaluar la Ec. (5.1.3) con $\Delta N = 1$, se obtiene:

$$-EA = -\mu^+ \Delta N + \frac{1}{2} \eta^+. \quad (5.1.5)$$

Enseguida, GCV tomaron dos condiciones: 1) las curvaturas de ambas parábolas son las mismas, $\eta^- = \eta^+ = \eta$; y 2) omitir la dependencia en la función delta de Dirac en la dureza (Ec. (1.6.6)), esto es $\eta = \mu^+ - \mu^-$, lo cual significa suavizar las líneas rectas que conectan los números enteros de electrones. Con estas dos condiciones al resolver las Ecs. (5.1.4) y (5.1.5) para los términos μ^+ , μ^- y η , se obtuvieron las siguientes definiciones:

$$\mu^+ = -\frac{1}{4}(3EA + IP), \quad \mu^- = -\frac{1}{4}(EA + 3IP) \quad \text{y} \quad \eta = \frac{1}{2}(IP - EA). \quad (5.1.6)$$

Donde μ^- es el potencial químico electrodonador, μ^+ es el potencial químico electroaceptor, y η la dureza global del M2P. Entonces con la Ec. (5.1.6) podemos representar a $\Delta E(\Delta N)$ como:

$$\Delta E = \begin{cases} \Delta E^- = \mu^- \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2, & -1 \leq \Delta N \leq 0 \\ \Delta E^+ = \mu^+ \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2, & 0 \leq \Delta N \leq 1 \end{cases} \quad (5.1.7)$$

donde ΔE^- es la parábola del lado izquierdo y ΔE^+ es la parábola del lado derecho.

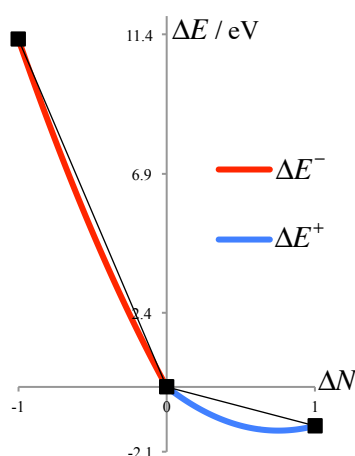


Figura 5.1. El M2P que interpola para el átomo de carbono sus estados catiónico y aniónico con su estado neutro.

En la Fig. 5.1 mostramos el esquema de interpolación con los tres índices globales de la Ec. (5.1.6). La esencia del M2P recae en que este distingue los procesos de donar y aceptar carga electrónica fraccional de forma explícita al considerar que las derivadas $(\partial E / \partial N)_{v(r)}^{+/-}$ no son iguales. Así, para un sistema el proceso de donar carga ahora se realiza con μ^- y el proceso de aceptar carga se realiza con μ^+ . Estos procesos resultan más asequibles desde la perspectiva de un sistema químico inmerso en un baño o mar de electrones, tal como fue analizado para el modelo de PP en la sección 1.6. En la siguiente sección nos enfocaremos

en este análisis y discutiremos el origen de los poderes electrodonador y electroaceptor (ver Anexo A.1.).²⁵

5.1.2. Los poderes electrodonador y electroaceptor y su origen en el gran potencial.

Si consideramos un sistema químico inmerso en un baño de electrones, μ_b , que es el ambiente que lo rodea, entonces el sistema puede donar y aceptar electrones con el baño, lo cual significa que el sistema químico es abierto. Por lo tanto, la dirección de flujo de carga está gobernado por el gran potencial, Ω . Debido a que el sistema puede donar o aceptar electrones con el baño, podemos usar la discontinuidad en las derivadas de $E(N)$ para distinguir la dirección de estos procesos de transferencia de carga. Así, análogamente al tratamiento con el M1P de la sección 1.6, establecemos que el cambio en el gran potencial está dado por:²⁵

$$\Delta\Omega = \Delta E^{+/-} - \mu_b \Delta N = \mu^{+/-} \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 - \mu_b \Delta N = (\mu^{+/-} - \mu_b) \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2, \quad (5.1.8)$$

donde utilizamos la Ec. (5.1.7) que es el M2P. Y, al igual que la Ec. (5.1.7), Ω se puede escribir como:²⁵

$$\Delta\Omega = \begin{cases} \Delta\Omega^- = \Delta E^- - \mu_b \Delta N = \mu^- \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 - \mu_b \Delta N, & -1 \leq \Delta N \leq 0 \\ \Delta\Omega^+ = \Delta E^+ - \mu_b \Delta N = \mu^+ \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 - \mu_b \Delta N, & 0 \leq \Delta N \leq 1 \end{cases} \quad (5.1.9)$$

Si minimizamos $\Delta\Omega^+$ de la Ec. (5.1.9) con respecto a ΔN , obtenemos las expresiones:

$$\Delta N = \frac{\mu^- - \mu_b}{\eta} \quad (5.1.10)$$

para el intervalo $-1 \leq \Delta N \leq 0$, y

$$\Delta N = \frac{\mu^+ - \mu_b}{\eta} \quad (5.1.11)$$

para el intervalo $0 \leq \Delta N \leq 1$. De acuerdo a las Ecs. (5.1.10) y (5.1.11), μ_b también debe poseer un intervalo de valores para estar en correspondencia con los intervalos de ΔN del M2P. Estos dos intervalos son: $\mu^- - \eta \leq \mu_b \leq \mu^-$ y $\mu^+ \leq \mu_b \leq \mu^+ + \eta$. Si sustituimos las Ecs. (5.1.10) y (5.1.11) en las Ecs. (5.1.7) y (5.1.8) obtenemos:²⁵

$$\Delta E^{+/-}(\mu_b) = \frac{(\mu_b)^2 - (\mu^{+/-})^2}{2\eta} \quad (5.1.12)$$

y

$$\Delta\Omega^{+/-}(\mu_b) = \frac{(\mu_b - \mu^{+/-})^2}{2\eta}. \quad (5.1.13)$$

Las Ecs. (5.1.12) y (5.1.13) definen a $\Delta E^{+/-}$ y $\Delta\Omega^{+/-}$ como funciones de μ_b y ambas incluyen los intervalos $\mu^- - \eta \leq \mu_b \leq \mu^-$ y $\mu^+ \leq \mu_b \leq \mu^+ + \eta$. Para la Ec. (5.1.13) tres puntos son importantes a analizar: 1) como $\mu^+ > \mu^-$ se tiene que $\eta > 0$ y, de esta manera, para los valores de μ_b en el intervalo $\mu^- - \eta \leq \mu_b \leq \mu^-$ o $\mu^+ \leq \mu_b \leq \mu^+ + \eta$ la transferencia de carga se favorece ya que $\Delta\Omega^{+/-} < 0$. 2) cuando $\mu^- \leq \mu_b \leq \mu^+$ entonces $\Delta\Omega^{+/-} = \Delta E^{+/-} = 0$ y $\Delta N = 0$, no hay transferencia de carga y se tiene una condición de equilibrio. Y 3) cuando $\mu_b = 0$ se alcanza la mínima cantidad de energía:

$$\Delta\Omega_{\min}^{+/-} = \Delta E_{\min}^{+/-} = -\frac{(\mu^{+/-})^2}{2\eta}. \quad (5.1.14)$$

La Ec. (5.1.14) justifica la definición de los poderes electrodonador y electroaceptor derivados del trabajo original de GCV, en nuestro caso los definimos como $-\Delta\Omega_{\min}^- = -\Delta E_{\min}^- = \omega^-$ y $-\Delta\Omega_{\min}^+ = -\Delta E_{\min}^+ = \omega^+$.²⁵ Los índices globales $\omega^{+/-}$ representan la mínima energía que un sistema alcanza cuando en contacto con un baño de electrones ideal, $\mu_b = 0$, el sistema dona o acepta carga. La Fig. 5.2 presenta un esquema de la transferencia de carga impulsada a través de los $\mu^{+/-}$ del sistema y μ_b , donde también se indica el intervalo de valores para este último.

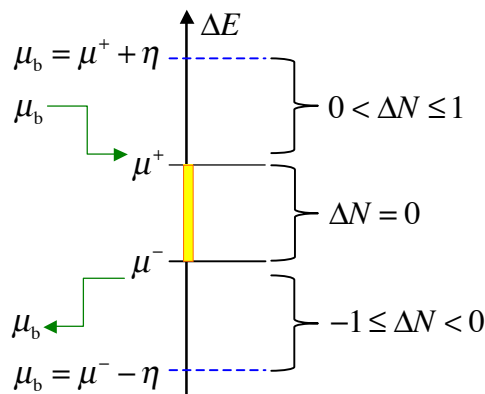


Figura 5.2. Diagrama de los procesos de transferencia de carga entre $\mu^{+/-}$ y μ_b . Cuando μ_b está en el intervalo $\mu^+ < \mu_b \leq \mu^+ + \eta$, μ_b dona electrones a μ^+ ; en el intervalo $\mu^- + \eta \leq \mu_b < \mu^-$, μ_b recibe electrones de μ^- ; y, en el intervalo $\mu^- \leq \mu_b \leq \mu^+$, no hay transferencia de carga.

En las Figs. 5.3 y 5.4 mostramos el comportamiento de las Ecs. (5.1.12) y (5.1.13) para el átomo de carbono con las definiciones de la Ec. (5.1.6), donde se muestra el intervalo de valores de μ_b donde no existe transferencia de carga. Los poderes electrodonador y electroaceptor han tenido diversas aplicaciones en la reactividad química, algunas de las cuales se pueden encontrar en la Referencia 38.

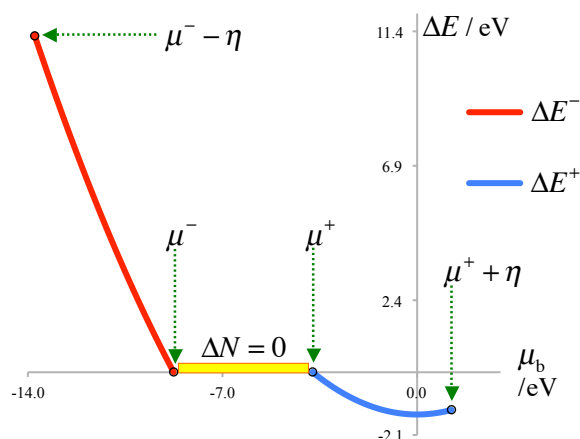


Figura 5.3. Ec. (5.1.12). Se indican los dos intervalos de la energía donde existe transferencia de carga (líneas azul y roja), y el único intervalo donde no la hay (franja amarilla).

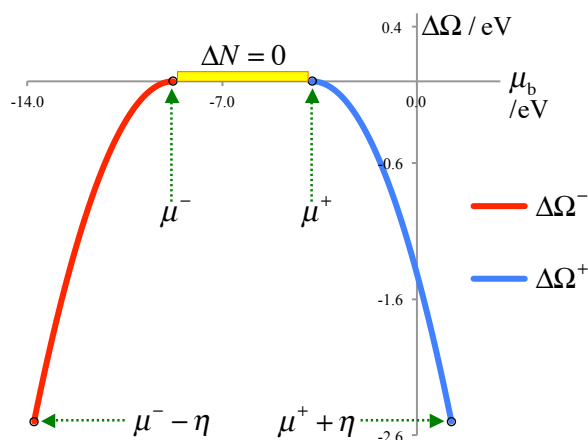


Figura 5.4. Ec. (5.1.13). Se indican los dos intervalos del gran potencial donde existe transferencia de carga (líneas azul y roja), y el único intervalo donde no la hay (franja amarilla).

5.1.3. Transferencia de carga y energía de estabilización con el modelo de las dos parábolas.

Motivados por el fenómeno de la complejación entre ligantes orgánicos (LOs) y cationes metálicos, Ramírez, Vargas, Garza y Gázquez (RVGG) desarrollaron una expresión similar a las Ecs. (4.1.7) y (4.1.8) pero usando el M2P.³⁹ De acuerdo a RVGG si en una asociación

$A + B \rightarrow AB$, donde A es el sistema que dona carga y B el sistema que la acepta, entonces con el M2P para cada sistema el cambio en la energía total es:

$$\Delta E_{AB} = \Delta E_A^- + \Delta E_B^+ = \mu_A^- \Delta N_A + \frac{1}{2} \eta_A (\Delta N_A)^2 + \mu_B^+ \Delta N_B + \frac{1}{2} \eta_B (\Delta N_B)^2, \quad (5.1.15)$$

que al minimizar la Ec. (5.1.15) con respecto a ΔN_A y tomando en cuenta la conservación de carga, se obtienen las expresiones:

$$\Delta N_A = \frac{\mu_B^+ - \mu_A^-}{\eta_B + \eta_A} = -\Delta N_B \quad (5.1.16)$$

y

$$\Delta E_{AB} = -\frac{1}{2} \frac{(\mu_B^+ - \mu_A^-)^2}{(\eta_B + \eta_A)}. \quad (5.1.17)$$

Ambas expresiones mantienen un significado físico similar con las Ecs. (4.1.7) y (4.1.8). Para distinguir la Ec. (5.1.16) de la Ec. (4.1.7) se incluye el superíndice “-” en ΔN_A que indica que A es el sistema donador, y el superíndice “+” en ΔN_B que indica que B es el sistema aceptor. Así, la Ec. (5.1.16) la reescribimos como:

$$\Delta N_A^- = \frac{\mu_B^+ - \mu_A^-}{\eta_B + \eta_A} = -\Delta N_B^+. \quad (5.1.18)$$

La Ec. (5.1.17) es la energía de estabilización para la asociación $A + B \rightarrow AB$, cuando A es un donador de carga y B un aceptor de carga, y la Ec. (5.1.18) mide esta transferencia de carga. Note que la Ec. (5.1.17) indica que el proceso es favorable siempre y cuando exista una diferencia de potenciales químicos electrónicos entre A y B. En este caso, si A es el donador de carga y B el aceptor, entonces, para que la Ec. (5.1.18) garantice que $\Delta N_A^- < 0$, se debe cumplir con la condición: $\mu_A^- > \mu_B^+$, de lo contrario existe una contradicción física. Ahora, de acuerdo a la sección anterior, es evidente de la Fig. 5.2 que para un mismo sistema se tiene que $\mu^+ > \mu^-$, lo anterior también es cierto debido a que $\eta = \mu^+ - \mu^- > 0$. Por lo tanto, si consideramos dos sistemas A y B con sus potenciales químicos electrónicos $\mu^{+/-}$, se tienen dos posibilidades de transferencia de carga como se muestra en la Fig. 5.5. En la Fig. 5.5a el sistema A es el aceptor y B el donador, y para que exista una transferencia de carga se debe cumplir: $\mu_B^- > \mu_A^+$. Por otro lado, en la Fig. 5.5b el sistema A es el donador

y B el aceptor, y entonces se debe cumplir: $\mu_A^- > \mu_B^+$. Ahora, si tomamos este último caso b) donde $\mu_A^- > \mu_B^+$, y si usamos las definiciones dadas por la Ec. (5.1.6), entonces $-\frac{1}{4}(EA_A + 3IP_A) > -\frac{1}{4}(3EA_B + IP_B)$, o bien, $3EA_B + IP_B > EA_A + 3IP_A$. La desigualdad anterior, por ejemplo, se puede presentar en la interacción de un catión (B, aceptor de electrones) con una molécula neutra (A, donador de electrones), porque los valores de IP y EA de un catión son mucho mayores a diferencia de su estado neutro.^{1c}

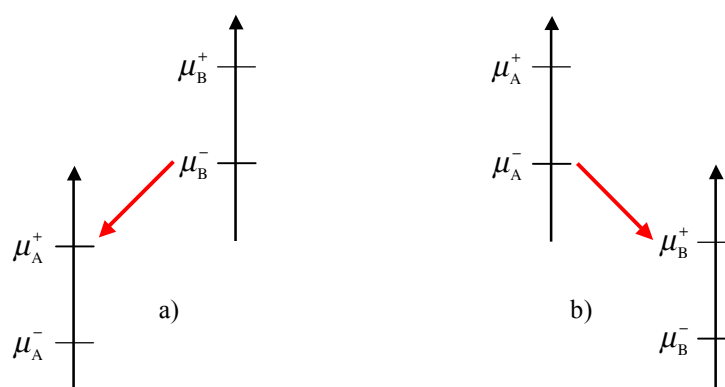


Figura 5.5. La dirección de transferencia de carga se indica con la flecha roja, en a) $\mu_B^- > \mu_A^+$, y en b) $\mu_A^- > \mu_B^+$.

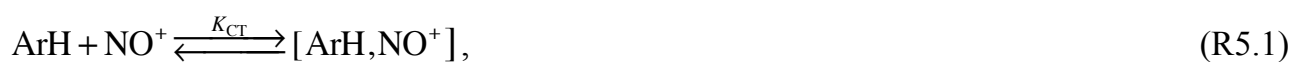
En efecto, en el trabajo de RVGG y por medio de las Ecs. (5.1.17) y (5.1.18) se encontraron resultados favorables para describir la formación de los complejos más estables entre cationes metálicos como Ca^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+} (aceptores de electrones), y LOs cíclicos y bidentados (donadores de electrones).³⁹ En la Tabla 5.1 mostramos los valores de IP y EA de ambos sistemas tomados del trabajo original de RVGG, donde los LOs en estado neutro son el etilenglicol (EG), la etanolamina (EA), y la etilendiamina (ED), donde sus valores de IP y EA corresponden a su forma aislada pero con la geometría molecular en el complejo ligante–catión metálico. Al comparar los valores de IP y EA de ambos sistemas y también los valores de $\mu_{A/B}^{-/+}$, vemos que en todos los casos se cumple la condición $\mu_A^- > \mu_B^+$. Por lo tanto, aquellos LOs que tengan los valores negativos más grandes de ΔN_A^- y ΔE_{AB} , son los LOs que forman los complejos más estables con los cationes metálicos, un resultado relevante del trabajo de RVGG.³⁸

Tabla 5.1. Valores de IP , EA y $\mu^{+/-}$, para un conjunto de LOs y cationes metálicos, todos los valores están en eV y fueron tomados de la Referencia 39.

Ligantes	IP	EA	μ_A^-
Con Ca^{2+}			
EG	9.4	-2.9	-6.3
EA	8.8	-3.2	-5.8
ED	8.3	-3.5	-5.4
Con Pb^{2+}			
EG	9.3	-2.9	-6.3
EA	8.7	-3.2	-5.7
ED	8.2	-3.5	-5.2
Con Hg^{2+}			
EG	9.4	-2.9	-6.3
EA	8.4	-3.3	-5.5
ED	8.0	-3.6	-5.1
Cationes	IP	EA	μ_B^+
Ca^{2+}	50.6	12.1	-21.7
Pb^{2+}	30.9	12.8	-17.3
Hg^{2+}	35.2	19.1	-23.1

Sin embargo, cuando consideramos a los sistemas en sus estados neutros no se cumple la condición $\mu_A^- > \mu_B^+$, como ocurre en la mayoría de los ejemplos discutidos en el capítulo anterior. Por lo tanto, el uso de las Ecs. (5.1.17) y (5.1.18) sólo se debe utilizar cuando se cumpla la condición $\mu_A^- > \mu_B^+$, tal como el caso anterior en la interacción catión–molécula neutra. Es de esperar que esta desigualdad también se satisfaga para las interacciones: anión–molécula neutra y radical–molécula neutra.

Un ejemplo de aplicación relevante de este modelo en la reactividad química, es en el análisis sobre la formación de un complejo de transferencia de carga (CTC, por sus siglas en inglés: Charge Transfer Complex). Para ello consideramos la nitrosación de anillos aromáticos (ArH), donde el ión nitrosonio (NO^+) actúa como el sistema aceptor de carga y los ArH como donadores de carga. En esta reacción se ha comprobado la formación de $[ArH,NO^+]$ como un CTC, esto es:



donde K_{CT} es la constante de equilibrio. El complejo $[ArH,NO^+]$ resulta ser un intermediario crítico que se forma previo a la etapa determinante de la nitrosación. La

detección y elucidación estructural del complejo [ArH,NO⁺] por cristalografía de rayos X a bajas temperaturas ha comprobado que la estructura es de tipo complejo π .^{1d,40} Aunque la formación del complejo [ArH,NO⁺] se considera que procede por un mecanismo de transferencia electrónica de esfera interna, el cambio en la geometría molecular de los sistemas ArH y NO⁺ no es significativo hasta la formación del CTC. Por lo tanto, es una buena aproximación emplear las Ecs. (5.1.17) y (5.1.18) para un conjunto de ArH (A) y el NO⁺ (B). En la Tabla 5.2 mostramos para estos sistemas los valores de $IP_{A/B}$, $EA_{A/B}$, $\mu_{A/B}^{-/+}$, y $\eta_{A/B}$, así como ΔN_A^- y ΔE_{AB} . Las estructuras de cada ArH se muestran en la Fig. 5.6. En la misma Tabla incluimos algunos parámetros experimentales de relevancia como λ_H y λ_L , que son las longitudes de onda máxima (subíndice H) y mínima (subíndice L) de absorción del espectro UV-vis del CTC, ya que es característico que en la formación del CTC la reacción tenga una coloración. Se incluye el valor de ν_{NO^+} , que es la frecuencia vibracional del enlace N–O⁺ en el complejo [ArH,NO⁺], esta frecuencia es un indicador o sensor indirecto en la reducción del orden de enlace del NO⁺ por aceptar carga desde el ArH. También incluimos el parámetro Z, que es el grado de transferencia electrónica, y mide la cantidad relativa de carga que recibe el NO⁺, este se define como $Z = (\nu_{NO^+X^-}^2 - \nu_{NO^+}^2) / (\nu_{NO^+X^-}^2 - \nu_{NO}^2)$, donde $\nu_{NO^+X^-}$ es la frecuencia vibracional del enlace N–O⁺ en el compuesto salino usado en la reacción, en este caso $\nu_{NO^+X^-} = 2272.0 \text{ cm}^{-1}$, y ν_{NO} es la frecuencia vibracional del óxido nítrico que es $\nu_{NO} = 1876.0 \text{ cm}^{-1}$.⁴⁰ Una primera observación de la Tabla 5.2 es que en todos los casos se cumple $\mu_A^- > \mu_B^+$ y, por lo tanto, $\Delta N_A^- < 0$. En las Figs. 5.7 y 5.8 mostramos la correlación entre ΔN_A^- con λ_H y λ_L . Donde la mejor correlación de ΔN_A^- es con λ_L , lo cual obedece a que λ_L se asocia con la excitación del HOMO del CTC, a diferencia de λ_H que es la excitación del HOMO–1. Así, ΔN_A^- confirma su validez como un descriptor covalente al señalar la banda de absorción que se asocia al HOMO del CTC. Otra aspecto es que entre más negativos sean los valores de ΔE_{AB} más estables son los complejos debido a que existe una mayor transferencia de carga del ArH al NO⁺.

Tabla 5.2. Índice globales de reactividad para un conjunto de ArH y el catión NO^+ , junto con la transferencia de carga y la energía de estabilización. Valores con M06-2X/6-31G(d,p). Se incluyen los valores experimentales en la formación del CTC: las longitudes de onda máximas y mínimas de su espectro UV-vis; la frecuencia vibracional del NO^+ en el CTC; y el grado de transferencia electrónica. Los valores experimentales son de la Referencia 40.

ArH	IP_A	EA_A	μ_A^-	η_A	ΔN_A^-	ΔE_{AB}	λ_H /nm	λ_L /nm	ν_{NO^+} /cm ⁻¹	Z
TOL	8.8	-2.3	-3.3	11.1	-0.411	-18.1	338.0	445.0	2037.0	0.616
<i>o</i> -XIL	8.6	-2.2	-3.2	10.9	-0.423	-18.4	336.0	466.0	2000.0	0.707
<i>p</i> -XIL	8.5	-2.2	-3.1	10.7	-0.432	-18.6	332.0	486.0	1998.0	0.712
MES	8.4	-2.1	-3.2	10.5	-0.433	-18.5	339.0	484.0	1975.0	0.768
DUR	8.1	-2.2	-3.0	10.2	-0.455	-19.0	330.0	506.0	1933.0	0.868
PMB	8.0	-2.2	-2.9	10.2	-0.460	-19.1	332.0	513.0	1907.0	0.929
HMB	7.9	-2.2	-2.8	10.1	-0.468	-19.3	332.0	507.0	1885.0	0.979
HEB	7.8	-1.9	-2.9	9.7	-0.474	-19.3	339.0	535.0	1900.0	0.945
	IP_B	EA_B	μ_B^+	η_B						
NO^+	29.8	7.3	-18.6	22.5						

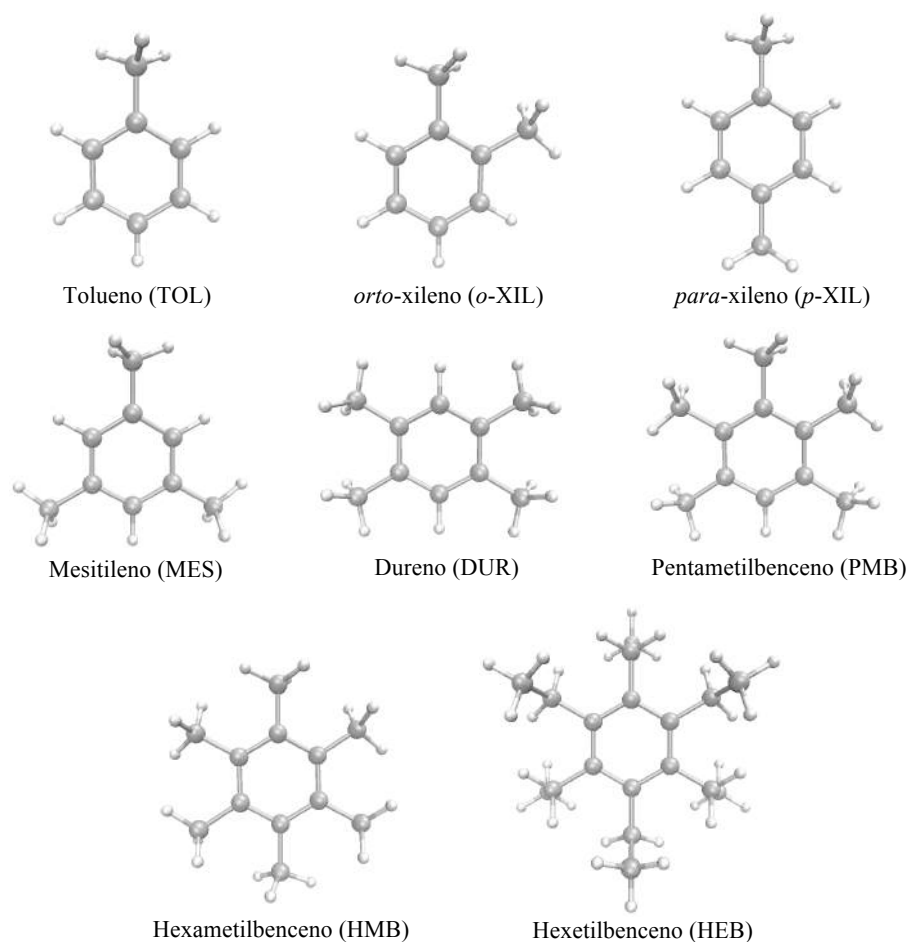


Figura 5.6. Conjunto de ArH seleccionados en la formación del CTC de la reacción R5.1.

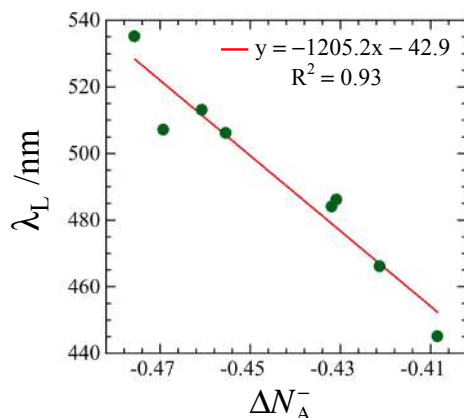


Figura 5.7. Correlación entre la transferencia de carga y λ_L . Valores de la Tabla 5.2. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

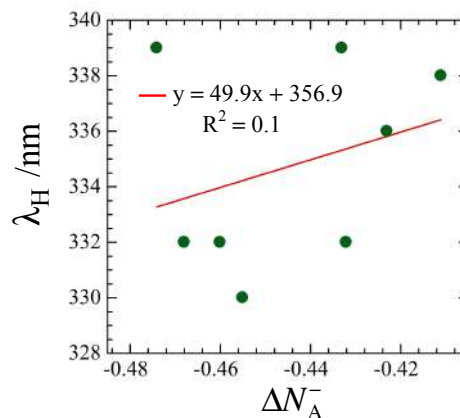


Figura 5.8. Correlación entre la transferencia de carga y λ_H . Valores de la Tabla 5.2. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

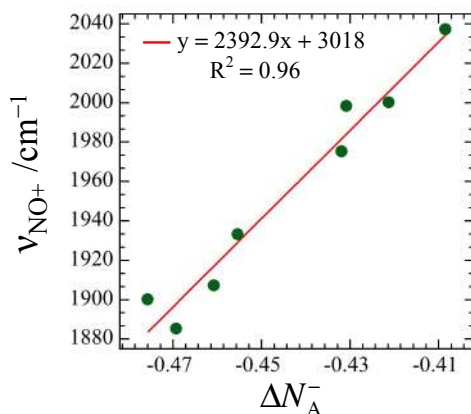


Figura 5.9. Correlación entre la transferencia de carga y ν_{NO^+} . Valores de la Tabla 5.2. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

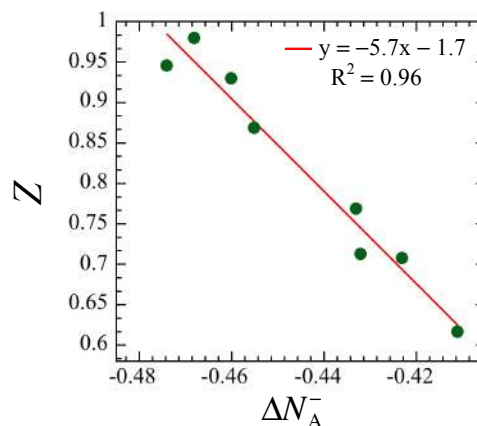


Figura 5.10. Correlación entre la transferencia de carga y Z . Valores de la Tabla 5.2. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

En las Figs. 5.9 y 5.10 mostramos las correlaciones de ΔN_A^- con ν_{NO^+} y Z , donde vemos que para ambas existe una tendencia aceptable. Resaltamos que ΔN_A^- está en acuerdo con el debilitamiento del enlace $N-O^+$ en el complejo $[ArH,NO^+]$, que se refleja en la disminución de ν_{NO^+} cuando el NO^+ acepta más carga del ArH , lo cual se relaciona con grandes valores negativos de ΔN_A^- que, a su vez, también se refleja en buena correlación con Z . Debemos recalcar que la buena tendencia encontrada entre ΔN_A^- con los valores experimentales de este ejemplo, es debido a que ambos términos interpretan que la etapa determinante en la

formación del CTC está controlada por los FMOs, situación que es aceptada en los trabajos previos sobre la nitrosación.⁴⁰

Con este ejemplo destacamos la utilidad de los descriptores globales ΔN_A^- y ΔE_{AB} derivados del M2P, que es una consecuencia de incluir la distinción explícita de la discontinuidad en las derivadas para la $E(N)$, además de que el proceso de transferencia de carga se realiza cuando $\mu_A^- > \mu_B^+$. Donde esto último puede ser factible en casos de interacción entre una molécula neutra con un catión, anión, radical, o incluso en la interacciones catión–anión o radical–catión.

5.2. Desarrollo de un modelo local en la transferencia de carga y energía de estabilización del modelo de las dos parábolas.

En esta sección mostramos la incorporación del criterio local en ΔN_A^- que es totalmente similar a lo descrito en el capítulo anterior con el M1P. Así, con el criterio local para ΔN_A^- tendremos otra herramienta de análisis en la reactividad química de acuerdo a los diferentes tipos de interacción que cumplan la condición $\mu_A^- > \mu_B^+$. La principal aportación de esta sección incluye la extensión del M2P hacia un análisis local de la reactividad entre dos sistemas, de esta forma el modelo local ahora estudia la reactividad entre sistemas a partir de sus átomos reactivos, cuestión que no había sido abordada en el M2P.

5.2.1. Motivación.

Al igual que en la sección 4.3, la introducción de la FF nos justifica utilizar a los átomos más reactivos para describir la reactividad. Los resultados favorables mostrados en la sección 4.3, es por sí mismo una motivación más para extender el M2P al estudio de la reactividad a partir de los átomos que constituyen a los sistemas que reaccionan. Este nuevo modelo local de reactividad que extiende al M2P, también nos motiva a estudiar la reactividad entre sistemas que cumplan la condición $\mu_A^- > \mu_B^+$, por ejemplo, los sistemas iónicos. De esta forma, la interacción entre LOs y MT, los radicales libres y su ataque a moléculas neutras, y, en general, toda la reactividad iónica que abarca las distintas áreas de

la Química podrán ser analizadas a través de los átomos más reactivos, esto en el contexto de la CRDFT a través del M2P.

5.2.2. Desarrollo.

El procedimiento de incluir la FF dentro de ΔN_A^- es totalmente similar a los descrito en la sección 4.3 y se basa en el trabajo original de GCV.³³ En este caso debemos distinguir explícitamente la discontinuidad en las derivadas sobre la Ec. (4.3.1), la que puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \Delta E^{+/-} &= E^{+/-}[\rho(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r})] - E^{+/-}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \int \left(\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})}^{+/-} \Delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \right)_{v(\mathbf{r})}^{+/-} \Delta\rho(\mathbf{r})\Delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

Si ahora usamos las definiciones $\Delta\rho(\mathbf{r}) \approx f^{+/-} \Delta N$ ¹⁵ y $\mu^{+/-} = (\delta E / \delta\rho(\mathbf{r}))_{v(\mathbf{r})}^{+/-}$ ^{7a,h} que ya han sido comentadas en la sección 4.3, además del kernel de la dureza $\eta^{+/-}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (\delta^2 E / \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}'))_{v(\mathbf{r})}^{+/-}$ ³⁴ y la identidad $\eta^{+/-} = \int f^{+/-}(\mathbf{r})\eta^{+/-}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}$ ³⁴ podemos reducir la Ec. (5.2.1) como:³³

$$\Delta E^{+/-} = \int \Delta\varepsilon^{+/-}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int f^{+/-}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} [\mu^{+/-} \Delta N + \frac{1}{2} \eta^{+/-} (\Delta N)^2], \quad (5.2.2)$$

la cual se reduce a la Ec. (5.1.1) al usar la condición de normalización de la FF. Ahora, si tomamos el M2P, que usa la aproximación $\eta^- = \eta^+ = \eta$, e introducimos la FFCA, podemos reescribir la Ec. (5.2.2) como:³³

$$\Delta E^{+/-} = \sum_k \Delta\varepsilon_k^{+/-} = \sum_k f_k^{+/-} [\mu^{+/-} \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2]. \quad (5.2.3)$$

Esta ecuación se compone de los términos:

$$\Delta E^+ = \sum_k \Delta\varepsilon_k^+ = \sum_k f_k^+ [\mu^+ \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2] \quad (5.2.4)$$

y

$$\Delta E^- = \sum_k \Delta\varepsilon_k^- = \sum_k f_k^- [\mu^- \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2]. \quad (5.2.5)$$

Estas últimas tres ecuaciones ofrecen un soporte para describir cualquier reacción química donde la etapa determinante es una asociación tal como $A + B \rightarrow AB$, y donde ambos sistemas participan con sus átomos más reactivos. Como lo indicamos en la sección 4.3, la participación puede ser directa o indirecta. Así, para la asociación $A + B \rightarrow AB$, donde A es

el sistema donador de carga, Ec. (5.2.5), y B el sistema aceptor de carga, Ec. (5.2.4), entonces el cambio en la energía total que cumple la condición $\mu_A^- > \mu_B^+$, está dado por:⁴¹

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_{ab} &= \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-} [\mu_A^{-} \Delta N_A^{-} + \frac{1}{2} \eta_A (\Delta N_A^{-})^2] + \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+} [\mu_B^{+} \Delta N_B^{+} + \frac{1}{2} \eta_B (\Delta N_B^{+})^2] \\ &= \Delta\epsilon_a^{-} + \Delta\epsilon_b^{+} \end{aligned} \quad (5.2.6)$$

donde las sumatorias para el sistema A contiene a átomos y para el sistema B contiene b átomos. Si minimizamos la Ec. (5.2.6) con respecto a ΔN_A^{-} y manteniendo la conservación de carga $\Delta N_A^{-} = -\Delta N_B^{+}$, obtenemos las dos expresiones:⁴¹

$$\Delta N_{A,ab}^{-} = \frac{(\mu_B^{+} \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}) - (\mu_A^{-} \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-})}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-})} = -\Delta N_{B,ab}^{+} \quad (5.2.7)$$

y

$$\Delta\epsilon_{ab} = -\frac{1}{2} \frac{\left[(\mu_B^{+} \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}) - (\mu_A^{-} \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-}) \right]^2}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-})}. \quad (5.2.8)$$

En la Ec. (5.2.7) cambiamos la notación de ΔN_A^{-} por $\Delta N_{A,ab}^{-}$, ya que ahora la transferencia de carga entre A y B dependen del número total de a y b átomos que se tomen en cuenta para la evaluación de las FFCAs. Cuando a y b son el número total de átomos que constituyen a los sistemas A y B, entonces se recupera la versión global de las Ecs. (5.1.17) y (5.1.18), esto es, $\Delta N_{A,ab}^{-} = \Delta N_A^{-}$ y $\Delta\epsilon_{ab} = \Delta E_{AB}$. Note una vez más que la Ec. (5.2.8) es un término estabilizante y favorable cuando la transferencia de carga va de un mayor a menor potencial químico electrónico, esto es, $\mu_A^{-} \rightarrow \mu_B^{+}$, pero ahora la transferencia de carga también está regulada por el efecto de los átomos nucleofílicos de A y electrofílicos de B.

5.2.3. Aplicaciones del modelo.

En la sección anterior derivamos las versiones locales para ΔN_A^{-} y ΔE_{AB} , lo que nos puede ayudar a establecer cuales son los átomos reactivos y que juegan un papel importante en la etapa determinante $A+B \rightarrow AB$ de alguna reacción química. Evidentemente, el modelo local es una herramienta que complementa la información del modelo global. En esta sección mostramos un par de ejemplos en la aplicación de este modelo local, donde nuestro

método para seleccionar a los átomos reactivos será para aquellos que mejor expliquen las tendencias de reactividad experimental, tal como lo hicimos en el capítulo anterior.

5.2.3a. Hidratación de alquenos.

En este primer ejemplo consideramos la reacción de hidratación de alquenos catalizada en medio ácido:



donde se lleva a cabo un ataque nucleofílico del alqueno sobre el H_3O^+ , que es el electrófilo. Este ataque se realiza a través del doble enlace que es el centro de reacción. Se sabe de esta reacción que los FMOs juegan un rol principal en la hidratación, ya que ellos explican la regla empírica de Markovnikov en la regioquímica del ataque electrofílico del H_3O^+ .¹ Por lo tanto, nuestro propósito es entender la reacción (R5.2) en el lenguaje de la CRDFT. En la Tabla 5.3 mostramos para un conjunto de alquenos (A) y el H_3O^+ (B), los valores de $IP_{A/B}$, $EA_{A/B}$, $\mu_{A/B}^{-/+}$, y $\eta_{A/B}$, así como ΔN_A^- y ΔE_{AB} ,⁴¹ también se incluyen las constantes cinéticas experimentales ($\text{Log } k$) en la hidratación de cada alqueno.⁴²

Tabla 5.3. Índices globales de reactividad para un conjunto de alquenos y el H_3O^+ , junto con la transferencia de carga y la energía de estabilización. Valores obtenidos con M06-2X/6-311G(d,p). $\text{Log } k$ es de la Referencia 42.

Alquenos	IP_A	EA_A	μ_A^-	η_A	ΔN_A^-	ΔE_{AB}	$\text{Log } k$
$H_2C=CH_2$	10.5	-2.9	-7.2	6.7	-0.153	-0.19	-14.8
(Me)HC=CH ₂	9.8	-3.0	-6.6	6.4	-0.189	-0.29	-8.6
(Et)HC=CH ₂	9.7	-2.6	-6.6	6.2	-0.191	-0.30	-8.6
(<i>n</i> -But)HC=CH ₂	9.6	-2.6	-6.5	6.1	-0.198	-0.32	-8.4
<i>trans</i> -(Me)HC=CH(Me)	9.2	-3.0	-6.2	6.1	-0.221	-0.39	-7.8
<i>cis</i> -(Me)HC=CH(Me)	9.2	-3.1	-6.2	6.2	-0.221	-0.39	-7.4
<i>cis</i> -(Et)HC=CH(Et)	9.1	-2.5	-6.2	5.8	-0.224	-0.40	-7.1
<i>trans</i> -(Et)HC=CH(Et)	9.1	-2.6	-6.2	5.8	-0.224	-0.40	-7.0
(Me) ₂ C=CH(Me)	8.8	-2.9	-5.9	5.9	-0.242	-0.47	-3.7
(<i>c</i> -Pr)C=CH ₂	9.4	-2.6	-6.4	6.0	-0.207	-0.34	-3.6
(MeO)HC=CH ₂	8.9	-3.1	-5.9	6.0	-0.239	-0.45	-0.1
(EtO)HC=CH ₂	8.8	-3.0	-5.8	5.9	-0.244	-0.47	0.2
	IP_B	EA_B	μ_B^+	η_B			
H_3O^+	24.7	4.7	-9.7	10.0			

Como se puede apreciar, los alquenos tienen diversos sustituyentes alquilo además de dos grupos alcóxido (MeO y EtO), los cuales también son GEDs al centro de reacción. Note que la condición $\mu_A^- > \mu_B^+$ se cumple para todos los alquenos en relación con el H_3O^+ , lo cual es una consecuencia de que la interacción es de tipo catión–molécula neutra. En la Tabla 5.3 vemos que los alquenos más reactivos a la hidratación son aquellos que tienen los valores más negativos de ΔN_A^- y ΔE_{AB} , estos son los alquenos más nucleofílicos al H_3O^+ y los que contienen un mayor número de GEDs. En la Fig. 5.11 mostramos la correlación de $\text{Log } k$ con ΔN_A^- donde vemos que esta no es muy satisfactoria. Así, en este tipo de situaciones es donde esperamos que el criterio local complemente el análisis global.⁴¹

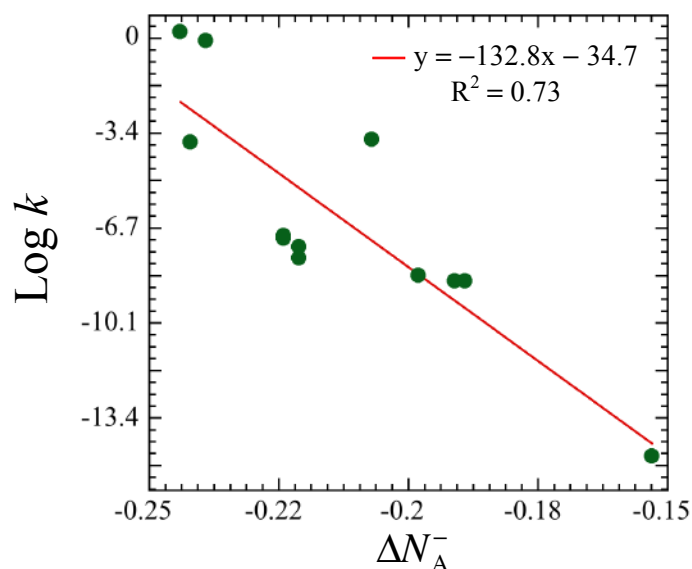


Figura 5.11. Correlación entre la transferencia de carga y $\text{Log } k$. Valores de la Tabla 5.3. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

A fin de incluir el criterio local usamos la FFCA nucleofílica para cada alqueno y la FFCA electrofílica para el H_3O^+ . Así, al tomar los dos átomos de carbono del doble enlace para cada alqueno ($a = 2$), $\sum_{\alpha=1}^2 f_{\alpha}^- = f_{C=C}^-$, y los tres átomos de H del H_3O^+ ($b = 3$), $\sum_{\beta=1}^3 f_{\beta}^+$, encontramos una buena correlación entre los valores de $\text{Log } k$ y el término $\Delta N_{A,23}^-$, donde este último se determinó usando las dos sumatorias en la Ec. (5.2.7). Es importante hacer notar que para los alquenos no simétricos el valor más grande de la FFCA

nucleofílica del doble enlace corresponde al átomo de carbono que incluye el mayor número de sustituyentes de H, esto en total acuerdo con la regla de Markovnikov.^{41,1f} En la Fig. 5.12 mostramos los alquenos no simétricos con sus valores de la FFCA nucleofílica sobre los carbonos del doble enlace. En la Tabla 5.4 incluimos las sumas $\sum_{\alpha=1}^2 f_{\alpha}^{-} = f_{C=C}^{-}$ y $\sum_{\beta=1}^3 f_{\beta}^{+}$, junto con $\Delta N_{A,23}^{-}$. Como se puede ver, el criterio local conserva la tendencia del modelo global, de manera que los alquenos con los valores más negativos de $\Delta N_{A,23}^{-}$ son los más nucleofílicos y reactivos a la hidratación.⁴¹ Otro aspecto muy importante a observar es que no necesariamente los alquenos con los valores más grandes de la suma $\sum_{\alpha=1}^2 f_{\alpha}^{-} = f_{C=C}^{-}$ muestran la mayor reactividad. Resaltamos que no es equitativo realizar un análisis de la reactividad cuando se comparan moléculas con números de átomos diferentes.

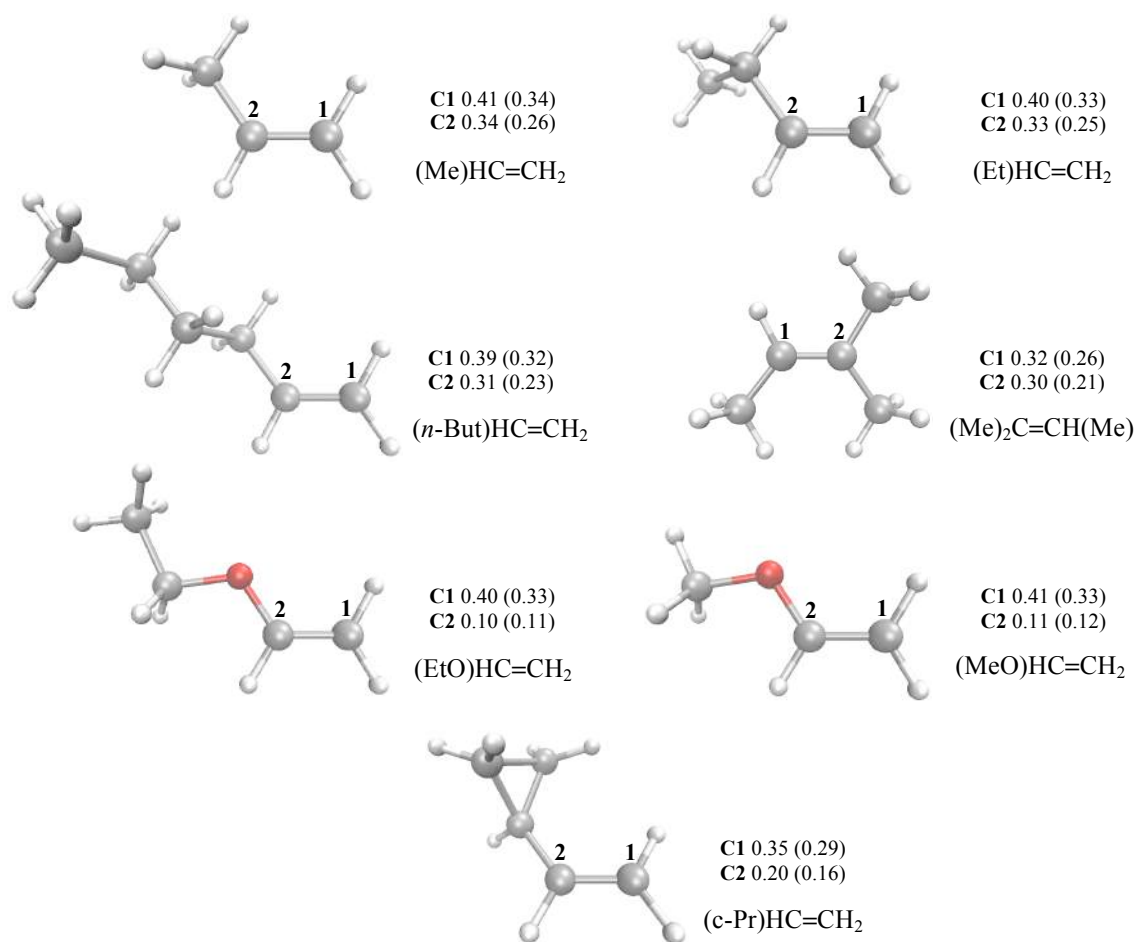


Figura 5.12. FFCA nucleofílica con las cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis) del doble enlace C=C para los alquenos no simétricos de la Tabla 5.3.

Tabla 5.4. Sumas de la FFCAs del conjunto alquenos y el H₃O⁺, junto con la transferencia de carga local para cada alqueno. Valores con M06-2X/6-311G(d,p) y con las cargas atómicas del NPA y del LPA (dentro de paréntesis). Log *k* es de la Referencia 42.

alquenos	$\sum_{\alpha=1}^2 f_{\alpha}^{-} = f_{C=C}^{-}$	$\Delta N_{A,23}^{-}$	Log <i>k</i> _{rel}
H ₂ C=CH ₂	0.86 (0.72)	-0.156 (-0.260)	-14.8
(Me)HC=CH ₂	0.75 (0.60)	-0.256 (-0.372)	-8.6
(Et)HC=CH ₂	0.74 (0.58)	-0.267 (-0.390)	-8.6
(<i>n</i> -But)HC=CH ₂	0.70 (0.55)	-0.296 (-0.417)	-8.4
<i>trans</i> -(Me)HC=CH(Me)	0.66 (0.52)	-0.339 (-0.455)	-7.8
<i>cis</i> -(Me)HC=CH(Me)	0.67 (0.52)	-0.335 (-0.455)	-7.4
<i>cis</i> -(Et)HC=CH(Et)	0.66 (0.50)	-0.344 (-0.476)	-7.1
<i>trans</i> -(Et)HC=CH(Et)	0.67 (0.48)	-0.349 (-0.491)	-7.0
(Me) ₂ C=CH(Me)	0.62 (0.47)	-0.388 (-0.509)	-3.7
(<i>c</i> -Pr)C=CH ₂	0.55 (0.45)	-0.405 (-0.502)	-3.6
(MeO)HC=CH ₂	0.52 (0.45)	-0.456 (-0.521)	-0.1
(EtO)HC=CH ₂	0.51 (0.44)	-0.468 (-0.533)	0.2
	$\sum_{\beta=1}^3 f_{\beta}^{+}$		
H ₃ O ⁺	0.86 (0.90)		

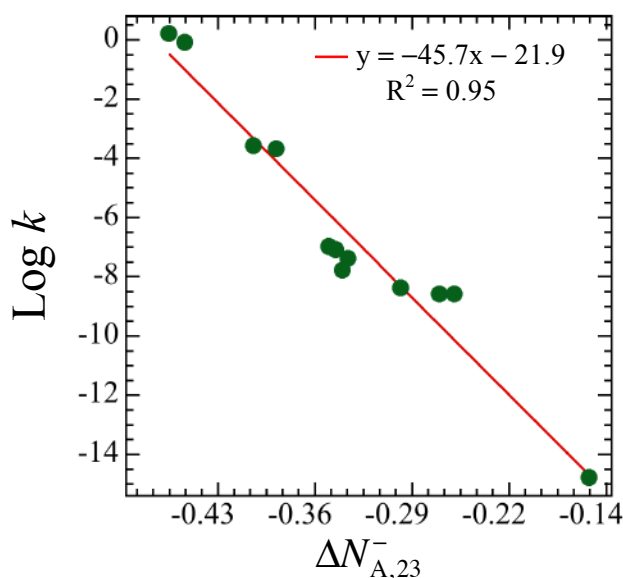


Figura 5.13. Correlación entre la transferencia de carga local con las cargas atómicas del NPA y Log *k*. Valores de la Tabla 5.4. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

En la Fig. 5.13 se muestra la correlación entre Log *k* con $\Delta N_{A,23}^{-}$ usando las cargas atómicas del NPA (con LPA se encontró $y = -47.9x - 27.9$ y $R^2 = 0.83$). De esta manera, los resultados apoyan un mecanismo que procede por la transferencia de carga del nucleófilo

(alqueno, C=C) al electrófilo (H_3O^+ , H^+), donde la etapa determinante es la asociación entre el H^+ del H_3O^+ con el doble enlace del alqueno. Note que fue posible utilizar las Ec. (5.2.7) pues consideramos al catión H_3O^+ , ya que los experimentos de reactividad se hicieron en medio ácido y esto lleva a satisfacer la condición $\mu_{\text{A}}^- > \mu_{\text{B}}^+$. Si usamos al H_2O como electrófilo entonces tenemos la contradicción $\mu_{\text{A}}^- < \mu_{\text{B}}^+$, ya que el H_2O tiene un valor de $\mu_{\text{B}}^+ = -4.6$ eV. Así, nuevamente queda patente que para utilizar este modelo se deben tomar en consideración las condiciones del medio reacción para que se cumpla la condición $\mu_{\text{A}}^- > \mu_{\text{B}}^+$. Lo anterior es relevante pues el modelo nos puede ayudar a determinar si la etapa determinante de la reacción procede por la interacción entre moléculas neutras o por la interacción entre un catión, anión o radical y una molécula neutra.

5.2.3b. Nitración aromática.

La reacción de sustitución electrofílica aromática (SEA) es uno de los mecanismos de reacción más importantes en la Química Orgánica. El efecto de los sustituyentes en el anillo aromático así como la orientación del ataque electrofílico son temas ampliamente discutidos en la literatura química.^{1d,e} En esta sección sólo nos enfocaremos a su estudio con la CRDFT. Existen trabajos previos sobre la SEA que han utilizado el lenguaje y los conceptos de la CRDFT, principalmente, desde la perspectiva de la reactividad local con la FF o con la blandura local en átomos, esto con la intención de explicar la regioselectividad de los sitios en las posiciones *orto*, *meta* y *para* del anillo aromático.⁴³ En la nitración es el catión nitronio, NO_2^+ , el reactante que se adiciona al anillo aromático, $\text{R-C}_6\text{H}_5$. El NO_2^+ se genera por medio de la reacción entre el ácido nítrico (HNO_3) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4).^{1d,e} La evidencia espectroscópica permite establecer la existencia de dos etapas de importancia previo al producto de reacción. En la primera se lleva a cabo la formación de un complejo π entre el $\text{R-C}_6\text{H}_5$ y el NO_2^+ que es altamente reversible. En la segunda etapa se forma un intermediario estable, donde el NO_2^+ se enlaza a un átomo de carbono del anillo aromático a través de un enlace σ , este intermediario se conoce como complejo σ , complejo Wheland, o catión arenio, y su carga positiva se representa como deslocalizada en todo el anillo.^{1d,44} En algunos casos la formación del complejo σ puede ser la etapa determinante en la reacción,

mientras que en otros es la formación del complejo π . En la actualidad existen argumentos a favor de que la regioselectividad del NO_2^+ en la orientación *orto*, *meta* o *para* del anillo aromático es controlado por el complejo σ , en otros trabajos se propone que la regioselectividad es controlada por la formación de un catión par radical-radical como $\text{R-C}_6\text{H}_5^+ - \text{NO}_2^-$, el cual se genera por la transferencia electrónica de ambos reactantes en una etapa intermedia entre la formación del complejo π y complejo σ .⁴⁴ Independiente de lo anterior, para nuestro modelo es clave que los cambios geométricos de ambos reactantes $\text{R-C}_6\text{H}_5$ y NO_2^+ en el mecanismo de dos etapas no sean significativos, lo único que cambia es la orientación de ataque del NO_2^+ al $\text{R-C}_6\text{H}_5$. Para mostrar la utilidad del M2P, en esta sección consideramos al $\text{R-C}_6\text{H}_5$ como el nucleófilo (A) y al NO_2^+ como el electrófilo (B). La reacción de adición es:



que puede tomarse como un paso previo a la formación del complejo σ . En la Tabla 5.5 mostramos los valores de $IP_{A/B}$, $EA_{A/B}$, $\mu_{A/B}^{-/+}$, y $\eta_{A/B}$, así como ΔN_A^- y ΔE_{AB} , también se incluyen las constantes cinéticas experimentales ($\text{Log } k_{\text{rel}}$).

Tabla 5.5. Índices globales de reactividad para un conjunto de $\text{R-C}_6\text{H}_5$ y el NO_2^+ , junto con la transferencia de carga y la energía de estabilización. Valores obtenidos con M06-2X/6-311G(d,p). $\text{Log } k_{\text{rel}}$ es de la Referencia 1f.

R	IP_A	EA_A	μ_A^-	η_A	ΔN_A^-	ΔE_{AB}	$\text{Log } k_{\text{rel}}$
$\text{N(CH}_3)_3^+$	13.4	2.6	-10.7	5.4	-0.430	-1.0	-7.9
NO_2	10.3	0.4	-7.8	4.9	-0.734	-2.8	-7.2
CF_3	10.0	-1.3	-7.2	5.6	-0.742	-3.0	-4.6
CO_2Et	9.5	-0.6	-7.0	5.0	-0.801	-3.3	-2.4
Cl	9.3	-1.4	-6.6	5.4	-0.811	-3.5	-1.5
CH_2Cl	9.4	-1.0	-6.8	5.2	-0.809	-3.5	-0.1
CH_3	9.0	-1.9	-6.3	5.5	-0.839	-3.8	1.4
OH	8.7	-1.8	-6.1	5.2	-0.876	-4.1	3.0
	IP_B	EA_B	μ_B^+	η_B			
NO_2^+	23.4	12.7	-15.4	5.4			

Note que el sustituyente R de cada $\text{R-C}_6\text{H}_5$ es un GED o un GEA. Para el caso del NO_2^+ utilizamos la geometría C_{2v} , que no corresponde a la geometría de este catión en su forma aislada la cual es lineal. Optamos por usar la geometría C_{2v} pues se ha comprobado que

conforme el NO_2^+ se aproxima a la estructura del complejo σ este adquiere una forma tipo C_{2v} . También, vemos de la misma Tabla que la condición $\mu_{\text{A}}^- > \mu_{\text{B}}^+$ se cumple para todos los $\text{R-C}_6\text{H}_5$ con respecto al NO_2^+ , donde aquellos $\text{R-C}_6\text{H}_5$ con los valores más negativos de ΔN_{A}^- son los más nucleofílicos y reactivos a la nitración. Por otro lado, los valores más negativos de la ΔE_{AB} indica aquellos $\text{R-C}_6\text{H}_5$ que forman los complejos más estables de acuerdo a la reacción (R5.3). También observe que los $\text{R-C}_6\text{H}_5$ con los valores más negativos de ΔN_{A}^- y ΔE_{AB} son aquellos que tienen como R a GEDs, estos son los grupos activadores. Los $\text{R-C}_6\text{H}_5$ que tienen los valores menos negativos de ΔN_{A}^- y ΔE_{AB} son aquellos que tienen como R a GEAs, estos son los grupos desactivadores. En la Figs. 5.14 mostramos la correlación entre $\text{Log } k_{\text{rel}}$ con ΔN_{A}^- donde vemos que esta no es satisfactoria.

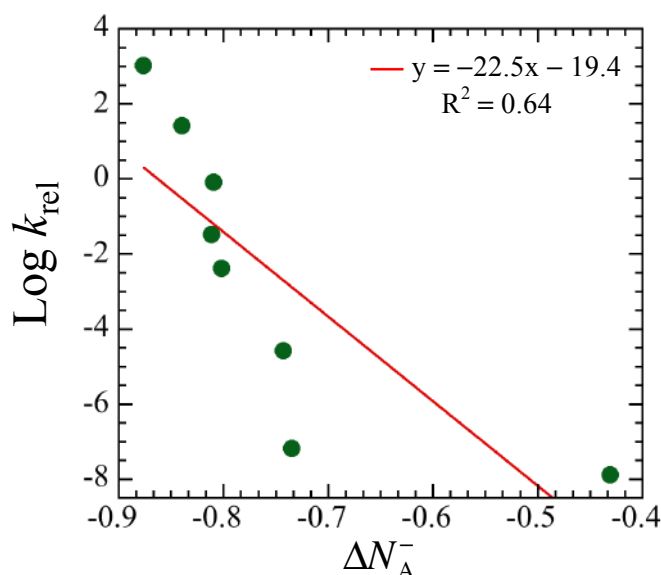


Figura 5.14. Correlación entre la transferencia de carga y $\text{Log } k_{\text{rel}}$. Valores de la Tabla 5.5. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

Para el análisis local, encontramos que al tomar los cuatro átomos con los valores más grandes de la FFCA nucleofílica para cada $\text{R-C}_6\text{H}_5$ ($a = 4$), $\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^-$, y un solo átomo de O del NO_2^+ ($b = 1$), $\sum_{\beta=1}^1 f_{\beta}^+ = f_{\text{O}}^+$, se obtuvo una buena correlación entre los valores de $\text{Log } k_{\text{rel}}$ y el término $\Delta N_{\text{A},41}^-$. En la Tabla 5.6 mostramos los valores de la suma $\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^-$ y

f_O^+ , así como el término local $\Delta N_{A,41}^-$. Los cuatro átomos seleccionados de cada $R-C_6H_5$ los mostramos en la Fig. 5.15 junto con los valores de la FFCA nucleofílica para cada átomo, respectivamente. Como es de esperar, vemos de la Tabla 5.6 que los $R-C_6H_5$ más nucleofílicos y reactivos a la nitración son aquellos que tienen los valores más negativos de $\Delta N_{A,41}^-$, a su vez, son los que forman los complejos σ más estables con el NO_2^+ .

Tabla 5.6. Sumas de la FFCA del conjunto de $R-C_6H_5$ y el NO_2^+ , junto con la transferencia de carga local para cada alqueno. Valores con M06-2X/6-311G(d,p) y con las cargas atómicas del NPA y LPA (dentro de paréntesis). $\text{Log } k_{\text{rel}}$ es de la Referencia 1f.

R	$\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^-$	$\Delta N_{A,41}^-$	$\text{Log } k_{\text{rel}}$
$N(CH_3)_3^+$	0.67 (0.56)	-0.031 (-0.140)	-7.9
NO_2	0.81 (0.68)	-0.161 (-0.255)	-7.2
CF_3	0.83 (0.68)	-0.195 (-0.303)	-4.6
CO_2Et	0.68 (0.67)	-0.433 (-0.359)	-2.4
Cl	0.70 (0.64)	-0.429 (-0.432)	-1.5
CH_2Cl	0.70 (0.56)	-0.420 (-0.559)	-0.1
CH_3	0.63 (0.53)	-0.569 (-0.653)	1.4
OH	0.64 (0.54)	-0.589 (-0.671)	3.0
	f_O^+		
NO_2^+	0.48 (0.44)		

En la Fig. 5.15 observamos que la mayoría de los átomos seleccionados para cada $R-C_6H_5$ son átomos de carbono del anillo aromático en las posiciones *orto*, *meta*, *para*, y en algunos casos *ipso*. Para aquellos $R-C_6H_5$ con los sustituyentes $-CO_2Et$, $-Cl$, $-CH_2Cl$ y $-OH$, se tomaron los átomos de O y Cl, ya que estos también destacaron por sus valores de la FFCA nucleofílica. Así, en la Fig. 5.16 mostramos la correlación de $\text{Log } k_{\text{rel}}$ con $\Delta N_{A,41}^-$ usando las cargas atómicas del LPA que mostró la mejor correlación en la reactividad de cada $R-C_6H_5$ (con NPA se encontró: $y = -18.846x - 9.085$ y $R^2 = 0.94$).

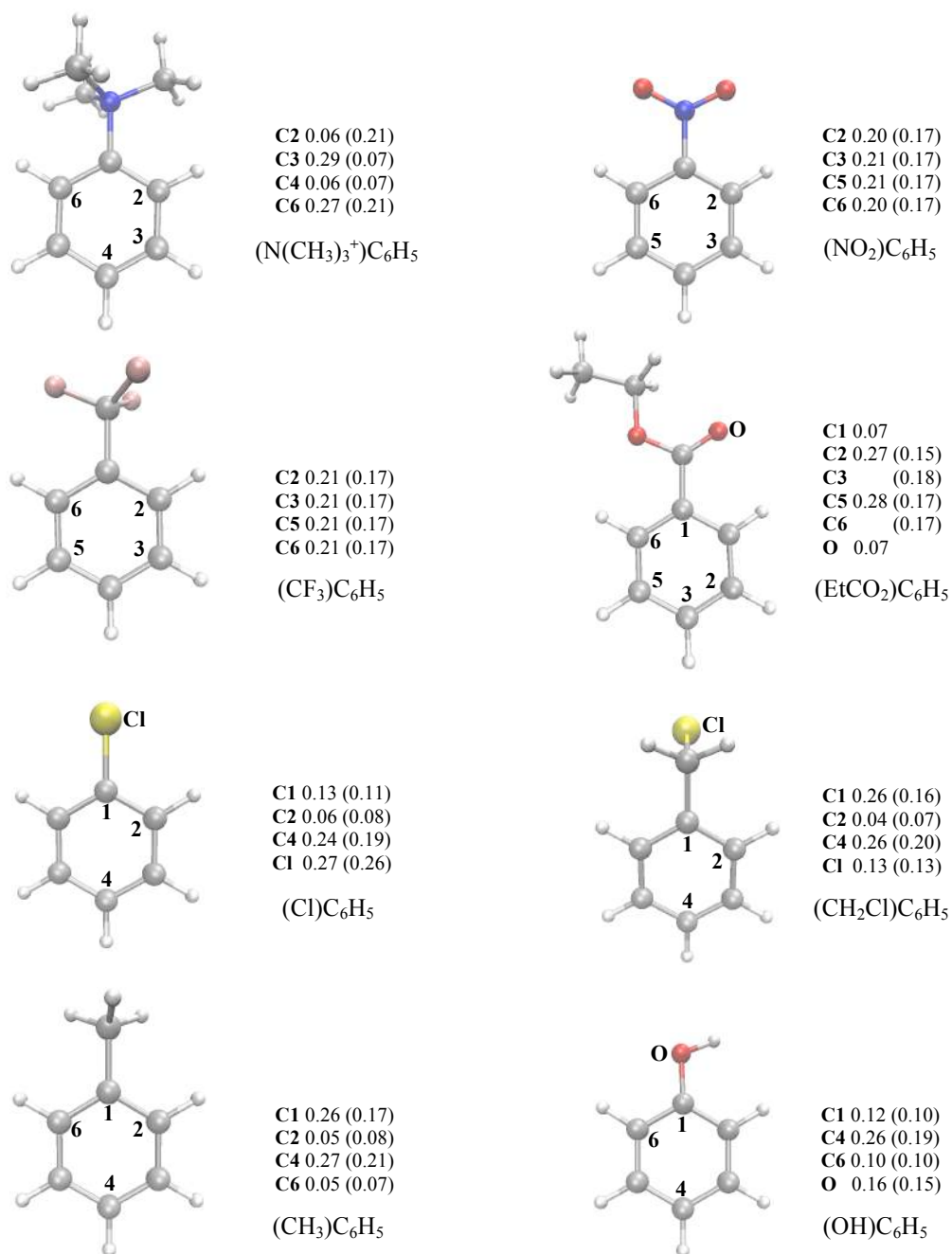


Figura 5.15. Los cuatro átomos seleccionados para cada R-C₆H₅. FFCA nucleofílica con las cargas atómicas del NPA y del LPA (dentro de paréntesis).

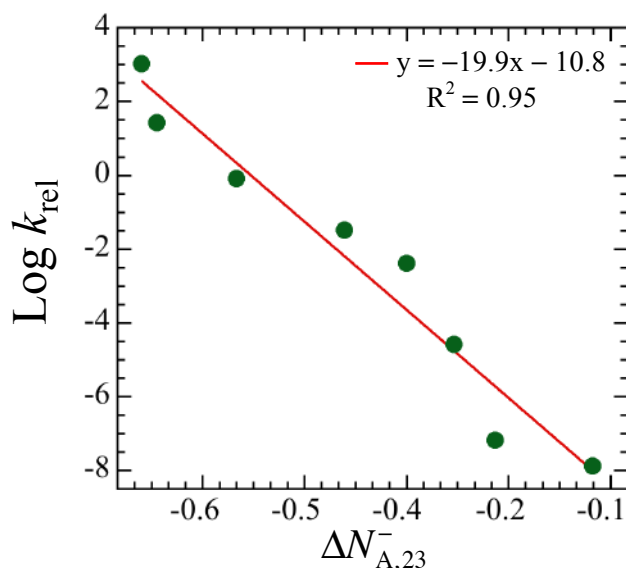


Figura 5.16. Correlación entre la transferencia de carga local con las cargas atómicas del LPA y $\text{Log } k_{\text{rel}}$. Valores de la Tabla 5.6. La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran dentro de la gráfica.

De acuerdo a nuestro análisis, podemos decir que estos átomos tienen influencia en la etapa determinante de la reacción (R5.3), ya sea porque estos señalen a los átomos donde la unión entre el anillo aromático y el NO_2^+ es directa, o bien, aquellos átomos que tienen la capacidad de redistribuir o deslocalizar la densidad electrónica por el ataque del NO_2^+ . En la Tabla 5.7 mostramos los valores de la FFCA nucleofílica del átomo de carbono en las posiciones *orto*, *meta* y *para* de cada $\text{R-C}_6\text{H}_5$, junto con la preferencia de orientación observada experimentalmente en la nitración del anillo aromático. De acuerdo a la Tabla 5.7 e independiente de las cargas atómicas utilizadas en la evaluación de las FFCA, el valor más grande de la FFCA nucleofílica del anillo aromático coincide con el sitio donde es mayor la orientación preferencial observada experimentalmente, note además y como se observa en la Fig. 5.15 que estos átomos fueron tomados en cuenta para cada $\text{R-C}_6\text{H}_5$ en la suma $\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^-$ con la cual se evaluó $\Delta N_{A,41}^-$, es decir, la suma $\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^-$ lleva consigo la información de aquellos sitios atómicos donde la unión es directa entre el anillo aromático y el NO_2^+ , así como aquellos átomos que tienen influencia para redistribuir o deslocalizar la carga adquirida durante el ataque del NO_2^+ , un aspecto entendido por la Química Orgánica tradicional para explicar las orientaciones preferidas experimentalmente en la nitración aromática, la cual depende del tipo de sustituyente en el anillo aromático.

Tabla 5.7. Los valores más grandes de la FFCA nucleofílica en las posiciones *orto*, *meta* y *para* de cada R-C₆H₅. Valores con M06-2X/6-311G(d,p) y con las cargas atómicas del NPA y del LPA (dentro de paréntesis). La preferencia de orientación experimental en la nitración es de la Referencia 1f.

R		<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
N(CH ₃) ₃ ⁺		0.27 (0.21)	0.29 (0.21)	0.06 (0.07)
	Exp.	0%	89%	11%
NO ₂		0.20 (0.17)	0.21 (0.17)	--- (0.02)
	Exp.	5%	93%	11%
CF ₃		0.21 (0.17)	0.21 (0.17)	--- (0.02)
	Exp.	6%	91%	3%
EtCO ₂		0.27 (0.17)	0.28 (0.18)	0.04 (0.01)
	Exp.	24%	72%	4%
Cl		0.06 (0.08)	0.03 (0.06)	0.24 (0.19)
	Exp.	31%	<0.2%	69%
CH ₂ Cl		0.04 (0.07)	0.04 (0.06)	0.26 (0.20)
	Exp.	32%	15.5%	52.5%
CH ₃		0.05 (0.08)	0.03 (0.06)	0.27 (0.21)
	Exp.	58%	4%	38%
OH		0.10 (0.10)	0.03 (0.06)	0.26 (0.19)
	Exp.	40%	<2%	58%

6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

6.1. Conclusiones.

La CRDFT es una herramienta conceptual que permite predecir la reactividad de un problema a partir de las propiedades de los reactantes. De esta manera, si una reacción posee un estado de transición temprano y esta es la etapa determinante, entonces la capacidad predictiva de la CRDFT es alta debido a que la geometría de los reactantes es muy parecida a la del estado de transición y, por lo tanto, ya no es necesario explorar toda la superficie de energía potencial.

La mayoría de los índices o descriptores de reactividad que hace uso la CRDFT se basan en propiedades de los reactantes a una geometría molecular fija, es decir, a un potencial externo constante. El análisis desarrollado en los capítulos 4 y 5 usa este argumento, donde el término covalente se utiliza para una reacción donde su etapa determinante es una asociación, $A + B \rightarrow AB$. De esta forma, la incorporación del TGE da lugar a modelos aproximados (M1P y M2P) para describir el comportamiento de la energía como función del número de electrones, donde la transferencia de carga juega un rol de importancia.

Con el M1P fue posible proponer una forma de separar la transferencia de carga global en dos términos: el canal electrofílico y el canal nucleofílico. Estos conceptos nos ayudan a entender la transferencia de electrones como un proceso simultáneo entre dos sistemas. De esta forma, ambos canales encuentran una interpretación química cuando se utilizan en sistemas donde los FMOs juegan un rol de importancia. Con los ejemplos de la sección 4.2 se reafirman las conclusiones de Tolman sobre el control electrofílico en una reacción de complejación y se encuentra una relación cuantitativa entre las frecuencias de elongación del CO ($T_{1u} \nu_{CO}$ y $A_1 \nu_{CO}$) con los procesos de donación σ y retrodonación π . Aunque los canales son un esquema ficticio y arbitrario en la separación de la carga, estos se construyen con los valores del potencial de ionización y la afinidad electrónica que son observables y, a su vez, tienen un significado físico con las capacidades donadoras y aceptoras de carga.

Basados en el M1P, se desarrolló un modelo local de transferencia de carga donde la clave fue la incorporación de la Función de Fukui. En este caso, con los canales locales se conectó la reactividad experimental con los átomos reactivos de los sistemas participantes. Mediante este procedimiento y con los ejemplos de la sección 4.3, mostramos que los átomos reactivos pueden ser un grupo funcional como centro de reacción (ataque directo), o también átomos que tienen la capacidad de redistribuir la densidad electrónica. Este hecho puede interpretarse que estos átomos son los que actúan mediante los conceptos clásicos de la Química asociados a los efectos electrónicos.

En el capítulo 5 comprobamos que aunque el M2P incorpora parcialmente la esencia del TGE al distinguir las derivadas respecto al número de electrones por la izquierda y derecha. El M2P posee la limitación de no poder trabajar con sistemas neutros, no obstante, es útil cuando el estado de los reactantes permite que la dirección de transferencia de carga tenga un sentido físico, es decir, cuando el potencial químico de un sistema donador es mayor al potencial químico de un sistema aceptor. Las condiciones del medio de la reacción así como el estado iónico de los sistemas que reaccionan, pueden ser las garantías en el cumplimiento de que la dirección de flujo electrónico se respete a través de los potenciales químicos.

La incorporación de la Función de Fukui dentro de los términos del M2P desarrollado en la sección 5.2, es una consecuencia natural debido a que ellos poseen la distinción explícita de las derivadas de la energía y la densidad electrónica, lo cual es una buena aproximación al TGE. De esta forma, el modelo local también hace uso de los átomos reactivos los cuales pueden explicar una tendencia de reactividad experimental.

6.2. Perspectivas.

En lo que respecta al desarrollo de los modelos locales, es interesante explorar o proponer un esquema riguroso de cómo seleccionar los átomos reactivos que participan en la etapa determinante de una reacción de asociación, ya que el procedimiento empleado en este trabajo fue seleccionar aquellos átomos que en conjunto son los que mejor explican una tendencia de reactividad experimental. Desde luego, este procedimiento se justifica porque estos átomos son los que involucran el centro de reacción, así como aquellos átomos que son capaces de redistribuir la densidad electrónica. Por el momento estamos tratando de explorar esta parte con ayuda del término electrostático.

Todos los ejemplos de reactividad presentados en este trabajo, resaltan a la transferencia de carga como un descriptor útil para entender sin ambigüedad el mecanismo de transferencia electrónica que prevalece en una reacción química. Sin embargo, un interés particular que surge debido a este trabajo, es extender la aplicación de los modelos global y local hacia los problemas de la regioquímica, por ejemplo, en las cicloadiciones Diels-Alder. Este otro tipo problema que probaría la utilidad de la transferencia de carga.

7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] (a) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanism*. 5th. Edition. Springer. USA. **2007**. (b) Miessler, G. L.; Donald, A. T. *Inorganic Chemistry*. 3th. Edition. Pearson-Prentice Hall. USA. **2004**. (c) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4th. Edition. Oxford University Press. México. **2005**. (d) Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*. University Science Books Editorial. California, USA. **2005**. (e) Carroll, F. A. *Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. 2th. Edition. John Wiley and Sons. USA. **2011**. (f) Vollhardt, P.; Schore, N. *Organic Chemistry: Structure and Function*. 6th. Edition. W. H. Freeman and Company. USA. **2011**. (g) Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. 2th. Edition. John Wiley and Sons. USA. **2007**. (h) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 4th. Edition. John Wiley and Sons. USA. **2005**. (i) Klopman, G. *Chemical Reactivity and Reactions*. John Wiley and Sons. USA. **1974**.
- [2] (a) Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96. (b) Hansh, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
- [3] (a) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533. (b) Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 561. (c) Pearson, R. G. *J. Chem. Sci.* **2005**, *117*, 369.
- [4] (a) Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570. (b) Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782. (c) Margrave, J. L.; Iczkowski, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3547. (d) Sanderson, R. T. *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 112.
- [5] Irving, H.; Williams, R. J. P. *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192.
- [6] (a) Perdew, J. P.; Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L. Jr. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1691. (b) Yang, W. T.; Zhang, Y. K.; Ayers, P. W. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5172. (c) Ayers, P. W. *J. Math. Chem.* **2008**, *43*, 285.
- [7] (a) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York. **1989**. (b) Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; W. E. Palke. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3801. (c) Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974. (d) Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793. (e) Chermette, H. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 129. (f) Shubin L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 590. (g) Gázquez, J. L. *J. Mex. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 3. (h) Ayers, P. W.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2010. (i) Ayers, P. W.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2007. (j) Ayers, P. W.; Anderson, J. S. M.; Bartolotti, L. J. *Int. J. Quantum. Chem.* **2005**, *101*, 520. (k) Roos, G.; Geerlings, P.; Messens J. *J. Phys. Chem. B.* **2009**, *113*, 13465. (l) Franco-Pérez, Marco; Gázquez, J. L.; Vela, A. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 024112. (m) Franco-Pérez, Marco; Gázquez, J. L.; Ayers, P.W.; Vela, A. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 154103. (n) Franco-Pérez, Marco; Gázquez, J. L.; Ayers, P.W.; Vela, A. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 244117.

- [8] (a) McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*. University Science Books Editorial. California, USA. **2000**. (b) Callen, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. 2th. Edition. John Wiley and Sons. USA. **1985**.
- [9] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [10] Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.
- [11] (a) Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049. (b) Yang, W.; Mortier, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5708. (c) Ayers, P. W.; Morrison, R. C.; Roy, R. K. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8731.
- [12] (a) Pearson, R. G. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4675. (b) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6801. (c) Pearson, R. G. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734. (d) Pearson, R. G. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1423.
- [13] (a) Anderson, J. S. M.; Melin, J.; Ayers, P. W. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 358. (b) Anderson, J. S. M.; Melin, J.; Ayers, P. W. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 375.
- [14] Geerlings, P.; Fias, S.; Boisdenghien, Z.; De Proft, F. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4989.
- [15] Berkowitz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4823.
- [16] Kohn, W.; Sham, J. L. *Phys. Rev.* **1965**, *40*, A1133.
- [17] Yang, W.; Parr, R. G.; Pucci, R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2862.
- [18] (a) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Account.* **2008**, *120*, 215. (b) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101. (c) Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157.
- [19] (a) Hehre, W. J.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657. (b) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [20] (a) Valiev, M.; Bylaska, E. J.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; van Dam, H. J. J.; Wang, D.; Nieplocha, J.; Apra, E.; Windus, T. L.; de Jong, W. A. *Comput. Phys. Commun.* **2010**, *181*, 1477. (b) Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.;

- Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; 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.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [21] (a) Tozer, D. J.; De Proft, F. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8923. (b) De Proft, F.; Sablon, N.; Tozer, D. J.; Geerlings, P. *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 151.
- [22] (a) Löwdin, P. O. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 374. (b) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735. (c) Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. *NBO Version 3.1*.
- [23] (a) Hirschfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta.* **1977**, *44*, 129. (b) Marenich, A. V.; Jerome, S. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 527.
- [24] (a) Parr, R. G.; Von Szentpaly, L.; Liu, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922. (b) Chattaraj, K. P.; Giri, S.; Duley, S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, PR43.
- [25] Orozco-Valencia, A. U.; Vela, A. *J. Mex. Chem. Soc.* **2012**, *56*, 294. (Anexo A.1.)
- [26] Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.
- [27] (a) Dewar, M. J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C79. (b) Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [28] Orozco-Valencia, A. U.; Gázquez, J. L.; Vela, A. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 4019. (Anexo A.2.).
- [29] (a) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2780. (b) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953. (c) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313. (d) Días, P. B.; Minas de Piedade, M. E.; Simoes, J. A. M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135-136*, 737. (e) Köhl, O. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 693.
- [30] Aubke, F.; Wang, C. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 483.
- [31] (a) Hurlburt, P. K.; Rack, J. J.; Luck, J. S.; Dec, S. F.; Webb, J. D.; Anderson, O. P.; Strauss, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10003. (b) Lupinetti, A. J.; Fau, S.; Frenking, G.; Strauss, S.H. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9551. (c) Lupinetti, A. J.; Frenking, G.; Strauss, S.H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2113. (d) Szilagyí, R. K.; Frenking, G. *Organometallics*. **1997**, *16*, 4807. (e) von Hopffgarten, M.;

- Frenking, G. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 43.
- [32] Orozco-Valencia, U.; Gázquez, J. L.; Vela, A. *J. Mol. Model.* **2017**, *23*, 207. (Anexo A.3.)
- [33] Gázquez, J. L.; Cedillo, A.; Vela, A. *J. Phys. Chem. A.* **2007**, *111*, 1966.
- [34] (a) Ayers, P. W. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *106*, 271. (b) Ayers, P. W. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 184108.
- [35] (a) Krishnamurty, S.; Pal, S. *J. Phys. Chem. A.* **2000**, *104*, 7639. (b) Parthasarathi, R.; Padmanabhan, J.; Elango, M.; Subramanian V.; Chattaraj, K. P. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *394*, 225.
- [36] (a) Sauer, J.; Wiest, H.; Mielert, A. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3183. (b) Domingo, L. R.; Aurell, M. J.; Pérez, P.; Contreras, R. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3884.
- [37] Bornander, L. L.; Carreira, L. A. *QSAR Com. Sci.* **2005**, *24*, 631.
- [38] (a) Martínez, A.; Rodríguez-Girones, M. A.; Barbosa, A.; Costas, M. *J. Phys. Chem. A.* **2008**, *112*, 9037. (b) Moens, J.; Jaque, P.; De Proft, F.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. A.* **2008**, *112*, 6023. (c) Martínez-Gonzalez, E.; Frontana, C. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1131.
- [39] Ramírez-Ramírez, J. Z.; Vargas, R.; Garza, J.; Gázquez, J. L. *J. Phys. Chem. A.* **2010**, *114*, 7945.
- [40] (a) Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1727. (b) Fukuzumi, S.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7599. (c) Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 811.
- [41] Orozco-Valencia, U.; Gázquez, J. L.; Vela, A. En preparación.
- [42] (a) Knittel, P.; Tidwell, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3408. (b) Chwang, W. K.; Nowlan, V. J.; Tidwell, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7233.
- [43] (a) Langenaeker, W.; Demel, K.; Geerlings, P. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. **1991**, *234*, 329. (b) Pérez, P.; Domingo, L. R.; Duque-Noreña, M.; Chamorro, E. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. **2009**, *895*, 86. (c) Fuentealba, P.; Florez, E.; Tiznabo, W. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 1470.
- [44] Queiroz, J. F.; Carneiro, J. W. M.; Sabino, A. A.; Sparrapan, R.; Marcos N. Eberlin, M. N.; Esteves, P. M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6192. Chen, Z.; Mo, Y. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4428.

APÉNDICE

A.I. Operador Hamiltoniano electrónico en la aproximación Born-Oppenheimer no relativista.

El operador Hamiltoniano en unidades atómicas para un sistema atómico o molecular con N número de electrones es:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (\text{A.1.1})$$

donde

$$\hat{T} = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right), \quad (\text{A.1.2})$$

es el operador de la energía cinética electrónica,

$$\hat{V}_{ne} = \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) \quad (\text{A.1.3})$$

es el operador de energía de atracción núcleo-electrón. Cada término de esta suma es

$$v(\mathbf{r}_i) = -\sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|}, \quad (\text{A.1.4})$$

que es el potencial externo que siente el i -electrón en la posición \mathbf{r}_i debido a la presencia del núcleo- a en la posición \mathbf{R}_a . Cabe mencionar que en este término se pueden adicionar otros campos externos, como el magnético o el eléctrico. Por último,

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (\text{A.1.5})$$

es el operador correspondiente a la energía de repulsión electrón-electrón.

A.II. La densidad electrónica.

La densidad electrónica ($\rho(\mathbf{r})$) de un sistema atómico o molecular, es un campo escalar que representa el número de electrones por unidad de volumen en un punto espacial \mathbf{r} . Su definición es:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (\text{A.2.1})$$

donde $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ es la función de onda de un número N de electrones. $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$ representa la probabilidad de encontrar a un electrón dentro del volumen $d\mathbf{r}_1$ centrado en el punto \mathbf{r}_1 , otro en el volumen $d\mathbf{r}_2$ centrado en el punto \mathbf{r}_2 , etc., y, finalmente, un electrón en el volumen $d\mathbf{r}_N$, centrado en el volumen \mathbf{r}_N . Si la función de onda está normalizada, al integrar en todo el espacio representa una distribución de probabilidad. Por lo tanto, con la integración en todo el espacio de $\rho(\mathbf{r})$ se obtiene el número de electrones N presentes en el sistema, esto es:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = N. \quad (\text{A.2.2})$$

La Ec. (A.2.2) indica que N es un funcional de la $\rho(\mathbf{r})$, que podemos escribir como:

$$N[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.2.3})$$

Tomando la variación de la Ec. (A.2.3) tenemos que:

$$\delta N[\rho(\mathbf{r})] = \int [\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} - \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.2.4})$$

y, como la derivada funcional está dada por:

$$\delta N[\rho(\mathbf{r})] = \int \left(\frac{\delta N}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right) \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.2.5})$$

encontramos el siguiente resultado si combinamos ambas Ecs. (A.2.4) y (A.2.5):

$$\left(\frac{\delta N}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right) = 1. \quad (\text{A.2.6})$$

A.III. Los teoremas de Hohenberg-Kohn.

Primer Teorema:

“El potencial externo es un **funcional único** de la densidad electrónica, y, como el potencial externo fija al Hamiltoniano, entonces el estado basal de todas las partículas es un funcional único de la densidad : $v(\mathbf{r})[\rho(\mathbf{r})]$ ”.

Por lo tanto, no existen dos $v(\mathbf{r})$ que generen la misma $\rho(\mathbf{r})$. Ahora, debido a que la integración espacial de $\rho(\mathbf{r})$ obtiene el número de electrones totales, $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, y, debido a que el Hamiltoniano se construye por el número de electrones totales junto con el $v(\mathbf{r})$, entonces a partir del conocimiento de la $\rho(\mathbf{r})$ del estado basal se construye el hamiltoniano y, por consiguiente, también se obtiene la energía del sistema (E) en su estado basal, es decir, que a un $v(\mathbf{r})$ constante entonces la E es un funcional de la $\rho(\mathbf{r})$, $E[\rho(\mathbf{r})]$. En forma general esto se expresa como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (\text{A.3.1})$$

Donde $F[\rho(\mathbf{r})]$ es el *funcional universal* de HK e incluye la suma de los términos:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})], \quad (\text{A.3.2})$$

donde $T[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de la energía cinética y $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de la energía de interacción electrón-electrón. Para átomos, moléculas y sólidos, el segundo término de la Ec. (A.3.1) es el funcional de la energía de atracción núcleo-electrón

$$\int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} = V_{ne}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{A.3.3})$$

Segundo Teorema:

“Una densidad electrónica de prueba, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, distinta de la densidad del estado basal, $\rho(\mathbf{r})$, que satisface dos condiciones: $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, cumple con:

$$\tilde{E}[\rho(\mathbf{r})] = F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \geq F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} = E[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{A.3.4})$$

La expresión anterior es un *principio variacional para la energía*, que garantiza que cuando $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$, se obtiene la energía del estado basal del sistema, esto es, $\tilde{E}[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho(\mathbf{r})]$.

A.IV. La electronegatividad a partir de los teoremas Hohenberg-Kohn.

De acuerdo al segundo teorema de HK la densidad electrónica del estado basal se obtiene de minimizar el funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ con la restricción $N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, la cual se incorpora por medio del multiplicador de Lagrange, μ , esto es:

$$\delta \left(E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right) = 0, \quad (\text{A.4.1})$$

de donde tenemos que:

$$\left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} = \mu. \quad (\text{A.4.2})$$

la expresión anterior señala que la derivada funcional del funcional de la energía respecto a la densidad, a un potencial externo constante, es uniforme en todo el espacio e igual al multiplicador de Lagrange que incorpora la restricción de la debida normalización de la densidad. Si tomamos la derivada funcional $\delta / \delta \rho(\mathbf{r})$ a la Ec. (A.3.1) a $v(\mathbf{r})$ constante, tenemos que:

$$\left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) + v(\mathbf{r}) = \mu. \quad (\text{A.4.3})$$

Ahora, como la E es una función de N y un funcional del $v(\mathbf{r})$ (esto por la relación única $\rho(\mathbf{r}) \leftrightarrow v(\mathbf{r})$), entonces para el funcional $E(N)[v(\mathbf{r})]$, su diferencial total es:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.4.4})$$

Para encontrar la definición $(\partial E / \partial N)_{v(\mathbf{r})}$ de la Ec. (A.4.4), aplicamos la derivada $(\partial / \partial N)_{v(\mathbf{r})}$ en la Ec. (A.3.1), esto es:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} + \int v(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \\ &= \int \left(\frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \\ &= \int (\mu - v(\mathbf{r})) \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \\ &= \mu \int \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.4.5})$$

En el primer término de la segunda línea usamos la regla de la cadena funcional y en la tercera línea hicimos uso de la ecuación de Euler-Lagrange que es la Ec. (A.4.3).

Ahora, si derivamos el funcional $N[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ respecto al número de electrones N a un $v(\mathbf{r})$ constante, tenemos que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} &= \int \left(\frac{\delta N}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \\ 1 &= \int \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.4.6})$$

donde también hemos hecho uso de la regla de la cadena funcional. Al sustituir la Ec. (A.4.6) en la Ec. (A.4.5) obtenemos:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \mu. \quad (\text{A.4.7})$$

Esta última expresión demuestra que el multiplicador de Lagrange asociado con la restricción de normalización de la densidad electrónica en el principio variacional de la energía, es la electronegatividad de acuerdo con Iczkowski y Margrave y PDLP, esto es, $-\mu = \chi$.

A.V. Demostración de $(\delta E / \delta v(\mathbf{r}))_N = \rho(\mathbf{r})$.

La derivada funcional del segundo término de la Ec. (A.4.4) es la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$. La demostración tradicional en la CRDFT invoca el Teorema de Hellmann-Feynman. A continuación llegaremos a este mismo resultado por un camino diferente.

Si aplicamos la derivada $(\delta / \delta v(\mathbf{r}))_N$ en la Ec. (A.3.1) tenemos que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N &= \left(\frac{\delta F}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N + \int \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N v(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \int \left(\frac{\delta v(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= \int (\mu - v(\mathbf{r}')) \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N d\mathbf{r}' + \int \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N v(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \int \left(\frac{\delta v(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \\ &= \int \mu \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N d\mathbf{r}' + \int \left(\frac{\delta v(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (\text{A.5.1})$$

donde en la segunda línea utilizamos la regla de la cadena funcional y utilizamos la Ec. (A.4.3).

Para evaluar la primera integral del lado derecho de la Ec. (A.5.1), aplicamos la derivada $(\delta / \delta v(\mathbf{r}))_N$ al funcional $N[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, donde también si sustituimos la Ec. (A.2.6) se obtiene:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\delta N}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N &= \int \left(\frac{\delta N}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right) \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N d\mathbf{r}' \\ &= \int \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (\text{A.5.2})$$

Finalmente, el término $(\delta v(\mathbf{r}') / \delta v(\mathbf{r}))_N$ es la delta de Dirac:

$$\int \left(\frac{\delta v(\mathbf{r}')}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \int \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \rho(\mathbf{r}). \quad (\text{A.5.3})$$

De esta forma si sustituimos las Ecs. (A.5.2) y (A.5.3) en la Ec. (A.5.1) obtenemos el resultado final y la demostración de que:

$$\left(\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N = \rho(\mathbf{r}). \quad (\text{A.5.4})$$

Por lo tanto la Ec. (A.4.4) se puede reescribir como:

$$dE = \mu dN + \int \rho(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.5.5})$$

donde esta última es la primera ecuación fundamental de la CRDFT, expresión clave para entender la reactividad química.

A.VI. Relaciones algebraicas entre los términos de transferencia de carga.

Transferencia de carga global

A partir de la Ec. (4.2.2) que es la transferencia de carga global del modelo de PP, podemos sumar y restar la cantidad $IP_A + EA_B$ en el numerador, con lo cual obtenemos:

$$\begin{aligned}\Delta N_A &= \frac{IP_A + EA_A - IP_B - EA_B + IP_A + EA_B - IP_A - EA_B}{2(\eta_A + \eta_B)} \\ &= \frac{2IP_A - 2EA_B - (IP_A - EA_A) - (IP_B - EA_B)}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{2IP_A - 2EA_B - \eta_A - \eta_B}{2(\eta_A + \eta_B)}, \\ &= \frac{IP_A - EA_B}{(\eta_A + \eta_B)} - \frac{\eta_A + \eta_B}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{IP_A - EA_B}{(\eta_A + \eta_B)} - \frac{1}{2}\end{aligned}\tag{A.6.1}$$

de donde vemos que el término $(IP_A - EA_B)/(\eta_A + \eta_B)$ tiene una igualdad con el canal electrofílico tal como: $(IP_A - EA_B)/(\eta_A + \eta_B) = 2\Delta N_A^{ele}$, esto por la Ec.(4.3.2). Por lo tanto, la Ec. (A.6.1) se puede escribir como:

$$\Delta N_A^{ele} = \frac{1}{2}\Delta N_A + \frac{1}{4}.\tag{A.6.2}$$

Análogamente, a partir de la Ec. (4.2.2) podemos sumar y restar la cantidad $IP_B + EA_A$ en el numerador, y también se obtiene:

$$\begin{aligned}\Delta N_A &= \frac{IP_A + EA_A - IP_B - EA_B + IP_B + EA_A - IP_B - EA_A}{2(\eta_A + \eta_B)} \\ &= \frac{2EA_A - 2IP_B + (IP_A - EA_A) + (IP_B - EA_B)}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{2EA_A - 2IP_B + \eta_A + \eta_B}{2(\eta_A + \eta_B)}, \\ &= \frac{EA_A - IP_B}{(\eta_A + \eta_B)} + \frac{\eta_A + \eta_B}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{EA_A - IP_B}{(\eta_A + \eta_B)} + \frac{1}{2}\end{aligned}\tag{A.6.3}$$

donde también vemos que el término $(EA_A - IP_B)/(\eta_A + \eta_B)$ tiene una igualdad con el canal nucleofílico tal como: $(EA_A - IP_B)/(\eta_A + \eta_B) = 2\Delta N_A^{nuc}$, esto por la Ec. (4.3.3). Por lo tanto, la Ec. (A.6.3) también se puede escribir como:

$$\Delta N_A^{nuc} = \frac{1}{2}\Delta N_A - \frac{1}{4}.\tag{A.6.4}$$

Y, finalmente, ambas Ecs. (A.6.2) y (A.6.4) se pueden combinar para obtener:

$$\Delta N_A^{ele} = \Delta N_A^{nuc} + \frac{1}{2}.\tag{A.6.5}$$

Donde vemos claramente que los tres términos globales de la transferencia de carga, ΔN_A , ΔN_A^{ele} y ΔN_A^{nuc} , tienen una dependencia lineal.

Transferencia de carga local

a) En la asociación $A+B \rightarrow AB$ cuando A es un donador de carga (nucleófilo) y B el aceptor (electrófilo), $A \rightarrow B$.

A partir de la Ec. (4.4.7) sustituimos en las sumatorias de las FFCAs los átomos nucleofílicos de A,

$\sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-}$, y los átomos electrofílicos de B, $\sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}$:

$$\Delta N_{A,ab} = \frac{(\mu_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}) - (\mu_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-})}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-})}. \quad (A.6.6)$$

Si sumamos y restamos la cantidad $EA_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-} + IP_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}$ en el numerador de la Ec. (A.6.6)

obtenemos:

$$\begin{aligned} \Delta N_{A,ab} &= \frac{2EA_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-} - 2IP_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+} + (IP_B - EA_B) \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+} + (IP_A - EA_A) \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-}}{2((\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-}))} = \\ &= \frac{2EA_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-} - 2IP_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+} + \eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+} + \eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-}}{2((\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-}))}, \quad (A.6.7) \\ &= \frac{EA_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-} - IP_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-})} + \frac{1}{2} \end{aligned}$$

que de esta última expresión y basándonos en la Ec. (A.6.3) definimos un término nucleofílico local como:

$$\Delta N_{A,ab}^{nuc} = \frac{1}{2} \frac{EA_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-} - IP_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}}{((\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^{+}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^{-}))}. \quad (A.6.8)$$

Note, que para la interacción entre sistemas neutros en la mayor parte de los casos se va a cumplir $IP_B > EA_A$, lo cual va a garantizar que $\Delta N_{A,ab}^{nuc} < 0$ y, por lo tanto, este término local tiene el significado químico de que el proceso de donar electrones es una cantidad negativa, al igual que su análogo global.

Si sustituimos esta última definición en la Ec. (A.6.7) obtenemos una relación lineal con la transferencia de carga global:

$$\Delta N_{A,ab}^{nuc} = \frac{1}{2} \Delta N_{A,ab} - \frac{1}{4}. \quad (\text{A.6.9})$$

Ahora, si de la Ec. (A.6.7) simplemente desarrollamos los términos, obtenemos:

$$\Delta N_{A,ab} = \frac{1}{2} \frac{(IP_A \sum_{\alpha \in A} f_{\alpha}^{-}) - (EA_B \sum_{\beta \in B} f_{\beta}^{+})}{(\eta_B \sum_{\beta \in B} f_{\beta}^{+}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A} f_{\alpha}^{-})} + \frac{1}{2} \frac{(EA_A \sum_{\alpha \in A} f_{\alpha}^{-}) - (IP_B \sum_{\beta \in B} f_{\beta}^{+})}{(\eta_B \sum_{\beta \in B} f_{\beta}^{+}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A} f_{\alpha}^{-})}, \quad (\text{A.6.10})$$

donde vemos que el segundo término de la derecha es la Ec. (A.6.8) que definimos como el canal nucleofílico local, por lo tanto, si usamos esta Ec. (A.6.8) y la Ec. (A.6.9) dentro de la Ec. (A.6.10) y reordenamos obtenemos:

$$\frac{1}{2} \frac{(IP_A \sum_{\alpha \in A} f_{\alpha}^{-}) - (EA_B \sum_{\beta \in B} f_{\beta}^{+})}{(\eta_B \sum_{\beta \in B} f_{\beta}^{+}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A} f_{\alpha}^{-})} = \Delta N_{A,ab}^{nuc} + \frac{1}{2}, \quad (\text{A.6.11})$$

además de

$$\frac{1}{2} \frac{(IP_A \sum_{\alpha \in A} f_{\alpha}^{-}) - (EA_B \sum_{\beta \in B} f_{\beta}^{+})}{(\eta_B \sum_{\beta \in B} f_{\beta}^{+}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A} f_{\alpha}^{-})} = \frac{1}{2} \Delta N_{A,ab} + \frac{1}{4}. \quad (\text{A.6.12})$$

Donde hemos demostrado que los tres términos de la Ec. (A.6.10) tienen una dependencia lineal a través de las Ecs. (A.6.9), (A.6.11) y (A.6.12). Es importante resaltar que el término de la izquierda en las Ecs. (A.6.11) o (A.6.12) es otra estructura matemática de un canal nucleofílico, no obstante, debido a que entre sistemas neutros se tendrá en la mayoría de los casos que $IP_A > EA_B$ y, por lo tanto, este término encontrará valores positivos. Es por esta razón que seleccionamos a la Ec. (A.6.8) como el canal nucleofílico local, ya que tiene una analogía matemática con el canal nucleofílico global, además de que este tendrá valores negativos, lo cual tendrá un mejor significado químico cuando este describa una escala de nucleofilicidad. Pero debido a la Ec. (A.6.11) cualquiera de los dos términos locales describirá los mismos resultados cuando se estudie un problema de reactividad.

b) En la asociación $A+B \rightarrow AB$ cuando A es un aceptor de carga (electrófilo) y B el donador (nucleófilo), $A \leftarrow B$.

A partir de la Ec. (4.4.7) sustituimos en las sumatorias de las FFCAs los átomos electrofílicos de A,

$\sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+$, y los átomos nucleofílicos de B, $\sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-$:

$$\Delta N_{A,ab} = \frac{(\mu_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-) - (\mu_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+)}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+)}. \quad (\text{A.6.13})$$

Si sumamos y restamos la cantidad $IP_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+ + EA_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-$ en el numerador de la Ec. (A.6.13)

obtenemos:

$$\begin{aligned} \Delta N_{A,ab} &= \frac{2IP_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+ - 2EA_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^- + (IP_B - EA_B) \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^- + (IP_A - EA_A) \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+}{2((\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+))} = \\ &= \frac{2IP_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+ - 2EA_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^- + \eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^- + \eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+}{2((\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+))}, \quad (\text{A.6.14}) \\ &= \frac{IP_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+ - EA_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+)} + \frac{1}{2} \end{aligned}$$

que de igual forma si nos basamos en la Ec. (A.6.1) esto nos motiva a definir el término electrofílico local como:

$$\Delta N_{A,ab}^{ele} = \frac{1}{2} \frac{IP_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+ - EA_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+)}. \quad (\text{A.6.15})$$

donde una vez más, si consideramos que $IP_A > EA_B$ tenemos la garantía que $\Delta N_{A,ab}^{ele} > 0$, entonces este término local tiene el significado químico de que el proceso de aceptar electrones es una cantidad positiva, al igual que su análogo global. Si sustituimos esta Ec. (A.6.15) en la Ec. (A.6.14) obtenemos una relación lineal como:

$$\Delta N_{A,ab}^{ele} = \frac{1}{2} \Delta N_{A,ab} + \frac{1}{4}. \quad (\text{A.6.16})$$

También es posible desarrollar la Ec. (A.6.13) como:

$$\Delta N_{A,ab} = \frac{1}{2} \frac{(IP_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+) - (EA_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-)}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+)} + \frac{1}{2} \frac{(EA_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+) - (IP_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-)}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+)}, \quad (\text{A.6.17})$$

donde vemos que el primer término de la derecha es la Ec. (A.6.15) que definimos como el canal electrofílico local. Si sustituimos las Ecs. (A.6.15) y (A.6.16) dentro de la Ec. (A.6.17) obtenemos:

$$\frac{1}{2} \frac{(EA_A \sum_{\alpha \in A} f_{\alpha}^+) - (IP_B \sum_{\beta \in B} f_{\beta}^-)}{(\eta_B \sum_{\beta \in B} f_{\beta}^-) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A} f_{\alpha}^+)} = \Delta N_{A,ab}^{ele} - \frac{1}{2}, \quad (\text{A.6.18})$$

y también

$$\frac{1}{2} \frac{(EA_A \sum_{\alpha \in A} f_{\alpha}^+) - (IP_B \sum_{\beta \in B} f_{\beta}^-)}{(\eta_B \sum_{\beta \in B} f_{\beta}^-) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A} f_{\alpha}^+)} = \frac{1}{2} \Delta N_{A,ab} - \frac{1}{4}. \quad (\text{A.6.19})$$

Donde los tres términos de la Ec. (A.6.17) también tienen una dependencia lineal a través de las Ecs. (A.6.16), (A.6.18) y (A.6.19). El término de la izquierda en las Ecs. (A.6.18) y (A.6.19) también es otra estructura matemática de un canal electrofílico, pero debido a la consideración de que entre sistemas neutros $IP_B > EA_A$, este término local encontrará valores negativos. Así pues, por la razón de tener un significado químico de que ganar electrones representa una cantidad positiva, decidimos usar la Ec. (A.6.15) como el canal electrofílico local ya que este describirá una escala de electrofiliidad con valores positivos, esto en completa analogía al término electrofílico global. Sin embargo, debido también a la Ec. (A.6.18), cualquiera de los dos términos locales mostrará el mismo comportamiento y resultado cuando se estudie un problema de reactividad.

ANEXO

The Electrodonating and Electroaccepting Powers in Atoms

Ángel Ulises Orozco-Valencia and Alberto Vela*

Departamento de Química, Cinvestav. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Colonia San Pedro Zacatenco 07360, México D.F., México. avela@cinvestav.mx

Received February 02, 2012; accepted April 02, 2012

Abstract. The derivations that lead to the introduction of the electrophilicity and of the electrodonating and electroaccepting powers are revisited. Special emphasis is given to the role played by the chemical potential of the bath in the definition of these global reactivity indexes. An alternative explanation to the increase of the energy when the system donates electrons is provided. It is also shown that the 2-parabolas model correctly predicts that there is no electron flow when the chemical potential of the bath, μ , is in the interval $\mu^- < \mu < \mu^+$, in almost complete consonance with the ensemble theorem at 0 K. The electrodonating and electroaccepting powers of neutral atoms in the Periodic Table are evaluated and used to explain how the values of these indexes will distribute in the electrodonating-electroaccepting powers plane.

Key words: Chemical Reactivity Theory, Conceptual DFT, Electrophilicity, Electroaccepting Power, Electrodonating Power, Periodic Behavior, Neutral Atoms.

Resumen. Se examinan las derivaciones que llevan a la introducción de la electrofilicidad y de los poderes electrodonadores y electroaceptores. Se presta especial atención al papel que juega el potencial químico del baño en la definición de estos índices globales de reactividad. Se proporciona una explicación alternativa al incremento de la energía cuando el sistema dona electrones. También se muestra que el modelo de las dos parábolas predice correctamente que no hay flujo de electrones entre el sistema y el baño cuando el potencial químico del baño, μ , se encuentra en el intervalo $\mu^- < \mu < \mu^+$, en acuerdo casi completo con el teorema del ensamble a 0 K. Los poderes electrodonadores y electroaceptores de los átomos neutros en la tabla periódica se evaluaron y utilizaron para explicar cómo se distribuyen estos índices en el plano de poder electrodonador-poder electroceptor.

Palabras clave: Teoría de reactividad química, teoría de funcionales de la densidad conceptual, electrofilicidad, poder electroceptor, poder electrodonador, comportamiento periódico, átomos neutros.

Introduction

The electrodonating and electroaccepting powers were introduced by Gázquez, Cedillo and Vela [1] to extend the definition of electrophilicity, a global reactivity coefficient, introduced by Parr, Von Szentpaly and Liu [2] which in turn was inspired on the work by Maynard *et al.* [3]. The electrophilicity has become an important chemical concept that has increased the number of tools available in Chemical Reactivity Theory (CRT)[4-6] to help explaining the vast world of chemical phenomena. The importance of electrophilicity can be appreciated by noting that despite its youth, it has already been reviewed several times [7-9]. Even though the appearance and usages of electrophilicity is not free of controversy [10, 11], in recent years electrophilicity and the electrodonating and electroaccepting powers have been used as descriptors of several and diverse chemical situations [12-27]. The definition of electrophilicity provided by Parr *et al.* [2] rests in the very well known and widely used model where the energy of a system is considered to be a continuous and differentiable function of the number of electrons [28]. In this model, that will be called the 1-parabola or the Parr-Pearson (PP) model, the differentiability assumption implies that the response of a chemical species to the processes of donating or accepting charge are the same. Even though the PP model is in conflict with the ensemble theorem [29], in its almost 30 years of existence it has proved to be extremely useful to explain and understand several chemical concepts and principles. In an effort to circumvent the differentiability issue, Gázquez, Cedillo and Vela [1] proposed a 2-parabolas model that led to the definition of the electrodonating and electroaccepting powers. This model will be called the GCV model. The GCV

model incorporates the non-differentiability of the energy at an integer number of electrons by assuming that it has a quadratic behavior for fractional occupancies. This assumption does not fully comply with the ensemble theorem, but it captures an essential aspect of charge transfer of a species with an integer number of electrons, namely, that it depends on the direction of flow or, in more plain language, that receiving electrons is different from giving them away.

In this work, and for the sake of completeness, a brief review of the ensemble theorem and the 1-parabola (PP) model are presented first, followed by a more detailed presentation of the 2-parabolas (GCV) model, putting special emphasis in the important role played by the particle reservoir or electron bath in the definition of the electrodonating and electroaccepting powers. It will be shown that the GCV model recovers several consequences of the ensemble theorem that were not fully shown in the original derivation, and provides a better understanding of the physical meaning of these new global reactivity coefficients. The last contribution of this work is to present an analysis of the behavior of the electrodonating and electroaccepting powers in neutral atoms, addressing the issue of the relation between these indexes and the identification of the regions in the electroaccepting-electrodonating plane where one can locate species with different combinations of electro-negativity and hardness.

The Ensemble Theorem

A fundamental theorem of electronic structure theory is the ensemble theorem [29-31] that states that at 0 K, the dependence of a size consistent property P with the number of electrons is given by the expression

$$P(N^0 + \Delta N) = \begin{cases} -\Delta N P(N^0 - 1) + (1 + \Delta N)P(N^0), & -1 \leq \Delta N \leq 0, \\ (1 - \Delta N)P(N^0) + \Delta N P(N^0 + 1), & 0 \leq \Delta N \leq 1 \end{cases} \quad (1)$$

where N^0 is a positive integer and ΔN is the change in the number of electrons. Eq. (1) simply tells that the function $P(N)$ is a continuous function of the number of electrons and it is formed by a series of straight lines connecting the values of the property at the corresponding integer number of electrons. From Eq. (1), the derivative of this property with respect to the number of electrons is

$$\frac{\partial P}{\partial N} = \begin{cases} \left. \frac{\partial P}{\partial N} \right|^- = P(N^0) - P(N^0 - 1), & N^0 - 1 \leq N \leq N^0, \\ \left. \frac{\partial P}{\partial N} \right|^+ = P(N^0 + 1) - P(N^0), & N^0 \leq N \leq N^0 + 1 \end{cases} \quad (2)$$

This expression establishes that, unless the property is a constant, the derivative of this quantity with respect to the number of electrons is discontinuous at all positive integers. For the case of the energy and when the number of electrons N^0 corresponds to the electrically neutral system, the derivative is the chemical potential μ , and from Eq. (2) one has the very well known result

$$\mu = \begin{cases} \mu^- = E(N^0) - E(N^0 - 1) = -I, & N^0 - 1 \leq N \leq N^0, \\ \mu^+ = E(N^0 + 1) - E(N^0) = -A, & N^0 \leq N \leq N^0 + 1 \end{cases} \quad (3)$$

where I is the first vertical ionization potential and A is the vertical electron affinity. For the sake of clarity, even though the notation is self explanatory, the minus (−) superscript indicates the derivative taken from the left of N^0 and the plus (+) for the right derivative. In physical terms, for a neutral system, the left derivative corresponds to the cationic branch while the right derivative to the anionic.

The 1-parabola (Parr-Pearson) model

In 1983, Parr and Pearson [28] introduced a model considering that the change of the energy of a system with respect to the change in the number of electrons ΔN is given by

$$\Delta E(\Delta N) = \mu^0 \Delta N + \frac{1}{2} \eta^0 \Delta N^2, \quad (4)$$

where

$$\begin{aligned} \mu^0 &= -\chi^0 = \frac{I + A}{2} \\ \eta^0 &= I - A \end{aligned}$$

expression that is justified from the Taylor series expansion of the energy as a function of the number of electrons and a functional of the external potential, when the external potential is constant and one keeps terms up to second order; the quantities

μ^0 , η^0 and χ^0 are the chemical potential, global hardness and electronegativity, respectively, of the reference system, and I and A have the same meaning as in the previous section. The model provided by Eq. (4) is the 1-parabola or the Parr-Pearson (PP) model. It must be noted that the definition of hardness used in this work does not include the factor of $\frac{1}{2}$ originally used by Parr and Pearson. In Eq. (4) one is making a crucial assumption: the energy is a continuous and differentiable function of the number of electrons, assumption that is in contradiction with the ensemble theorem described in the previous section. Putting this very important fact aside, Parr and Pearson showed that Eq. (4) provides one way to prove the very well known chemical principle of electronegativity equalization and serves as the starting point to justify the principle of hard and soft acids and bases [32]. In brief, even with its evident flaw, the model proved to be an invaluable tool to understand and justify many well known but empirical facts of Chemistry. Under this model, consider a system that is in contact with a reservoir of electrons (bath) that has a chemical potential μ . On doing this, there will be a charge transfer process that is driven by the grand potential

$$\Delta\Omega(\Delta N) = \Delta E(\Delta N) - \mu\Delta N = \mu^0 \Delta N + \frac{1}{2} \eta^0 \Delta N^2 - \mu\Delta N, \quad (5)$$

and, for a given chemical potential of the bath, the amount of electrons transferred is obtained by minimizing Eq. (5) with respect to ΔN . The solution of the equation $\partial\Delta\Omega/\partial\Delta N = 0$, is

$$\Delta N = \frac{\mu - \mu^0}{\eta^0}. \quad (6)$$

The change of energy associated with this charge transfer that minimized the grand potential is

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{\mu^2 - (\mu^0)^2}{\eta^0}, \quad (7)$$

which is a concave upward parabola like the one depicted in Figure 1. Clearly, when the chemical potential of the bath is zero the energy change of the system is the most negative, i. e.,

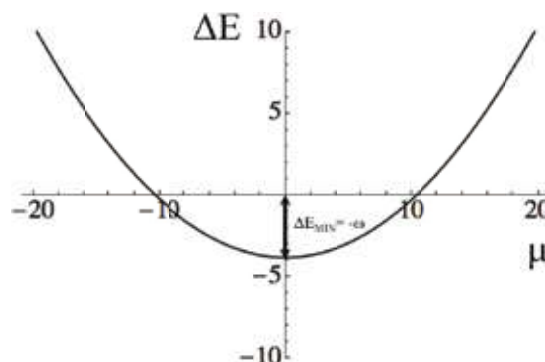


Fig. 1. Plot of the change in the energy ΔE with respect to the chemical potential μ of the electron bath for the 1-parabola model. The values are for the neutral fluorine atom. The energy is in eV and the chemical potential in eV/electron.

it is a minimum, and from Eqs. (6) and (7), it corresponds to a change in the number of electrons and energy given by

$$\Delta N = -\frac{\mu^0}{\eta^0}, \quad (8)$$

and

$$\Delta E_{MIN} = -\frac{1}{2} \frac{(\mu^0)^2}{\eta^0}, \quad (9)$$

respectively. Note that these two quantities become independent of the properties of the surroundings (bath) and depend, solely, on characteristics of the system. Eq. (9) motivates the definition of the electrophilicity as

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta}, \quad (10)$$

where χ is the electronegativity and where the superscript 0 has been dropped. Thus, electrophilicity can be interpreted as the negative of the minimum energy change that a chemical system attains when it is in contact with a reservoir of electrons and, as it was described above, this minimum is reached when the chemical potential of the bath is exactly zero, fact that was used by Parr, *et al.* [2] in the original derivation. According to this definition, the most electronegative and/or softer systems will become more stable by transferring charge from the bath of electrons than those that are less electronegative and/or harder.

The 2-parabolas (Gázquez-Cedillo-Vela) model

The model of the previous section assumes that the energy is a continuous and differentiable function of the number of electrons, which is in conflict with the ensemble theorem. This fact has a tremendous impact in any charge transfer process because it establishes that the amount of electrons transferred in a chemical event is not the same when the system is donating or receiving electrons. As it was mentioned before, the incorporation of this fact was one of the motivations to introduce the 2-parabolas model. In this model, the change in the energy associated with a charge transfer event is written as

$$\Delta E^{-/+}(\Delta N^{-/+}) = \mu^{-/+} \Delta N^{-/+} + \frac{1}{2} \eta(\Delta N^{-/+})^2, \quad (11)$$

where the superscripts are used to distinguish the direction of charge transfer: minus (−) for the case of donation, and plus (+) for the acceptance of electrons; the chemical potentials μ^- and μ^+ are introduced to discern between the left and right derivatives, respectively. This model does not comply completely with the ensemble theorem since the energy is not a set of straight lines but a set of parabolas. However, it captures one of its fundamental consequences, namely, that charge transfer distinguishes the direction of electron flow. Proceeding in a similar way as was done with the PP model, and considering that the system is in contact with an electron reservoir with chemical potential μ , then, the direction of charge flow is governed by the grand potential

$$\Delta\Omega^{-/+}(\Delta N^{-/+}) = \Delta E^{-/+}(\Delta N^{-/+}) - \mu\Delta N^{-/+} = (\mu^{-/+} - \mu)\Delta N^{-/+} + \frac{1}{2}\eta(\Delta N^{-/+})^2, \quad (12)$$

and the charge transferred between the system and the bath is obtained minimizing $\Delta\Omega^{-/+}$ with respect to the amount of transferred electrons $\Delta N^{-/+}$. This minimization leads to

$$\Delta N^{-/+} = \frac{\mu - \mu^{-/+}}{\eta}, \quad (13)$$

expression that reduces to the 1-parabola result when $\mu^- = \mu^+ = \mu^0$, which simply corresponds to the assumption of differentiability of the energy with respect to the number of electrons. Note that to avoid a cumbersome notation, in this section the superscript 0 has been dropped in the expressions for μ^- , μ^+ , and η , but they correspond to the right and left first derivatives, and to the second derivative, respectively, when one approaches the corresponding integer number of electrons N^0 . Substituting Eq. (13) in Eqs. (11) and (12), one obtains that the change of the energy and grand potential are given by:

$$\Delta E^{-/+}(\mu) = \frac{\mu^2}{2\eta} \frac{(\mu^{-/+})^2}{2\eta}, \quad (14)$$

and

$$\Delta\Omega^{-/+}(\mu) = -\frac{(\mu - \mu^{-/+})^2}{2\eta}. \quad (15)$$

Analogously to the PP model, it is clear from Eq. (14) that the minimum attainable energy is obtained when the chemical potential of the bath is zero, and this minimum energy is

$$\Delta E_{MIN}^{-/+} = -\frac{(\mu^{-/+})^2}{2\eta}, \quad (16)$$

which justifies the introduction (definition) of the electrodonating (ω^-) and electroaccepting (ω^+) powers:

$$\omega^{-/+} = \frac{(\mu^{-/+})^2}{2\eta}. \quad (17)$$

With these two global reactivity indexes the minimum energy attained by a system interacting with a bath of electrons can be simply expressed as

$$\Delta E_{MIN}^{-/+} = -\omega^{-/+}, \quad (18)$$

where it is clear that the change in energy is different for the two possible directions of electron flow. The physical interpretation of the electrodonating and electroaccepting powers goes parallel to that of the PP model: they are the lowest attainable energies of a system in contact with an electron reservoir when one distinguishes between the directions of electron transfer.

One last ingredient is necessary to complete this model and it is an assumption regarding the global hardness. From the ensemble theorem [see Eq. (3)] it is possible to write the first derivative of the energy with respect to the number of electrons, i.e., the chemical potential, as

$$\frac{\partial E}{\partial N} = \mu(N^0 + \Delta N) = \mu^- + (\mu^+ - \mu^-)\Theta(\Delta N), \quad (19)$$

where $\Theta(x)$ is the Heaviside step function. Taking the derivative of Eq. (19) with respect to the number of electrons and using the fact that the derivative of the Heaviside function is a Dirac delta function $\delta(x)$, one is lead to

$$\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} = \eta(N^0 + \Delta N) = (\mu^+ - \mu^-) \delta(\Delta N), \quad (20)$$

which establishes that the second derivative of the energy is zero, when the number of electrons is fractional, and diverges, for all integer numbers of electrons. One cannot use Eq. (20) in a continuous model, like GCV, but it can be used as a justification to suggest that the hardness of the model is related to the left- and right-derivatives by

$$\eta = \mu^+ - \mu^-, \quad (21)$$

which constitutes the last assumption of the GCV model.

Evaluating Eq. (11), for $\Delta N^- = -1$ and $\Delta N^+ = 1$, which correspond to $\Delta E^- = I$ and $\Delta E^+ = -A$, respectively, and using Eq. (21), one obtains that the left- and right-chemical potentials in terms of the ionization potential and electron affinity are given by

$$\mu^- = -\frac{1}{4}(3I + A), \quad (22)$$

and

$$\mu^+ = -\frac{1}{4}(I + 3A), \quad (23)$$

expressions originally derived in the GCV model. Substituting Eqs. (22) and (23) in Eqs. (17) and (21) lead to the expressions for the electrodonating and electroaccepting powers in terms of the ionization potential and the electron affinity [see Eqs. (12) and (13) of reference 1]. It is worth to underline that one important difference between the GCV model and the ensemble theorem rests, precisely, in Eqs. (22) and (23), which are different from those predicted by the ensemble theorem and given by Eqs. (3). In this vein, one could be tempted to use Eqs. (3) in the definitions of the electrodonating and electroaccepting powers, however, this is incorrect since the only way to recover the ensemble theorem results is abandoning the quadratic nature of the model.

One can gain a better understanding of the physical implications of the model by plotting the changes in the energy and the grand potential as functions of the chemical potential of the bath, as depicted in Figures 2 and 3, where a particular atom is used, fluorine in this case, but the results are general. A first feature to be noted from Figure 2 is that the change in the energy for the donating ($-$, red curve) process is more negative than that corresponding to the acceptance of electron charge ($+$, blue curve). This reflects the fact that more energy is required to extract an electron from a neutral system than from an anion, or that the successive ionization potentials have the order $\dots < I_{N+2} < I_{N+1} < I_N < L$. On can also note that there are intervals of the chemical potential of the bath where the charge flow helps to stabilize energetically the system. Thus,

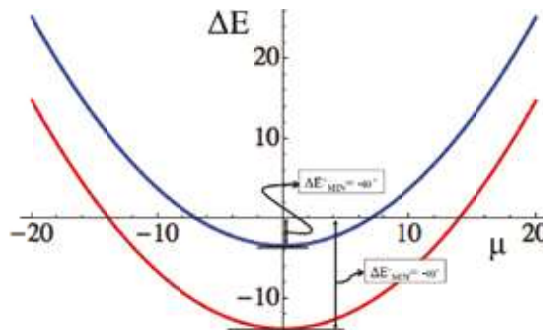


Fig. 2. Plot of the changes in the energies ΔE^- (red) and ΔE^+ (blue) with respect to the chemical potential μ of the electron bath for the 2-parabolas model. The values are for the neutral fluorine atom. The energies are in eV and the chemical potential in eV/electron. See text for more details.

$\Delta E^{-/+} < 0$ in the intervals $-\mu^{-/+} < \mu < \mu^{-/+}$ that correspond to the donation/acceptance (red/blue curve) of electrons to/from the particle bath. The most important feature related to the definition of the electrodonating and electroaccepting powers is that, independently of the direction of electron flow and from an energetic point of view, the situation where the system becomes more stable is when the chemical potential of the bath is null ($\mu = 0$). These minimum energies are shown in Figure 2 and are used to emphasize their relation with the definition of the electrodonating and electroaccepting powers.

Figure 3 has several very interesting implications that, in the authors' opinion, were not fully exploited in the original GCV presentation of $\omega^{-/+}$. The grand potentials of the GCV model corresponding to the donation and acceptance of electrons from the reservoir are depicted in Figure 3. The first aspect that must be appreciated is that both grand potentials are always negative, indicating that the transfer of electrons between the system (an open quantum system) and the reservoir is a process that always occurs spontaneously. The green

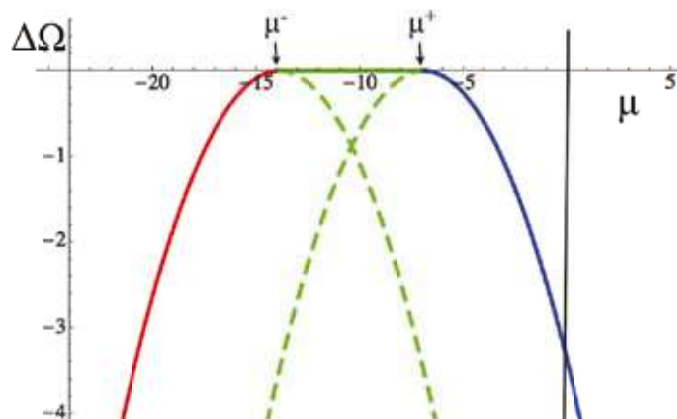


Fig. 3. Plot of the changes in the grand potentials $\Delta\Omega^-$ (red) and $\Delta\Omega^+$ (blue) with respect to the chemical potential μ of the electron bath for the 2-parabolas model. The values are for the neutral fluorine atom. The grand potentials are in eV and the chemical potential in eV/electron. See text for more details.

dashed branches are situations where the electron flow violates its natural direction and, consequently, must be neglected from the model. To appreciate this more clearly one can plot the change in the number of electrons associated to each process as a function of the chemical potential of the bath, as depicted in Figure 4.

The straight lines shown in Figure 4 correspond to those obtained by Eq. (13), and they can also be derived by using the fact that the grand potential is the Legendre transform of the energy with respect to the chemical potential and, consequently, that $\partial\Delta\Omega/\partial\mu = -\Delta N$, which together with Eq. (15) leads to Eq. (13). The slopes of both straight lines are the same (they are parallel) and equal to the softness of the system $S = 1/\eta$, and they cross the μ -axis at $\mu = \mu^{\pm}$, points marked by the small vertical arrows in figure 4. Considering these facts and assuming that the model satisfies the inequality $\mu^- < \mu^+$, which follows from the satisfaction of $I > A$ and Eq. (3), one can identify the line at the extreme left in figure 4 with the donation process and the right one with the acceptance of electrons. Focusing on the left line, it is evident that for $\mu < \mu^-$ (the red line segment in Figure 4) the number of electrons transferred ΔN is negative but, for $\mu > \mu^-$ (the dashed green segment, continuation of the red segment) ΔN is positive, result that is in conflict with the expected direction of electron flow. A similar analysis can be done with the accepting process except that in this case the conclusion is that the segment with physical reality is the solid blue segment that corresponds to the situation when the chemical potential of the bath satisfies that $\mu > \mu^+$, and the dashed green segment has to be discarded. Thus, coming back to the grand potential depicted in Figure 3, the previous analysis allows one to discard the dashed green segments of the two parabolas and to establish that the change of the grand potential of the GCV model consists of the solid red, solid green and solid blue segments. Physically, the solid green horizontal line predicts that when the chemical potential of the bath is in the interval $\mu^- < \mu < \mu^+$ there is no flow of electrons between the open system and the electron reservoir. This fact is in partial agreement with the prediction from the ensemble theorem; partial, because the model assumes the existence of the second derivative of the energy with respect to the number

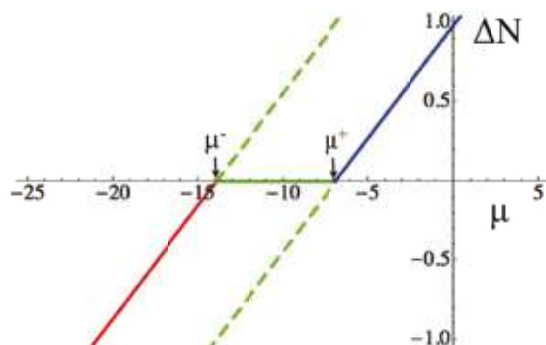


Fig. 4. Plot of the changes in the number of electrons ΔN of the open quantum with respect to the chemical potential μ of the electron bath for the 2-parabolas model. The values are for the neutral fluorine atom. The chemical potential is in eV/electron. See text for more details.

of electrons which in turn implies that $\mu^- \neq -I$ and $\mu^+ \neq -A$, as was already noted above.

Relation between ω^- and ω^+

As it was mentioned in the Introduction, the electrodonating and electroaccepting powers have been used to try to rationalize several aspects of chemical reactivity, especially as an aid to classify the behavior of several substances as potential antioxidants or radical scavengers [17, 19-22]. Some of these attempts have proposed the usage of plots of ω^- vs. ω^+ , and indeed it has been possible to identify families of substances that will behave in a similar fashion. In this section it is shown that some of the observed behavior can be explained by means of the results presented in the previous section and the intention is to provide guidelines for a better understanding of this kind of plots.

Since very reliable experimental information about the first ionization potentials and the electron affinities of neutral atoms is available in the literature [33, 34] the discussion herein presented is limited to these systems. The data used to obtain the plots of this section is presented in Table 1. Surprisingly, even though the electrophilicity, and the electrodonating and electroaccepting powers have been evaluated for atoms, to the authors' knowledge, the only attempt to discuss its periodic behavior is that of reference [35]. The behavior of the electrodonating and electroaccepting powers, together with the electrophilicity is depicted in Figure 5. The first feature to be noted is that, as it was predicted in the previous section, the electrodonating power of an atom is always larger than the electroaccepting power, difference that reflects the fact that the ionization potential is larger than the electron affinity. One can also see that the periodic behavior of the electroaccepting power is very similar to that of the electrophilicity. Within a row of the Periodic Table, the maximum value of these three global reactivity indexes is found for the halogens, with the addition of Helium. This observation allows one to establish that halogens are the neutral atoms that become more stable when they accept charge from the electron reservoir, and more unstable when they give away electrons to the bath. Contrasting with the maxima, the minima values within a row are different. The minima in the electrodonating power are found for the alkaline metals and in the alkaline-earth metals for the case of the electroaccepting power. This means that alkaline metals are not stabilized much when they receive electrons while the halogens become much more stable taking electrons from the bath, situation that agrees with the known behavior of these elements. Care should be taken in the interpretation of ω^- because, as it was explained in the previous section, this channel of charge transfer is not active until the chemical potential of the bath is less or equal than μ^- , and as Eq. (14) predicts all transfer of electrons from the open quantum system to the bath are energetically unfavorable. Thus, when one is seeking for systems with good electrodonating capabilities, one should look for systems with small ω^- . That is, the lower the electrodonating power the better its donation capabilities will be.

The foregoing discussion does not invalidate to try to establish a relation between ω^- and ω^+ . To this end, consider

Table 1. Experimental values of the first ionization potentials (I) and of the electron affinities (A) of the first 54 neutral atoms of the Periodic Table that were taken from references 33,34. The electrodonating (ω^-), electroaccepting (ω^+), and electrophilicity are calculated according to Eqs. (17) and (10), respectively, using its corresponding expressions for the chemical potentials and hardness. All energies are in eV.

Z	Atom	I	A	ω^-	ω^+	ω
1	H	13.60	0.75	8.40	1.22	2.00
2	He	24.59	0.00	13.83	1.54	3.07
3	Li	5.39	0.62	3.69	0.69	0.95
4	Be	9.32	0.00	5.24	0.58	1.17
5	B	8.30	0.28	4.94	0.65	1.15
6	C	11.26	1.26	7.67	1.41	1.96
7	N	14.53	0.00	8.17	0.91	1.82
8	O	13.62	1.46	9.21	1.67	2.34
9	F	17.42	3.40	13.81	3.40	3.86
10	Ne	21.56	0.00	12.13	1.35	2.70
11	Na	5.14	0.55	3.47	0.63	0.88
12	Mg	7.65	0.00	4.30	0.48	0.96
13	Al	5.99	0.44	3.82	0.60	0.93
14	Si	8.15	1.39	6.17	1.40	1.68
15	P	10.49	0.75	6.66	1.04	1.62
16	S	10.36	2.08	8.30	2.08	2.34
17	Cl	12.97	3.62	12.09	3.80	3.68
18	Ar	15.76	0.00	8.87	0.99	1.97
19	K	4.34	0.50	2.98	0.56	0.76
20	Ca	6.11	0.00	3.44	0.38	0.76
21	Sc	6.54	0.19	3.86	0.50	0.89
22	Ti	6.82	0.08	3.91	0.46	0.88
23	V	6.74	0.53	4.33	0.70	1.06
24	Cr	6.77	0.67	4.51	0.79	1.13
25	Mn	7.44	0.00	4.19	0.47	0.93
26	Fe	7.87	0.16	4.58	0.57	1.05
27	Co	7.86	0.66	5.10	0.84	1.26
28	Ni	7.64	1.16	5.59	1.19	1.49
29	Cu	7.73	1.23	5.73	1.25	1.54
30	Zn	9.39	0.00	5.28	0.59	1.17
31	Ga	6.00	0.30	3.67	0.52	0.87
32	Ge	7.90	1.20	5.78	1.23	1.54
33	As	9.81	0.81	6.35	1.04	1.57
34	Se	9.75	2.02	7.91	2.02	2.24
35	Br	11.81	3.37	11.15	3.56	3.41
36	Kr	14.00	0.00	7.88	0.88	1.75
37	Rb	4.18	0.49	2.88	0.54	0.74
38	Sr	5.70	0.00	3.21	0.36	0.71
39	Y	6.38	0.31	3.90	0.55	0.92
40	Zr	6.84	0.43	4.28	0.64	1.03
41	Nb	6.88	0.89	4.84	0.95	1.26
42	Mo	7.10	0.75	4.79	0.86	1.21
43	Tc	7.28	0.55	4.66	0.74	1.14
44	Ru	7.37	1.05	5.30	1.09	1.40
45	Rh	7.46	1.14	5.47	1.17	1.46
46	Pd	8.34	0.56	5.26	0.81	1.27
47	Ag	7.58	1.30	5.75	1.31	1.57
48	Cd	8.99	0.00	5.06	0.56	1.12
49	In	5.79	0.30	3.55	0.51	0.84
50	Sn	7.34	1.20	5.49	1.22	1.48
51	Sb	8.64	1.07	6.01	1.16	1.56
52	Te	9.01	1.97	7.47	1.98	2.14
53	I	10.45	3.06	10.01	3.26	3.09
54	Xe	12.13	0.00	6.82	0.76	1.52

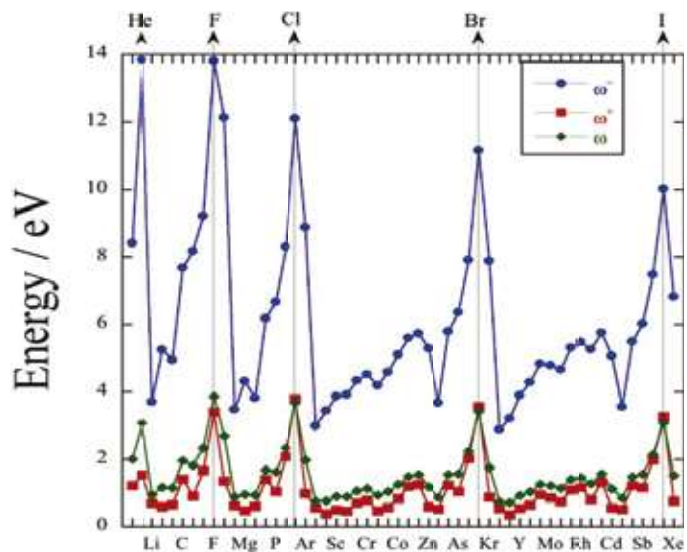


Fig. 5. Electrodonating and electroaccepting powers from the GCV model, and the electrophilicity defined by Parr, Von Szentpatly and Liu for the first 54 neutral atoms in the Periodic Table. See text for details.

expressing these reactivity indexes in terms of the electronegativity, χ , and the hardness, η , namely,

$$\omega^- = \frac{(2\chi + \eta)^2}{4\eta} \quad (24)$$

$$\omega^+ = \frac{(2\chi - \eta)^2}{4\eta} \quad (25)$$

Since $I > A$, the electronegativity and the global hardness are positive and then, from Eqs. (24-25) one has that $\omega^- > \omega^+$, as it has been mentioned several times before. These last equations also allow one to establish that the relation between the electrodonating and electroaccepting powers is given by

$$\frac{\omega^+}{\omega^-} = \left(\frac{2\chi - \eta}{2\chi + \eta} \right)^2, \quad (26)$$

indicating that the plot of ω^+ vs. ω^- is a line that crosses the origin with slopes given by Eq. (26). To identify regions where systems of a given class will be located in the $\omega^+ - \omega^-$ plane one can use Eq. (26) that suggests the existence of the following 4 classes:

$$\text{I.} \quad \chi \gg \eta, \Rightarrow \frac{\omega^+}{\omega^-} \cong 1. \quad (27)$$

$$\text{II.} \quad \chi \ll \eta, \Rightarrow \frac{\omega^+}{\omega^-} \cong 0. \quad (28)$$

$$\text{III.} \quad \chi = \eta, \Rightarrow \frac{\omega^+}{\omega^-} = \frac{1}{9}. \quad (29)$$

$$\text{IV.} \quad \chi = \frac{\eta}{2}, \Rightarrow \frac{\omega^+}{\omega^-} = 0. \quad (30)$$

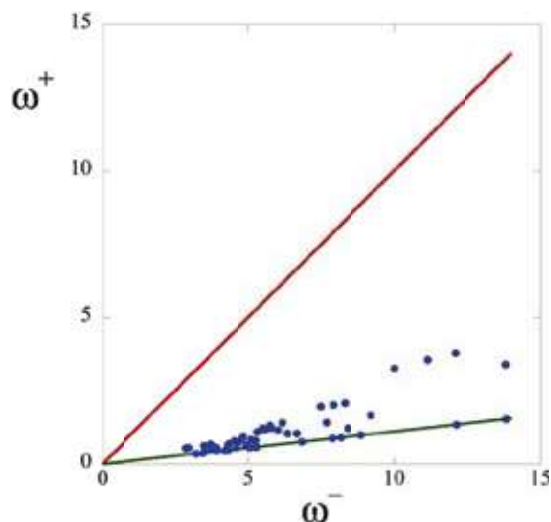


Fig. 6. The electrodonating and electroaccepting powers for the first 54 neutral atoms in the Periodic Table. The red and green lines have slopes of 1 and 1/9, respectively.

Classes I and II show that sets of systems that are much more electronegative than hard or that are much more harder than electronegative cannot be distinguished and will be located along the line with a slope of 45° in the $\omega^+ - \omega^-$ plane. Systems belonging to class III are those with very similar electronegativities and hardnesses; these systems lie along the line with a slope of approximately 6.3° and, from the relation between hardness and electronegativity with the first ionization potential and electron affinity, one can see that the systems belonging to this class are those with null electron affinities like the noble gases, closed shells and half-filled shells. Class IV determines the condition needed for systems to lie in the horizontal axis, and one does not expect to have systems lying in this line because the electron affinities corresponding to this line are negative. Finally, it is important to recall that the condition $\omega^+ < \omega^-$ implies that the only region of the $\omega^+ - \omega^-$ plane that will be occupied is the lower half triangle of the first quadrant. To support the preceding analysis, the electrodonating and electroaccepting powers of the neutral atoms in the Periodic Table in the $\omega^+ - \omega^-$ plane are depicted in Figure 6. In this Figure, the red line corresponds to systems belonging to cases I and II, described above, the green line to those of class III, and the horizontal (ω^-) axis to class IV. As expected, most of the neutral atoms cluster in the region between the red and green lines. There is no unique line correlating these two global indexes, fact that supports the idea that one should try to group systems having a common characteristic, like the conditions used in the classes described above, before attempting any correlation of these properties.

Conclusions

In this contribution we have revisited the derivations of the electrophilicity introduced by Parr, *et al.* [2] and of the electro-

donating and electroaccepting powers introduced by Gázquez, *et al.* [1], focusing on a presentation where one considers the system under study as an open quantum system in contact, and in equilibrium, with a reservoir of electrons. As it was shown, there are no new results but, in the authors' opinion, this presentation clarifies some aspects of the original derivations of these reactivity indexes. The approach presented here has shown why, in both models, the definitions of these global reactivity coefficients appear naturally when the chemical potential of the bath is zero, and it also provides an explanation to the fact that in the 2-parabolas model the change in the energy of the system, when it is donating electrons to the bath, is always positive. It has also been realized that the GCV model accounts for the fact that at 0 K an open quantum system in equilibrium with a bath of electrons has no electron transfer when the chemical potential of the bath, μ , is in the interval $\mu^- < \mu < \mu^+$, in almost full agreement with the exact result. The quadratic nature of the model manifests itself with the fact that $-\mu^-$ and $-\mu^+$ are different from the ionization potential and electron affinity, respectively. To explore in more detail the nature of the electrodonating and electroaccepting powers, its behavior for the first 54 neutral atoms in the Periodic Table was analyzed and was used to rationalize the distribution of systems in the $\omega^+ - \omega^-$ plane. The authors hope that the results of this work will encourage more researchers to use these global reactivity coefficients in their attempts to correlate observed chemical behavior with molecular properties.

Acknowledgements

It is an honor and a pleasure to contribute to this special issue dedicated to Prof. José Luis Gázquez. We celebrate the achievements of Prof. Gázquez in Density Functional Theory, particularly in Chemical Reactivity Theory. And we also celebrate that we had the opportunity of being his students, colleagues, but most of all, his friends. AUOV thanks Conacyt for a doctoral fellowship. This work was partially funded by Conacyt project # 128369.

References

- Gázquez, J. L.; Cedillo, A.; Vela, A. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1966.
- Parr, R. G.; von Szentpaly, L.; Liu, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922.
- Maynard, A. T.; Huang, M.; Rice, W. G.; Covell, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 11578.
- Chermette, H. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 129.
- Gázquez, J. L. *J. Mex. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 3.
- Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793.
- Chattaraj, P. K.; Sarkar, U.; Roy, D. R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2065.
- Chattaraj, P. K.; Roy, D. R. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, PR46.
- Chattaraj, P. K.; Giri, S.; Duley, S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, PR43.
- Mayr, H.; Breugst, M.; Ofial, A. R. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50*, 6470.

11. von Szentpaly, L. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8528.
12. Chamorro, E.; Chattaraj, P. K.; Fuentealba, P. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7068.
13. Elango, M.; Parthasarathi, R.; Narayanan, G. K.; Sabeelullah, A. M.; Sarkar, U.; Venkatasubramanian, N. S.; Supramanian, V.; Chattaraj, P. K. *J. Chem. Sci.* **2005**, *117*, 61.
14. Roy, D. R.; Giri, S.; Chattaraj, P. K. *Mol. Divers.* **2009**, *13*, 551.
15. Roy, D. R.; Parthasarathi, R.; Maiti, B.; Subramanian, V.; Chattaraj, P. K. *Biorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 3405.
16. Roy, D. R.; Sarkar, U.; Chattaraj, P. K.; Mitra, A.; Padmanabhan, J.; Parthasarathi, R.; Subramanian, V.; Van Damme, S.; Bultinck, P. *Mol. Divers.* **2006**, *10*, 119.
17. Martinez, A.; Rodriguez-Girones, M. A.; Barbosa, A.; Costas, M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9037.
18. Moens, J.; Jaque, P.; De Proft, F.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6023.
19. Martinez, A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4915.
20. Martinez, A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3212.
21. Martinez, A.; Rodriguez-Girones, M. A.; Barbosa, A. *Ardeola* **2009**, *56*, 287.
22. Martinez, A.; Vargas, R.; Galano, A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 12113.
23. Galano, A.; Narciso-Lopez, M.; Francisco-Marquez, M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5796.
24. Martinez, A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21240.
25. Martinez, A.; Alonso, J. C.; Sansores, L. E.; Salcedo, R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12427.
26. Ramirez-Ramirez, J. Z.; Vargas, R.; Garza, J.; Gazquez, J. L. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7945.
27. Valdespino-Saenz, J.; Martinez, A. *J. Mol. Struct.-Theochem* **2010**, *939*, 34.
28. Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.
29. Perdew, J. P.; Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1691.
30. Ayers, P. W. *J. Math. Chem.* **2008**, *43*, 285.
31. Yang, W. T.; Zhang, Y. K.; Ayers, P. W. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5172.
32. Ayers, P. W. *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 161.
33. Hotop, H.; Lineberger, W. C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, 731.
34. Moore, C. E. *Ionization potentials and ionization limits derived from the analyses of optical spectra*, National Bureau of standards; NSRDS-NBS, **1970**, 34, IV, 8.
35. Islam, N.; Ghosh, D. C. *Int. J. Quantum Chem.* **2011**, *111*, 3556.

Global and Local Partitioning of the Charge Transferred in the Parr–Pearson Model

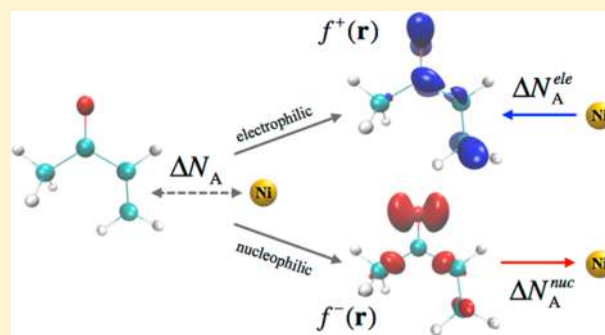
Angel Ulises Orozco-Valencia,[†] José L. Gázquez,[‡] and Alberto Vela^{*,†}

[†]Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Colonia San Pedro Zacatenco, Ciudad de México, 07360 México

[‡]Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Ciudad de México, 09340 México

Supporting Information

ABSTRACT: Through a simple proposal, the charge transfer obtained from the cornerstone theory of Parr and Pearson is partitioned, for each reactant, in two channels: an electrophilic, through which the species accepts electrons, and the other, a nucleophilic, where the species donates electrons. It is shown that this global model allows us to determine unambiguously the charge-transfer mechanism prevailing in a given reaction. The partitioning is extended to include local effects through the Fukui functions of the reactants. This local model is applied to several emblematic reactions in organic and inorganic chemistry, and we show that besides improving the correlations obtained with the global model it provides valuable information concerning the atoms in the reactants playing the most important roles in the reaction and thus improving our understanding of the reaction under study.



1. INTRODUCTION

In a landmark paper for chemical reactivity in density functional theory (CRDFT),^{1–6} Parr and Pearson⁷ (PP) proposed a charge-transfer model that provided a theoretical foundation for the hard and soft acids and bases (HSAB) principle.^{8–10} The model stands on classical concepts in chemistry such as electronegativity^{11,12} and hardness^{7,13} and assumes that the energy of a chemical species is a smooth and differentiable function of the number of electrons that can be represented as a quadratic function of this variable (the 1-parabola model that we will denote as the PP model). One of the criticisms that has been raised for the PP model is that the smoothness assumption is in contradiction to the ensemble theorem (ET) that establishes that at 0 K the energy as a function of the number of electrons is a piecewise continuous function comprising a series of straight lines connected at integer values.^{14–16} Despite its evident flaw, Parr and Pearson and many others^{17–31} have shown the tremendous usefulness of the venerable PP model in explaining many aspects of chemical reactivity, the HSAB principle among them.^{32–41} Using the PP model, one can easily show that the change in the energy involved in the association reaction $A + B \rightarrow AB$ can be expressed in terms of the electronegativities and hardnesses of the reacting species, providing a solid theoretical foundation to Sanderson's electronegativity equalization⁴² and the HSAB principles.^{8,9,32,33,37,40,43,44}

Pearson showed that if the number of electrons transferred in an association reaction is large, then it is likely that it may have a low activation barrier. Thus, Pearson used the amount of

charge transferred to explain the reactivity of organic and inorganic molecules interacting with a common substrate, finding good correlations between the number of electrons transferred with kinetic and equilibrium constants for different association reactions.^{45,46} The reason for obtaining these good correlations is that the PP model appropriately describes the kinetics of reactions that have an early transition state (ETS) where, according to Hammond's postulate, the structure of the transition state (TS) resembles that of the reactants and, consequently, one could explain the reaction without a detailed knowledge of the reaction path.

Later on, Pearson⁴⁵ also used the PP model to explain the reactivity trends observed in complexation reactions between organometallic compounds (NiL_3 , where L is a phosphine ligand) and a set of alkenes, a problem that was experimentally studied by Tolman.⁴⁷ The rate-determining step in these reactions is precisely the association between Ni and the corresponding alkene. Tolman argued that the driving force in these reactions is the interaction between the frontier molecular orbitals (FMOs) of Ni and the alkene, and in this case, the charge transfer from nickel to the alkene explains the reactivity trends. This is the classical Dewar–Chatt–Duncanson π -back-bonding model.^{48,49} Pearson showed that the larger the amount of charge transferred in the complexation of NiL_3 , the larger the

Received: February 22, 2017

Revised: March 24, 2017

Published: April 20, 2017

equilibrium constant of the reaction and hence its reactivity. In other words, he showed that the most electrophilic alkenes are the most reactive toward nickel.

More recently, Bagaria et al.⁵⁰ used the PP model to propose a scheme called comprehensive decomposition analysis of stabilization energy (CDSE). These authors used CDSE in Diels–Alder cycloadditions to establish if the reaction proceeds by normal electron demand (NED) or inverse electron demand (IED). Their results are very satisfactory and strengthen the value of using the PP model to describe the chemical reactivity.^{50,51}

Considering the previous paragraphs, our aims in this work are twofold. First, we propose a partitioning of the amount of charge transferred as obtained from the PP model that establishes a connection with the concepts of nucleophilicity and electrophilicity. Second, we extend the global PP model, including the charge-transfer partitioning, to include local contributions, aiming to improve the correlations between the amount of charge transferred and different reactivity data such as rate constants and equilibrium constants and, more importantly, to determine which are the atoms in the reactants playing the most important role in the reaction.

2. GLOBAL MODEL

According to the first Hohenberg and Kohn theorem,⁵² the energy of a system is a function of the number of electrons, N , and a functional of the external potential, $v(\mathbf{r})$, that we will denote as $E(N)[v(\mathbf{r})]$, where the variables enclosed in parentheses represent a function-like dependence and the variables within brackets correspond to a functional-like dependence. Assuming that the energy is a differentiable function and functional of its corresponding variables, then up to second order, the Taylor expansion of the energy of a system is

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(N + \Delta N)[v(\mathbf{r}) + \Delta v(\mathbf{r})] - E(N)[v(\mathbf{r})] \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \Delta N + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \Delta v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} (\Delta N)^2 + \Delta N \int \left(\frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r})} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \right)_N \Delta v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{2} \iint \left(\frac{\delta^2 E}{\delta v(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}')} \right)_N \Delta v(\mathbf{r}) \Delta v(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (1)$$

This equation is the starting point for the development of CRDFT and describes, up to second order, any chemical event comprising electron transfer (changes in N) and/or structural rearrangements (changes in $v(\mathbf{r})$).^{1,2,5,6,53} In terms of the well-known global, local, and nonlocal reactivity indexes, eq 1 reads as

$$\begin{aligned} \Delta E &= \mu \Delta N + \int \rho(\mathbf{r}) \Delta v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \\ &\frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 + \Delta N \int f(\mathbf{r}) \Delta v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \\ &\frac{1}{2} \iint \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta v(\mathbf{r}) \Delta v(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2)$$

where μ is the chemical potential, $\rho(\mathbf{r})$ is the electron density, η is the chemical hardness, $f(\mathbf{r})$ is the Fukui function (FF), and $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ is the linear response function. It is very important to note that according to the ensemble theorem any size-consistent property of the system, such as E and $\rho(\mathbf{r})$, is a piecewise continuous function of N , connected by straight lines intersecting at every positive integer value.^{14–16} Consequently, the derivative of any of these properties with respect to N , evaluated at any integer number of electrons, is discontinuous. Nonetheless, in CRDFT and in this work, we will assume that the energy and its derivatives are differentiable. Now, from eq 2, when the external potential $v(\mathbf{r})$ is fixed, the change in the energy is simply given by

$$\Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 \quad (3)$$

which is the master equation of the PP model.⁷

Considering that the rate-determining step of the reaction has a TS complied by the association of the reactants and that the geometry of this transition state is very close to those of the isolated reactants, we can consider that the barrier height to reach the TS is controlled mainly by charge transfer and can be evaluated as $\Delta E_{AB} \approx \Delta E_A + \Delta E_B$, where the change in the energy of each reactant is given by an expression such as eq 3. After minimizing ΔE_{AB} with respect to the amount of charge transferred, using the constraint that the number of electrons is conserved, we obtain that the charge transferred in this event is given by

$$\Delta N_A = \frac{\mu_B - \mu_A}{\eta_B + \eta_A} = -\Delta N_B \quad (4)$$

where ΔN_A and ΔN_B are the quantities of charge transferred by species A and B, respectively. Evidently, eq 4 establishes that the direction of flow is determined by the chemical potential difference.

The foregoing derivation is well known and is the heart of the PP model and CRDFT. In what follows, we present a very simple way to partition the number of electrons transferred in the reaction that will allow us to distinguish the electron-transfer process that each species is undergoing, namely, electrophilic and nucleophilic. The motivation comes from the two-parabola model that two of us presented some time ago and that served to justify the introduction of two global reactivity indexes, the electrodonating and electroaccepting powers.^{34,55} Here, we are not using the two-parabola model, but indeed we use its physical ideas to distinguish electron-transfer channels. Thus, if we substitute into eq 4 the chemical potential and the global hardness of the corresponding species in terms of its ionization potential, I , and electron affinity, A , namely,

$$\mu = -\frac{1}{2}(I + A) \quad (5)$$

and

$$\eta = I - A \quad (6)$$

then we can write eq 4 as

$$\Delta N_A = -\frac{A_B - I_A}{2(\eta_B + \eta_A)} + \frac{A_A - I_B}{2(\eta_B + \eta_A)} = -\Delta N_B \quad (7)$$

which is an expression that can be interpreted as a partitioning of the charge transferred in the reaction, a conceptualization

Table 1. Global Indexes, Total and Biphilic Charge Transfer, and the Experimental Equilibrium Constant for a Set of Reactions between Alkenes and Nickel Ni((P-O-*o*-tolyl)₃)₃

alkene	I_A	A_A	μ_A	η_A	ΔN_A	ΔN_A^{ele}	ΔN_A^{nuc}	$\log K_{\text{eq}}^a$
<i>trans</i> -(CN)HC=CH(CN)	11.3	0.9	-6.1	10.4	0.174	0.337	-0.163	8.20
H ₂ C=CH(CN)	11.0	-0.7	-5.1	11.7	0.081	0.291	-0.209	4.60
H ₂ C=CH(COOCH ₃)	10.7	-0.9	-4.9	11.6	0.064	0.282	-0.218	3.80
H ₂ C=CH(COCH ₃)	9.7	-0.6	-4.5	10.3	0.044	0.272	-0.228	3.40
H ₂ C=CH(CF ₃)	11.4	-1.7	-4.8	13.1	0.056	0.278	-0.222	3.00
H ₂ C=CH ₂	10.5	-2.9	-3.8	13.4	-0.012	0.244	-0.256	2.40
H ₂ C=CH(F)	10.5	-3.0	-3.8	13.5	-0.017	0.242	-0.258	1.95
H ₂ C=CH(CH ₂ OCH ₃)	9.6	-2.9	-3.4	12.5	-0.045	0.227	-0.273	0.15
H ₂ C=CH(CH ₃)	9.8	-3.0	-3.4	12.8	-0.040	0.230	-0.270	-0.28
H ₂ C=CH(CH ₂ CH ₃)	9.7	-2.6	-3.5	12.4	-0.034	0.233	-0.267	-0.28
H ₂ C=CH(OCOCH ₃)	9.7	-1.9	-3.9	11.6	-0.009	0.246	-0.254	-0.34
(CH ₃) ₂ C=CH(CH ₃)	8.8	-2.9	-2.9	11.8	-0.079	0.210	-0.290	-3.52
	I_B	A_B	μ_B	η_B				
Ni	4.9	3.1	-4.0	1.8				

^aTaken from ref 47.

that we elaborate on in the following lines. Considering that the hardness of molecules is positive, one can see that when $I_{A/B} > A_{B/A}$, the first term in eq 7 is positive and the second is negative. Then, we can say that the first term represents the amount of charge transferred from B to A (electrophilic process on A, ΔN_A^{ele}) and the second term represents the charge transferred from A to B (nucleophilic process on A, ΔN_A^{nuc}). With this partitioning, eq 7 can be rewritten as

$$\Delta N_A = \Delta N_A^{\text{ele}} + \Delta N_A^{\text{nuc}} = -\Delta N_B \quad (8)$$

where we are introducing the definitions

$$\Delta N_A^{\text{ele}} = -\frac{A_B - I_A}{2(\eta_B + \eta_A)} = -\Delta N_B^{\text{nuc}} > 0 \quad (9)$$

and

$$\Delta N_A^{\text{nuc}} = \frac{A_A - I_B}{2(\eta_B + \eta_A)} = -\Delta N_B^{\text{ele}} < 0 \quad (10)$$

Another point worth noting and that is derived in detail in the Supporting Information is that from the definitions given in eqs 8–10 one can show that the charge transferred through the electrophilic (ΔN_A^{ele}) and nucleophilic (ΔN_A^{nuc}) channels and the total charge transferred to species A (ΔN_A) are related by the expression

$$\Delta N_A^{\text{ele/nuc}} = \frac{1}{2}\Delta N_A \pm \frac{1}{4} \quad (11)$$

Equation 11 implies that finding a linear correlation of a property with any number of electrons transferred, ΔN_A , ΔN_A^{ele} , or ΔN_A^{nuc} , guarantees that the other two will also show a linear correlation, with slopes and intercepts satisfying the relations obtainable from eq 11. To clarify this point, let us assume that we find a linear correlation between a property P and the number of electrons transferred via the electrophilic channel, ΔN_A^{ele} . We can write this linear relationship as

$$P(\Delta N_A^{\text{ele}}) = m^{\text{ele}}\Delta N_A^{\text{ele}} + b^{\text{ele}} \quad (12)$$

where m^{ele} and b^{ele} are the slope and y -intercept, respectively, of the linear relation. Substituting the first form of eq 11, corresponding to that with the plus sign, into eq 12, we obtain

$$P(\Delta N_A) = \frac{m^{\text{ele}}}{2}\Delta N_A + \left(b^{\text{ele}} - \frac{m^{\text{ele}}}{4}\right) \quad (13)$$

showing that we will also have a linear relationship between property P and the total amount of charge transferred, ΔN_A , with a slope that is half of that corresponding to the electrophilic channel and with a y intercept given by the term in parentheses on the right-hand side of eq 13. By subtracting both forms of eq 11, one obtains the relation $\Delta N_A^{\text{ele}} = \Delta N_A^{\text{nuc}} + \frac{1}{2}$, that after substituting it into eq 12 leads to

$$P(\Delta N_A^{\text{nuc}}) = m^{\text{ele}}\Delta N_A^{\text{nuc}} + \left(b^{\text{ele}} + \frac{m^{\text{ele}}}{2}\right) \quad (14)$$

showing that the linear relation between property P and ΔN_A^{nuc} also holds, having the same slope as that of the electrophilic channel and with a y intercept given by the last term in parentheses in eq 14. Finally, it is interesting that by taking the arithmetic average of eqs 12 and 14 one is led to eq 13, indicating that the linear relation between property P and the total charge transferred is the average of the linear relationships corresponding to the electrophilic and nucleophilic charge transfers. This last relation is a consequence of the partitioning of the charge transfer proposed in the present model.

In summary, in this section we propose a partitioning of the total number of electrons transferred according to the PP model that allows one to determine how much charge the species is accepting and donating in a chemical reaction where the rate-determining step is the association of the reactants. We would like to point out that the key partitioning presented in eqs 8–10 has been recently derived by us⁵⁶ using an energy expression different from the two-parabola model, providing further support to the charge-transfer partitioning proposed herein. In the next section, we will use this partitioning of ΔN_A to explain complexation reactions in terms of charge transfer.

3. COMPUTATIONAL DETAILS

All calculations reported in this work were made using software packages Gaussian 09 (G09)⁵⁷ and NWChem^{58,59} with the M06-2X⁶⁰ functional and the 6-311G(d,p) basis set. For nickel,

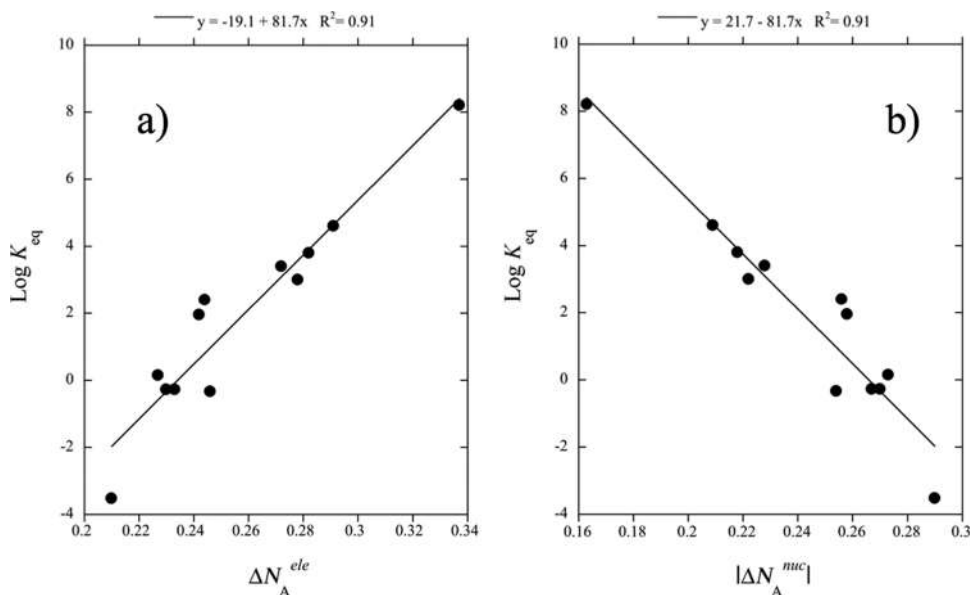


Figure 1. Correlation between the equilibrium constants of the complexation reaction between a series of alkenes and Ni((P-*o*-tolyl)₃)₃ with the number of electrons transferred through (a) the electrophilic channel and (b) the nucleophilic channel using the values reported in Table 1. The linear fit equation and the R^2 correlation coefficient are displayed on top of the plots.

we use the LANL2DZ basis set. A frequency analysis was done to confirm that all of the stationary points located by the optimization procedure correspond to minima in the potential energy surface. The vertical ionization potentials and electron affinities were calculated by their corresponding energy differences. All of the energies involved in these calculations are in eV. As mentioned in the text, the condensed Fukui functions (CFFs) are calculated according to the scheme proposed by Yang and Mortier⁶¹ using the definitions $f_k^+ = q_k(N) - q_k(N+1)$ and $f_k^- = q_k(N-1) - q_k(N)$, where $q_k(N)$ is the charge of atom k in the molecule having N electrons. For the atomic charges, we use Löwdin Population Analysis (LPA)⁶² and Natural Population Analysis (NPA)^{63,64} by means of NBO analysis implemented in Gaussian 09.⁶⁵

4. GLOBAL MODEL: APPLICATION TO COMPLEXATION REACTIONS

Retaining in eq 2 only the terms associated with global charge transfer, the change in energy can be written as

$$\Delta E = \mu\Delta N + \frac{1}{2}\eta(\Delta N)^2 + \Delta N \int f(\mathbf{r}) \Delta v(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (15)$$

Berkowitz has shown that eq 15 describes the chemical reactivity involving charge transfer controlled by frontier orbitals.⁶⁶ This is more clearly appreciated after introducing the approximate Fukui function in terms of the frontier orbital density. Therefore, the PP model applies to chemical reactions with an ETS and is controlled by FMOs where covalent bonding formation is important. For this reason, we have selected the complexation reaction between Ni and alkenes where the FMOs play an important role.^{67,68} In our current approach, all systems are in the gas phase; consequently, the model does not take into account solvation and steric effects.

The complexation reaction is



where $\text{L} = \text{P}(\text{O-}o\text{-tolyl})_3$ is a phosphine ligand. Tolman has argued that the rate-determining step of this reaction is the

association alkene-Ni and that FMOs explain the observed trends in complex formation, also according to the Dewar–Chatt–Duncanson model of π -back-donation (alkene \leftarrow Ni), in which FMOs are the key to understanding this reaction.^{47–49}

To avoid the contribution from steric effects, we consider alkenes composed of 6 to 15 atoms, issue that will be addressed in the next section. These alkenes are substituted by different functional groups that have atoms belonging to only the first row of the periodic table. The substituents selected are the electron-donating groups (EDGs), $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, and $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, and the electron-withdrawing groups (EWGs), $-\text{OCOCH}_3$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{F}$, $-\text{CF}_3$, and $-\text{CN}$. The complete list of alkenes considered is shown in Table 1, and in what follows, they are considered reactant A. The neutral nickel atom will be labeled as reactant B.

Considering that the rate-determining step of the complexation reaction shown in eq 16 is



Pearson used the PP model to determine the total amount of charge transfer, ΔN_A , associated with this reaction. We will use this same reaction and would like to point out that we are considering only the neutral nickel atom in its ground state without the bulky phosphine ligands attached and present in the experiment. This reduces computational difficulties and avoids contributions from steric effects in the reaction rates. The total amount of charge predicted by PP is the same as that obtained in our model; the difference is that now, for each reactant, we will distinguish between electrons transferred through electrophilic and nucleophilic channels. To this end, in Table 1 we report the chemical potentials and hardnesses of the alkenes considered here and also the values for the neutral nickel atom. With these global reactivity indexes, the values of ΔN_A^{ele} and ΔN_A^{nuc} are calculated according to eqs 9 and 10, and their values are also reported in Table 1. A quick glance indicates that both ΔN_A^{ele} and ΔN_A^{nuc} have acceptable correlations with the experimental equilibrium constant, $\log K_{\text{eq}}$.⁴⁷

Table 2. Global Indexes for a Set of Aldehydes, Ketones, and H₂O along with the Global and the Biphilic Charge-Transfer Channels^a

R ₁ R ₂ C=O	I _A	A _A	μ _A	η _A	ΔN _A	ΔN _A ^{ele}	ΔN _A ^{nuc}	pK _{hyd}
(CH ₃) ₂ CO	9.8	-2.2	-3.8	11.9	-0.030	0.235	-0.265	2.70
ClCH ₂ COCH ₃	10.1	-1.3	-4.4	11.4	-0.009	0.246	-0.254	1.00
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	10.0	-2.0	-4.0	12.0	-0.024	0.238	-0.262	0.30
CH ₃ CH ₂ CHO	10.1	-2.1	-4.0	12.2	-0.023	0.239	-0.261	0.20
CH ₃ CHO	10.3	-2.1	-4.1	12.4	-0.020	0.240	-0.260	-0.10
Cl ₂ CHCOCH ₃	10.4	-0.6	-4.9	11.1	0.010	0.255	-0.245	-0.50
ClCH ₂ COCH ₂ Cl	10.6	-1.1	-4.7	11.7	0.004	0.252	-0.248	-1.00
CH ₃ CH ₂ ClCHCHO	10.4	-1.0	-4.7	11.4	0.002	0.251	-0.249	-1.20
ClCH ₂ CHO	10.7	-1.5	-4.6	12.2	-0.002	0.249	-0.251	-1.60
CH ₂ O	10.9	-1.9	-4.5	12.8	-0.005	0.248	-0.252	-3.30
Cl ₃ CCHO	11.1	0.1	-5.6	11.0	0.037	0.268	-0.232	-4.50
	I _B	A _B	μ _B	η _B				
H ₂ O	12.5	-3.3	-4.6	15.8				

^aThe pK_{hyd} values are from ref 74.

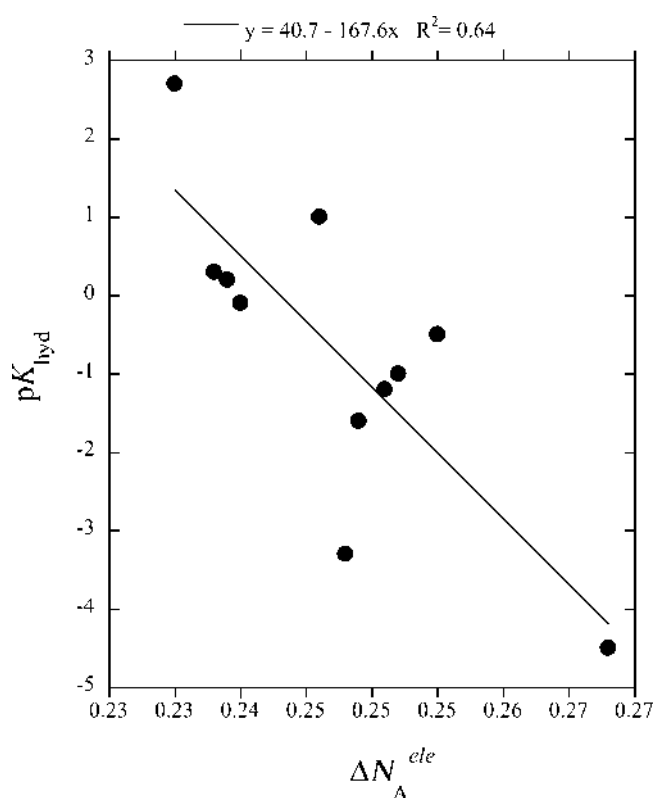


Figure 2. Correlation between the electrophilic channel and pK_{hyd}. Values from Table 2. The linear fit equation and the R² correlation coefficient are displayed on top of the plot.

Another important aspect to be noted is that the total amount of charge does not provide a way to determine if reactant A, the alkene in the present case, is suffering an electrophilic or a nucleophilic attack. The values of ΔN_A in Table 1 indicate that the first five alkenes are accepting charge whereas the rest are electron donors. Our proposed charge-transfer partitioning enables us to determine which charge-transfer process dominates the formation of the TS for the series of reactions under consideration. To do so, we have to postulate the following: the prevailing electron-transfer mechanism occurring in an association reaction is that predicting that the reaction proceeds faster when the number of transferred electrons in the corresponding channel is larger. In Figure 1, we present the plots of

the equilibrium constants against the total number of electrons transferred through the electrophilic (Figure 1a) and nucleophilic channels (Figure 1b). As clearly seen in Figure 1, the correlation that is in agreement with the ansatz introduced above is that corresponding to the electrophilic channel. Thus, we can establish that the electron-transfer mechanism prevailing in the complexation reaction of alkenes with Ni((P-*o*-tolyl)₃)₃ is an electrophilic one with respect to the alkene; i.e., the alkene is receiving charge from the Ni-phosphine complex. It is then straightforward to predict that those alkenes possessing more EWGs, such as carbonyls (-CO) or cyanide (-CN), will favor the reaction because of their capacity to withdraw charge from the reaction center (C=C). Consequently, the Ni atom compensates for this deficit by donating more electrons to the alkene. This conclusion is also in line with the values of the chemical potential (the negative of the electronegativity) that are shown in Table 1. The alkenes with EDGs such as -CH₃ or -CH₂CH₃ have smaller electronegativities than those alkenes with EWGs such as -CN, -CO, or halogens. In summary, the difference in chemical potential, μ_B - μ_A, drives the global charge transfer, ΔN_A, and from the definition of ΔN_A^{ele} in eq 9, the alkenes having the larger I_A values will accept the larger amount of charge. The model also supports the fact that the rate-determining step has a complex alkene-Ni where the weakly interacting reactants have a geometry very similar to that when they are free; it also indicates that in this reaction the covalent interaction dominates over electrostatic, steric, or solvation effects. Therefore, this example illustrates that splitting the total number of electrons into two different channels, one electrophilic and the other nucleophilic, allows us to determine which electron-transfer mechanism prevails in the reaction.

We want to highlight that the electrophilic and nucleophilic channels could help to interpret and connect, in a first approximation, to the amount of charge transferred by σ donation (alkene → Ni, related by ΔN_A^{nuc}) and π-back-donation (alkene ← Ni, related by ΔN_A^{ele}) that can be assigned to the alkene and Ni in a global, quantitative way. We have recently addressed this issue where we show that the biphilic amount of charge transferred is indeed related to the σ donation and π-back-donation.⁵⁶

5. THEORETICAL BACKGROUND OF A LOCAL MODEL

In this section, we will extend the global model presented previously to include the local effects provided by the

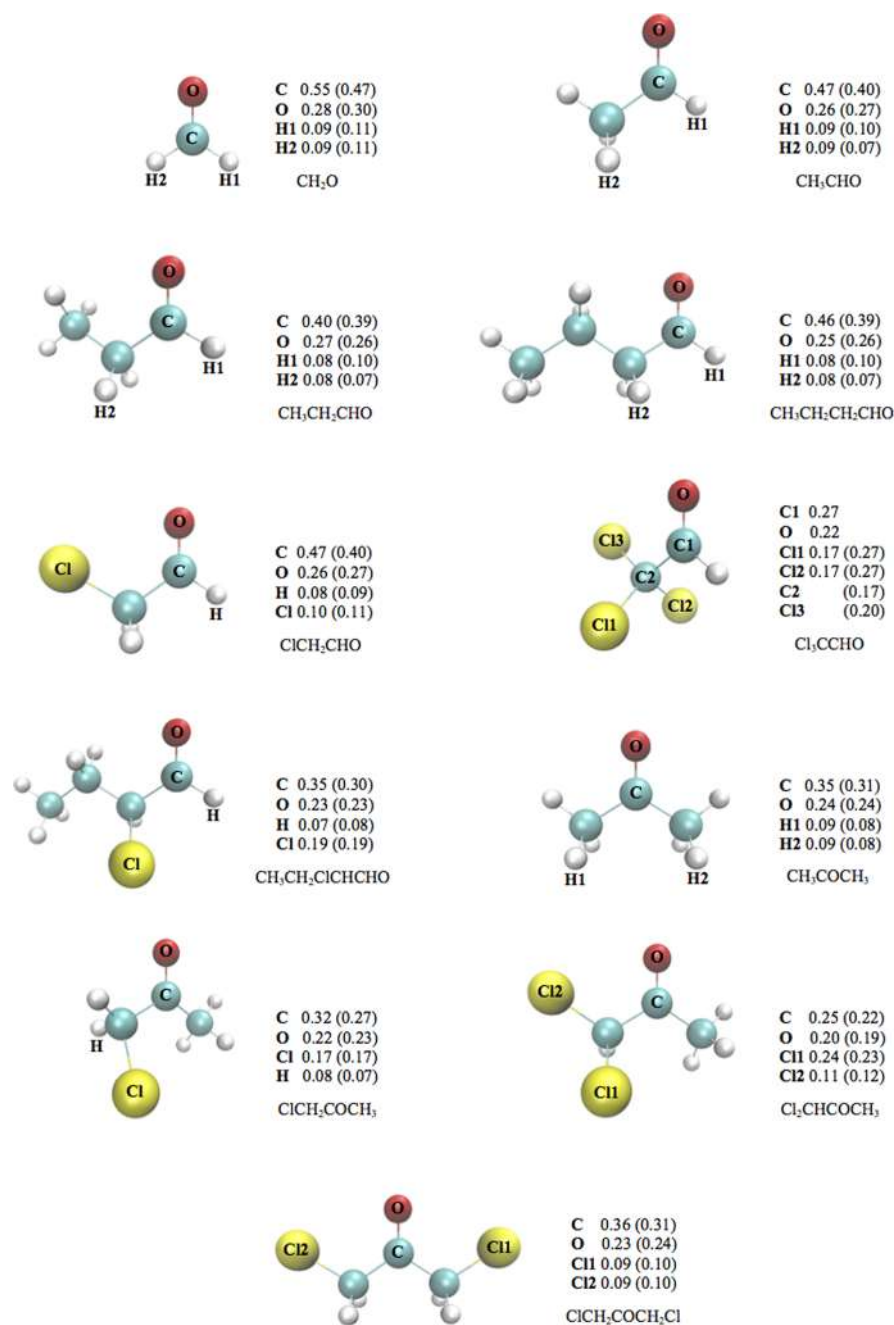


Figure 3. Reactive atoms selected for each aldehyde and ketone, along with the electrophilic CFF with atomic charges from NPA and LPA (in parentheses).

local reactivity indexes. Starting from the functional Taylor expansion of $E[\rho(\mathbf{r})]$, truncated to second order, we have that²⁵

$$\begin{aligned} \Delta E &= E[\rho(\mathbf{r}) + \Delta\rho(\mathbf{r})] - E[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \Delta\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{\delta^2 E}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_{v(\mathbf{r})} \Delta\rho(\mathbf{r}) \Delta\rho(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' \\ &= \int \mu \Delta\rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta\rho(\mathbf{r}) \Delta\rho(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (18)$$

where in the last equality we have used the definitions of the chemical potential and the hardness kernel, which is defined as $(\delta^2 E / \delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}'))_{v(\mathbf{r})} = \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, because

the second functional derivative of the energy with respect to the density at constant external potential is equal to the second derivative of the Hohenberg–Kohn universal functional.^{52,69} Now, assuming that the changes in the electron density $\Delta\rho(\mathbf{r})$ are due only to electron transfer, we can write

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \Delta N \quad (19)$$

where $f(\mathbf{r})$ is the Fukui function and ΔN is the amount of charge transferred. After substituting eq 19 in eq 18 and rearranging, we obtain that the energy change is given by

$$\Delta E = \int \Delta\varepsilon(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \int f(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \left[\mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta(\Delta N)^2 \right] \quad (20)$$

Table 3. Sums of CFF Values for a Set of Aldehydes, Ketones, and H₂O and a Local Electrophilic Channel^a

R ₁ R ₂ C=O	$\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^+$	$\Delta N_{A,41}^{\text{ele}}$	pK _{hyd}
(CH ₃) ₂ CO	0.71	0.232	2.70
ClCH ₂ COCH ₃	0.74	0.246	1.00
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	0.82	0.246	0.30
CH ₃ CH ₂ CHO	0.84	0.248	0.20
CH ₃ CHO	0.84	0.250	-0.10
Cl ₂ CHCOCH ₃	0.76	0.257	-0.50
ClCH ₂ COCH ₂ Cl	0.75	0.253	-1.00
CH ₃ CH ₂ ClCHCHO	0.80	0.258	-1.20
ClCH ₂ CHO	0.87	0.262	-1.60
CH ₂ O	1.00	0.272	-3.30
Cl ₃ CCHO	0.91	0.289	-4.50
	f_{σ}^+		
H ₂ O	0.74		

^aAtomic charges were obtained with LPA. The pK_{hyd} values are from ref 74.

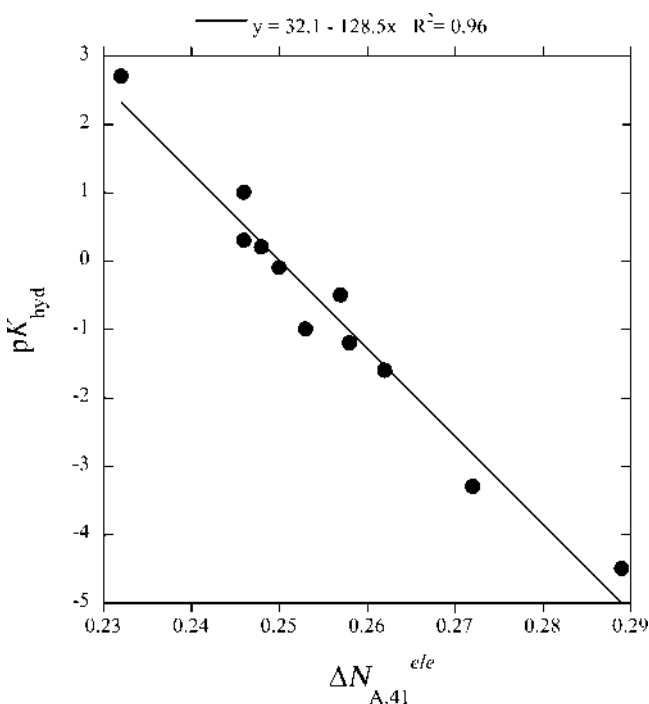


Figure 4. Correlation between the local electrophilic channel, using LPA, and pK_{hyd}. Values from Table 3. The linear fit equation and the R² correlation coefficient are displayed on top of the plot.

where we have used the fact that the global hardness, Fukui function, and hardness kernel are related by⁶⁹

$$\eta = \int f(\mathbf{r}') \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (21)$$

We can recover eq 3 from eq 20 after noting that the term in brackets involves solely global quantities and using the fact that the Fukui function is normalized, i.e., $\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$.^{5,70} However, if we distribute the FF in eq 20 with atomic resolution, we are led to

$$\Delta E = \sum_k \Delta \varepsilon_k = \sum_k f_k \left[\mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 \right] \quad (22)$$

where f_k is the condensed Fukui function (CFF) of the k th atom in the corresponding molecule. From the normalization

of the FF, the CFFs satisfy the condition^{61,71,72}

$$\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_k f_k = 1 \quad (23)$$

where the sum runs over all atoms in the molecule.

Now, using eq 22 to describe the changes in energy for the two reactants in the association reaction, $A + B \rightarrow AB$, we can write a local version or an atomically resolved energy change for the reaction as

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{ab} &= \sum_{\alpha}^a \Delta \varepsilon_{\alpha} + \sum_{\beta}^b \Delta \varepsilon_{\beta} \\ &= \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha} \left[\mu_A \Delta N_A + \frac{1}{2} \eta_A (\Delta N_A)^2 \right] + \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta} \left[\mu_B \Delta N_B + \frac{1}{2} \eta_B (\Delta N_B)^2 \right] \end{aligned} \quad (24)$$

where we are including only the a most reactive atoms in reactant A and the b most reactive atoms present in reactant B. The criterion determining the ordering of atoms in the summations indicated in eq 24 is that obtained from the fact that the regions where the FF is large are the more reactive regions in a molecule. Clearly, when all atoms are included, the normalization of the FF (eq 23) allows us to recover the global energy, that is, $\Delta \varepsilon_{ab} = \Delta E_{AB}$, when a and b are the total numbers of atoms in molecules A and B, respectively. Now, if we minimize eq 24 with respect to ΔN_A and use the constraint that the total number of electrons is conserved, implying that $\Delta N_A = -\Delta N_B$, then we obtain that the total number of electrons transferred in the reaction, with atomic resolution, and that depends on the number of atoms that are included in the description of the FF of each molecule, as given by

$$\Delta N_{A,ab} = \frac{(\mu_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}) - (\mu_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha})}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha})} = -\Delta N_{B,ab} \quad (25)$$

and the associated energy change is

$$\Delta \varepsilon_{ab} = -\frac{1}{2} \frac{((\mu_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}) - (\mu_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}))^2}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha})} \quad (26)$$

Now, proceeding similarly as was done in the global model, we separate $\Delta N_{A,ab}$ in two local channels of charge transfer. Then, we propose that the electrophilic, $\Delta N_{A,ab}^{\text{ele}}$ and the nucleophilic $\Delta N_{A,ab}^{\text{nuc}}$ channels are given by

$$\Delta N_{A,ab}^{\text{ele}} = -\frac{1}{2} \frac{(A_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-) - (I_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+)}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^-) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^+)} = -\Delta N_{B,ab}^{\text{nuc}} \quad (27)$$

and

$$\Delta N_{A,ab}^{\text{nuc}} = \frac{1}{2} \frac{(A_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^-) - (I_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^+)}{(\eta_B \sum_{\beta \in B}^b f_{\beta}^+) + (\eta_A \sum_{\alpha \in A}^a f_{\alpha}^-)} = -\Delta N_{B,ab}^{\text{ele}} \quad (28)$$

where we are using the FF that corresponds to each channel. For instance, in the case of $\Delta N_{A,ab}^{\text{ele}}$, A is accepting electrons and B is donating them, and thus we use f^+ for A and f^- for B, with a similar argumentation for the nucleophilic channel. Notice that in the local model the amount of charge transferred depends on the atoms selected in each reactant.

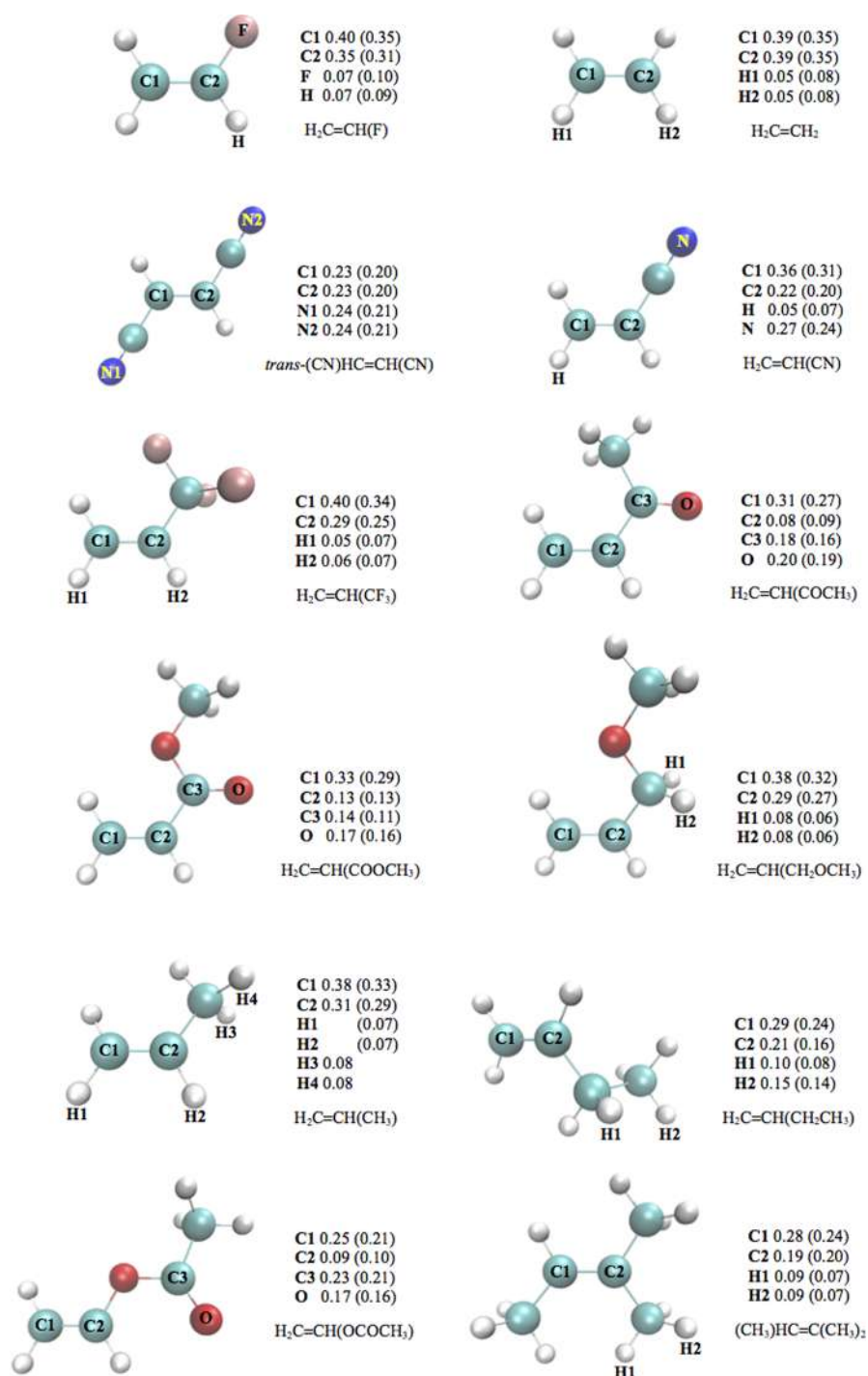


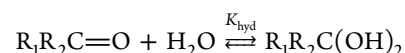
Figure 5. Reactive atoms selected for each alkene, along with the electrophilic CFF using NPA atomic charges and LPA (in parentheses).

A crucial point in applying our local model is the selection of the atoms from each reactant. As will be illustrated in the following section, first we must determine the number of atoms participating in each reactant, i.e., the numbers a and b , in eqs 27 and 28. Then, we select the atoms with the larger values of the CFFs and those that chemical intuition suggests are more relevant to the formation of the TS. By chemical intuition, we mean selecting atoms constituting chemical groups, $-\text{CN}$, CO , and so forth, that can participate directly or indirectly in the reaction. The former atoms are those forming bonds between the reactants, and the latter contribute to the reorganization of the electron density in the TS. The final selection of atoms is

that providing the best correlation of the amount of charge transferred and the quantity measuring the reactivity of the reaction.

6. HYDRATION OF ALDEHYDES AND KETONES

The hydration of aldehydes and ketones to produce geminal diols, following reactions such as



is relevant in organic synthesis and several biological processes.⁷³ The reactivity of these hydration reactions can be

determined by measuring their equilibrium constants, K_{hyd} , which are determined by spectroscopic methods.⁷⁴ It has been established that the reactivity depends on the nature of substituents R_1 and R_2 , and, more specifically, on their EWG or EDG characteristics. Thus, to rationalize the observed reactivity trends using the language of CRDFT, in Table 2 we report the values of $I_{A/B}$, $A_{A/B}$, $\mu_{A/B}$, and $\eta_{A/B}$ for a set of aldehydes and ketones (A systems) and for H_2O (B system). We also include the global charge transfer, ΔN_A , the charge transferred in the biphilic channels, $\Delta N_A^{\text{ele/nuc}}$, and experimental values of $\text{p}K_{\text{hyd}}$. Following our ansatz, considering that with $\text{p}K_{\text{hyd}}$ values we have to reverse the trend, we find that an electrophilic process on the aldehydes and ketones controls these reactions. Figure 2 shows that the correlation between ΔN_A^{ele} and $\text{p}K_{\text{hyd}}$ is noticeably poor when we use the global descriptors.

We now apply the local model to this reaction. In Figure 3, we show the atoms selected to calculate the electrophilic CFF for each aldehyde and ketone, and in Table 3, we report the values of $\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^+$, the value $\sum_{\beta=1}^1 f_{\beta}^- = f_{\text{O}}^-$ for the oxygen atom in H_2O , and the electrophilic charge transferred as predicted with the local model. Clearly, as can be seen in Figure 4, the local analysis provides a much better correlation with the electrophilic channel, giving further support to the fact that the hydration reaction is controlled by a nucleophilic attack on the aldehyde or ketone. The most reactive aldehydes and ketones are those with the largest positive values of $\Delta N_{A,41}^{\text{ele}}$.

The local analysis allows us to determine that the atoms controlling the reactivity in this hydration reaction are those in the carbonyl group, which is the reaction center, the H carbonyl (in aldehydes), the H in the α position with respect to the carbonyl group, and the chlorine atom. The hydrogen and chlorine atoms on the aldehyde or ketone reshuffle the electron density that they receive from the carbonyl group, that in turn was received in the attack of the water molecule. This conclusion is in line with the very well known fact in organic chemistry that increasing the number of EWGs in an aldehyde or ketone increases the yield of its hydration reaction. The present extension of the PP model provides support to this empirical fact.

7. FORMATION OF ALKENE–NICKEL COMPLEXES

We close this work applying the local model herein developed to the first application presented above, namely, the formation of alkene–nickel complexes, that was described using only the global model. Thus, in Figure 5 we show the atoms selected in each alkene, and in Table 4 we report the sums of the CFF values for these atoms, the electrophilic charge transferred including the local terms, $\Delta N_{A,41}^{\text{ele}}$, and the values of $\log K_{\text{eq}}$, which are the same as those reported in Table 1.

As can be seen in Figure 6, we again conclude that an electrophilic process on the alkenes governs the reaction. The local analysis allows us to establish that in the formation of these complexes the most reactive alkenes are those receiving the largest number of electrons from the metal atom. In FMO language, the corresponding alkene receives electrons from π -back-bonding with the nickel atom. With the aid of the local analysis, we can establish that the atoms playing the most important role in this reaction are the carbon atoms in the double bond, the carbonyl belonging to groups $-\text{COOCH}_3$, $-\text{COCH}_3$, and $-\text{OCOCH}_3$, and also the H, N, and F atoms. The π -back-bonding mechanism is favored by the H, N, and F atoms and the carbonyl group that reorganizes the electronic density that it receives from the double bond. Similar to the previous example, this is in line with the fact that EWG

Table 4. Sums of CFF Values Using NPA Atomic Charges for a Set of Alkenes and Nickel and Electrophilic Charge Transferred, Including the Local Contributions^a

alkenes	$\sum_{\alpha=1}^4 f_{\alpha}^+$	$\Delta N_{A,41}^{\text{ele}}$	$\log K_{\text{eq}}$
<i>trans</i> -(CN)HC=CH(CN)	0.95	0.328	8.20
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CN})$	0.90	0.273	4.60
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{COOCH}_3)$	0.76	0.236	3.80
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{COCH}_3)$	0.77	0.222	3.40
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CF}_3)$	0.80	0.243	3.00
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	0.89	0.228	2.40
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{F})$	0.89	0.226	1.95
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)$	0.83	0.199	0.15
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	0.85	0.207	-0.28
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$	0.74	0.186	-0.28
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{OCOCH}_3)$	0.74	0.196	-0.34
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)$	0.64	0.135	-3.52
	f_{Ni}^-		
Ni	1		

^aThe K_{eq} values are from ref 47.

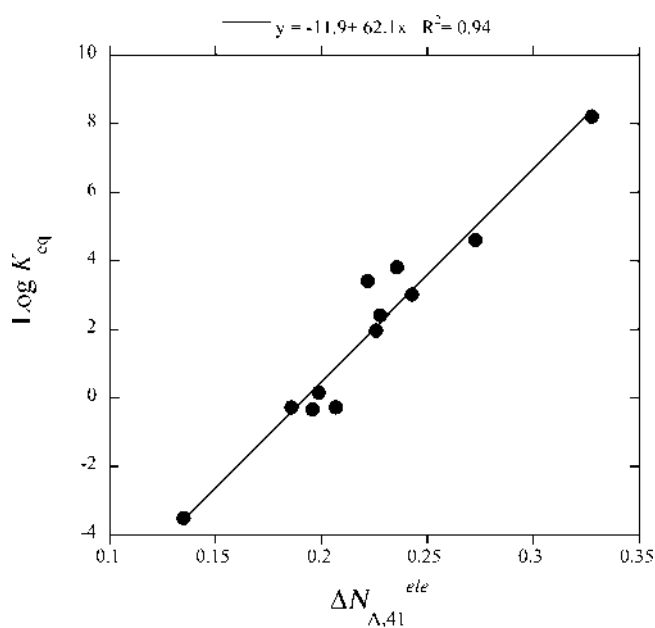


Figure 6. Correlation between the local electrophilic channel with atomic charges from NPA and $\log K_{\text{eq}}$. Values from Table 4. The linear fit equation and the R^2 correlation coefficient are displayed at the top of the plot.

substituents enhance the reactivity of the alkene toward the nickel atom.

8. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In this work, we present a simple separation of the global charge transferred predicted by the single parabola model proposed by Parr and Pearson that allows us to distinguish between an electrophilic and a nucleophilic mechanism of charge transfer controlling the reaction under study. In compliance with Parr and Pearson's model, the analysis presented in this work applies to chemical reactions where the transition state of the rate-determining step is constituted of the association $A + B \rightarrow AB$, where the geometries of the isolated reactants are very similar to those of the transition state, which is a condition that characterizes reactions controlled by charge transfer through FMOs.

We also developed a local model that complements the global one. This local model uses the condensed Fukui functions to establish which are the most reactive atoms in a given reaction and also partitions the charge transferred in the biphilic channels introduced in the global model. We distinguish these atoms as directly and indirectly participating in the reaction. The atoms with an indirect participation have the ability of reshuffling the electron density, facilitating the attack in the reaction center that is defined as that composed of the directly participating atoms. We underline that predicting the reactivity with our model requires, solely, information from the reactants, a fact that can be very important in establishing the reactivity in much more complicated situations than those considered in this work.

The application of the charge-transfer partitioning to several prototypical reactions in organic and inorganic chemistry shows that the model allows one to determine the prevailing electron-transfer mechanism, electrophilic or nucleophilic, and the identification of the atoms participating directly and indirectly in the reaction, which is valuable information in gaining a better understanding of chemical reactivity.

This theory can be used in more complex situations, such as proteins, where it can shed some light in establishing the atoms comprising an active site and determining the charge-transfer mechanism prevailing in the reaction. Work along these lines is currently being done in our laboratory.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpca.7b01765.

Derivation of eq 11 and application of the model to the reaction of molecular bromine with alkenes and the [4 + 2] Diels–Alder cycloaddition of cyclopentadiene and cyano-alkenes. (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: avela@cinvestav.mx.

ORCID

Alberto Vela: 0000-0002-2794-8622

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

A.U.O.-V. was supported in part by Conacyt through a doctoral fellowship. J.L.G. thanks Conacyt for grant 237045, and A.V. thanks Conacyt for grant 128369.

■ REFERENCES

- (1) Chermette, H. Chemical reactivity indexes in density functional theory. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 129–154.
- (2) Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. Conceptual density functional theory. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793–1873.
- (3) Gázquez, J. L. Perspectives on the density functional theory of chemical reactivity. *J. Mex. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 3–10.
- (4) Liu, S. B. Conceptual density functional theory and some recent developments. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2009**, *25*, 590–600.
- (5) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1994.
- (6) *Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View*; Chattaraj, P. K., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2009.

- (7) Parr, R. G.; Pearson, R. G. Absolute hardness - companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512–7516.

- (8) Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.

- (9) Pearson, R. G. Acids and bases. *Science* **1966**, *151*, 172–177.

- (10) Pearson, R. G. Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 561–567.

- (11) Pauling, L. The nature of the chemical bond IV The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570–3582.

- (12) Mulliken, R. S. A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782–793.

- (13) Pearson, R. G. *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 1997.

- (14) Perdew, J. P.; Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L. Density-functional theory for fractional particle number - derivative discontinuities of the energy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1691–1694.

- (15) Yang, W. T.; Zhang, Y. K.; Ayers, P. W. Degenerate ground states and a fractional number of electrons in density and reduced density matrix functional theory. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5172–5175.

- (16) Ayers, P. W. The dependence on and continuity of the energy and other molecular properties with respect to the number of electrons. *J. Math. Chem.* **2008**, *43*, 285–303.

- (17) Mortier, W. J.; Vangenechten, K.; Gasteiger, J. Electronegativity equalization - application and parametrization. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 829–835.

- (18) Mortier, W. J.; Ghosh, S. K.; Shankar, S. Electronegativity equalization method for the calculation of atomic charges in molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4315–4320.

- (19) Politzer, P. A relationship between the charge capacity and the hardness of neutral atoms and groups. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 1072–1073.

- (20) Vela, A.; Gázquez, J. L. A relationship between the static dipole polarizability, the global softness, and the Fukui function. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1490–1492.

- (21) Parr, R. G.; Chattaraj, P. K. Principle of maximum hardness. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1854–1855.

- (22) Pearson, R. G. The principle of maximum hardness. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 250–255.

- (23) Roy, R. K.; Krishnamurti, S.; Geerlings, P.; Pal, S. Local softness and hardness based reactivity descriptors for predicting intra- and intermolecular reactivity sequences: Carbonyl compounds. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3746–3755.

- (24) Toro-Labbe, A. Characterization of chemical reactions from the profiles of energy, chemical potential and hardness. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4398–4403.

- (25) Ayers, P. W.; Parr, R. G. Variational principles for describing chemical reactions: The Fukui function and chemical hardness revisited. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2010–2018.

- (26) Ayers, P. W.; Parr, R. G. Variational principles for describing chemical reactions. Reactivity indices based on the external potential. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2007–2017.

- (27) Domingo, L. R.; Aurell, M. J.; Perez, P.; Contreras, R. Quantitative characterization of the global electrophilicity power of common diene/dienophile pairs in Diels-Alder reactions. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4417–4423.

- (28) Chattaraj, P. K.; Sarkar, U.; Roy, D. R. Electrophilicity index. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2065–2091.

- (29) Chattaraj, P. K.; Roy, D. R. Update 1 of: Electrophilicity index. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, PR46–PR74.

- (30) Geerlings, P.; De Proft, F. Conceptual DFT: the chemical relevance of higher response functions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3028–3042.

- (31) Chattaraj, P. K.; Giri, S.; Duley, S. Update 2 of: Electrophilicity index. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, PR43–PR75.

- (32) Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases - the evolution of a chemical concept. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403–425.
- (33) Chattaraj, P. K.; Lee, H.; Parr, R. G. HSAB principle. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1855–1856.
- (34) Gázquez, J. L.; Mendez, F. The hard and soft acids and bases principle - an atoms in molecules viewpoint. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4591–4593.
- (35) Mendez, F.; Gázquez, J. L. Chemical-reactivity of enolate ions - the local hard and soft acids and bases principle viewpoint. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9298–9301.
- (36) Langenaeker, W.; Deproft, F.; Geerlings, P. Development of local hardness related reactivity indexes - their application in a study of the se at monosubstituted benzenes within the HSAB context. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6424–6431.
- (37) Pearson, R. G. The HSAB principle - More quantitative aspects. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 93–98.
- (38) Chattaraj, P. K. Chemical reactivity and selectivity: Local HSAB principle versus frontier orbital theory. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 511–513.
- (39) Ayers, P. W. An elementary derivation of the hard/soft-acid/base principle. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 141102.
- (40) Ayers, P. W.; Parr, R. G.; Pearson, R. G. Elucidating the hard/soft acid/base principle: A perspective based on half-reactions. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 194107.
- (41) Ayers, P. W. The physical basis of the hard/soft acid/base principle. *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 161–190.
- (42) Sanderson, R. T. Principles of electronegativity 0.1. General nature. *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 112–118.
- (43) Pearson, R. G.; Songstad, J. Application of principle of hard and soft acids and bases to organic chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827–1836.
- (44) Ayers, P. W. An elementary derivation of the hard/soft-acid/base principle. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 141102–141104.
- (45) Pearson, R. G. Absolute electronegativity and hardness - application to inorganic-chemistry. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734–740.
- (46) Pearson, R. G. Absolute electronegativity and hardness - applications to organic-chemistry. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1423–1430.
- (47) Tolman, C. A. Olefin complexes of nickel(0) 0.3. Formation constants of (olefin)bis(tri-0-tolyl phosphite)nickel complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2780–2789.
- (48) Dewar, M. J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, C71.
- (49) Chatt, J.; Duncanson, L. A. Olefin co-ordination compounds 0.3. Infra-red spectra and structure - attempted preparation of acetylene complexes. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- (50) Bagaria, P.; Saha, S.; Murru, S.; Kavala, V.; Patel, B. K.; Roy, R. K. A comprehensive decomposition analysis of stabilization energy (CDASE) and its application in locating the rate-determining step of multi-step reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8306–8315.
- (51) Saha, S.; Roy, R. K.; Pal, S. CDASE-A reliable scheme to explain the reactivity sequence between Diels-Alder pairs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9328–9338.
- (52) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- (53) Ayers, P. W.; Anderson, J. S. M.; Bartolotti, L. J. Perturbative perspectives on the chemical reaction prediction problem. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *101*, 520–534.
- (54) Gázquez, J. L.; Cedillo, A.; Vela, A. Electrodonating and electroaccepting powers. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1966–1970.
- (55) Orozco-Valencia, A. U.; Vela, A. The electrodonating and electroaccepting powers in atoms. *J. Mex. Chem. Soc.* **2012**, *56*, 294–301.
- (56) Orozco-Valencia, A. U.; Gázquez, J. L.; Vela, A. Donation and back donation analyzed through a charge transfer model based on density functional theory. *Journal of Molecular Modeling*; to be published, **2017**.
- (57) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H., et al. *Gaussian 09*, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.
- (58) Valiev, M.; Bylaska, E. J.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; Van Dam, H. J. J.; Wang, D.; Nieplocha, J.; Apra, E.; Windus, T. L.; et al. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Comput. Phys. Commun.* **2010**, *181*, 1477–1489.
- (59) van Dam, H. J. J.; de Jong, W. A.; Bylaska, E.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; Valiev, M. NWChem: scalable parallel computational chemistry. *Wiley Interdiscip. Rev.-Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 888–894.
- (60) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, non-covalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- (61) Yang, W.; Mortier, W. J. The use of global and local molecular-parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5708–5711.
- (62) Lowdin, P. O. Approximate formulas for many-center integrals in the theory of molecules and crystals. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 374–375.
- (63) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. Natural-population analysis. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- (64) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- (65) Glendenning, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. NBO, Version 3.1.
- (66) Berkowitz, M. Density functional-approach to frontier controlled reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4823–4825.
- (67) Fleming, I. *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*; John Wiley and Sons: Hoboken, NJ, 2010.
- (68) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4th ed.; John Wiley and Sons: New York, 2005.
- (69) Berkowitz, M.; Parr, R. G. Molecular hardness and softness, local hardness and softness, hardness and softness kernels, and relations among these quantities. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2554–2557.
- (70) Parr, R. G.; Yang, W. T. Density functional-approach to the frontier-electron theory of chemical-reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049–4050.
- (71) Ayers, P. W.; Morrison, R. C.; Roy, R. K. Variational principles for describing chemical reactions: Condensed reactivity indices. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8731–8744.
- (72) Fuentealba, P.; Perez, P.; Contreras, R. On the condensed Fukui function. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2544–2551.
- (73) Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A.: *Modern Physical Organic Chemistry*; University Science Books: Sausalito, CA, 2005.
- (74) Hilal, S. H.; Bornander, L. L.; Carreira, L. A. Hydration equilibrium constants of aldehydes, ketones and quinazolines. *QSAR Comb. Sci.* **2005**, *24*, 631–638.

Supporting Information

Global and Local Partitioning of the Charge Transferred in the Parr-Pearson Model

Ángel Ulises Orozco-Valencia,^a José L. Gázquez,^b and Alberto Vela^{a}*

a)Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Colonia San Pedro Zacatenco, Ciudad de México, 07360, México.

b)Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Ciudad de México, 09340 México

S1. Derivation of equations (11).

Adding and subtracting the quantity $I_A + A_B$ in the numerator of the expression for the global charge transferred, i. e., Eq. (11), and doing some regrouping of terms where we can identify the hardnesses of species A and B , we have that

$$\begin{aligned}\Delta N_A &= \frac{-A_B + I_A + A_A - I_B + I_A + A_B - I_A - A_B}{2(\eta_A + \eta_B)} = \\ &= \frac{2I_A - 2A_B - (I_A - A_A) - (I_B - A_B)}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{2I_A - 2A_B - \eta_A - \eta_B}{2(\eta_A + \eta_B)} = \\ &= \frac{I_A - A_B}{(\eta_A + \eta_B)} - \frac{\eta_A + \eta_B}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{I_A - A_B}{(\eta_A + \eta_B)} - \frac{1}{2}\end{aligned}\quad (S1)$$

After identifying the first term in the last equality with the electron transferred by the electrophilic channel of species A (see Eq. (9)), we can write Eq. (S1) as

$$\Delta N_A = 2\Delta N_A^{ele} - \frac{1}{2}, \quad (S2)$$

that leads to

$$\Delta N_A^{ele} = \frac{1}{2} \Delta N_A + \frac{1}{4} \quad . \quad (S3)$$

Similarly, if we now add and subtract the quantity $I_B + A_A$ to the numerator of Eq. (11) and proceed algebraically as we did in Eq. (S1), we have that

$$\begin{aligned} \Delta N_A &= \frac{-A_B + I_A + A_A - I_B + I_B + A_A - I_B - A_A}{2(\eta_A + \eta_B)} = \\ &= \frac{2A_A - 2I_B + (I_A - A_A) + (I_B - A_B)}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{2A_A - 2I_B + \eta_A + \eta_B}{2(\eta_A + \eta_B)} = \\ &= \frac{A_A - I_B}{(\eta_A + \eta_B)} + \frac{\eta_A + \eta_B}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{A_A - I_B}{(\eta_A + \eta_B)} + \frac{1}{2} \end{aligned} \quad . \quad (S4)$$

The first term in the last equality of Eq. (S4) can be identified with the electron transferred by the nucleophilic channel of species A (see Eq. (10)) and, therefore, we can write that

$$\Delta N_A = 2\Delta N_A^{nuc} + \frac{1}{2} \quad , \quad (S5)$$

leading to

$$\Delta N_A^{nuc} = \frac{1}{2} \Delta N_A - \frac{1}{4} \quad . \quad (S6)$$

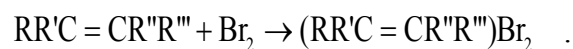
Eqs. (S2) and (S6) are Eqs. (11) in the text.

In the following two sections two additional applications of the model proposed in this work are presented in this Supporting Information.

S2. Addition of molecular bromine to alkenes

The addition of molecular bromine (Br_2) to alkenes follows an electrophilic addition mechanism where the initial step is the formation of a weak complex between Br_2 and the alkene. This charge-

transfer complex has been detected experimentally by spectroscopic methods and its formation is given by the simple addition^{1,2}



We will use this association reaction to determine the type of electron transfer process prevailing in the addition of Br₂ to an alkene. In Table S1 we report the calculated values for the ionization potential, electron affinities, chemical potentials and hardness for a set of alkenes (systems A) and Br₂ (system B). We also report in this table the global charge transfer, ΔN_A , and the charge transferred in the biphilic channels, $\Delta N_A^{ele/muc}$. For each reaction we also report the relative kinetic rate constant. From the values reported in Table S1, and using the ansatz stated in section 3, we can see that the nucleophilic channel is the one following the trend: a large amount of charge transferred in this channel implies a faster reaction rate. This observation is graphically supported in Figure S1. According to this result we can say that the rate determining step in this reaction is the nucleophilic attack of the alkene on Br₂ or the electrophilic attack of bromine on the alkene. The previous statement establishes that alkenes having a larger number of EDG, like a methyl group, will react faster with bromine, fact that is clearly confirmed with the data provided in Table S1.

Table S1. Global indexes for a set of alkenes and Br₂, along with the global electrophilic and nucleophilic charge transfer values for each reaction, and its corresponding rate constants, k_{rel} . The values for the rate constants are taken from Reference 1,2.

Alkene	I_A	A_A	μ_A	η_A	ΔN_A	ΔN_A^{ele}	ΔN_A^{muc}	Log k_{rel}
H ₂ C=CH ₂	10.5	-2.9	-3.8	13.4	-0.105	0.198	-0.302	0.00
H ₂ C=CH(CH ₃)	9.8	-3.0	-3.4	12.8	-0.125	0.187	-0.313	1.79
<i>trans</i> -(CH ₃)HC=CH(CH ₃)	9.2	-3.0	-3.1	12.3	-0.144	0.178	-0.322	3.23
<i>cis</i> -(CH ₃)HC=CH(CH ₃)	9.2	-3.1	-3.1	12.3	-0.144	0.178	-0.322	3.30
H ₂ C=C(CH ₃) ₂	9.3	-2.8	-3.3	12.2	-0.137	0.182	-0.318	3.73
(CH ₃) ₂ C=CH(CH ₃)	8.8	-2.9	-2.9	11.8	-0.154	0.173	-0.327	5.11
(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	8.4	-2.8	-2.8	11.2	-0.165	0.168	-0.332	6.26

	I_B	A_B	μ_B	η_B
Br ₂	11.0	1.5	-6.2	9.5

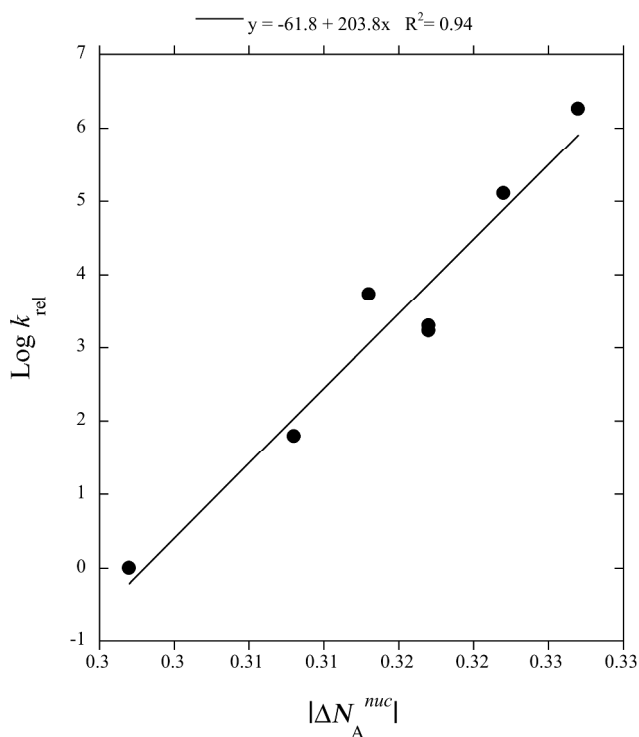


Figure S1. Plot of $\text{Log } k_{rel}$ versus the absolute number of electrons transferred in the nucleophilic channel of the alkene. Values are taken from Table S1. The linear fit equation and the R^2 correlation coefficient are displayed on top of the plot.

To analyze the effect of including the local reactivity descriptors, in Table S2 we show the sum of values of the nucleophilic CFF including the two carbon atoms of each alkene, that constitute the reaction center in the alkene, $\sum_{\alpha=1}^2 f_{\alpha}^{-}$, and the electrophilic CFF of bromine considering only one Br atom, $\sum_{\beta=1}^1 f_{\beta}^{+} = f_{Br}^{+} = 0.5$. We selected these atoms because with them we obtain the best correlation

with $\text{Log } k_{\text{rel}}$. The plot of the nucleophilic charge transferred, including local effects, against $\text{Log } k_{\text{rel}}$ is depicted in Fig. 3, using Löwdin's population analysis (LPA) atomic charges to evaluate the CFF. With the natural population analysis (NPA) we get $y = -85.11x - 20.97$ and $R^2 = 0.96$, showing that the population analysis is not a crucial factor in these correlations. Thus, in subsequent applications described in this work we will limit results to only one population analysis. This result shows that the local contributions help us to predict that the initial stage of this reaction proceeds through a nucleophilic attack of the double bond of the alkene on the electrophilic Br atom. It is satisfactory to observe that the correlation including local effects is better ($R^2=0.97$) than that obtained with the global model ($R^2=0.94$).

Table S2. The sums of CFF values for a set of alkenes and Br₂, and local nucleophilic charge transferred. The CFF values were obtained using atomic charges from NPA and LPA (in parenthesis). The $\text{Log } k_{\text{rel}}$ values are from References ^{1,2}.

Alkenes	$\sum_{\alpha=1}^2 f_{\alpha}^{-}$	$\Delta N_{A,21}^{\text{muc}}$	$\text{Log } k_{\text{rel}}$
H ₂ C=CH ₂	0.86 (0.72)	-0.245 (-0.262)	0.00
H ₂ C=CH(CH ₃)	0.75 (0.60)	-0.269 (-0.292)	1.79
<i>trans</i> -(CH ₃)HC=CH(CH ₃)	0.66 (0.52)	-0.291 (-0.317)	3.23
<i>cis</i> -(CH ₃)HC=CH(CH ₃)	0.67 (0.52)	-0.291 (-0.318)	3.30
H ₂ C=C(CH ₃) ₂	0.69 (0.46)	-0.283 (-0.328)	3.73
(CH ₃) ₂ C=CH(CH ₃)	0.62 (0.47)	-0.304 (-0.334)	5.11
(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	0.57 (0.42)	-0.317 (-0.352)	6.26
	f_{Br}^{+}		
Br ₂	0.50 (0.50)		

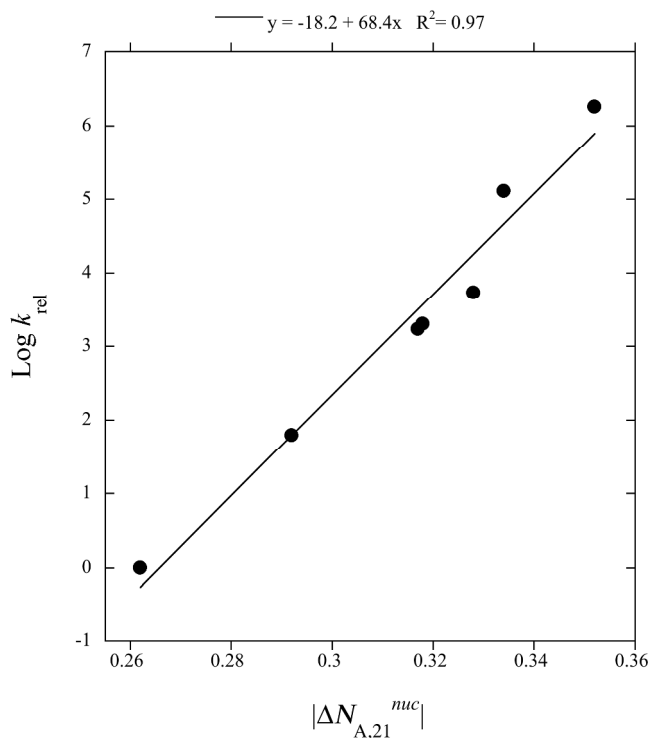
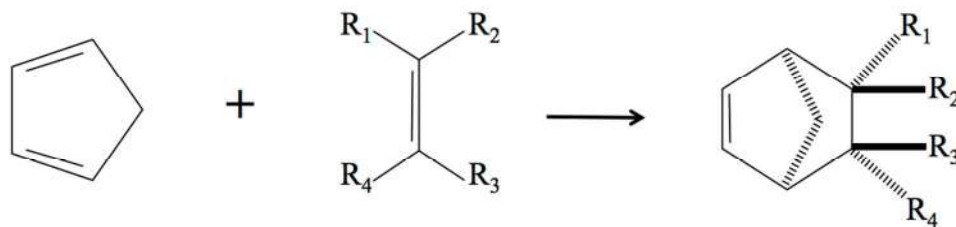


Figure S2. Correlation between the local nucleophilic channel using atomic charges from LPA and $\text{Log } k_{\text{rel}}$. Values from Table S2. The linear fit equation and the R^2 correlation coefficient are displayed on top of the plot.

S3. [4 + 2] Diels-Alder cycloaddition of cyclopentadiene and cyano-alkenes

The [4 + 2] Diels-Alder cycloaddition is of paramount importance in organic synthesis for the formation of cyclic compounds. The usage of EDG and EWG substituents on dienes or dienophiles allow the synthesis of different types of carbocyclic compounds, to control the regioisomers and stereoisomers obtained and the kinetics of the reaction.² Sauer *et al.*, reported the kinetic study of [4 + 2] Diels-Alder cycloaddition of cyclopentadiene (Cp) to cyano-alkenes, according to the following reaction:³



where R₁, R₂, R₃, and R₄, can be hydrogen or cyano substituents. According to Sauer *et al.*, by increasing the number of –CN substituents in the alkene (dienophile), the above reaction is favored kinetically. Moreover, these authors claim that this cycloaddition is of Normal Electron Demand (NED), i.e., the diene donates charge to the dienophile.^{2,4} In Table S3 we show the values of $I_{A/B}$, $A_{A/B}$, $\mu_{A/B}$ and $\eta_{A/B}$ for the set of cyano-alkenes (A systems) and Cp (B system), that were used in the original work of Sauer *et al.*³ In this table we also include the global charge transfer, ΔN_A , the biphilic charge transfer, $\Delta N_A^{ele/nuc}$, and the experimental kinetic constants (Log k).

In Table S3 and in Figure S3 we can see that ΔN_A^{ele} is the channel satisfying our hypothesis. Then, the cyano-alkenes reacting faster towards Cp are those accepting the larger amount of charge from the Cp. This result confirms Sauer *et al.*'s conclusion³ concerning the NED nature of this cycloaddition and that the most reactive cyano-alkenes are those including the larger number of –CN substituents in the double bond.

Table S3. Global indexes for a set of cyano-alkenes and Cp, along with the global charge transfer and the electrophilic and nucleophilic channels. The Log k values are from Reference³.

cyano-alkenes	I_A	A_A	μ_A	η_A	ΔN_A	ΔN_A^{ele}	ΔN_A^{nuc}	Log k
(CN) ₂ C=C(CN) ₂	11.9	3.1	-7.5	8.7	0.213	0.356	-0.144	7.63
(CN) ₂ C=CH(CN)	11.6	2.1	-6.9	9.5	0.172	0.336	-0.164	5.68
H ₂ C=C(CN) ₂	11.4	0.7	-6.1	10.7	0.124	0.312	-0.188	4.65
<i>trans</i> -(CN)HC=CH(CN)	11.3	0.9	-6.1	10.4	0.129	0.315	-0.185	1.96
<i>cis</i> -(CN)HC=CH(CN)	11.3	0.8	-6.1	10.5	0.126	0.313	-0.187	1.91
H ₂ C=CH(CN)	11.0	-0.7	-5.1	11.7	0.075	0.288	-0.212	0.02
H ₂ C=CH ₂	10.5	-2.9	-3.8	13.4	0.016	0.258	-0.242	-5.00
	I_B	A_B	μ_B	η_B				
Cp	8.6	-1.7	-3.5	10.3				

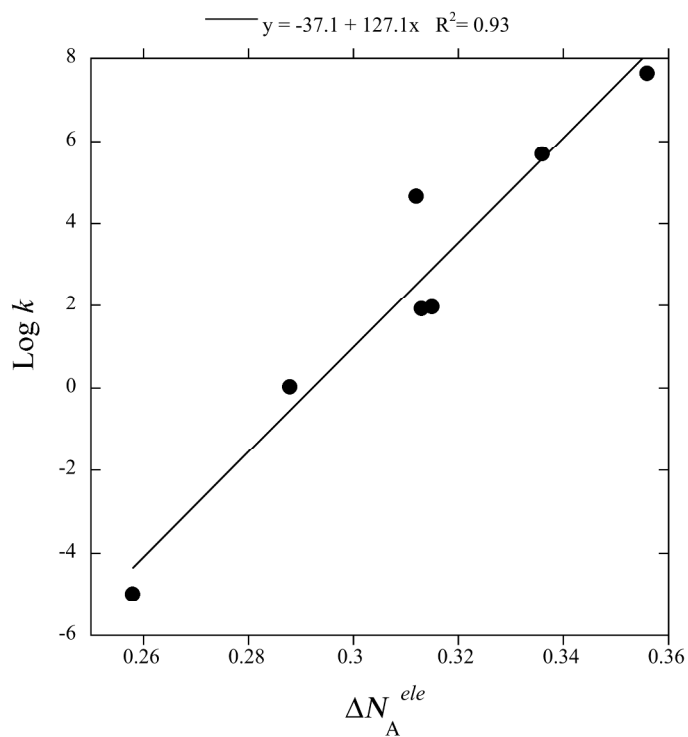


Figure S3. Correlation between the electrophilic channel and $\text{Log } k$. Values from Table S3. The linear fit equation and the R^2 correlation coefficient are displayed on top of the plot.

After establishing that the cycloaddition is of NED, to apply the local model we will consider the most electrophilic atoms of each cyano-alkene, i.e, those with the larger values of the electrophilic Fukui function, and the most nucleophilic atoms of Cp. The atoms selected are those that appear labeled in Figure S4.

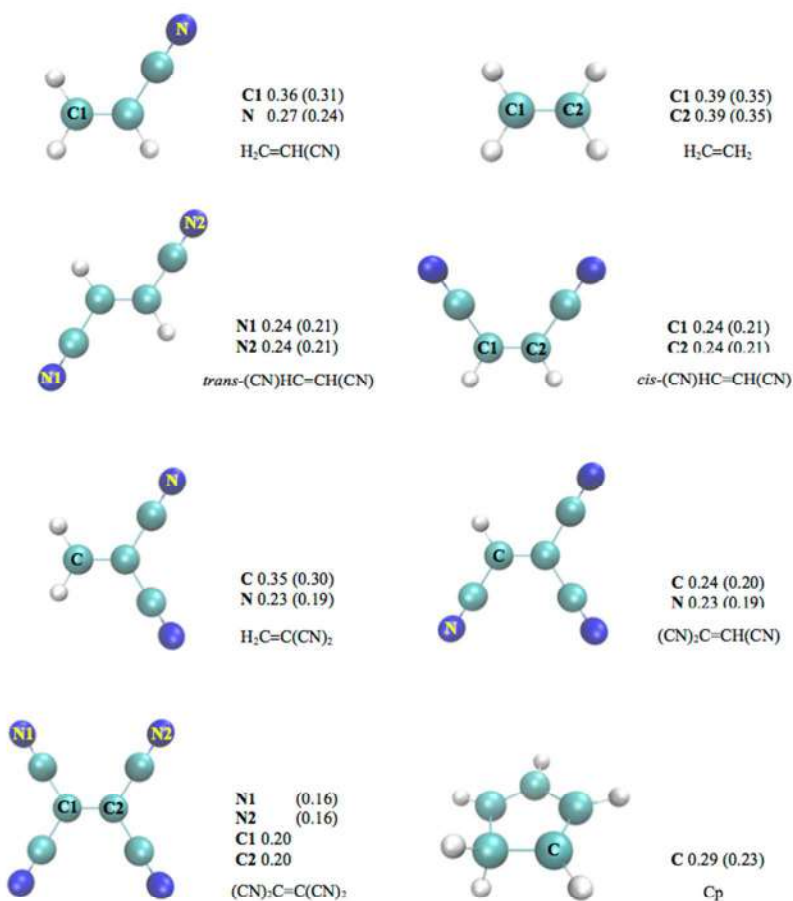


Figure S4. The labeled atoms are those selected for each cyano-alkene and Cp, along with the electrophilic CFF (cyano-alkenes) and the nucleophilic CFF (for Cp) with atomic charges from NPA and LPA, in parenthesis.

In Table S4 we show the values of the electrophilic CFF for the more reactive atoms of each cyano-alkene, $\sum_{\alpha=1}^2 f_{\alpha}^{+}$, and the value of the nucleophilic CFF of the carbon atom of Cp, $\sum_{\beta=1}^1 f_{\beta}^{-} = f_C^{-}$. With these CFF values we evaluated the charge transfer including local effects, $\Delta N_{A,21}^{ele}$, and as it can be seen in Figure S5, again, the inclusion of the local descriptors improves the correlation between the charge transferred via the electrophilic channel and the rate constant of this reaction. The atomic charges used in Figure S5 are from NPA. Clearly, the more reactive alkenes are those with the larger number of EWGs that increase the amount of charge transferred from Cp to the double bond.

Table S4. The sums of CFF values for a set of cyano-alkenes and Cp, and the amount of charge transferred through the electrophilic channel. The CFF values were obtained with atomic charges from NPA. The Log k values are from Reference ³.

cyano-alkenes	$\sum_{\alpha=1}^2 f_{\alpha}^{+}$	$\Delta N_{A,21}^{ele}$	Log k
$(CN)_2C=C(CN)_2$	0.41	0.407	7.63
$(CN)_2C=CH(CN)$	0.47	0.398	5.68
$H_2C=C(CN)_2$	0.58	0.386	4.65
<i>trans</i> - $(CN)HC=CH(CN)$	0.49	0.373	1.96
<i>cis</i> - $(CN)HC=CH(CN)$	0.48	0.369	1.91
$H_2C=CH(CN)$	0.63	0.357	0.02
$H_2C=CH_2$	0.79	0.324	-5.00
	f_C^{-}		
Cp	0.289		

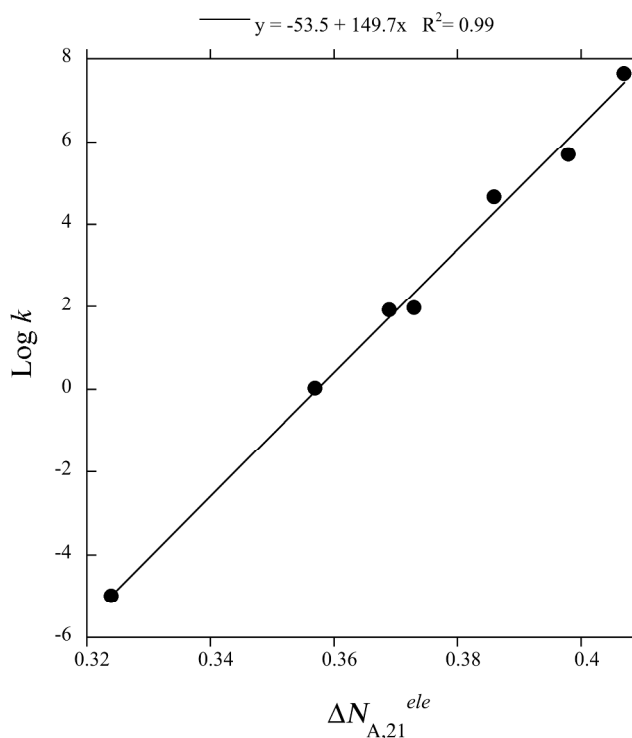


Figure S5. Correlation between the local electrophilic channel of the dienophile, using NPA atomic charges, and Log k . Values from Table S4. The linear fit equation and the R^2 correlation coefficient are displayed on top of the plot.

Therefore, we can conclude that the atoms playing the most influential role in the rate determining step of this cycloaddition are those from the reaction center and in some cases a N atom from a –CN group. In the later case we can say that the electronic density received from the double bond, which in turn comes from the nucleophilic attack of the Cp on the dienophile, is reshuffled by the N atom. This observation is inline with that made by Domingo *et al.*, where they used the global and local electrophilicities.⁵

References

- (1) Dubois, J. E.; Mouvier, G. Ethylenic compounds reactivity - bromination .16. Quantitative determination of alkyl structural influences. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 1426.
- (2) Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A.: *Modern Physical Organic Chemistry*; University Science Books: Sausalito, CA, USA, 2005.
- (3) Sauer, J.; Mielert, A.; Wiest, H. Eine studie Diels-Alder-reaktion .I. Reaktivitat von dienophilen gegenuber cyclopentadien + 9.10-dimethyl-anthracen. *Chem. Ber. Recl.* **1964**, 97, 3183.
- (4) Fleming, I.: *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*; John Wiley and Sons Ltd: Hoboken, United States, 2010.
- (5) Domingo, L. R.; Aurell, M. J.; Perez, P.; Contreras, R. Origin of the synchronicity on the transition structures of polar Diels-Alder reactions. Are these reactions 4+2 processes? *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3884-3890.

Donation and back-donation analyzed through a charge transfer model based on density functional theory

Ulises Orozco-Valencia¹ · José L. Gázquez² · Alberto Vela¹

Received: 30 December 2016 / Accepted: 9 May 2017
 © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

Abstract The net charge transfer process that occurs between two species, A and B, interacting with each other, may be decomposed into two processes: one in which A receives charge from B, which can be identified as the electrophilic channel for A or the nucleophilic channel for B, and a second in which A donates charge to B, which can be identified as the nucleophilic channel for A or the electrophilic channel for B. By determining the amount of charge associated with both processes through the minimization of the interaction energy associated with each case, the expressions for the amount of charge involved in each case can be expressed in terms of the directional chemical potentials and the hardnesses of the interacting species. The correlation between the charges obtained for the interaction between phosphine ligands of the type PRR'R" and Ni, and the A₁ carbonyl stretching frequency provides support for their interpretation as measures of the electrophilicity and nucleophilicity of a chemical species, and, at the same time, allows one to describe the donation

and back-donation processes in terms of the density functional theory of chemical reactivity.

Keywords Density functional theory · Chemical reactivity theory · Conceptual DFT · Charge transfer · Electronegativity · Chemical potential · Donation · Back-donation · Electrophilic channel · Nucleophilic channel

Introduction

Electronegativity and chemical hardness are intuitive concepts that have played a very important role in describing the nature of chemical bonds and the trends observed in a wide variety of chemical interactions. The former, electronegativity (χ), introduced by Pauling [1] to measure the capacity of a system to attract electrons, allows one to infer in a very simple qualitative way how charge is distributed after a chemical interaction occurs, from a knowledge of the relative values of this property for the isolated species. The latter, chemical hardness (η), introduced by Pearson [2–4], is the basis of the hard and soft acids and bases principle that allows one to understand many aspects of Lewis acid–base chemistry [5]. From the electronegativity, defined by Ickowski and Margrave [6] as the first derivative of the electronic energy (E) with respect to the total number of electrons (N) at constant external potential [$v(\mathbf{r})$], it was possible to associate it to the negative of the chemical potential (μ) of density functional theory [7],

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(\mathbf{r})} \quad (1)$$

While, on the other hand, the chemical hardness was identified [8] as the second derivative of the energy

This paper belongs to Topical Collection Festschrift in Honor of Henry Chermette

✉ Ulises Orozco-Valencia
 aorozcov@cinvestav.mx

✉ José L. Gázquez
 jlgm@xanum.uam.mx

✉ Alberto Vela
 avela@cinvestav.mx

¹ Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, 07360 Ciudad de México, México

² Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, 09340 Ciudad de México, México

with respect to the total number of electrons at constant external potential,

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (2)$$

The behavior of the energy as a function of the number of electrons is given by straight lines connecting the integer number of electrons [9, 10], so that, around an integer number N_0 , the derivative from the left is different from the derivative from the right [9, 11, 12]. In the first case, $\mu^- = (\partial E / \partial N)_{v(\mathbf{r})}^- = -I$ while in the second case $\mu^+ = (\partial E / \partial N)_{v(\mathbf{r})}^+ = -A$, where $I = E(N_0 - 1) - E(N_0)$ is the first vertical ionization potential and $A = E(N_0) - E(N_0 + 1)$ is the vertical electron affinity. The second derivative is zero when taken from the left or from the right, and it is infinite when a central difference formula is used.

However, since the inclusion of hardness as the second derivative is very important to describe charge transfer processes, Parr and Pearson [8] assumed continuity and differentiability with respect to N through a second order Taylor series expansion of the energy around a reference state with N_0 electrons, chemical potential, μ , and chemical hardness, η , at constant external potential,

$$\Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 \quad (3)$$

where $\Delta N = N - N_0$ and N corresponds to the number of electrons after the charge transfer has occurred. The smooth interpolation between the reference system with N_0 electrons, its corresponding cation with $N_0 - 1$ electrons, and its corresponding anion with $N_0 + 1$ leads to

$$\mu = -(I + A) / 2 \quad (4)$$

and

$$\eta = I - A \quad (5)$$

It is important to mention that the usual approach of density functional theory to describe the intrinsic chemical reactivity of a given species is based on the Taylor series expansion of the energy as a function of the number of electrons, and the external potential around the point that corresponds to the isolated system. However, the approximation provided by Eq. (3), in which all the terms associated with the changes in the external potential have been neglected, provides a simplified, but very useful, approach to describe charge transfer processes [8, 13–32].

The object of the present work is to analyze first the charge transfer process from the perspective that, when two species interact, both species may donate charge from certain regions and both may accept charge in other regions, so that although there is a net charge transfer from one species to the

other, a more detailed picture could reveal partial donation and acceptance processes in both species. Once the basic relationships are established, we apply them to describe the donation and back-donation processes, and present the analysis that this approach offers to the particular case of the interaction between phosphine ligands and a transition metal (TM).

Net charge transfer between two species

In the case of the interaction between two systems A and B, one usually assumes that the total energy change is given by the sum of the energy change of each species from its isolated state to the state it adopts after the charge transfer has occurred, i.e.,

$$\Delta E_{\text{Total}} = \Delta E_A + \Delta E_B \quad (6)$$

where, according to Eq. (3),

$$\Delta E_A = \mu_A \Delta N_A + \frac{1}{2} \eta_A (\Delta N_A)^2 \quad (7)$$

and

$$\Delta E_B = \mu_B \Delta N_B + \frac{1}{2} \eta_B (\Delta N_B)^2 \quad (8)$$

If the total energy change is minimized with respect to the charge transferred, assuming that the total number of electrons is preserved, which satisfies

$$\Delta N_A + \Delta N_B = 0 \quad (9)$$

then

$$\Delta N_A = \frac{\mu_B - \mu_A}{\eta_A + \eta_B} = -\Delta N_B \quad (10)$$

and

$$\Delta E_{\text{Total}} = -\frac{1}{2} \frac{(\mu_B - \mu_A)^2}{\eta_A + \eta_B} \quad (11)$$

These very well known relationships were used by Pearson [33, 34] to show that, in addition reactions of the type $A + B \rightarrow AB$, a large amount of charge transferred between A and B may indicate either strong bonding or a low activation barrier. Thus, through the values of ΔN_A , Pearson was able to explain the reactivity sequence of organic and inorganic molecules that interact with a common substrate, by showing that there is a good correlation between this quantity and the kinetic constants of reaction or the equilibrium constants.

Recently, a comprehensive decomposition analysis of stabilization energy has been proposed [35] to correlate with reaction rate. The basic idea was to evaluate separately ΔE_A and ΔE_B with Eqs. (7) and (8), respectively, using the charge

transferred given by Eq. (10). If $\mu_B > \mu_A$, then the charge is transferred from B to A, leading to a positive ΔE_B , and, because ΔE_{Total} is negative, then ΔE_A has to be negative. That is, ΔE_B is an energy raising term, while ΔE_A is an energy lowering term. When B is a perfect donor, its chemical potential and its hardness are zero, so its energy change is zero, and only the stabilizing component, which is equal to the negative of the definition of electrophilicity [14], is present. This approach has been used successfully to describe the reactivity sequence of more than one hundred Diels-Alder reactant pairs [36].

Now, the smooth quadratic interpolation presented above corresponds to a net charge transfer description. However, if one looks at the process as a combination in which A receives a certain amount of charge from B, but at the same time it donates another amount to B, we need to break down the interaction into two processes. In this case, it is necessary to differentiate the chemical potentials that drive the charge donating process from B to A from the chemical potentials that drive the charge donating process from A to B, in a way that guarantees that, in the first case, the chemical potential of B is larger than the chemical potential from A, while in the second case the chemical potential of A is larger than the chemical potential from B. These chemical potentials will be called directional chemical potentials, and are partially inspired in our previous work of charge transfer based on the 2-parabolas model [24]. Thus, by considering the directional potentials $\mu^- = -I$ and $\mu^+ = -A$, and the hardness $\eta = \mu^+ - \mu^- = I - A$, one may propose two different interpolations for the energy of a given species as a function of the number of electrons of a given species. In the first interpolation, the energy change is given by

$$\begin{aligned} \Delta E_1 &= \frac{1}{2} \mu^- \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 \\ &= -\frac{1}{2} I \Delta N + \frac{1}{2} (I - A) (\Delta N)^2 \end{aligned} \tag{12}$$

and in the second,

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= \frac{1}{2} \mu^+ \Delta N + \frac{1}{2} \eta (\Delta N)^2 \\ &= -\frac{1}{2} A \Delta N + \frac{1}{2} (I - A) (\Delta N)^2 \end{aligned} \tag{13}$$

In both expressions, the interpolation is assumed to be valid for the interval $(N_0 - 1) \leq N \leq (N_0 + 1)$. That is, Eq. (12) extends the use of $\mu^- = -I$ as a response function to charge accepting process, providing a smooth interpolation around N_0 , although the values of the energy change at $(N_0 - 1)$ and at $(N_0 + 1)$ are not equal to I and A , respectively, while Eq. (13) extends that of $\mu^+ = -A$ to the charge donating process, also providing a smooth interpolation around N_0 , but also leading to energy changes that do not correspond with I and A at $(N_0 -$

1) and at $(N_0 + 1)$. The factors of one-half are introduced to recover well known results, as shown below.

The advantage of the present procedure with the two interpolation schemes, Eqs. (12) and (13) for the two interacting species is that it allows us to distinguish between the donating and the accepting processes for each of the two species. That is, since the process in which B transfers charge to A requires the chemical potential of B to be larger than the chemical potential of A, this can be achieved by defining, using Eqs. (12) and (13),

$$\begin{aligned} \Delta E_A^{\text{Elec}} &= \frac{1}{2} \mu_A^- \Delta N_A^{\text{Elec}} + \frac{1}{2} \eta_A (\Delta N_A^{\text{Elec}})^2 \\ &= -\frac{1}{2} I_A \Delta N_A^{\text{Elec}} + \frac{1}{2} (I_A - A_A) (\Delta N_A^{\text{Elec}})^2 \end{aligned} \tag{14}$$

and

$$\begin{aligned} \Delta E_B^{\text{Nucl}} &= \frac{1}{2} \mu_B^+ \Delta N_B^{\text{Nucl}} + \frac{1}{2} \eta_B (\Delta N_B^{\text{Nucl}})^2 \\ &= -\frac{1}{2} A_B \Delta N_B^{\text{Nucl}} + \frac{1}{2} (I_B - A_B) (\Delta N_B^{\text{Nucl}})^2 \end{aligned} \tag{15}$$

because, in general, it is expected that for any two species A and B, $I_A > A_B$, and, therefore $\mu_A^- < \mu_B^+$. In fact, the present approach holds as long as the condition $I_A > A_B$ is satisfied. The labels *Elec* on A and *Nucl* on B define the electrophilic and the nucleophilic channels, indicating that, in this case, species A accepts charge donated by B. Since in this case the total interaction energy is given by

$$\Delta E_{\text{Total}}^{B \rightarrow A} = \Delta E_A^{\text{Elec}} + \Delta E_B^{\text{Nucl}} \tag{16}$$

the minimization of $\Delta E_{\text{Total}}^{B \rightarrow A}$ with respect to the amount of charge transferred, subject to the condition of charge conservation

$$\Delta N_A^{\text{Elec}} = -\Delta N_B^{\text{Nucl}} \tag{17}$$

leads to

$$\Delta N_A^{\text{Elec}} = \frac{\mu_B^+ - \mu_A^-}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{I_A - A_B}{2(\eta_A + \eta_B)} = -\Delta N_B^{\text{Nucl}} \tag{18}$$

Now, for the process in which A transfers charge to B, it is required that the chemical potential of A be larger than the chemical potential of B; this can be achieved, using Eqs. (12) and (13),

$$\begin{aligned} \Delta E_A^{\text{Nucl}} &= \frac{1}{2} \mu_A^+ \Delta N_A^{\text{Nucl}} + \frac{1}{2} \eta_A (\Delta N_A^{\text{Nucl}})^2 \\ &= -\frac{1}{2} A_A \Delta N_A^{\text{Nucl}} + \frac{1}{2} (I_A - A_A) (\Delta N_A^{\text{Nucl}})^2 \end{aligned} \tag{19}$$

and

$$\begin{aligned}\Delta E_B^{\text{Elec}} &= \frac{1}{2}\mu_B^- \Delta N_B^{\text{Elec}} + \frac{1}{2}\eta_B (\Delta N_B^{\text{Elec}})^2 \\ &= -\frac{1}{2}I_B \Delta N_B^{\text{Elec}} + \frac{1}{2}(I_B - A_B) (\Delta N_B^{\text{Elec}})^2\end{aligned}\quad (20)$$

Since in this case the total interaction energy is given by $\Delta E_{\text{Total}}^{A \rightarrow B} = \Delta E_A^{\text{Nucl}} + \Delta E_B^{\text{Elec}}$, the minimization of this quantity subject to the condition of charge conservation, $\Delta N_A^{\text{Nucl}} = -\Delta N_B^{\text{Elec}}$, leads to

$$\Delta N_A^{\text{Nucl}} = \frac{\mu_B^- - \mu_A^+}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{A_A - I_B}{2(\eta_A + \eta_B)} = -\Delta N_B^{\text{Elec}}\quad (21)$$

From the condition that, in general, the first ionization potential of any given species is greater than the electron affinity of any other given species that interacts with the former, we can see from Eqs. (18) and (21) that, indeed, ΔN_A^{Elec} and ΔN_B^{Elec} will always be positive quantities that correspond to the electrophilic channels, and ΔN_A^{Nucl} and ΔN_B^{Nucl} will always be negative quantities that correspond to the nucleophilic channels, for any A and B.

The net charge transfer between A and B will be given by the sum of the electrophilic and the nucleophilic components for A or B, i.e.,

$$\begin{aligned}\Delta N_A &= \Delta N_A^{\text{Elec}} + \Delta N_A^{\text{Nucl}} \\ &= \frac{(\mu_B^- + \mu_B^+) / 2 - (\mu_A^- + \mu_A^+) / 2}{\eta_A + \eta_B} \\ &= -\Delta N_B^{\text{Elec}} - \Delta N_B^{\text{Nucl}} = -\Delta N_B\end{aligned}\quad (22)$$

which, using the relationship between μ^- and μ^+ with $-I$ and $-A$, respectively, and Eq. (4), can be rewritten as

$$\begin{aligned}\Delta N_A &= \Delta N_A^{\text{Elec}} + \Delta N_A^{\text{Nucl}} = \frac{\mu_B^- - \mu_A^+}{\eta_A + \eta_B} \\ &= -\Delta N_B^{\text{Elec}} - \Delta N_B^{\text{Nucl}} = -\Delta N_B\end{aligned}\quad (23)$$

One can see that this expression for the net charge transferred between the two species is identical to that given in Eq. (10), which comes from minimizing the interaction energy given by Eqs. (6)–(8), with respect to the total charge transferred between the two species, a result that also justifies using the factor of one-half in the energy expressions. However, through the present approach one may recognize and differentiate the amount of charge transferred from $B \rightarrow A$, from the amount of charge transferred from $A \rightarrow B$, through minimization procedures that are specific for each of these two processes. Note that the direction of charge transfer from $B \rightarrow A$ is governed by the difference between μ_A^- and μ_B^+ , and that from $A \rightarrow B$ is governed by the difference between μ_A^+ and μ_B^- , while

the net charge transfer between A and B is governed by the difference between μ_A and μ_B , which correspond to the average of μ_A^- and μ_A^+ for A and the average of μ_B^- and μ_B^+ for B.

In order to see these charge transfer processes between A and B from a different perspective, let us consider the frontier molecular orbital (FMO) picture. In an orbital language, the relationship between the response functions and the frontier eigenvalues is such that, on the one hand

$$\mu_A^- \approx \varepsilon_A^H \quad \text{and} \quad \mu_B^- \approx \varepsilon_B^H\quad (24)$$

while on the other

$$\mu_A^+ \approx \varepsilon_A^L \quad \text{and} \quad \mu_B^+ \approx \varepsilon_B^L\quad (25)$$

where the superindexes H and L stand for the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), respectively. If one makes use of Eqs. (24) and (25) in Eqs. (18) and (21), one can see that the processes of charge transfer from $B \rightarrow A$ and from $A \rightarrow B$ depend on the difference between the eigenvalues of the HOMO of A and the LUMO of B, and that of the eigenvalues of the HOMO of B and the LUMO of A, respectively. It is precisely these differences that play a very important role in frontier orbital theory [37, 38]. In fact, the charge transfer terms of the interaction energy could be considered as part of a covalent contribution in the density functional theory of chemical reactivity [8, 39], which arises from the soft–soft interactions between species. In an orbital language, this situation corresponds to the charge transfer previously described between the FMOs, which is also known as chemical reactions by orbital control [8, 13, 39–41].

It is relevant to note that, in the energy expansions considered in this section, the energy changes associated with the changes in the external potential (the potential generated by the nuclei) have been neglected. Thus, it seems appropriate to apply Eqs. (18) and (21), to situations where the molecular geometry of reactants in the rate-determining step for the addition reaction $A + B \rightarrow AB$, is similar to the molecular geometry of the reactants when they are isolated from each other, since this molecular geometry should approximately correspond to that of the reactants A and B at the beginning of their reaction path. In these cases, it seems that one could study the reactivity of a system without analyzing the whole reaction path. Note that Eqs. (18) and (21) could also be applied to the case of a chemical reaction with an early transition state (ETS) [42], since, according to Hammond's postulate, an ETS resembles the reactants [43]. In fact, any reactivity index that is evaluated at a certain fixed molecular geometry should be considered as the molecular geometry that represents the geometry at the beginning of the reaction path. The results obtained for reactivity indexes determined this way in a wide variety of chemical processes confirm the hypothesis and validity of the approach provided by the density functional

theory of chemical reactivity as a perturbation theory [13, 16, 26, 42, 44].

Donation and back-donation

The relationships developed in the previous section will be applied to systems formed by phosphine ligands and a TM. Phosphines (PRR'R") are ligands of importance in organometallic chemistry; they have been used to modify and to control the reactivity in complexes with TMs, mainly in synthesis, or to improve the activity and selectivity of catalysts [45]. The interaction between phosphine ligands and TM may be explained in terms of the Dewar-Chatt-Ducanson model (DCD) [46–48], where there are two simultaneous processes: a σ donation from the ligands to the TM (PRR'R" \rightarrow TM), and a π back-donation from the TM to the ligands (PRR'R" \leftarrow TM). Since the electron donor-acceptor properties of the ligands (RR'R") determine the relative importance of the two processes, they influence the way in which the TM will interact with another ligand like CO [48]. That is, when the ligands (RR'R") are of the electron-donating type, there is a strong σ donation (PRR'R" \rightarrow TM), the TM becomes rich in electronic density and it can transfer charge back to an antibonding orbital π^* of the CO ligands (TM \rightarrow CO), leading to a weakening in the CO bond and a shifting of $A_1 \nu_{CO}$ towards smaller wavenumbers. On the other hand, when the ligands (RR'R") are of the electron-withdrawing type, there is a strong π back-donation (PRR'R" \leftarrow TM), and the electronic density in the TM available for the process TM \rightarrow CO decreases, leading to a lower electronic population in the antibonding orbital π^* , which causes a strengthening of the CO bond that shifts the $A_1 \nu_{CO}$ towards higher wavenumbers. In this way, Tolman used the $A_1 \nu_{CO}$ as an indicator of electron donor-acceptor properties in (PRR'R")Ni(CO)₃ complexes, by introducing the Tolman electronic parameter (TEP) scale [49, 50], which has been widely used to explain and predict the reactivity of different complexes with TM, including ligands of PRR'R". Kuhl [51] describes in detail the correlation and transferability of the TEP scale in different organometallic complexes.

It is important to mention that other methods to evaluate the electron donor-acceptor properties of PRR'R" in carbonyl complexes have been reported [52–58]. However, among these, only the energy decomposition analysis [57] and the natural orbitals for chemical valence [58] approaches provide estimates of the charge involved in σ donation and π back-donation.

Now, according to the expressions derived in the previous section, one can make use of Eq. (18) to determine the amount of charge transferred from the TM to the ligand PRR'R", which corresponds to the back-donation process, and Eq. (21) to determine the amount of charge transferred to the TM from the ligand PRR'R", which corresponds to the

donation process. In order to make use of these relationships, one needs to calculate the first vertical ionization potential $I = E(N_0 - 1) - E(N_0)$, and the vertical electron affinity $A = E(N_0) - E(N_0 + 1)$ of the phosphine ligand PRR'R", here identified as species A, and of the TM identified as species B. From this information, one can establish the values of the directional chemical potentials $\mu^- = -I$ and $\mu^+ = -A$, the average chemical potential, $\mu = -(I + A)/2$ (Eq. 4) and the hardness $\eta = I - A$ (Eq. 5), of both species.

All the calculations regarding the systems reported in this work were done with the NWChem 6.1 program [59], using the Kohn-Sham method [60] with the M06-2X exchange-correlation energy functional [61], and the basis sets 6-31G(d,p) for RR'R" and 6-311++G(d,p) for P. For Ni(0), the pseudopotential LANL2DZ [62] was employed. In the case of the phosphine ligands PRR'R", the calculations for the ($N_0 - 1$) and the ($N_0 + 1$) electron systems were done at the fully optimized ground state geometry obtained for the N_0 electron system through the present approach.

In Table 1, we present the values of I , A , μ , η , the global charge transfer ΔN_A obtained from Eq. (10), the charge associated with the nucleophilic channel ΔN_A^{Nucl} obtained from Eq. (21), and the charge associated with the electrophilic channel ΔN_A^{Elec} obtained from Eq. (18), for a set of phosphine ligands, PRR'R", reported by Tolman [50]. We have also included in this table the experimental values of $A_1 \nu_{CO}$ corresponding to the (PRR'R")Ni(CO)₃ complexes. Thus, one can see that there is a reasonable correspondence between the ΔN_A^{Nucl} or the ΔN_A^{Elec} values of each PRR'R" and the experimental $A_1 \nu_{CO}$ values. That is, since the negative sign of ΔN_A^{Nucl} indicates that for this channel charge is transferred from the ligand to the TM, and its absolute value indicates the amount of charge transferred, one can recognize that the larger absolute values are associated with the lower wavenumbers of $A_1 \nu_{CO}$, while the smaller absolute values are associated with the higher wavenumbers. The opposite situation occurs for ΔN_A^{Elec} , since the positive sign indicates that, for this channel, charge is transferred from the TM to the ligand, and the value indicates the amount of charge transferred, thus one can see that the larger values are associated with the larger wavenumbers, while the lower values are associated with the lower wavenumbers. These results are in agreement with Tolman's analysis [50], since the stronger electron-withdrawing ligands correspond to those with larger ΔN_A^{Elec} , and the stronger electron-donating groups correspond to those with larger absolute value of ΔN_A^{Nucl} .

Figure 1 shows the overall correlation between ΔN_A^{Elec} and the $A_1 \nu_{CO}$ values. The plot for ΔN_A^{Nucl} leads to the same correlation, because, using Eqs. (18), (21) and (23), one can show that

$$\Delta N_A^{\text{Elec}} = \frac{1}{2} \Delta N_A + \frac{1}{4} \quad (26)$$

Table 1 Ionization potential, electron affinity, chemical potential and hardness, in eV, for a set of phosphine ligands, PRR'R", and the Ni(0) atom, together with the net charge (Eq. 10), the electrophilic charge (Eq. 18) and the nucleophilic charge (Eq. 21). The $A_1 \nu_{CO}$ experimental values in cm^{-1} are from [50]

PRR'R"	Label	I_A	A_A	μ_A	η_A	ΔN_A	ΔN_A^{Elec}	ΔN_A^{Nucl}	$A_1 \nu_{CO}$
PF ₃	X	12.1	-2.1	-5.0	14.2	0.058	0.279	-0.221	2110.8
PCl ₃	X	10.8	-1.3	-4.8	12.2	0.047	0.274	-0.226	2097.0
PCl ₂ Ph		9.7	0.0	-4.8	9.7	0.063	0.281	-0.219	2092.1
P(OCH ₂ CCl ₃) ₃		10.0	-0.6	-4.7	10.7	0.047	0.274	-0.226	2091.7
P(C ₆ F ₅) ₃	Y	9.1	0.2	-4.6	8.9	0.049	0.275	-0.225	2090.9
P(OCH ₂ CH ₂ Cl) ₃		10.0	-1.2	-4.4	11.2	0.021	0.260	-0.240	2084.0
PMe ₂ CF ₃		9.6	-1.6	-4.0	11.2	-0.005	0.247	-0.253	2080.9
PPh ₂ Cl		8.6	-0.3	-4.1	8.9	0.003	0.252	-0.248	2080.7
P(MeO) ₃	X	9.4	-2.2	-3.6	11.6	-0.037	0.231	-0.269	2079.5
PPhH ₂		9.2	-1.3	-3.9	10.5	-0.016	0.242	-0.258	2077.0
P(EtO) ₃	X	9.2	-2.0	-3.6	11.2	-0.037	0.232	-0.268	2076.3
PPh ₂ C ₆ F ₅	Y	8.2	-0.4	-3.9	8.6	-0.020	0.240	-0.260	2074.8
PPh ₂ (OPh)		8.0	-0.7	-3.6	8.7	-0.045	0.228	-0.272	2074.6
PPh(OEt) ₂		8.5	-1.1	-3.7	9.6	-0.038	0.231	-0.269	2074.2
P(<i>m</i> -C ₆ H ₄ F) ₃	Y	8.2	-0.6	-3.8	8.8	-0.031	0.235	-0.265	2074.1
PPh ₂ H		8.3	-1.1	-3.6	9.4	-0.044	0.228	-0.272	2073.3
PPh ₂ (OMe)		8.2	-0.9	-3.7	9.0	-0.041	0.229	-0.271	2072.0
PPh ₂ (OEt)		8.1	-0.9	-3.6	9.0	-0.049	0.225	-0.275	2071.6
P(<i>p</i> -C ₆ H ₄ F) ₃	Y	8.0	-0.9	-3.6	8.9	-0.052	0.224	-0.276	2071.3
PPh ₂ (<i>m</i> -C ₆ H ₄ F)	Y	7.9	-0.9	-3.5	8.8	-0.057	0.222	-0.278	2070.0
PPh ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ F)	Y	7.9	-1.0	-3.4	8.8	-0.063	0.219	-0.281	2069.5
P(CH = CH ₂) ₃	X	8.4	-1.5	-3.5	9.8	-0.056	0.222	-0.278	2069.5
PPh ₂ (CH = CH ₂)		8.0	-1.0	-3.5	9.0	-0.058	0.221	-0.279	2069.3
PPh ₃	Y	7.8	-1.0	-3.4	8.8	-0.071	0.215	-0.285	2068.9
PPh ₂ (<i>p</i> -C ₆ H ₄ OMe) ₃	Y	7.5	-1.2	-3.2	8.7	-0.088	0.206	-0.294	2068.2
PPh ₂ Me		8.0	-1.2	-3.4	9.2	-0.068	0.216	-0.284	2067.0
PPh ₂ Et		8.0	-1.1	-3.4	9.1	-0.061	0.219	-0.281	2066.7
P(<i>o</i> -tolyl) ₃	Y	7.5	-1.1	-3.2	8.6	-0.086	0.207	-0.293	2066.6
PPh ₂ (<i>o</i> -C ₆ H ₄ OMe) ₃	Y	7.5	-1.1	-3.2	8.7	-0.088	0.206	-0.294	2066.1
PMe ₃	X	8.6	-2.2	-3.2	10.8	-0.074	0.213	-0.287	2064.1
PEt ₃	X	8.2	-1.9	-3.2	10.1	-0.079	0.211	-0.289	2061.7
PBu ₃	X	7.8	-2.1	-2.8	9.9	-0.111	0.194	-0.306	2060.3
P(<i>i</i> -Pr) ₃	X	8.0	-2.4	-2.8	10.5	-0.109	0.196	-0.304	2059.2
P(<i>o</i> -C ₆ H ₄ OMe) ₃	Y	7.1	-1.4	-2.8	8.5	-0.127	0.186	-0.314	2058.3
P(Cy) ₃		7.7	-1.6	-3.1	9.3	-0.095	0.202	-0.298	2056.4
P(<i>t</i> -Bu) ₃	X	7.6	-2.0	-2.8	9.6	-0.118	0.191	-0.309	2056.1
		I_B	A_B	μ_B	η_B				
Ni(0)		4.9	3.1	-4.1	1.6				

and

$$\Delta N_A^{\text{Nucl}} = \frac{1}{2} \Delta N_A - \frac{1}{4} \quad (27)$$

Thus, the present approach provides a tool to measure the electron donor capacity or nucleophilicity, in this case of the

phosphine ligands PRR'R" with ΔN_A^{Nucl} , and the electron acceptor capacity or electrophilicity with ΔN_A^{Elec} , relative to Ni(0).

It is important to note that the electron donor–acceptor properties measured with ΔN_A^{Nucl} and ΔN_A^{Elec} clearly depend on the chemical nature of RR'R". That is, for those RR'R" that

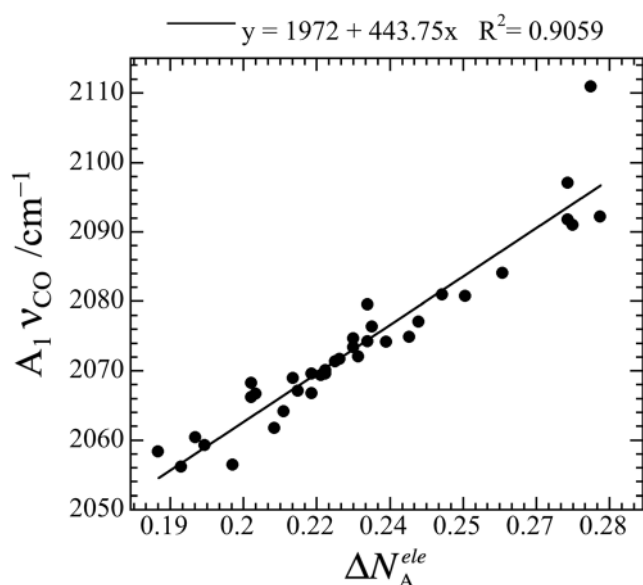


Fig. 1 Correlation between the electrophilic charge and the A_1 carbonyl stretching frequency for all molecules in Table 1. The linear fit equation and the R^2 correlation coefficient are displayed on top of the plot

are electron-withdrawing groups such as $-F$, $-Cl$, $-CF_3$ or $-CCl_3$, the corresponding phosphine ligand, PRR'R'' have the greatest electron-accepting capacity, which implies that they withdraw more charge from Ni(0). On the other hand, for those RR'R'' that are electron-donating groups such as alkyl groups like $-Me$, $-Et$, $-But$, $-t-But$, or alkoxy groups like $-MeO$ or $-EtO$, the corresponding PRR'R'' have the greatest electron-donating capacity, which implies that they donate more charge to Ni(0). This situation may be seen through the systems labeled with letter X in Table 1, which belong to the subset of PRR'R'' with $R = R' = R''$. According to

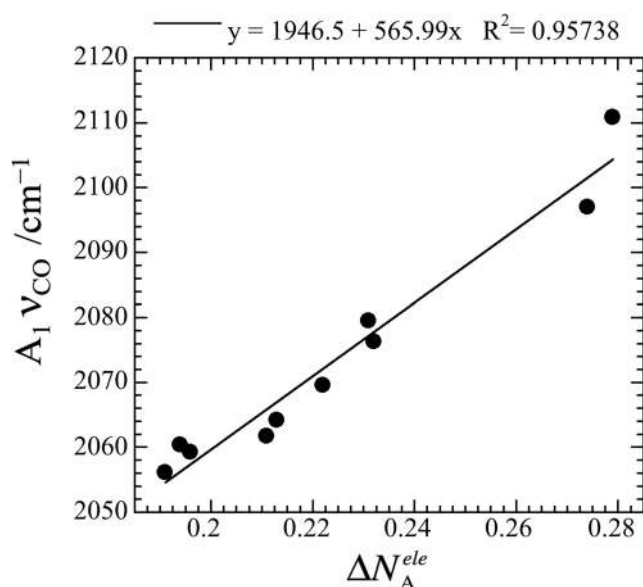


Fig. 2 Same as Fig. 1 for the molecules labeled with letter X in Table 1

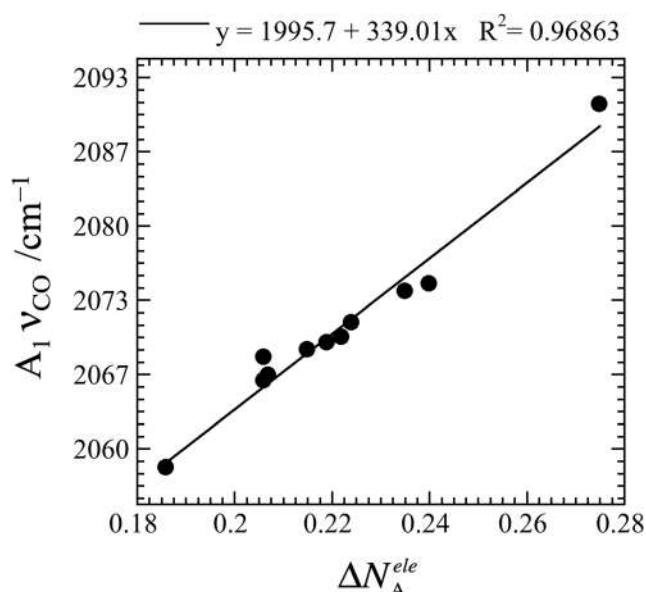


Fig. 3 Same as Fig. 1 for the molecules labeled with letter Y in Table 1

the ΔN_A^{Nuc} absolute values, one can arrange the phosphine ligands starting with the one with the largest value (greater nucleophilicity) up to the one with the lower value (lower nucleophilicity), i.e., the nucleophilicity decreases as $P(t-But)_3 > P Bu_3 > P(i-Pr)_3 > P Et_3 > P Me_3 > P(CH=CH_2)_3 > P(MeO)_3 > P(EtO)_3 > P Cl_3 > P F_3$, and this trend is inverted for the ΔN_A^{Elec} values. In Fig. 2, one can see that the correlation with the $A_1 \nu_{CO}$ values, when one considers only these systems, improves significantly with respect to the correlation with all systems.

An additional analysis may be performed with the set of molecules labeled with letter Y in Table 1. One can see that this subset contains molecules in which RR'R'' includes aromatic rings with substituents such as $-F$, $-Me$ and $-OMe$, where the first is a charge-withdrawing group, while the other two are charge-donating groups. Note that those PRR'R'' with the larger number of $-F$ substituents in the aromatic ring have the largest ΔN_A^{Elec} values. On the other hand, those PRR'R'' with the larger number of $-Me$ or $-OMe$ substituents have the largest ΔN_A^{Nuc} absolute values. Figure 3 illustrates the correlation with $A_1 \nu_{CO}$ values, when one considers only these systems, showing that this also improves significantly with respect to the correlation with all the systems.

Conclusions

In this work, we have shown that the net charge transfer process that occurs between two species, A and B, that interact with each other, may be decomposed into two process, one in which A receives charge from B, which has been identified as the electrophilic channel for A or the nucleophilic channel for

B; and a second in which A donates charge to B, which has been identified as the nucleophilic channel for A or the electrophilic channel for B. The amount of charge associated with the first process was determined through minimization of the interaction energy associated with it, leading to Eq. (18), which defines ΔN_A^{Elec} and ΔN_B^{Nucl} while, the amount of charge associated with the second process was also determined through minimization of the interaction energy associated with it, leading to Eq. (21), which defines ΔN_A^{Nucl} and ΔN_B^{Elec} . It is important to note that the sum of ΔN_A^{Elec} and ΔN_A^{Nucl} leads to a net charge transfer between A and B, ΔN_A , obtained through minimization of the interaction energy associated with the net charge transfer process, Eq. (10).

The results obtained for the processes of donation and back-donation that arise in the interaction between phosphine ligands and a TM show that, indeed, the expressions for ΔN_A^{Elec} or ΔN_A^{Nucl} derived in this work, provide information about the electrophilicity and nucleophilicity, respectively, of a chemical species. In fact, we have found [63], good correlations between these quantities and equilibrium constants for several types of chemical reactions in a context in which their interpretations as electrophilicity and nucleophilicity indicators point towards the dominating charge transfer process occurring in the reaction.

Finally, it is worth remarking that the present work shows that the DCD model based on σ donation and π back-donation, which is clearly framed in orbital language, can be reinterpreted in terms of charge transfer processes framed in the density functional theory approach to chemical reactivity [13, 28], and expressed in terms of important chemical concepts like chemical potentials (electronegativities) and hardnesses of the interacting species.

Acknowledgments A.U.O.-V. was supported in part by Conacyt through a doctoral fellowship. J.L.G. thanks Conacyt for grant 237045, and A.V. thanks Conacyt for grant 128369. We thank CGSTIC-Cinvestav for providing computer time in the Hybrid Supercomputer Cluster Xiuhcoatl. We wish to dedicate this work to Prof. Henry Chermette for his many contributions to the development of density functional theory and long friendship.

References

- Pauling L (1932) *J Am Chem Soc* 54:3570–3582
- Pearson RG (1963) *J Am Chem Soc* 85:3533–3539
- Pearson RG (1966) *Science* 151:172–177
- Pearson RG (1987) *J Chem Educ* 64:561–567
- Pearson RG (1997) *Chemical hardness: applications from molecules to solids*. Wiley-VCH, Oxford
- Iczkowski R, Margrave JL (1961) *J Am Chem Soc* 83:3547–3551
- Parr RG, Donnelly RA, Levy M, Palke WE (1978) *J Chem Phys* 68:3801–3807
- Parr RG, Pearson RG (1983) *J Am Chem Soc* 105:7512–7516
- Perdew JP, Parr RG, Levy M, Balduz JL (1982) *Phys Rev Lett* 49:1691–1694
- Yang WT, Zhang YK, Ayers PW (2000) *Phys Rev Lett* 84:5172–5175
- Ayers PW (2008) *J Math Chem* 43:285–303
- Gázquez JL (2009) *Chemical reactivity concepts in density functional theory*. In: Chattaraj PK (ed) *Chemical reactivity theory: a density functional view*. CRC, Boca Raton, pp 7–22
- Parr RG, Yang WT (1989) *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, New York
- Parr RG, Von Szentpaly L, Liu SB (1999) *J Am Chem Soc* 121:1922–1924
- Chermette H (1999) *J Comput Chem* 20:129–154
- Geerlings P, De Proft F, Langenaeker W (2003) *Chem Rev* 103:1793–1873
- Ayers PW (2005) *J Chem Phys* 122:141102
- Ayers PW, Anderson JSM, Rodriguez JI, Jawed Z (2005) *Phys Chem Chem Phys* 7:1918–1925
- Chattaraj PK, Ayers PW (2005) *J Chem Phys* 123:086101
- Ayers PW, Parr RG, Pearson RG (2006) *J Chem Phys* 124:194107
- Chattaraj PK, Sarkar U, Roy DR (2006) *Chem Rev* 106:2065–2091
- Chattaraj PK, Ayers PW, Melin J (2007) *Phys Chem Chem Phys* 9:3853–3856
- Chattaraj PK, Roy DR (2007) *Chem Rev* 107:PR46–PR74
- Gázquez JL, Cedillo A, Vela A (2007) *J Phys Chem A* 111:1966–1970
- Moens J, Geerlings P, Roos G (2007) *Chem Eur J* 13:8174–8184
- Gázquez JL (2008) *J Mex Chem Soc* 52:3–10
- Liu SB (2009) *Acta Phys -Chim Sin* 25:590–600
- Chattaraj PK (Ed) (2009) *Chemical reactivity theory: a density functional view*. CRC, Boca Raton
- Chattaraj PK, Giri S, Duley S (2011) *Chem Rev* 111:PR43–PR75
- Chattaraj PK, Chakraborty A, Giri S (2009) *J Phys Chem A* 113:10068–10074
- Chakraborty A, Das R, Giri S, Chattaraj PK (2011) *J Phys Org Chem* 24:854–864
- Gupta K, Giri S, Chattaraj PK (2013) *J Phys Org Chem* 26:187–193
- Pearson RG (1988) *Inorg Chem* 27:734–740
- Pearson RG (1989) *J Org Chem* 54:1423–1430
- Bagaria P, Saha S, Murru S, Kavala V, Patel BK, Roy RK (2009) *Phys Chem Chem Phys* 11:8306–8315
- Saha S, Roy RK, Pal S (2010) *Phys Chem Chem Phys* 12:9328–9338
- Sustmann R (1971) *Tetrahedron Lett* :2717–2720
- Houk KN, Sims J, Watts CR, Luskus LJ (1973) *J Am Chem Soc* 95:7301–7315
- Berkowitz M (1987) *J Am Chem Soc* 109:4823–4825
- Fukui K (1982) *Science* 218:747–754
- Klopman G (1968) *J Am Chem Soc* 90:223–234
- Roos G, Geerlings P, Messens J (2009) *J Phys Chem B* 113:13465–13475
- Hammond GS (1955) *J Am Chem Soc* 77:334–338
- Ayers PW, Anderson JSM, Bartolotti LJ (2005) *Int J Quantum Chem* 101:520–534
- Dias PB, Depiedade MEM, Simoes JAM (1994) *Coord Chem Rev* 135:737–807
- Dewar MJS (1951) *Bull Soc Chim Fr* 18:C79
- Chatt J, Duncanson LA (1953) *J Chem Soc* :2939–2947
- Crabtree RH (2005) *The organometallic chemistry of the transition metals*, 4th edn. Wiley, New York
- Tolman CA (1977) *Chem Rev* 77:313–348
- Tolman CA (1970) *J Am Chem Soc* 92:2953–2956
- Kuhl O (2005) *Coord Chem Rev* 249:693–704
- Fernandez AL, Lee TY, Reyes C, Prock A, Giering WP, Haar CM, Nolan SP (1999) *J Chem Soc Perkin Trans* 2:2631–2639
- Levy ABP (1990) *Inorg Chem* 29:1271–1285
- Perrin L, Clot E, Eisenstein O, Loch J, Crabtree RH (2001) *Inorg Chem* 40:5806–5811

55. Gillespie AM, Pittard KA, Cundari TR, White DP (2002) *Internet Electron J Mol Des* 1:242–251
56. Suresh CH, Koga N (2002) *Inorg Chem* 41:1573–1578
57. Frenking G, Wichmann K, Frohlich N, Grobe J, Golla W, Le Van D, Krebs B, Lage M (2002) *Organomet* 21:2921–2930
58. Mitoraj MP, Michalak A (2010) *Inorg Chem* 49:578–582
59. Valiev M, Bylaska EJ, Govind N, Kowalski K, Straatsma TP, HJJV D, Wang D, Nieplocha J, Apra E, Windus TL, WAD J (2010) *Comput Phys Commun* 181:1477–1489
60. Kohn W, Sham LJ (1965) *Phys Rev* 137:A1697–A1705
61. Zhao Y, Truhlar DG (2008) *Theor Chem Accounts* 120:215–241
62. Hay PJ, Wadt WR (1985) *J Chem Phys* 82:270–283
63. Orozco-Valencia AU, Gázquez JL, Vela A (2017) *J Phys Chem A* 121:4019–4029

