

UC14-FC  
DOC-12.  
C448  
C.1

**MODELOS DE REACTIVIDAD NO LOCAL**  
**EN EL CONTEXTO DE LA TEORIA DE**  
**FUNCIONALES DE LA DENSIDAD**

Tesis entregada a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial  
de los requisitos para optar al grado de  
Doctor en Ciencias con mención en Química

Facultad de Ciencias

Por



**EDUARDO ENRIQUE CHAMORRO JIMENEZ**

Septiembre, 2001

Directores de Tesis

Dr. RENATO CONTRERAS

Dr. PATRICIO FUENTALBA

FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION  
TESIS DE DOCTORADO



Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

**EDUARDO ENRIQUE CHAMORRO JIMENEZ**

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química, en el exámen de Defensa de Tesis rendido el día 06 de Septiembre del 2001.

A handwritten signature in black ink that reads "Renato C." with a large flourish.

Director de Tesis

Dr. RENATO CONTRERAS

A handwritten signature in blue ink that reads "Patricio Fuentealba" with a large flourish.

Dr. PATRICIO FUENTEALBA

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. ROBERTO ACEVEDO

Dr. RAMIRO ARAYA

Dr. FERNANDO ZULOAGA

Dr. RAFAEL BENGURIA

Dr. CONSTANTINO UTRERAS

A large, complex handwritten signature in black ink, likely belonging to Roberto Acevedo, written over a horizontal line.

A handwritten signature in blue ink, likely belonging to Ramiro Araya, written over a horizontal line.

A handwritten signature in blue ink, likely belonging to Constantino Utreras, written over a horizontal line.

# DEDICATORIA



*A mis Padres, su apoyo e insustituible amor y paciencia siempre me inspiran e impulsan hacia las más altas metas.*

*A mi esposa María Beatriz por su enorme e imbatible amor y a mi preciosa princesa Valeria Sofia, un regalo maravilloso.*

# AGRADECIMIENTOS



Deseo expresar mis agradecimientos a los Profesores Dr. Patricio Fuentealba y Dr. Renato Contreras, por su amistad, apoyo incondicional y guía justa en cada momento del desarrollo de la presente investigación.

Hago expresa mi gratitud para mis amigos y amigas de siempre, por los buenos momentos compartidos, por hacer siempre favorable las horas de trabajo y de esparcimiento en las tardes del café.

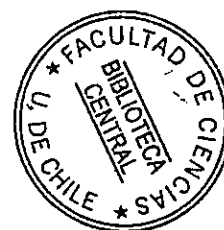
Expreso igualmente mis mayores agradecimientos al gobierno Alemán, que a través del DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst), hizo posible para mí la realización de los estudios de doctorado en la Universidad de Chile (Santiago) durante un período de cuatro años.

El presente trabajo de investigación ha recibido el apoyo financiero del Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico, (FONDECYT, Chile) a través del Proyecto para Estudiantes de Doctorado No 2990030.

Parte de la investigación ha recibido también financiamiento del Departamento de Postgrado y Postítulo de la Universidad de Chile a través de las Becas PG/05/1999 y PG/26/2000.



# INDICE DE MATERIAS



---

<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2. Ractividad no local en el contexto de la teoría de funcionales de la densidad.....</b>	<b>15</b>
2.1 Introducción.....	15
2.2 Teoría.....	19
2.3 Aplicación.....	29
2.4 Referencias.....	40
2.5 Anexo 1. Publicaciones derivadas.....	43
<b>Capítulo 3. Análisis local y global del enlace químico y la reactividad.....</b>	<b>44</b>
3.1 Introducción.....	44
3.2 Teoría.....	45
3.3 Aplicaciones.....	50
3.3.1 Temperaturas electrónicas y densidades de entropía asociadas como descriptores locales de reactividad.....	50
3.3.2 Análisis topológico de la ELF aplicado al estudio de mecanismos de reacción.....	57

3.3.2.1 Transferencia [1,3] de Flúor en 3-fluoropropeno.....	57
3.3.2.2 Migración sigmatrópica [1,3] de hidrógeno en propeno.....	71
3.3.3 Análisis del principio HSAB en el contexto de los índices globales de reactividad.....	81
3.3.3.1 Complejos $[Ag \cdots XH_3]^+$ , X = N, P, As.....	85
3.3.3.2 Complejos $[FH \cdots XH_3]$ , X = N, P, As.....	89
3.4 Comentario final.....	91
3.5 Referencias.....	93
3.6 Anexo 2. Publicaciones derivadas.....	100
<b>Capítulo 4. Índices de reactividad nuclear en el contexto de la teoría de funcionales de la densidad.....</b>	<b>101</b>
4.1 Introducción.....	101
4.2 Teoría.....	106
4.3 Referencias.....	117
4.4 Anexo 3. Publicaciones derivadas.....	119
<b>Capítulo 5. Conclusiones generales y perspectivas.....</b>	<b>120</b>
Resúmenes de presentaciones a congresos.....	125

# LISTA DE TABLAS

---

<b>Tabla 2.1</b>	Sistemas modelos para el análisis de activación y desactivación de sitios.....	30
<b>Tabla 2.2</b>	Indices globales de reactividad (energía, frecuencia imaginaria $\nu$ , dureza $\eta$ , y polarizabilidad media $\langle\alpha\rangle$ ) en la adición de HCl a diferentes alquenos. (NIMAG=Número de frecuencias imaginarias).....	32
<b>Tabla 2.3a</b>	Reactividad local estática para la adición electrofílica y nucleofílica a los centros Markovnikov (CM) y Anti Markovnikov (CA) en la reacción de HCl y propeno.....	34
<b>Tabla 2.3b</b>	Contribuciones globales y locales a la activación (desactivación de sitios) en los centros Markovnikov (M) y anti- Markovnikov (AM) para la reacción de HCl y propeno.....	34
<b>Tabla 2.4a.</b>	Reactividad local estática para la adición electrofílica y nucleofílica a los centros Markovnikov (CM) y Anti Markovnikov (CA) en la reacción de HCl y 2-metil-2-buteno.....	34
<b>Tabla 2.4b.</b>	Contribuciones globales y locales a la activación (desactivación de sitios) en los centros Markovnikov (M) y anti- Markovnikov (AM) para la reacción de HCl y 2-metil-2-buteno.....	35
<b>Tabla 2.5a.</b>	Reactividad local estática para la adición electrofílica y nucleofílica a los centros Markovnikov (CM) y Anti Markovnikov (CA) en la reacción de HCl y vinil benceno.....	35
<b>Tabla 2.5b.</b>	Contribuciones globales y locales a la activación (desactivación de sitios) en los centros Markovnikov (M) y anti- Markovnikov (AM) para la reacción de HCl y vinil benceno.....	35

<b>Tabla 2.6a.</b> Reactividad local estática para la adición electrofílica y nucleofílica a los centros Markovnikov (CM) y Anti Markovnikov (CA) en la reacción de HCl e isopropenil benceno.....	36
<b>Tabla 2.6b.</b> Contribuciones globales y locales a la activación (desactivación de sitios) en los centros Markovnikov (M) y anti- Markovnikov (AM) para la reacción de HCl e isopropenil benceno.....	36
<b>Tabla 2.7a.</b> Reactividad local estática para la adición electrofílica y nucleofílica a los centros Markovnikov (CM) y anti Markovnikov (CA) en la reacción de HCl y cis-2-butenonitrilo.....	36
<b>Tabla 2.7b.</b> Contribuciones globales y locales a la activación (desactivación de sitios) en los centros Markovnikov (M) y anti- Markovnikov (AM) para la reacción de HCl y cis-2-butenonitrilo.....	37
<b>Tabla 3.1</b> Entropías globales para los átomos $Z = 2-10$ usando diferentes densidades de energía cinética, (en unidades de k).....	55
<b>Tabla 3.2</b> Propiedades globales, evaluadas al nivel de teoría B3PW91/6-311G** para 3-fluorpropeno (conformaciones cis y gauche) y el estado de transición correspondiente a la migración sigmatrópica [1,3] de Flúor.....	59
<b>Tabla 3.3</b> Propiedades basadas en la ELF de cis-3FP, población de basines $\tilde{N}_i$ , desviación estándar $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines $i(\%)$ a $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G**.....	64
<b>Tabla 3.4</b> Propiedades basadas en la ELF de TS [1s,3s]F, población de basines $\tilde{N}_i$ , desviación estándar $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines $i(\%)$ a $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G**.....	64
<b>Tabla 3.5a</b> Propiedades basadas en la ELF para el Punto (a) TS [1s,3s]F, población de basines $\tilde{N}_i$ , desviación estándar $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines $i(\%)$ a $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G**..	66

- Tabla 3.5b** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (b) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i(\%)$  a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*. 67
- Tabla 3.5c** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (c) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i(\%)$  a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*. 67
- Tabla 3.5d** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (d) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i(\%)$  a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*. 68
- Tabla 3.5e** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (e) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i(\%)$  a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*. 68
- Tabla 3.5f** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (f) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i(\%)$  a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*. 69
- Tabla 3.5g** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (g) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i(\%)$  a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*. 69
- Tabla 3.5h** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (h) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i(\%)$  a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*. 70

<b>Tabla 3.5i</b> Propiedades basadas en la ELF para el Punto (i) TS [1s,3s]F, población de basines $\tilde{N}_i$ , desviación estándar $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines $i(\%)$ a $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G**.	70
<b>Tabla 3.5j</b> Propiedades basadas en la ELF para el Punto (j) TS [1s,3s]F, población de basines $\tilde{N}_i$ , desviación estándar $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines $i(\%)$ a $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados basados en el nivel de teoría B3PW91/6-311G**.	71
<b>Tabla 3.6</b> Propiedades basadas en la ELF para el TS [1s,3a]H, población de basines $\tilde{N}_i$ , varianza $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines $i(\%)$ a $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3LYP/6-311+G**.	75
<b>Tabla 3.7</b> Propiedades basadas en la ELF para el TS [1s,3s]H, población de basines $\tilde{N}_i$ , varianza $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines $i(\%)$ a $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3LYP/6-311+G**.	76
<b>Tabla 3.8</b> Energías totales a B3LYP/6-311+G**, ZPE y dureza global para las diferentes especies en el vacío.	87
<b>Tabla 3.9</b> Energías totales a B3LYP/6-311+G** (single point), ZPE y dureza global para las bases XH3 bases en las conformaciones adoptadas en los complejos optimizados $[\text{Ag}\cdot\text{XH}_3]^+$ .	88
<b>Tabla 3.10</b> Energías totales B3LYP/6-311+G**, ZPE y dureza para $\text{Ag}^+$ y XH3 incluyendo las correcciones BSSE (cálculos single point en presencia de la base de (X) en las conformaciones adoptadas en los complejos optimizados $[\text{Ag}\cdot\text{XH}_3]^+$ .	88

<b>Tabla 3.11</b> Energías totales B3LYP/6-311+G*, y dureza (ua) para todos los puntos estacionarios empleando diferentes modelos de solvatación.....	88
<b>Tabla 3.12</b> Energías totales a B3LYP/6-311+G** empleando algunas de las bases de correlación de Dunning.....	88
<b>Table 3.13</b> Energías de reacción a B3LYP/6-311+G** (kcal/mol).....	89
<b>Table 3.14</b> Energías de reacción a B3LYP/6-311+G** (kcal/mol).....	89
<b>Tabla 3.15</b> Energías totales a B3LYP/6-311+G**, ZPE y dureza global para las diferentes especies en el vacío.....	90
<b>Tabla 3.16</b> Energías totales a B3LYP/6-311+G** (single point), ZPE y dureza global para las bases XH3 bases en las conformaciones adoptadas en los complejos optimizados [FH..XH3].....	90
<b>Tabla 3.17</b> Energías totales B3LYP/6-311+G** (single point) para FH y XH3 incluyendo las correcciones BSSE en presencia de la base de (E) en las conformaciones adoptadas en los complejos [FH...XH3] optimizados.....	90
<b>Table 3.18</b> Energías totales B3LYP/6-311+G** y energías de reacción con diferentes modelos de solvatación (H2O).....	90
<b>Tabla 3.19</b> Energías de reacción a B3LYP/6-311+G** (kcal/mol).....	91

# LISTA DE FIGURAS

<p><b>Figura 3.1</b> Para la molécula de H<sub>2</sub>O optimizada al nivel de teoría B3LYP/6-311G**, contornos (ua) para (a) el laplaciano de la densidad <math>\nabla^2\rho(\mathbf{r})</math>, las temperaturas electrónicas de (b) Thomas-Fermi <math>\Theta_{TF}(\mathbf{r})</math>, (c) von Weizsäcker <math>\Theta_W</math>, (d) Khon-Sham <math>\Theta_{KS}(\mathbf{r})</math>, (e) el factor <math>\Theta_{ELF}(\mathbf{r})</math>, así como (f) la función ELF(<math>\mathbf{r}</math>) exacta.....</p>	53
<p><b>Figura 3.2</b> Para la molécula de H<sub>2</sub>O optimizada al nivel de teoría B3LYP/6-311G**, contornos (ua) para (a) la temperaturas electrónicas de Khon-Sham <math>\Theta_{KS}(\mathbf{r})</math>, (b) <math>\Theta_1(\mathbf{r})</math>, (c) <math>\Theta_2(\mathbf{r})</math> y (d) <math>\Theta_3(\mathbf{r})</math>...</p>	54
<p><b>Figura 3.3</b> Para la molécula de H<sub>2</sub>O optimizada al nivel de teoría B3LYP/6-311G**, contornos (ua) para (a) la función de Fukui <math>f(\mathbf{r})</math>, (b) la densidad electrónica <math>\rho(\mathbf{r})</math>, (c) la entropía de von Weizsäcker <math>S_W(\mathbf{r})/k</math>, y (d) Kohn-Sham <math>S_{KS}(\mathbf{r})/k</math>.....</p>	55
<p><b>Figura 3.4</b> Para el átomo de Neón, distribución radial para (a) la densidad electrónica <math>\rho(\mathbf{r})</math>, (b) la entropía de von Weizsäcker <math>S_W(\mathbf{r})/k</math>, (c) Kohn-Sham <math>S_{KS}(\mathbf{r})/k</math>, y (d) <math>S_1(\mathbf{r})/k_B</math>.....</p>	56
<p><b>Figura 3.5</b> Rearreglo sigmatrópico [1s,s3] de Flúor en 3-fluorpropeno. Geometrías optimizadas a PW91/6-3111G**. Se indica la nomenclatura que será usada en la discusión de los resultados correspondientes.....</p>	59



- Figura 3.6** Dominios de localización de la ELF para cis-3FP (isosuperficie ELF=0.75), basado en resultados al nivel de teoría B3PW91/6-3111G\*\*. Se indican en rojo los basines de core (C), en azul los basines protonados V(C,H) y en verde los basines de valencia V(C,C) y V(C1,F)..... 60
- Figura 3.7** Dominios de localización de la ELF para el estado de transición del proceso [1s,3s]F en 3-FP (isosuperficie ELF=0.75), basado en resultados al nivel de teoría B3PW91/6-3111G\*\*. Se indican en rojo los basines de core (C), en azul claro los basines protonados V(C,H), en azul oscuro los basines monosinápticos sobre F y C2, y en verde los basines de valencia V(C,C) y el basin V1(F)..... 61
- Figura 3.8** Dominios de localización de la ELF para algunos puntos a lo largo del IRC para el proceso [1s,3s]F en 3-FP (isosuperficie ELF=0.75), basado en resultados al nivel de teoría B3PW91/6-3111G\*\*. La migración del átomo de Fluor desde C1 (en a) hasta C3 (en j). Nótese el reordenamiento del doble enlace, basines en verde para V(C,C), de C3=C2 (en a) hasta C2=C1 (en j). La nomenclatura y posición espacial de los átomos es la misma usada en las Figs. 3.5 - 3.7..... 65
- Figura 3.9** Modelo simple para describir las interacciones orbitales primarias del radical alil y un átomo de hidrógeno. Otras interacciones (superyacentes y subyacentes) podrían también ser consideradas..... 72
- Figura 3.10** Geometrías optimizadas al nivel B3LYP/6-3111+G\*\* correspondientes al rearreglo sigmatrópico [1,3] de Hidrógeno en Propeno. Se indica la nomenclatura que será usada en la discusión de los resultados..... 75
- Figura 3.11** Dominios de localización de la ELF para el estado de transición [1s,3a] del rearreglo de H en propeno (isosuperficie ELF=0.80), basado en resultados al nivel de teoría B3LYP/6-3111+G\*\*. Aparecen en rojo los basines de core(C), en verde los basines de valencia V(C,C), en azul claro los basines protonados V(C,H) y el basin monosináptico del centro que migra V(H6) y en azul oscuro los basines monosináptico V(C1) y V(C3)..... 77

**Figura 3.12** Dominios de localización de la ELF para el estado de transición [1s,3s] del rearrreglo de H en Propeno (isosuperficie ELF=0.80), basado en resultados al nivel de teoría B3LYP/6-3111+G\*\*. Aparecen en rojo los basines de core(C), en verde los basines de valencia V(C,C), en azul claro los basines protonados V(C,H) y el basin monosináptico del centro que migra V(H6)..... 79

**Figura 3.13** Geometrías optimizadas al nivel B3LYP/6-311+G\*\* para los complejos del ácido blando Ag<sup>+</sup> (a-c) y el ácido duro HF (d-f) con las bases NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, y AsH<sub>3</sub>, respectivamente..... 86

# Resumen

Se ha desarrollado y probado un esquema general para las respuestas de reactividad química en un esquema reducido pero exacto de pares de sitios. La formulación ha sido extendida formalmente y generalizada a órdenes superiores de la derivada de la densidad electrónica con respecto al número de electrones manteniendo el potencial externo constante.<sup>1</sup> Nuevos índices de reactividad y relaciones exactas entre ellos han sido explícitamente introducidos.<sup>1</sup> Se ha mostrado una aplicación simple de algunas de éstas ideas asociadas con la activación nucleofílica y desactivación electrofílica en reacciones de adición de cloruro de hidrógeno a varios alquenos.<sup>2</sup>

Con el objeto de complementar ésta formulación con otras aproximaciones locales y globales de reactividad, la aproximación termodinámica local ha sido explorada en conexión con el análisis topológico de la función de localización electrónica. Ejemplos particulares de aplicación han sido abordados tanto para la reactividad estática desarrollada por el estado fundamental de moléculas,<sup>3,4</sup> como para sistemas pericíclicos en interacción.<sup>5,6</sup>

---

<sup>1</sup> E. Chamorro, R. Contreras, P. Fuentealba, "Some relationships within the nonlocal (pair-site) chemical reactivity formalism of density functional theory". *J. Chem. Phys.*, **113**, 10861 (2000).

<sup>2</sup> A. Aizman, R. Contreras, M. Galván, A. Cedillo, E. Chamorro, J. C. Santos, "Markovnikov regioselectivity rule in the light of a generalized HSAB principle" *En Preparación. J. Phys. Chem A.*, 2001

<sup>3</sup> P. K. Chattaraj, B. Gómez, E. Chamorro, J. C. Santos, P. Fuentealba, "Scrutiny of the HSAB principle in Some representative acid-base reactions", *J. Phys. Chem. A. In Press*. Septiembre 2001.

<sup>4</sup> P. K. Chattaraj, E. Chamorro, P. Fuentealba, "Chemical bonding and reactivity: a local thermodynamic viewpoint", *Chem. Phys. Lett.*, **314**, 114 (1999).

<sup>5</sup> E. Chamorro, J. C. Santos, B. Gómez, R. Contreras, P. Fuentealba, "Topological analysis of the electron localization function applied to the study of the [1,3] sigmatropic shift of fluorine in 3-fluoropropene" *J. Chem. Phys.*, **114**, 23 (2001).

Finalmente y siempre dentro de un esquema perturbativo de la reactividad química, índices de naturaleza nuclear han sido incorporados explícitamente en la teoría, generalizando tales respuestas a órdenes superiores de la derivada de las fuerzas de Hellmman-Feynman sobre los núcleos con respecto al número de electrones.<sup>7</sup> Relaciones exactas entre estos índices y la contraparte electrónica han sido derivadas en los cuatro representaciones de Legendre que constituyen los principales ensambles de la teoría de funcionales de la densidad.<sup>7</sup>

Los resultados obtenidos en la presente investigación son relevantes dentro de la construcción de una teoría formal de la reactividad química en el marco de la teoría de funcionales de la densidad. Los aspectos más importantes han sido señalados tanto para reactividades electrónicas<sup>1</sup> como nucleares.<sup>7</sup> Se espera que estos resultados constituyan las bases para nuevos desarrollos dentro de un marco más completo de la reactividad química.

---

<sup>6</sup> E. Chamorro, J. C. Santos, B. Gómez, R. Contreras, P. Fuentealba, "Topological analysis of the electron localization function applied to the study of the bonding nature of sigmatropic transition states", *Enviado J. Chem. Phys.* Septiembre 2001.

<sup>7</sup> E. Chamorro, P. Fuentealba, R. Contreras, "Higher order derivatives for nuclear indexes in the framework of density functional theory", *J. Chem. Phys.*, **115**, Number 11 (2001). *In Press*

## Abstract

A generalized scheme for chemical reactivity responses in a reduced but exact non-local pair-site approach, has been developed and tested. The formulation has been extended and generalized to higher order terms of the derivative of electron density with respect to the electron number at constant external potential.<sup>1</sup> New reactivity indexes and exact relationships between them have been explicitly defined.<sup>1</sup> The applicability of such ideas has been explored in the study of nucleophilic activation and electrophile deactivation in the reaction of hydrogen chloride with several alkenes in the gas phase.<sup>2</sup>

With the aim to complement this formulation with some other local and global descriptors of chemical reactivity, the local thermodynamic formulation has been explored in connection with the topological analysis of the electron localization function. Particular examples have been carefully examined for both the static

---

<sup>1</sup> E. Chamorro, R. Contreras, P. Fuentealba, "Some relationships within the nonlocal (pair-site) chemical reactivity formalism of density functional theory". *J. Chem. Phys.*, **113**, 10861 (2000).

<sup>2</sup> A. Aizman, R. Contreras, M. Galván, A. Cedillo, E. Chamorro, J. C. Santos, "Markovnikov regioselectivity rule in the light of a generalized HSAB principle" *En Preparación. J. Phys. Chem A.*, 2001

reactivity developed around the ground state of reagents<sup>3,4</sup> as well as pericyclic interacting systems.<sup>5,6</sup>

Within the framework of a perturbative scheme of chemical reactivity, nuclear reactivity indexes (i.e, incorporating the nucleus within the formulation) has been explicitly considered through the derivative of Hellmann-Feynman forces on nuclei with respect to the electron number.<sup>7</sup> Exact relationships for corresponding higher order responses has been derived in the four Legendre transformed ensembles of density functional theory.<sup>7</sup> The exact relationships with electronic indexes such as the Fukui function has been shown explicitly.

The results obtained from the present research are relevant for a formal theory of chemical reactivity based on the formalism of density functional theory. Most important aspects have been outlined both for electronic<sup>1</sup> as well as nuclear<sup>7</sup> reactivity. This model is expected to be the basis for new developments within a more complete picture of the chemical reactivity.

---

<sup>3</sup> P. K. Chattaraj, B. Gómez, E. Chamorro, J. C. Santos, P. Fuentealba, "Scrutiny of the HSAB principle in Some representative acid-base reactions", *J. Phys. Chem. A*, In Press, Septiembre 2001.

<sup>4</sup> P. K. Chattaraj, E. Chamorro, P. Fuentealba, "Chemical bonding and reactivity: a local thermodynamic viewpoint", *Chem. Phys. Lett.*, **314**, 114 (1999).

<sup>5</sup> E. Chamorro, J. C. Santos, B. Gómez, R. Contreras, P. Fuentealba, "Topological analysis of the electron localization function applied to the study of the [1,3] sigmatropic shift of fluorine in 3-fluoropropene" *J. Chem. Phys.*, **114**, 23 (2001).

<sup>6</sup> E. Chamorro, J. C. Santos, B. Gómez, R. Contreras, P. Fuentealba, "Topological analysis of the electron localization function applied to the study of the bonding nature of sigmatropic transition states", Enviado *J. Chem. Phys.* Septiembre 2001.

<sup>7</sup> E. Chamorro, P. Fuentealba, R. Contreras, "Higher order derivatives for nuclear indexes in the framework of density functional theory", *J. Chem. Phys.*, **115**, Number 11 (2001). In Press

# Introducción

La teoría de funcionales de la densidad (DFT)<sup>1,2</sup> se ha convertido en un amplio y riguroso marco teórico unificador para el desarrollo de una teoría formal de la reactividad química.<sup>3</sup> Esto se debe fundamentalmente a que a través de un formalismo de ensamble análogo al de la termodinámica,<sup>4-7</sup> presenta una estructura matemática que es adecuada para la descripción cualitativa y predicción cuantitativa de las respuestas químicas frente a diferentes estímulos o perturbaciones externas en el sistema. Este es precisamente el objetivo central de una teoría formal de reactividad química.

Una jerarquía completa de descriptores electrónicos de naturaleza *global*, *local* y *no local* ha sido introducida en el marco formal de la DFT, estableciéndose una relación directa con conceptos químicos de relevancia fundamental.<sup>1,3,8</sup> Tal descripción está basada fundamentalmente en expansiones de Taylor de los funcionales de energía en las diferentes representaciones introducidas a través de transformaciones de Legendre.<sup>4-7</sup>

Entre las 'cantidades electrónicas globales' pueden mencionarse el potencial químico electrónico  $\mu$ ,<sup>9-11</sup> (identificado como el negativo de la electronegatividad  $\chi$ ),<sup>12</sup> la dureza,<sup>13</sup> y la blandura  $s$ .<sup>14,15</sup> Estas cantidades se definen como respuestas globales del sistema a perturbaciones globales a potencial externo  $v(r)$  constante,

$$\mu = \left[ \frac{\partial E}{\partial N} \right]_{v(r)} = -\chi, \quad (1)$$

$$\eta = \left[ \frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{v(r)}, \quad (2)$$

y

$$s = \left[ \frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{v(r)} = \frac{1}{\eta}, \quad (3)$$

relacionándose con aspectos termodinámicos o energéticos de los sistemas químicos. Tales descriptores resultan de valor complementario<sup>16-20</sup> cuando se utilizan en el contexto de principios químicos empíricos o cualitativos como el principio de máxima dureza (MHP)<sup>21-23</sup> o el principio de ácidos y bases duros y blandos (HSAB).<sup>24-26</sup> Estas reglas empíricas han demostrado su versatilidad en



el análisis de transferencias de carga al ser usadas en conexión con el principio de igualación de la electronegatividad.<sup>14,27-36</sup>

Las respuestas *locales* a perturbaciones *globales* (o *locales*) vienen descritas por su parte a través de índices como la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ ,<sup>1,2</sup> la blandura local  $s(\mathbf{r})$ ,<sup>14,37</sup> y la función de Fukui  $f(\mathbf{r})$ ,<sup>1,37-39</sup> definidos respectivamente a través de,

$$\rho(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\partial E}{\partial v(\mathbf{r})} \right]_N, \quad (4)$$

$$s(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right]_{v(\mathbf{r})}, \quad (5)$$

y

$$f(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_{v(\mathbf{r})} = \left[ \frac{\partial \mu}{\partial v(\mathbf{r})} \right]_N. \quad (6)$$

Estos índices electrónicos locales, al igual que el potencial electrostático,<sup>40-44</sup> se han asociado con los conceptos de *reactividades de sitios* o *selectividad* de sistemas químicos en sus estados fundamentales. En particular, la función de Fukui  $f(\mathbf{r})$ <sup>37-39</sup> constituye en sí misma una generalización, en el marco formal de la DFT,

de los modelos aproximados basados en orbitales de frontera (HOMO y LUMO) desarrollados por Fukui y col.<sup>45,46</sup> La literatura concerniente a este importante descriptor de reactividad local  $f(\mathbf{r})$  ha sido revisada recientemente.<sup>39</sup>

Los conceptos de *activación* o *desactivación de sitios* se relacionan por otra parte con cambios en reactividades *locales* como respuesta a perturbaciones *locales* en puntos diferentes del espacio molecular.<sup>47,48</sup> La función de respuesta lineal de primer orden  $\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}_1)$ <sup>1,49</sup> por ejemplo, así como los kernels de blandura  $s(\mathbf{r},\mathbf{r}_1)$ ,<sup>49</sup> y dureza  $\eta(\mathbf{r},\mathbf{r}_1)$ ,<sup>49,50</sup> corresponden a índices *no locales* (es decir, dependientes de pares de puntos en el espacio) que pueden ser usados para tratar con estos aspectos de la reactividad química. Dichos descriptores vienen definidos respectivamente como,

$$\chi(\mathbf{r},\mathbf{r}_1) = \left[ \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial v(\mathbf{r}_1)} \right]_N, \quad (7)$$

$$s(\mathbf{r},\mathbf{r}_1) = \left[ \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial u(\mathbf{r}_1)} \right], \quad (8)$$

y

$$\eta(r, r_1) = \left[ \frac{\delta^2 F[\rho]}{\delta\rho(r)\delta\rho(r_1)} \right], \quad (9)$$

en donde  $F[\rho]$  es el funcional universal de Hohenberg y Kohn.<sup>1,51</sup>

La función de respuesta lineal de primer orden definida en la Ec. (7), mide la variación de la densidad electrónica en la posición  $r$  cuando el sistema es localmente perturbado en el sitio  $r_1$  (por ejemplo por un cambio de sustituyente, o un efecto local de solvatación).<sup>47,48,52-54</sup> Esta función se ha encontrado de utilidad en la descripción cualitativa de los cambios de reactividad (activación o desactivación) de una región molecular específica, hacia el ataque electrofílico o nucleofílico de partículas cargadas, en procesos controlados por cargas.<sup>47,48,52,53</sup> Por otra parte, las funciones de respuesta de segundo orden<sup>55</sup> describen correctamente las fluctuaciones en la función de Fukui  $\delta f(r)$  en una región molecular arbitraria que se encuentra en interacción blanda con su entorno.<sup>48</sup> Estas cantidades, así como las relaciones entre ellas,<sup>56,57</sup> definen así respuestas *locales* a perturbaciones *locales* sobre los sistemas en diferentes puntos del espacio molecular,<sup>49,56,57</sup> resultando de particular interés en el desarrollo del presente trabajo para describir la activación (desactivación) de sitios de reacción.

En esta Tesis se propone, desde un punto de vista tanto formal como aplicado, el desarrollo de modelos de reactividad que definen, complementan y extienden las anteriores jerarquías globales, locales y no locales de descriptores de reactividad,<sup>1,3,8</sup> en las cuatro transformaciones de Legendre asociadas con los principales ensambles de la DFT.<sup>4-7</sup>

En el Capítulo 2, se han abordado algunos aspectos relacionados con las consideraciones *no locales* de la reactividad química (en un esquema reducido de pares de sitios) tomando como punto de partida la relación de Berkowitz y Parr,<sup>1,49</sup>

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = -s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) + \frac{f(\mathbf{r})f(\mathbf{r}_1)}{s} \quad (10)$$

Esta formulación ha sido extendida aquí a órdenes superiores de la derivada de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  con respecto al número de electrones  $N$  a potencial externo  $v(\mathbf{r})$  constante. Nuevos índices electrónicos así como relaciones matemáticas exactas entre ellos han sido introducidos explícitamente,<sup>58</sup> estableciendo las bases para futuros desarrollos. Un ejemplo de aplicación simple de las ideas de activación (desactivación) de sitios ha sido abordado a través del estudio de la regla de regioselectividad de Markovnikov en

reacciones de adición de HCl a diferentes alquenos, empleando un modelo basado en la variación a primer orden de la blandura local  $\delta s(r)$ .<sup>59</sup>

Por otra parte, la descripción termodinámica local de Ghosh, Berkowitz y Parr<sup>60</sup> en el formalismo del estado fundamental de la DFT, complementa las ideas locales de reactividad. Ellos introdujeron conceptos como temperatura electrónica local, entropía local y energía libre de Gibbs local.<sup>61,62</sup> En el Capítulo 3 se ha explorado la utilización de estas cantidades locales<sup>60-62</sup> con el objeto de describir la naturaleza electrónica del enlace químico. Dentro de este mismo contexto y con énfasis en la aplicación de otras estructuras locales de reactividad, como el análisis topológico de la función de localización electrónica (ELF) de Savin y col.,<sup>63,64</sup> se ha explorado también la aplicabilidad de estas herramientas topológicas en algunas reacciones pericíclicas.<sup>65,66</sup> Finalmente, y en conexión con las ideas de reactividad *global*, se incluye también en el Capítulo 3, un análisis cuidadoso del principio HSAB a través de la exploración detallada de las interacciones entre  $Ag^+$  y HF con las bases  $XH_3$  ( $X = N, P, As$ ).<sup>67</sup>

No obstante el gran énfasis puesto en la descripción de la reactividad sobre la base de índices electrónicos, resulta claro que durante un proceso químico, la descripción completa de las respuestas requiere no sólo de la consideración de cambios en la densidad electrónica  $\rho(r)$ , sino también la

consideración explícita de los cambios en las configuraciones nucleares.<sup>68,69</sup> Estos aspectos se han ido incorporando en el formalismo de la DFT más recientemente.<sup>70-74</sup> La definición de índices de reactividad nucleares, tales como la función de Fukui nuclear propuesta por Cohen y col.,<sup>68,69</sup>

$$\phi_{\alpha} = \left[ \frac{\partial F_{\alpha}}{\partial N} \right]_{v(r)} \quad (11)$$

y las relaciones explícitas con otros índices nucleares y electrónicos se ha venido completando con gran detalle,<sup>71-74</sup> para obtener una descripción más integral y exacta de la reactividad química en el seno del formalismo de la teoría de funcionales de la densidad.<sup>75</sup> Una extensión de las respuestas nucleares de reactividad a órdenes superiores de la derivada de la fuerza de Hellmann-Feynman  $F_{\alpha}$  sobre los núcleos, ha sido explorada en el presente trabajo y se expondrá detalladamente en el Capítulo 4.<sup>76</sup>

Los resultados encontrados en esta Tesis contribuyen a una generalización y extensión de una teoría de reactividad química basada en el formalismo de la DFT, con implicaciones tanto en reactividades electrónicas<sup>58</sup> como nucleares.<sup>76</sup> Las conclusiones generales así como los problemas abiertos a futuros desarrollos se señalarán finalmente en el Capítulo 5.

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Oxford, New York, 1989).
- <sup>2</sup> R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, (Springer Verlag, Berlin, 1990).
- <sup>3</sup> W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **100**, 12974 (1996).
- <sup>4</sup> R. F. Nalewajski, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **77**, 399 (1982).
- <sup>5</sup> R. F. Nalewajski, *J. Chem. Phys.* **78**, 6112 (1983).
- <sup>6</sup> A. Cedillo, *Int. J. Quantum Chem.* **28**, 231 (1994).
- <sup>7</sup> B. G. Baekelandt, A. Cedillo, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **103**, 8548 (1995).
- <sup>8</sup> H. Chermette, *J. Comp. Chem.* **20**, 129 (1999).
- <sup>9</sup> R. G. Parr, L. J. Bartolotti, *J. Phys. Chem.* **87**, 2810, (1983).
- <sup>10</sup> E. P. Gyftopoulos, G. N. Hatsopoulos, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **60**, 786 (1965).
- <sup>11</sup> J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- <sup>12</sup> R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **68**, 3801 (1978).
- <sup>13</sup> R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983).
- <sup>14</sup> W. Yang, R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **82**, 6723 (1985).
- <sup>15</sup> P. J. Politzer, *J. Chem. Phys.* **86**, 1072 (1987).

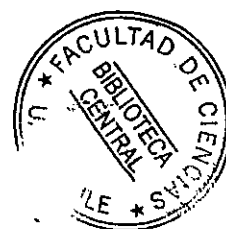
- 16<sup>1</sup> P. Pérez, Y. Manso-Simón, A. Aizman, P. Fuentealba, R. Contreras, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4756 (2000).
- 17 S. Damound, G. Van de Woude, F. Méndez, P. Geerlings, *J. Phys. Chem. A.* **101**, 886 (1997).
- 18 A. K. Chandra, M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A.* **102**, 6181, (1998).
- 19 A. Ponti, *J. Phys. Chem. A.* **104**, 8843 (2000).
- 20 P. K. Chattaraj, P. Fuentealba, B. Gómez, R. Contreras, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 348 (2000).
- 21 R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, (Wiley, Oxford, 1997).
- 22 S. Liu, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **106**, 5578 (1997).
- 23 P. K. Chattaraj, *Proc. Indian Nat. Sci. Acad.* **62**, 513 (1996).
- 24 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- 25 R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **64**, 561 (1987).
- 26 M. Berkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4823 (1987).
- 27 P. Politzer, H. Weinstein, *J. Chem. Phys.* **71**, 4218 (1979).
- 28 R. G. Parr, L. J. Bertolotti, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3801 (1982).
- 29 W. J. Mortier en *Electronegativity*, Editado por K. D. Sen y C. K. Jørgenson , *Structure and Bonding*, Vol 66, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1987., p 125.
- 30 W. J. Mortier, S. K. Ghosh, S. Shankar, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4315 (1986).
- 31 K. A. Van Genechten, W. J. Mortier, P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* **86**, 5063 (1987).



- <sup>32</sup> R. F. Nalewajski, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 944 (1984).
- <sup>33</sup> R. F. Nalewajski, M. Koninski, *J. Phys. Chem.* **88**, 6234 (1984).
- <sup>34</sup> J. Cioslowski, S. T. Mixton, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1084 (1993).
- <sup>35</sup> J. Cioslowski, B. B. Stefanov, *J. Chem. Phys.* **99**, 5151 (1993).
- <sup>36</sup> P. Geerlings, F. De Proft, J. M. L. Martin, en *Recent Development and Applications of Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry*. Vol 4. Editado por J. M. Seminario. Elsevier Science B. V. 1996. p. 773-809.
- <sup>37</sup> R. G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049 (1984).
- <sup>38</sup> W. Yang, W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5708 (1986).
- <sup>39</sup> P. W. Ayers, M. Levy, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 353 (2000).
- <sup>40</sup> R. Bonaccorsi, E. Scrocco, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **52**, 5270 (1970).
- <sup>41</sup> E. Scrocco, J. Tomasi, *Adv. Quant. Chem.* **11**, 115 (1978).
- <sup>42</sup> E. Scrocco, J. Tomasi, *Top. Curr. Chem.* **42**, 95 (1973).
- <sup>43</sup> P. Politzer, S. J. Landry, T. Wärnhelm, *J. Phys. Chem.* **86**, 4767 (1982).
- <sup>44</sup> P. Sjöberg, P. Politzer, *J. Phys. Chem.* **94**, 3959 (1990).
- <sup>45</sup> K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **20**, 722 (1952).
- <sup>46</sup> K. Fukui, *Science* **218**, 747 (1982).
- <sup>47</sup> R. Contreras, J. Andrés, P. Pérez, A. Aizman, O. Tapia, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 183 (1998).

- <sup>48</sup> R. Contreras, L. R. Domingo, J. Andrés, P. Pérez, O. Tapia, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1367 (1999).
- <sup>49</sup> M. Berkowitz, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **88**, 2554 (1988).
- <sup>50</sup> R. G. Parr, J. L. Gázquez, *J. Phys. Chem.* **97**, 3939 (1993).
- <sup>51</sup> P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- <sup>52</sup> P. Pérez, R. Contreras, A. Aizman, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 236 (1996).
- <sup>53</sup> R. Contreras, P. Pérez, A. Aizman, en *Solvent Effects and Chemical Reactivity*, editado por O. Tapia, y J. Beltrán. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1996, p. 81-123.
- <sup>54</sup> P. Fuentealba, A. Cedillo, *J. Chem. Phys.* **110**, 9807 (1999).
- <sup>55</sup> P. Fuentealba, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **94**, 5559 (1991).
- <sup>56</sup> P. Senet, *J. Chem. Phys.* **105**, 6471 (1996).
- <sup>57</sup> P. Senet, *J. Chem. Phys.* **107**, 2516 (1997).
- <sup>58</sup> E. Chamorro, R. Contreras, P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **113**, 10861, (2000).
- <sup>59</sup> A. Aizman, R. Contreras, M. Galván, A. Cedillo, E. Chamorro, J. C. Santos, (en preparación para *J. Phys. Chem. A*. Mayo 2001).
- <sup>60</sup> S. K. Ghosh, M. Berkowitz, R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **81**, 8028 (1984).
- <sup>61</sup> A. Nagy, R. G. Parr, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **106**, 117 (1994).
- <sup>62</sup> A. Nagy, R. G. Parr, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **501**, 101, (2000).

- <sup>63</sup> B. Silvi, A. Savin, *Nature* (London) **371**, 683 (1994).
- <sup>64</sup> A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fäsler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1808 (1997).
- <sup>65</sup> E. Chamorro, J. C. Santos, B. Gómez, R. Contreras, P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **114**, 23 (2001).
- <sup>66</sup> E. Chamorro, J. C. Santos, B. Gómez, R. Contreras, P. Fuentealba, (en preparación para *J. Chem Phys. A*. Mayo 2001).
- <sup>67</sup> P. K. Chattaraj, B. Gómez, E. Chamorro, J. C. Santos, P. Fuentealba, (enviado a *J. Phys. Chem A*. Abril 2001).
- <sup>68</sup> M. H. Cohen, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Kudrnovsky, *J. Chem. Phys.* **101**, 8988 (1994).
- <sup>69</sup> M. H. Cohen, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Kudrnovsky, *J. Chem. Phys.* **103**, 3543 (1995).
- <sup>70</sup> B. G. Baekelandt, *J. Chem. Phys.* **105**, 4664 (1996).
- <sup>71</sup> P. Ordon, L. Komorowski, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 22, (1998).
- <sup>72</sup> F. De Proft, S. Liu, P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* **108**, 7549 (1998).
- <sup>73</sup> R. Balawender, P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* **114**, 682 (2001).
- <sup>74</sup> R. Balawender, F. De Proft, P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* **114**, 4441 (2001).
- <sup>75</sup> P. W. Ayers, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2007 (2001).



<sup>76</sup> E. Chamorro, R. Contreras, P. Fuentealba, (enviado a *J. Chem. Phys.* Abril 2001).

# CAPÍTULO 2

## Reactividad no local en el contexto de la teoría de funcionales de la densidad

### 2.1 Introducción

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) constituye un poderoso marco formal para el desarrollo e implementación de modelos de reactividad química.<sup>1,2</sup> Como fue mencionado en la Introducción, una representación termodinámica de ensamble análoga a la termodinámica, a través de transformaciones de Legendre básicas de las funcionales de energía,<sup>3-6</sup> permite la definición de cantidades de naturaleza global, local y no local que pueden relacionarse con importantes conceptos químicos.<sup>7,8</sup>

En el cambio de un estado fundamental a otro, y en la representación del ensamble canónico  $[N, v(\mathbf{r})]$ , la diferencial de primer orden para la densidad electrónica  $d\rho(\mathbf{r})$  vendrá dada por,

$$d\rho(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})dN + \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \delta v(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (1)$$

donde  $f(\mathbf{r})$ <sup>9,10</sup> es la función de Fukui y  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$ <sup>1,11</sup> es la función de respuesta lineal de primer orden definidas previamente. Dado que el potencial  $u(\mathbf{r})$ , definido como,

$$u(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) - \mu = -\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2)$$

es simplemente un potencial generalizado que, en virtud de los teoremas de Hohenberg y Kohn (HK),<sup>12</sup> debe ser funcional de la densidad electrónica y viceversa, puede escribirse también que,

$$d\rho(\mathbf{r}) = \int s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \delta u(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (3)$$

en donde hemos usado la definición para el kernel de blandura  $s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$ . Berkowitz y Parr (BP)<sup>11</sup> mostraron por primera vez que la expansión de  $\delta u(\mathbf{r})$  en la Ec. (3) en términos de las variables del ensamble  $[N, v(\mathbf{r})]$  conduce a,

$$d\rho(\mathbf{r}) = \eta s(\mathbf{r}) dN + \int [-s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) + s(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}_1)] \delta v(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (4)$$

Así, por comparación directa de las Ecs. (1) y (4) se obtienen las dos siguientes relaciones exactas,

$$f(\mathbf{r}) = \eta s(\mathbf{r}), \quad (5)$$

y

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = -s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) + s(\mathbf{r})f(\mathbf{r}_1). \quad (6)$$

La primera de estas expresiones da cuenta simplemente de la relación existente entre la función de Fukui  $f(\mathbf{r})$  y la blandura local  $s(\mathbf{r})$ , mientras que la Ec. (6) es una interesante relación no local que muestra explícitamente la conexión entre la función de respuesta lineal  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$ , y el kernel de blandura  $s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$  a través de las funciones de Fukui evaluadas en sitios distintos  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}_1$  del espacio molecular. Se trata de una relación entre índices electrónicos no locales, locales y globales, que será la base de los nuevos desarrollos presentados más adelante.<sup>1,13</sup>

La función de respuesta lineal  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$  involucrada en la Ec. (6) define una respuesta no local cuya simetría debe ser recalçada.<sup>1,11</sup> Los cambios en la densidad electrónica medidos en un sitio  $\mathbf{r}_1$  arbitrario del espacio molecular como respuesta a una perturbación en otro sitio  $\mathbf{r}_2$ , deben ser iguales a las respuestas en la densidad del sitio  $\mathbf{r}_2$  si la misma perturbación se hiciese sobre  $\mathbf{r}_1$ ,

mientras el número de electrones permanece constante. Dichos cambios se encuentran modulados esencialmente a través del kernel de la blandura  $s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$ .<sup>1,11</sup> Se verá entonces más adelante cómo una aproximación general local a estos kernels afecta el carácter, intrínsecamente no local, de la respuesta química.

Es importante también tener en cuenta que la relación de BP, Ec. (6), ha sido obtenida posteriormente como un resultado directo y formal de las ecuaciones lineales de perturbación planteadas por Senet.<sup>14</sup> Dichas ecuaciones a cualquier orden de perturbación, resultan de la expansión funcional en series de Taylor del potencial químico  $\mu$  y la función  $h(\mathbf{r}) \equiv \delta F[\rho(\mathbf{r})]/\delta\rho(\mathbf{r})$ , que determinan la ecuación fundamental de Euler-Lagrange,

$$\mu = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (7)$$

La formulación exacta de tales respuestas ha sido también extendida posteriormente por Senet en términos de la teoría de Kohn-Sham.<sup>15,16</sup>

La representación completa de la respuesta química a cualquier perturbación externa involucrará obviamente funciones de respuesta y kernels de órdenes superiores.<sup>14,15,17</sup> En un marco más limitado de funciones de respuesta que



involucran solamente a pares de sitios (importantes en si mismas para representar en primeras aproximaciones perturbaciones externas debidas a un efecto de solvente o a un cambio de sustituyente),<sup>18,19</sup> es posible encontrar relaciones útiles que establezcan condiciones acotadas a cualquier modelo de reactividad para los índices locales.<sup>20-23</sup>

## 2.2 Teoría

Definiendo el índice  $f^{(n)}(\mathbf{r})$  como la derivada de orden  $n$  de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  con respecto al número de electrones  $N$  a potencial externo  $v(\mathbf{r})$  constante,

$$f^{(n)}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\partial^n \rho(\mathbf{r})}{\partial N^n} \right]_{v(\mathbf{r})}, \quad (8)$$

se obtiene que esta cantidad debe ser una funcional de las variables del ensamble canónico  $[N, v(\mathbf{r})]$  y del potencial generalizado  $u(\mathbf{r})$ .<sup>12</sup> Es necesario entonces introducir además una función general de respuesta no local de pares de sitios  $f^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$  y su kernel asociado  $F^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$ ,

$$f^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \left[ \frac{\partial f^{(n)}(\mathbf{r})}{\partial v(\mathbf{r}_1)} \right]_N, \quad (9)$$

y

$$-F^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \left[ \frac{\partial f^{(n)}(\mathbf{r})}{\partial u(\mathbf{r}_1)} \right] \quad (10)$$

Es claro que éste kernel deberá integrar a alguna función local  $Q^{(n)}(\mathbf{r})$ ,

$$Q^{(n)}(\mathbf{r}) = \int F^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (11)$$

Entonces, siguiendo el procedimiento de BP,<sup>1,11</sup> y expandiendo hasta primer orden la diferencial de  $f^{(n)}(\mathbf{r})$  en términos de las variables  $[N, v(\mathbf{r})]$  y  $[u(\mathbf{r})]$ , y luego de alguna simplificación algebraica se obtiene finalmente que,

$$Q^{(n)}(\mathbf{r}) = s f^{(n+1)}(\mathbf{r}), \quad (12)$$

y

$$f^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = -F^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) + Q^{(n)}(\mathbf{r}) f^{(1)}(\mathbf{r}_1), \quad (13)$$

que son nuevas relaciones exactas y completamente generales para una teoría de reactividad no local exacta de pares de sitios.<sup>13,18,19</sup>

Resulta directo entonces probar que estas ecuaciones se reducen en los órdenes inferiores a las expresiones previamente desarrolladas por Berkowitz y Parr, Ecs. (5) y (6), para la función de respuesta lineal de la densidad y el kernel de blandura ( $n = 0$ ).<sup>13</sup> Fuentealba y Parr también habían mostrado previamente<sup>24</sup> relaciones similares para una función de respuesta asociada a la función de Fukui que en la presente formulación corresponde al caso en que  $n = 1$ . Las Ecs. (12) y (13) representan las extensiones directas naturales a órdenes superiores en el marco de cantidades de reactividad que involucren pares de sitios. Un análisis directo permite identificar que dichas relaciones complementan y extienden la jerarquía de funciones introducida por Senet en la representación canónica.<sup>14,15</sup>

Ahora bien, dado que no es posible en general escribir una diferencial exacta para la densidad electrónica en términos del potencial generalizado  $u(r)$  y del número de electrones  $N$ , es decir,

$$F^{(n)}(r, r_1) \neq \left[ \frac{\partial^n s(r, r_1)}{\partial N^n} \right]_{v(r)}, \quad (14)$$

se tiene entonces que a partir de la relación definida en la Ec. (6) puede escribirse,

$$-\left[\frac{\partial^n s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)}{\partial N^n}\right]_{v(\mathbf{r})} + \frac{\partial^n}{\partial N^n} [s f^{(l)}(\mathbf{r}) f^{(l)}(\mathbf{r}_1)]_{v(\mathbf{r})} = -F^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) + s f^{(n+1)}(\mathbf{r}) f^{(l)}(\mathbf{r}_1) \quad (15)$$

Adicionalmente  $f^{(n+1)}(\mathbf{r})$  puede expresarse en términos del descriptor local  $t(\mathbf{r})$ <sup>24</sup> que introduce explícitamente variaciones de la blandura local  $s(\mathbf{r})$  en el formalismo, esto es,

$$f^{(n+1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \frac{\partial^n}{\partial N^n} \left[ \frac{s(\mathbf{r})}{s} \right]_{v(\mathbf{r})} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \eta^{(n+1-k)}(\mathbf{r}) t^{(k)}(\mathbf{r}) \quad (16)$$

donde

$$t^{(n)}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\partial^n s(\mathbf{r})}{\partial N^n} \right]_{v(\mathbf{r})}, \quad (17)$$

y

$$\eta^{(n)}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\partial^n \eta}{\partial N^n} \right]_{v(\mathbf{r})}, \quad (18)$$

Estas relaciones complementan y extienden el formalismo de respuestas no locales de pares de sitio para una teoría formal de reactividad química basada en la DFT, y constituyen una generalización exacta completa de estudios previamente reportados.<sup>18,19</sup> Las funciones de respuesta generales  $f^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$  y sus kernels asociados  $F^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$  pueden escribirse además en términos de nuevos índices locales y no locales de reactividad, a saber,

$$F^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \sum_{k=0}^{n-1} \binom{n-1}{k} \left[ \zeta^{(n-k)}(\mathbf{r}_1) t^{(k)}(\mathbf{r}) + \eta^{(n-k)} T^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \right] \quad (19)$$

y,

$$f^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \sum_{k=0}^{n-1} \binom{n-1}{k} \left[ f^{(n-k+1)}(\mathbf{r}_1) t^{(k)}(\mathbf{r}) + \eta^{(n-k)} t^{(k)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \right]; \quad (20)$$

en donde,

$$\zeta^{(n)}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\delta \eta^{(n)}}{\delta u(\mathbf{r})} \right], \quad (21)$$

$$T^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \left[ \frac{\delta t^{(n)}(\mathbf{r})}{\delta u(\mathbf{r}_1)} \right], \quad (22)$$

y

$$t^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = \left[ \frac{\delta t^{(n)}(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}_1)} \right]_N, \quad (23)$$

son funciones generalizadas de blandura local, y los kernels y funciones de respuesta asociadas de pares de sitios, respectivamente. Debe notarse que la siguiente relación de Maxwell ha sido usada en las derivaciones anteriores,

$$f^{(n+1)}(\mathbf{r}_1) = \left[ \frac{\delta \eta^{(n)}}{\delta v(\mathbf{r}_1)} \right]_N. \quad (24)$$

La validez de las condiciones antes establecidas queda sujeta en consecuencia a la existencia de las derivadas superiores implícita en la Ec. (8). Es necesario también recalcar<sup>1,25</sup> que dada la discontinuidad de la energía respecto al número de electrones, cada índice define en la práctica pares de descriptores dependiendo del límite sobre el cual se toman las derivadas. Esto se ha asumido implícitamente a través de todo el desarrollo presentado.

Ahora bien, expandiendo a primer orden la diferencial del índice  $f^{(n)}(\mathbf{r})$ , definido por la Ec. (8), como una funcional explícita de  $[N, v(\mathbf{r})]$ , se puede escribir que,

$$df^{(n)}(\mathbf{r}) = f^{(n+1)}(\mathbf{r})dN + \int f^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)\delta v(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1, \quad (25)$$

y la Ec. (13) puede usarse para evaluar la función de respuesta no local  $f^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$  siempre que sea posible obtener la complicada cantidad  $F^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$ . En la más simple de las aproximaciones, el modelo local,<sup>26</sup> éste puede escribirse simplemente como,

$$F^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = B^{(n)}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1), \quad (26)$$

donde  $B^{(n)}(\mathbf{r})$  es una función que debe conservar la condición de normalización que está implícita,

$$\int \delta f^{(n)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (27)$$

y  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$  es la distribución de Dirac. Usando las Ecs. (13), (25) y (26) y luego de simplificar, se obtendrá finalmente  $df^{(n)}(\mathbf{r})$  como,

$$df^{(n)}(\mathbf{r}) = -B^{(n)}(\mathbf{r})\delta v(\mathbf{r}) + Q^{(n)}(\mathbf{r})d\mu \quad (28)$$

que es un resultado completamente general. Esta relación implica que el carácter no local de la respuesta química bajo una aproximación local al kernel de reactividad de blandura generalizado debe aparecer siempre implícitamente sólo a través de los cambios en el potencial químico electrónico del sistema  $d\mu$ . Nótese que la contribución del cambio en el número de electrones  $dN$  se elimina

en forma natural en virtud de la validez general de la Ec. (12). Estos resultados constituyen la explicación general y exacta de los resultados previos sobre las funciones de respuesta de la densidad<sup>19</sup> así como de la función de Fukui.<sup>20</sup> Las funciones locales  $Q^{(n)}(\mathbf{r})$  y  $B^{(n)}(\mathbf{r})$  deberán entonces fijarse de acuerdo a las condiciones de normalización como la Ec. (27) y de aquellas impuestas por el problema específico que se analiza. Ejemplos previamente reportados sobre el estudio del ión cianuro y de enolatos en fase gaseosa y en solución corresponden sólo a casos particulares ( $n = 0$  y  $n = 1$ ) de la presente formulación general definida por la jerarquía completa descrita por las Ecs. (12), (13) y (16) - (23).

Es importante en este punto, hacer notar que la importancia de la caracterización del estímulo externo o perturbación química dentro del marco de teoría de la reactividad ha sido bien subrayada por Cohen y col.<sup>17,27</sup> Se mostrará a continuación, en el contexto de un esquema perturbativo a las respuestas de reactividad, que la incorporación directa de nuevos índices en términos de las variaciones del potencial externo  $\delta v(\mathbf{r})$  en sitios arbitrarios del espacio molecular es una consecuencia inmediata. En particular se muestra aquí cómo tal esquema puede ser incorporado explícitamente (para relaciones a tres sitios por ejemplo) en la formulación expuesta anteriormente.



Tomando la derivada funcional de la Ec. (13) con respecto a cambios en el potencial externo, se tiene que,

$$\left[ \frac{\delta f^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \right]_N = - \left[ \frac{\delta F^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \right]_N + \left[ \frac{\delta}{\delta v(\mathbf{r}_2)} S f^{(n+1)}(\mathbf{r}) f^{(l)}(\mathbf{r}_1) \right]_N, \quad (29)$$

Se puede probar también que,

$$\left[ \frac{\delta f^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \right]_N = \left[ \frac{\partial^n \chi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial N^n} \right]_{v(\mathbf{r})}, \quad (30)$$

y además,

$$\left[ \frac{\delta F^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \right]_N = \left[ \frac{\partial^n S_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\partial N^n} \right]_{v(\mathbf{r})}, \quad (31)$$

donde el kernel a tres sitios queda definido simplemente como,

$$S_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[ \frac{\delta S(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)}{\delta v(\mathbf{r}_2)} \right]_N, \quad (32)$$

y  $\chi_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  es la función de respuesta lineal de segundo orden. Empleando entonces la Ec. (13) y la Ec. (29) se obtiene la siguiente expresión general,

$$\frac{\partial^n}{\partial N^n} \left\{ \left[ \frac{\delta S}{\delta v(r_2)} \right]_N f^{(l)}(r) f^{(l)}(r_1) + s \zeta^{(l)}(r, r_2) f^{(l)}(r_1) + s f^{(l)}(r) \zeta^{(l)}(r_1, r_2) \right\}_{v(r)} = \left[ \frac{\delta S}{\delta v(r_2)} \right]_N f^{(n+1)}(r) f^{(l)}(r_1) + s \zeta^{(n+1)}(r, r_1) f^{(l)}(r_1) + s f^{(l)}(r) \zeta^{(n+1)}(r_1, r_2) \quad (33)$$

donde las condiciones siguientes se cumplen adicionalmente,

$$\left[ \frac{\delta S}{\delta v(r_2)} \right]_N = -s f^{(l)}(r_2) \quad (34)$$

y,

$$\zeta^{(n)}(r, r_1) = \left[ \frac{\partial^n \chi_l(r, r_1)}{\partial N^n} \right]_v \quad (35)$$

Dichas expresiones representan entonces relaciones importantes para la caracterización del estímulo o perturbación química, resultando útiles en una descripción más detallada de la respuesta química. Tales respuestas deben involucrar obviamente descriptores no locales, locales y globales de reactividad, como ha sido mostrado en los párrafos anteriores. En relación con este punto, Parr y Ayers han introducido también recientemente índices de reactividad basados en cambios explícitos en el potencial externo.<sup>25</sup>

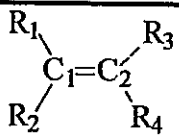
En términos generales, y en el marco del formalismo de reactividad no local, los resultados presentados en este Capítulo constituyen un importante avance en la búsqueda de relaciones y condiciones exactas entre los descriptores de reactividad electrónica global, local, y no local, a cualquier orden de la derivada de la densidad con respecto al número de electrones a potencial externo  $v(r)$  constante. Estas derivadas de mayor orden son importantes dentro de un análisis perturbativo en la teoría de reactividad química dentro del formalismo de la DFT.<sup>13</sup>

### 2.3 Aplicación

La regioselectividad en la adición de haluros de hidrógeno a alquenos asimétricos se describe comúnmente mediante la regla de Markovnikov, que establece que la adición de electrófilos tiene lugar en el átomo de carbono menos sustituido, de modo de generar el carbocatión más estable. Por supuesto, los detalles mecanísticos son ricos en complejidad<sup>28</sup> pero el esquema global constituye sin duda un modelo simple para estudiar algunas de las ideas de reactividad (activación y desactivación) introducidas previamente. En este contexto, se ha abordado aquí un estudio concerniente a la regioselectividad de

la adición de HCl al doble enlace de los alquenos [1]-[6] que se detallan en la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Sistemas modelos para el análisis de activación y desactivación de sitios.

Especie	R1	R2	R3	R4	
[1]	H	H	H	H	Etileno
[2]	CH3	H	H	H	Propeno
[3]	CH3	CH3	CH3	H	2-metil-2-buteno
[4]	C6H5	H	H	H	Vinil benceno
[5]	C6H5	CH3	H	H	Isopropenil benceno
[6]	CN	H	CH3	H	cis-2-butenonitrilo

El análisis teórico de estas reacciones se basará aquí en el modelo que se deriva de las variaciones a primer orden de la blandura local, (Ec. 12,  $n = 0$ )

$$\delta s(\mathbf{r}) = \delta s f(\mathbf{r}) + s \delta f(\mathbf{r}) \quad (36)$$

Las reglas empíricas de Markovnikov se discutirán entonces en términos tanto de las variaciones de la blandura  $\delta s(\mathbf{r})$  local y de la función de Fukui  $\delta f(\mathbf{r})$ , en un marco más general de teoría.<sup>29</sup> Las propiedades locales fueron evaluadas sobre los puntos estacionarios optimizados al nivel de teoría B3LYP/6-311G\*\*,<sup>30-32</sup> empleando un modelo orbital para la función de Fukui condensada  $f_k^\alpha$  previamente reportado,<sup>20,21</sup>

$$f_k^\alpha = \sum_{\mu \in k} \sum_v c_\mu^\alpha c_v^\alpha S_{\mu\nu} \quad (37)$$

en donde los coeficientes  $c$  son los vectores propios correspondientes al orbital molecular de frontera  $\alpha$  (HOMO, para reactividad frente a un electrófilo, y LUMO, para la reactividad frente a un nucleófilo) y  $S_{\mu\nu}$  es la integral de solapamiento entre las funciones de la base  $\mu$  y  $\nu$ .

En un marco general que extiende el formalismo basado únicamente en variaciones de  $\delta f(r)$ ,<sup>29</sup> se mostrará explícitamente que las funciones de Fukui se muestran como los descriptores naturales de selectividad donde los cambios en la blandura local describen los patrones intrínsecos de reactividad (activación o desactivación).

Los resultados globales de reactividad para la serie de alquenos [2]-[6] indican, como puede apreciarse de la Tabla 2.2, que el modelo de teoría escogido es suficientemente adecuado para predecir que el canal Markonikov se encuentra favorecido (ataque de  $H^+$  al carbono C2 para generar el carbocatión más estable). Las energías de activación predichas son 30.1, 26.2, 25.7, 23.2, y 38.5 kcal/mol para la serie [2]-[6], siendo la de referencia (etileno) de 36.0 kcal/mol. Es claro el efecto electrónico de los sustituyentes en la estabilización del carbocatión Markovnikov.

Tabla 2.2 Índices globales de reactividad (energía, frecuencia imaginaria  $\nu$ , dureza  $\eta$ , y polarizabilidad media  $\langle\alpha\rangle$ ) en la adición de HCl a diferentes alquenos. (NIMAG=Número de frecuencias imaginarias).

	Especie	-Energía, ua	NIMAG	$\nu$ , i cm <sup>-1</sup>	$\eta$ , ua	$\langle\alpha\rangle$ , ua
[1]	GS1	539.4474	0	-	0.141	22.3
	TS	539.3900	1	1437.0	0.065	43.5
	P	539.4793	0	-	0.156	34.1
[2]	GS2	578.7775	0	-	0.137	34.7
	TS2(M)	578.7295	1	1127.3	0.059	57.5
	TS2(AM)	578.7173	1	1315.8	0.066	55.8
	P2(M)	578.8075	0	-	0.154	46.7
	P2(AM)	578.8036	0	-	0.156	45.7
[3]	GS3	657.4330	0	-	0.130	59.6
	TS3(M)	657.3913	1	779.6	0.053	82.0
	TS3(AM)	657.3806	1	989.2	0.060	80.9
	P3(M)	657.4567	0	-	0.150	70.2
	P3(AM)	657.4543	0	-	0.154	69.3
[4]	GS4	770.5607	0	-	0.095	87.4
	TS4(M)	770.5197	1	712.9	0.038	127.4
	TS4(AM)	770.4980	1	1320.1	0.065	110.6
	P4(M)	770.5836	0	-	0.112	96.0
	P4(AM)	770.5814	0	-	0.119	93.2
[5]	GS5	809.8865	0	-	0.100	97.6
	TS5(M)	809.8496	1	557.3	0.037	136.8
	TS5(AM)	809.8234	1	1150.4	0.068	121.6
	P5(M)	809.9066	0	-	0.111	108.0
	P5(AM)	809.9040	0	-	0.120	105.2
[6]	GS6	671.0456	0	-	0.114	47.7
	TS6(M)	670.9843	1	1429.6	0.063	70.6
	TS6(AM)	670.9719	1	1305.6	0.045	74.9
	P6(M)	671.0631	0	-	0.154	57.0
	P6(AM)	671.0556	0	-	0.140	57.6

El cambio de reactividad global de cis-2-buteno nitrilo es una respuesta clara del efecto electrónico opuesto de los grupos ciano CN y metilo CH<sub>3</sub>. Las Tablas 2.3a-2.7a, reportan los datos de reactividad local estática obtenidos para la adición electrofílica y nucleofílica a los centros Markovnikov (CM) y Anti Markovnikov (CA) en la reacción de adición de HCl a los alquenos [2]-[6], respectivamente. Por otra parte, en las Tablas 2.3b-2.7b, se reportan las contribuciones globales y locales a la activación nucleofílica y desactivación electrofílica en los centros Markovnikov (M) y anti- Markovnikov (AM) para éstas reacciones de adición. Del cuadro estático de reactividad desarrollado por los estados fundamentales GS1-GS6 se observa claramente de las Tablas 2.3a-2.6a, que el carbono Markovnikov (C2) muestra sistemáticamente las funciones electrofílicas más altas ( $f_k^-$ ), respecto a las del centro anti Markovnikov (C1), y aún mayores que las correspondientes funciones nucleofílicas ( $f_k^+$ ) en ambos centros. Este resultado concuerda con el hecho de que el ataque de H<sup>+</sup> es previo al del nucleófilo, es decir, de que la adición del haluro se inicia por un ataque electrofílico que implica la transferencia de un proton al doble enlace carbono-carbono. Es claro que el nuevo enlace C-H se forma a partir de los electrones  $\pi$  del enlace C=C y por consiguiente el carbocación más estable se obtendrá cuando el H se adicione al carbono menos sustituido.<sup>33</sup>

Tabla 2.3a. Reactividad local estática para la adición electrofílica y nucleofílica a los centros Markovnikov (CM) y Anti Markovnikov (CA) en la reacción de HCl y Propeno (2).

Especie	s, ua	Centro (k)	$f_k^-$	$f_k^+$
GS2	7.291	CM	0.4987	0.4711
		CA	0.3988	0.4602
TS2(M)	16.978	CM	0.1087	0.0645
		CA	0.0214	0.6410
TS2(AM)	15.102	CM	0.0260	0.6382
		CA	0.1368	0.0852

Tabla 2.3b. Contribuciones globales y locales a la activación (desactivación de sitios) en los centros Markovnikov (M) y anti- Markovnikov (AM) para la reacción de HCl y Propeno (2).

Especies	Centro (k)	$\Delta s_k$	$f_k^0 \Delta s$	$s^{\neq} \Delta f_k$
TS2(M)	CM <sup>(a)</sup>	-1.7898	4.8314	-6.6212
	CA <sup>(b)</sup>	7.5272	4.4583	3.0689
TS2(AM)	CM <sup>(b)</sup>	6.2041	3.6801	2.5240
	CA <sup>(a)</sup>	-0.8411	3.1157	-3.9568

(a) desactivación electrofílica (b) activación nucleofílica.

Tabla 2.4a. Reactividad local estática para la adición electrofílica y nucleofílica a los centros Markovnikov (CM) y Anti Markovnikov (CA) en la reacción de HCl y 2-metil-2-buteno(3).

Especies	s, ua	Centro (k)	$f_k^-$	$f_k^+$
GS3	7.690	CM	0.4295	0.4098
		CA	0.3630	0.3628
TS3 (M)	18.843	CM	0.0736	0.0475
		CA	0.0205	0.6203
TS3 (AM)	16.566	CM	0.0262	0.6217
		CA	0.0995	0.0634





Tabla 2.4b. Contribuciones globales y locales a la activación (desactivación de sitios) en los centros Markovnikov (M) y anti- Markovnikov (AM) para la reacción de HCl y 2-metil-2-buteno(3).

Especies	Centro (k)	$\Delta s_k$	$f_k^o \Delta s$	$s^z \Delta f_k$
TS3 (M)	CM <sup>(a)</sup>	-1.9168	4.7905	-6.7073
	CA <sup>(b)</sup>	8.8976	4.0463	4.8513
TS3(AM)	CM <sup>(b)</sup>	7.1471	3.6378	3.5093
	CA <sup>(a)</sup>	-1.1437	3.2221	-4.3658

(a) desactivación electrofílica (b) activación nucleofílica.

Tabla 2.5a. Reactividad local estática para la adición electrofílica y nucleofílica a los centros Markovnikov (CM) y Anti Markovnikov (CA) en la reacción de HCl y vinil benceno (4).

Especies	s, ua	Centro (k)	$f_k^-$	$f_k^+$
GS4	10.576	CM	0.2834	0.2714
		CA	0.1135	0.1362
TS4 (M)	26.140	CM	0.0658	0.0380
		CA	0.0165	0.3957
TS4 (AM)	15.464	CM	0.0316	0.6165
		CA	0.1052	0.0789

Tabla 2.5b. Contribuciones globales y locales a la activación (desactivación de sitios) en los centros Markovnikov (M) y anti- Markovnikov (AM) para la reacción de HCl y vinil benceno (4).

Especies	Centro (k)	$\Delta s_k$	$f_k^o \Delta s$	$s^z \Delta f_k$
TS4 (M)	CM <sup>(a)</sup>	-1.277	4.4111	-5.6879
	CA <sup>(b)</sup>	8.903	2.1196	6.7831
TS4 (AM)	CM <sup>(b)</sup>	6.663	1.3267	5.3361
	CA <sup>(a)</sup>	0.426	0.5550	-0.1294

(a) desactivación electrofílica (b) activación nucleofílica.

Tabla 2.6a. Reactividad local estática para la adición electrofílica y nucleofílica a los centros Markovnikov (CM) y Anti Markovnikov (CA) en la reacción de HCl e isopropenil benceno (5).

Especies	s, ua	Centro (k)	$f_k^-$	$f_k^+$
GS5	10.032	CM	0.2995	0.2353
		CA	0.1276	0.1220
TS5 (M)	26.922	CM	0.0463	0.0300
		CA	0.0129	0.4197
TS5 (AM)	14.660	CM	0.0302	0.5893
		CA	0.1060	0.0874

Tabla 2.6b. Contribuciones globales y locales a la activación (desactivación de sitios) en los centros Markovnikov (M) y anti- Markovnikov (AM) para la reacción de HCl e isopropenil benceno (5).

Especies	Centro (k)	$\Delta s_k$	$f_k^0 \Delta s$	$s^2 \Delta f_k$
TS5 (M)	CM <sup>(a)</sup>	-1.758	5.0576	-6.8152
	CA <sup>(b)</sup>	10.076	2.0604	8.0157
TS5 (AM)	CM <sup>(b)</sup>	6.278	1.0889	5.1887
	CA <sup>(a)</sup>	0.274	0.5906	-0.3166

(a) desactivación electrofílica (b) activación nucleofílica.

Tabla 2.7a. Reactividad local estática para la adición electrofílica y nucleofílica a los centros Markovnikov (CM) y anti Markovnikov (CA) en la reacción de HCl y cis-2-butenonitrilo (6).

Especies	s, ua	Centro (k)	$f_k^-$	$f_k^+$
GS6	8.768	CM	0.3188	0.2443
		CA	0.3075	0.4444
TS6 (M)	15.849	CM	0.1538	0.0538
		CA	0.0236	0.6311
TS6 (AM)	22.316	CM	0.0304	0.4518
		CA	0.1118	0.0620

**Tabla 2.7b.** Contribuciones globales y locales a la activación (desactivación de sitios) en los centros Markovnikov (M) y anti-Markovnikov (AM) para la reacción de HCl y cis-2-butenonitrilo (6).

Especies	Centro (k)	$\Delta s_k$	$f_k^\circ \Delta s$	$S^\ddagger \Delta f_k$
TS6 (M)	CM <sup>(a)</sup>	-0.357	2.2573	-2.6139
	CA <sup>(b)</sup>	6.107	3.1467	2.9604
TS6 (AM)	CM <sup>(b)</sup>	7.940	3.3106	4.6293
	CA <sup>(a)</sup>	-0.201	4.1659	-4.3669

(a) desactivación electrofílica (b) activación nucleofílica.

En el compuesto [6] el cambio de regioselectividad es otra vez una consecuencia del efecto electrónico conjugado de los sustituyentes CN y CH<sub>3</sub>. El patrón de reactividad observado se muestra entonces similar al del etileno [1]. Con el fin de poder establecer comparaciones efectivas entre los diferentes alquenos, se hace necesario renormalizar los valores de las funciones de Fukui, dado que las distintas distribuciones normalizan a la unidad en sistemas que difieren en su número de centros.<sup>1</sup> Obteniendo valores relativos para los centros de interés se predice que el orden de reactividad hacia el ataque del electrófilo es cis-2-butenonitrilo (CM, 51%) < propeno ≈ 2-metil-2-buteno (CM, 55%) < isopropenil benceno ≈ vinil benceno (CM, 71%). El ataque del Cl<sup>-</sup> al otro centro se predice en correcto orden cuando se toman como referencia los valores de  $f_k^+$  en los estados de transición correspondientes (donde el centro Markonikov ya se encuentra ocupado). La activación nucleofílica puede entonces evaluarse satisfactoriamente a partir del modelo condensado derivado de la Ec. (36) como

<sup>1</sup> Una forma simple de hacer esto para los centros Markovnikov (CM) y antimarkonikov (CA) es calcular los pesos relativos, esto es, la Fukui relativa para el centro X será  $f_X^{(rel)} = [f_X / (f_{CM} + f_{CA})]$ , X=CM, CA.

se aprecia en las Tablas 2.2b-2.5b. Dicha activación comprende efectos tanto globales como locales que dirigen en mayor o menor grado los cambios de la blandura local observada a lo largo de la serie [2]-[6]. Obsérvese por ejemplo, que mientras en propeno y 2-metil-2-buteno existe una importante contribución global y local, en vinil benceno e isopropenil benceno los cambios locales en la función de Fukui son los más relevantes. Además, el sitio de ataque nucleofílico se activa correctamente en todos los casos, mientras que el electrófilico muestra explícitamente la disminución en los valores de blandura local.

Los cambios en las reactividades relativas de los centros Markonikov y anti Markonikov para las dos trayectorias de reacción pueden así explicarse en términos de las variaciones de la blandura local  $\delta s_k$  en virtud de un modelo condensado bastante simple derivado de la Ec. (36). Los anteriores resultados, muestran que ambas etapas de la adición de HCl al doble enlace pueden ser consistentemente explicadas en un contexto de activación de sitios que generaliza las reglas de selectividad basadas solamente en variaciones de la función de Fukui.<sup>29</sup> Los resultados de este modelo, aún basado en primeras aproximaciones de la Ec. (12), resultan bastante interesantes en la construcción de una teoría formal de reactividad química no local en el marco de la teoría de funcionales de la densidad.<sup>34</sup>

La implementación computacional de las respuestas generales introducidas aquí constituyen un punto abierto a mayor investigación. El establecimiento de modelos aproximados para la representación de las derivadas de orden superior con respecto al número de electrones abre un interesante tema para futuros trabajos. La jerarquía de relaciones generales e índices introducidos en este Capítulo constituyen por consiguiente un marco general y un referente de partida para tales nuevos desarrollos.

## 2.4 REFERENCIAS

- <sup>1</sup> R. G. Parr , W. Yang, *Density Functional theory of Atoms and Molecules* (Oxford, New York, 1989).
- <sup>2</sup> R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer Verlag, Berlin, 1990)
- <sup>3</sup> R. F. Nalewajski, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **77**, 399 (1982).
- <sup>4</sup> R. F. Nalewajski, *J. Chem. Phys.* **78**, 6112 (1983).
- <sup>5</sup> A. Cedillo, *Int. J. Quantum Chem.* **28**, 231 (1994).
- <sup>6</sup> B. G. Baekelandt, A. Cedillo, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **103**, 8548 (1995).
- <sup>7</sup> W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.*, **100**, 12974 (1996).
- <sup>8</sup> H. Chermette, *J. Comp. Chem.* **20**, 129 (1999).
- <sup>9</sup> W. Yang, R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **82**, 6723 (1985).
- <sup>10</sup> P. W. Ayers, M. Levy, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 353 (2000).
- <sup>11</sup> M. Berkowitz, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **88**, 2554 (1988).
- <sup>12</sup> P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- <sup>13</sup> E. Chamorro, R. Contreras, P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **113**, 10861, (2000).
- <sup>14</sup> P. Senet, *J. Chem. Phys.* **105**, 6471 (1996).
- <sup>15</sup> P. Senet, *J. Chem. Phys.* **107**, 2516 (1997).
- <sup>16</sup> W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A.* **140**, 1133 (1965).

- <sup>17</sup> M. H. Cohen, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Kudrnovsky, *J. Chem. Phys.* **101**, 8988 (1994).
- <sup>18</sup> R. Contreras, J. Andres, P. Pérez, A. Aizman, O. Tapia, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 183 (1998).
- <sup>19</sup> R. Contreras, L. R. Domingo, J. Andres, P. Pérez, O. Tapia, *J. Phys. Chem. A.* **103**, 1367 (1999).
- <sup>20</sup> R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galván, P. Pérez, *Chem. Phys. Lett.* **304**, 405 (1999).
- <sup>21</sup> P. Fuentealba, P. Pérez, R. Contreras, *J. Chem. Phys.* **113**, 2544 (2000).
- <sup>22</sup> P. Fuentealba, *J. Mol. Struc. (THEOCHEM)*, **433**, 113 (1998).
- <sup>23</sup> P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **103**, 6571, (1995).
- <sup>24</sup> P. Fuentealba, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **94**, 5559 (1991).
- <sup>25</sup> P. W. Ayers, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2007 (2001).
- <sup>26</sup> A. Vela, J. L. Gázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1490 (1990).
- <sup>27</sup> M. H. Cohen, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Kudrnovsky, *J. Chem. Phys.* **103**, 3543 (1995).
- <sup>28</sup> Veáse por ejemplo, L. J. Saethre, T. D Thomas, S. Svansson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **4**, 749 (1997), L. M. Mascavage, D. R. Dalton, *Trends Org. Chem.* **4**, 303 (1993); M. W. Wong, L. Radom, *J. Phys. Chem. A.* **102**, 2237 (1998); M. W. Wong,

- L. Radom, *J. Phys. Chem.* **99**, 8582 (1995); C. Clavero, M. Duran, A. Ledos, O. N. Ventura, J. Bertran, *J. Comp. Chem.* **8**, 481 (1987).
- <sup>29</sup> Y. Li., N. S. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4885 (1993).
- <sup>30</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- <sup>31</sup> C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **37**, 785 (1988).
- <sup>32</sup> B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
- <sup>33</sup> F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry. Part A. Third Edition*, Plenum Press, New York, 1990. p.342-348.
- <sup>34</sup> A. Aizman, R. Contreras, M. Galvan, A. Cedillo, E. Chamorro, J. C. Santos, (en preparación para *J. Phys. Chem A.* Septiembre 2001).



## 2.5 Anexo 1. Publicaciones derivadas

- 2.5.1 Reprint de publicación: "Some relationships within the nonlocal (pair-site chemical reactivity formalism of density functional theory", E. Chamorro\*, R. Contreras, P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **113**, 10861 (2000).
- 2.5.2 Copia de manuscrito en preparación para *J. Phys. Chem. A*. "Markovnikov regioselectivity rule in the light of the generalized HSAB principle", A. Aizman, R. Contreras\*, M. Galván, A. Cedillo, E. Chamorro, J. C. Santos.

# Some relationships within the nonlocal (pair-site) chemical reactivity formalism of density functional theory

E. Chamorro<sup>a)</sup> and R. Contreras

*Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile*

P. Fuentealba

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile*

(Received 24 July 2000; accepted 28 September 2000)

General and exact relationships within the nonlocal (pair-site) reactivity context are explicitly derived in the framework of density functional theory. The equations are expressed in terms of linear response functions and associated kernels of the Fukui function and its derivatives with respect to the electron number at constant external potential. It is shown that under a local approximation for the general nonlocal pair-site kernels, the nonlocality character of the chemical response must appear only implicitly through the changes in the chemical potential of the system. In the framework of a more general nonlocal reactivity theory, new relations can be written through the incorporation of more spatial coordinates. The case of a three-site equation between Fukui functions has been explored. © 2000 American Institute of Physics. [S0021-9606(00)30648-1]

## I. INTRODUCTION

Density functional theory (DFT) has become a powerful framework for the development of chemical reactivity theory.<sup>1</sup> Global, local, and nonlocal hierarchies of quantities have been introduced in the theory based on Taylor expansions of the energy functionals in the context of the four Legendre transformed ensembles of DFT.<sup>2-5</sup> These global, local, and nonlocal descriptors have been associated with important concepts and definitions of chemical reactivity theory.<sup>1</sup>

The chemical potential  $\mu$ ,<sup>6,7</sup> defined in terms of the first derivative of the electronic energy with respect to the electron number at constant external potential, is

$$\mu = \left[ \frac{\partial E}{\partial N} \right]_{v(r)} \quad (1)$$

The chemical hardness  $\eta$ ,<sup>8</sup> defined as the first derivative of the chemical potential with respect to the electron number at constant external potential,

$$\eta = \left[ \frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{v(r)} \quad (2)$$

and the chemical softness  $S$ ,<sup>9</sup> which is simply defined as the inverse of chemical hardness,

$$S = \left[ \frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{v(r)} \quad (3)$$

are examples of global descriptors which in conjunction with the maximum hardness principle (MHP),<sup>10-12</sup> and the hard-soft acid-basic principle (HSAB)<sup>13,14</sup> have been found very useful and complementary for the thermodynamic descrip-

tion of chemical reactivity through a potential energy surface.<sup>15-18</sup>

Local descriptors of DFT can be considered itself as local responses to global perturbations on the electronic system, and therefore they have been related with the chemical concept of selectivity in many chemical processes.<sup>19-22</sup> Among such local indexes are the electron density itself  $\rho(r)$ , written as the first derivative of the electronic energy with respect to the external potential at constant particle number,

$$\rho(r) = \left[ \frac{\delta E}{\delta v(r)} \right]_N \quad (4)$$

the Fukui function,  $f(r)$ ,<sup>9</sup> which can be defined in terms of the first derivative of the electron density with respect to the electron number at constant external potential,

$$f(r) = \left[ \frac{\delta \rho(r)}{\delta N} \right]_{v(r)} \quad (5)$$

and the local softness  $s(r)$ ,<sup>9</sup> defined as the first derivative of electron density with respect to the chemical potential at constant external potential,

$$s(r) = \left[ \frac{\delta \rho(r)}{\delta \mu} \right]_{v(r)} \quad (6)$$

It is interesting to note that in the ensemble formulation of DFT the expectation value of the total electron number  $N$  can be used as a continuous variable. However discontinuities at integral values of  $N$  arise and the derivatives can be taken from the lower and the upper limits to the integer value.<sup>1</sup> Therefore, pairs of quantities being defined in terms of derivatives with respect to  $N$  can be written with different chemical implications.<sup>1</sup> This fact will be implicitly assumed through the present formulation.

The nonlocal aspects of chemical reactivity have been comparatively less developed. These kernel quantities involve more than one spatial coordinate in their definition and

<sup>a)</sup>Electronic mail: echamorr@ciencias.uchile.cl

they can be therefore related with the site activation concepts of chemical reactivity theory.<sup>23</sup> Senet<sup>24</sup> has explicitly derived the exact functional relations between the nonlocal density response functions  $\chi_n(r, r_1, r_2, \dots, r_n)$  and the ground state density  $\rho(r)$ , for an arbitrary perturbation order in terms of the universal Hohenberg–Kohn functional  $F[\rho(r)]$ . It is based on the series expansion of the Euler–Lagrange equation of the DFT,

$$\mu = v(r) + \frac{\delta F}{\delta \rho(r)}, \quad (7)$$

which provide us with a set of density functional perturbation equations similar to the equations of the conventional perturbation theory. An exact Kohn–Sham (KS) formulation of such responses has been also reported.<sup>25</sup> Electronic and nuclear<sup>26–29</sup> reactivity local indexes and nonlocal kernel responses have also been defined in terms of the KS potential response function.<sup>29</sup> Some of the third-order response functions have been explicitly calculated.<sup>30,31</sup>

It is clear that a complete representation of the total chemical response using a perturbation theory will introduce response functions and kernels of higher order. These in turn will involve more spatial coordinates which are relevant in the treatment of a generalized chemical reactivity and chemical stimuli. In this work, we have focused directly on the nonlocal (pair–site) response functions and kernels. They are important because they can be related with local chemical responses to a local chemical stimuli or perturbation which can be, for instance, a change of substituent or even a local solvent effect.

Recently, Tapia *et al.*<sup>23</sup> have shown that a formulation of a nonlocal chemical reactivity theory based on the first-order static density response function  $\chi_1(r, r_1)$ , as proposed by Berkowitz and Parr (BP),<sup>32</sup> can be formulated. They also have indicated that under a local approximation on the softness kernel  $s(r, r_1)$ , one obtains a simple and direct expression for the change of the electron density  $\delta\rho(r)$  in terms of the variation of an effective potential,

$$\delta\rho(r) = -s(r)[\delta v(r) - d\mu], \quad (8)$$

where the local softness  $s(r)$  appears as the proportionality constant. It should be noted that due to the strong local approximation made on the softness kernel, the nonlocality character of the response will appear only implicitly through the changes in the electronic chemical potential term  $d\mu$ . The nonlocal aspects were associated indirectly with intermolecular charge transfer between the active sites of substrate promoted by the presence of the reagents. It has been shown that solvation energies of atoms and molecules can be calculated using Eq. (8).<sup>33</sup> A further development was incorporated into this formulation<sup>34</sup> through the consideration of a static response function for the Fukui function as it has been defined by Fuentealba and Parr (FP).<sup>30</sup> The changes in the Fukui function have been expressed in terms of variations of the external potential and the chemical potential,

$$\delta f(r) = A(r)\delta v(r) - t(r)d\mu, \quad (9)$$

with the definition of the new reactivity indexes,

$$A(r) = f(r) \left[ \frac{\partial S}{\partial N} \right]_{v(r)} \quad (10)$$

and

$$t(r) = \left[ \frac{\partial s(r)}{\partial N} \right]_{v(r)}, \quad (11)$$

which introduces the variations of global and local softness into the formulation. The nonlocal character of the chemical responses appears only implicitly through the changes in the chemical potential, which is also related with the intermolecular charge transfer along the reaction path.<sup>34</sup> This aspect of the nonlocality of pair–site chemical responses under a local approximation to the kernels is a completely general result as will be shown in this work.

As a complement and extension to the ideas reported previously,<sup>23,34</sup> in this work we have generalized these results to any order derivative of the electron density with respect to the electron number at constant external potential, with the aim to get more insights on extended and exact relations between the nonlocal quantities. Indeed a local approximation to the kernels allows us to derive new and exact relationships between the nonlocal pair–site chemical descriptors.

## II. THEORY

### A. Pair–site nonlocal reactivity responses

Berkowitz and Parr have shown<sup>32</sup> that the linear response function of the electron density  $\chi_1(r, r_1)$ , can be related to the Fukui function,  $f(r_1)$ , through the following relation:

$$\chi_1(r, r_1) = -s(r, r_1) + s(r)f(r_1). \quad (12)$$

In this equation, the linear response function is defined as the functional derivative of the electron density at site  $r$ , with respect to the variation in the external potential  $v(r)$  at another site  $r_1$ , at constant  $N$ ,

$$\chi_1(r, r_1) = \left[ \frac{\delta \rho(r)}{\delta v(r_1)} \right]_N. \quad (13)$$

This quantity is a nonlocal pair–site symmetrical kernel, i.e.,  $\chi_1(r, r_1) = \chi_1(r_1, r)$ , and involves the softness kernel  $s(r, r_1)$ , which is defined in terms of a generalized effective potential  $u(r) = v(r) - \mu$ ,

$$-s(r, r_1) = \left[ \frac{\delta \rho(r)}{\delta u(r_1)} \right]. \quad (14)$$

The local softness function,  $s(r)$ , is given by the integration of the softness kernel and it has been found to be related with the Fukui function,  $f(r)$ , through the global softness,  $S$ ,

$$s(r) = \int s(r, r_1) dr_1 = S f(r). \quad (15)$$

It is important to note that Eq. (12) was obtained from a first-order approximation to the functionals  $\rho = \rho[N, v(r)]$  and  $\rho[u(r)]$ . This result has been also obtained from the formal solution to a linear perturbation equation.<sup>24</sup>

Fuentealba and Parr<sup>30</sup> have also shown that a similar relation can be obtained in the same way for the Fukui function response,

$$f^{(1)}(r, r_+) = -F^{(1)}(r, r_+) + Q^{(1)}(r) f(r_+), \quad (16)$$

where  $f^{(1)}(r, r_+)$  and  $F^{(1)}(r, r_+)$  are the linear nonlocal pair-site response function for the Fukui function and its associated kernel, respectively,

$$f^{(1)}(r, r_+) \equiv \left[ \frac{\delta f(r_+)}{\delta v(r_+)} \right]_N, \quad (17)$$

$$-F^{(1)}(r, r_+) \equiv \frac{\delta f(r_+)}{\delta u(r_+)}, \quad (18)$$

and the function  $Q^{(1)}(r)$  is defined as the integral of the Fukui kernel, which is found to be related to the first derivative of the Fukui function with respect to the electron number at constant external potential,

$$Q^{(1)}(r) \equiv \int F^{(1)}(r, r_+) dr_+ = S \left[ \frac{\partial f(r_+)}{\partial N} \right]_{v(r)}. \quad (19)$$

It must be noted however that it is not clear whether the kernel  $F^{(1)}(r, r_+)$  is symmetric or not, and that the sufficient normalization conditions  $\int f^{(1)}(r, r_+) dr = 0$  is satisfied.

A direct generalization of these derivations to any order in the derivative of the electron density with respect to the electron number at constant external potential can be then written. Let us define the following quantity for  $n \geq 1$ :

$$f^{(n)}(r) \equiv \left[ \frac{\partial^n \rho(r)}{\partial N^n} \right]_{v(r)}. \quad (20)$$

It is clear from this notation that the Fukui function, defined by Eq. (5), will be written simply as  $f^{(1)}(r)$ .  $f^{(n)}(r)$  will be a functional of  $[N, v(r)]$  and it will also be a functional of  $[u(r)]$ . Then upon the introduction of definitions in Eqs. (21)–(23),

$$Q^{(n)}(r) \equiv \int F^{(n)}(r, r_+) dr_+, \quad (21)$$

$$f^{(n)}(r, r_+) \equiv \left[ \frac{\delta f^{(n)}(r_+)}{\delta v(r_+)} \right]_N, \quad (22)$$

$$-F^{(n)}(r, r_+) \equiv \left[ \frac{\delta f^{(n)}(r_+)}{\delta u(r_+)} \right], \quad (23)$$

and following BP,<sup>32</sup> one obtains that

$$f^{(n)}(r, r_+) = -F^{(n)}(r, r_+) + Q^{(n)}(r) f^{(1)}(r_+), \quad (24)$$

and

$$Q^{(n)}(r) = S f^{(n+1)}(r), \quad (25)$$

for the local and nonlocal pair-site response functions and kernels, respectively.

Equation (24) is a new exact relationship between the nonlocal pair-site response function  $f^{(n)}(r, r_+)$  and its associated kernel  $F^{(n)}(r, r_+)$ . This result is a general relation valid for any order derivative of the electron density with respect to the electron number at constant external potential.

We can immediately note from the last definitions in Eqs. (22) and (23) that [it must be noted that the nonlocal pair-site  $f^{(n)}(r, r_+)$  functions correspond, in the hierarchy of nonlinear chemical responses introduced by Senet,<sup>28</sup> to the  $\chi^n(r, r_+)$  quantities]

$$f^{(n)}(r, r_+) = \left[ \frac{\partial^n \chi_1(r, r_+)}{\partial N^n} \right]_{v(r)}, \quad (26)$$

but, since  $d\rho(r)$  is not an exact differential in terms of  $u(r)$  and  $N$ ,

$$F^{(n)}(r, r_+) \neq \left[ \frac{\partial^n s(r, r_+)}{\partial N^n} \right]_{v(r)}. \quad (27)$$

Therefore, by applying the operator  $[\partial^n / \partial N^n]_{v(r)}$  over Eq. (12) and using Eq. (24), we can write directly a new exact nonlocal pair-site relationship,

$$\begin{aligned} & - \left[ \frac{\partial^n s(r, r_+)}{\partial N^n} \right]_{v(r)} + \frac{\partial^n}{\partial N^n} [S f^{(1)}(r) f^{(1)}(r_+)]_{v(r)} \\ & = -F^{(n)}(r, r_+) + S f^{(n+1)}(r) f^{(1)}(r_+). \end{aligned} \quad (28)$$

It must also be noted that  $f^{(n+1)}(r)$  can be written in terms of the  $t(r)$  local index defined in Eq. (11),

$$f^{(n+1)}(r) = \frac{\partial^n}{\partial N^n} \left[ \frac{S(r)}{S} \right]_{v(r)} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \eta^{(n+1-k)} t^{(k)}(r), \quad (29)$$

which introduces higher order variations of the local softness and of the global hardness with respect to the electron number at constant external potential,

$$t^{(k)}(r) = \left[ \frac{\partial^k S(r)}{\partial N^k} \right]_{v(r)}, \quad (30)$$

$$\eta^{(n+1-k)} = \left[ \frac{\partial^{(n+1-k)} \eta}{\partial N^{(n+1-k)}} \right]_{v(r)},$$

where  $t^{(0)}(r)$  stands simply by  $s(r)$  defined in Eq. (6), and  $\eta^{(1)}$  is the global hardness defined in Eq. (2).

The case  $n=1$  reduces to the FP Eq. (16), and leads to

$$F^{(1)}(r, r_+) - \left[ \frac{\partial s(r, r_+)}{\partial N} \right]_{v(r)} = -f^{(1)}(r) t^{(1)}(r_+), \quad (31)$$

which establishes an interesting constraint to any model of the Fukui function kernel,  $F^{(1)}(r, r_+)$ , in relation with the softness kernel,  $s(r, r_+)$ .

For  $n=2$  one obtains

$$\begin{aligned} & F^{(2)}(r, r_+) - \left[ \frac{\partial^2 s(r, r_+)}{\partial N^2} \right]_{v(r)} \\ & = [\eta^{(4)} - \eta^{(3)}][s(r) s(r_+)] + [3\eta^{(3)} - 2\eta^{(2)}] \\ & \quad \times [t(r) s(r_+)] + [3\eta^{(2)} - \eta][t^{(2)}(r) s(r_+)] \\ & \quad - \eta[s(r_+) t^{(3)}(r) - s(r) t(r_+)] \\ & \quad - 2\eta[t(r) t(r_+)] - 2\eta^{(2)}[s(r) t(r_+)], \end{aligned} \quad (32)$$

which is a useful relation between global, local, and nonlocal quantities. These relationships are of a complementary value for the complete description of nonlocal (pair-site) reactivity descriptors.<sup>23,34</sup>

We can also complete and extend the main result of Eq. (28) by noting that the general pair-site response function  $f^{(n)}(r, r_+)$ , and its associated kernel  $F^{(n)}(r, r_+)$ , can be written in terms of the following new local and nonlocal descriptors:

$$\zeta^{(k)}(r_+) = \left[ \frac{\delta \eta^{(k)}}{\delta u(r_+)} \right], \quad (33)$$

$$T^{(k)}(r, r_+) = \left[ \frac{\partial t^{(k)}(r)}{\partial u(r_+)} \right], \quad (34)$$

and

$$t^{(k)}(r, r_+) = \left[ \frac{\partial t^{(k)}(r)}{\partial v(r_+)} \right]_N, \quad (35)$$

on the basis of the existence of the higher order derivatives that are implied in these equations. Therefore they simply constitute definitions for a generalized local hardness function, the pair-site kernel, and the nonlocal response function associated, respectively, with the hierarchies of the  $t^{(k)}$  indices defined in Eq. (30). Thus, we can also write that

$$F^{(n)}(r, r_+) = \sum_{k=0}^{n-1} \binom{n-1}{k} [\zeta^{(n-k)}(r_+) t^{(k)}(r) + \eta^{(n-k)} T^{(k)}(r, r_+)], \quad (36)$$

and

$$f^{(n)}(r, r_+) = \sum_{k=0}^{n-1} \binom{n-1}{k} [f^{(n-k+1)}(r_+) t^{(k)}(r) + \eta^{(n-k)} t^{(k)}(r, r_+)], \quad (37)$$

where the Maxwell relationship

$$\left[ \frac{\delta \eta^{(k)}}{\delta v(r_+)} \right]_N = f^{(k+1)}(r_+)$$

has been used.

It is clear that for cases with  $n \geq 2$  we will get more and more complex expressions which involve an increasing order of the derivative of global and local indexes with respect to the electron number at constant external potential. A direct application of these relations is the evaluation of some models of nonlocal reactivity under a local external perturbation using different approximations to the local indices. An orbital approximation<sup>35</sup> or the local model<sup>36</sup> to the local indexes might be interesting cases in this direction.

### B. Local approximation to the response kernels

In this section we will show that the nonlocal pair-site character of the response must be implicitly defined in terms of changes in the chemical potential under a local approximation to the response kernels.

Realizing that  $f^{(n)}(r)$  defined in Eq. (20) can be expressed as a functional of  $[N, v(r)]$ , we can write at first order that

$$df^{(n)}(r) = f^{(n+1)}(r) dN + \int f^{(n)}(r, r_+) \delta v(r_+) dr_+. \quad (38)$$

The nonlocal pair-site Fukui response function,  $f^{(n)}(r, r_+)$ , can be calculated through Eq. (24) which can be greatly simplified by a local approximation to the kernel  $F^{(n)}(r, r_+)$ . This can be done as usual by using the Dirac delta function,

$$F^{(n)}(r, r_+) = B^{(n)}(r) \delta(r - r_+), \quad (39)$$

where  $B^{(n)}(r)$  is a function which does not break the normalization condition,

$$\int \delta f^{(n)}(r) dr = 0; \quad (40)$$

then we will have from Eq. (38) that

$$df^{(n)}(r) = -B^{(n)}(r) \delta v(r) + Q^{(n)}(r) d\mu, \quad (41)$$

where the known relation from the ensemble  $[\mu, v(r)]$ ,<sup>37</sup>

$$\int f^{(1)}(r) \delta v(r_+) dr_+ = d\mu - \eta dN, \quad (42)$$

and Eq. (25) have been used.

Equation (41) represents a general result under the local approximation and generalizes previous derivations involving the electron density<sup>23</sup> and the Fukui response<sup>34</sup> functions. The contribution of the variations in the electron number  $dN$ , always cancel out under the local approximation due the result in Eq. (25). Thus, the nonlocality is shown self-contained in the changes of the generalized potential but pondered by the local functions  $Q^{(n)}(r)$  and  $B^{(n)}(r)$ .

$Q^{(n)}(r)$  can be obtained from Eqs. (25) and (29).  $B^{(n)}(r)$  can be modeled to obey the normalization condition of Eq. (40) as it has been shown for the case of the Fukui response function.<sup>34</sup>

The nonlocal chemical effects studied by particular applications of Eq. (38) to the cyanide ion<sup>23</sup> and to enolate ion in gas and solution phases<sup>34</sup> represent only the cases  $n=0$  and  $n=1$  in the present formulation. The extensions to higher orders are direct from the above equations.

### III. NONLOCAL STIMULI

It has been pointed out by Cohen *et al.*<sup>29</sup> that a characterization of the chemical stimuli which produces the chemical responses has not been completely done. In this short section we will show that any other spatial coordinate, which is expressed in terms of the changes on the external potential, can be also incorporated directly by the presented equations. As a further step, we derive now a relation that involves another spatial coordinate in the general formulation of the nonlocal chemical reactivity theory.

We can see from the previous section that the BP, Eq. (12), and the FP, Eq. (16), are the first relations in the hierarchies defined by the more general relation given in Eqs. (24)–(25). These relations can be used for a further description of the local response to a nonlocal perturbation on the

chemical system. Let us first write the functional derivative of Eq. (24) with respect to the variation of the external potential in another site at constant  $N$ . That is,

$$\left[ \frac{\delta f^{(n)}(r, r_+)}{\delta v(r_2)} \right]_N = - \left[ \frac{\delta F^{(n)}(r, r_+)}{\delta v(r_2)} \right]_N + \left[ \frac{\delta}{\delta v(r_2)} (S f^{(n+1)}(r, r_+) f^{(1)}(r_+)) \right]_N, \quad (43)$$

where Eq. (25) has been used.

But also, we can write the functional derivatives of the response functions and the nonlocal kernel as

$$\left[ \frac{\delta f^{(n)}(r, r_+)}{\delta v(r_2)} \right]_N = \left[ \frac{\partial^n \chi_2(r, r_+, r_2)}{\partial N^n} \right]_{v(r)}, \quad (44)$$

and

$$\left[ \frac{\delta F^{(n)}(r, r_+)}{\delta v(r_2)} \right]_N = \left[ \frac{\partial^n S_2(r, r_+, r_2)}{\partial N^n} \right]_{v(r)}, \quad (45)$$

where the three-site reactivity kernel is simply

$$S_2(r, r_+, r_2) \equiv \left[ \frac{\delta S(r, r_+)}{\delta v(r_2)} \right]_N, \quad (46)$$

and  $\chi_2(r, r_+, r_2)$  is the conventional second-order perturbation response function,

$$\chi_2(r, r_+, r_2) = \left[ \frac{\delta \chi_2(r, r_+)}{\delta v(r_2)} \right]_N. \quad (47)$$

Then using Eqs. (12) and (43) we can write that

$$\begin{aligned} \frac{\partial^n}{\partial N^n} \left\{ \left[ \frac{\partial S}{\partial v(r_2)} \right]_N f^{(1)}(r) f^{(1)}(r_+) + S \xi^{(1)}(r, r_2) f^{(1)}(r_+) \right. \\ \left. + S f^{(1)}(r) \xi^{(1)}(r_+, r_2) \right\} \\ = \left[ \frac{\partial S}{\partial v(r_2)} \right]_N f^{(n+1)}(r) f^{(1)}(r_+) + S \xi^{(n+1)}(r, r_+) f^{(1)}(r_+) \\ + S f^{(1)}(r) \xi^{(n+1)}(r_+, r_2), \end{aligned} \quad (48)$$

which is an exact relation that must be satisfied for any model of a nonlocal chemical reactivity theory.

The partial derivative of global softness with respect to external potential at constant particle number in Eq. (48) can be written in terms of the Fukui function,

$$\left[ \frac{\partial S}{\partial v(r_2)} \right]_N = -S^2 f^{(2)}(r_2), \quad (49)$$

and

$$\xi^{(n)}(r, r_+) \equiv \left[ \frac{\partial^n \chi_1(r, r_+)}{\partial N^n} \right]_v. \quad (50)$$

These relations are important for the characterization of the chemical stimuli<sup>29</sup> in the context of a nonlocal reactivity theory. Equation (49) can be easily verified via the chain-rule

transformations and it has been used previously<sup>31</sup> in the study of variations of the hardness and the KS Fukui function under an external potential.

The high-order derivatives (greater than second order) and three-site quantities are important within a perturbative regime of a theory of chemical reactivity. These quantities and relationships must be therefore useful in the description of response properties such as nonstatic (quasidynamic) physics changes as a result of chemical interactions.<sup>23-25,34</sup> Some interesting relationships between nonlocal, local, and global reactivity indices have been introduced in this work within nonlocal (exact) and local (approximate) approach, summarizing and extending several relevant ideas in the theory of chemical reactivity.

#### IV. CONCLUSIONS

For any order derivative of the electron density with respect to the electron number  $\rho^{(n)}(r) \equiv [\delta^n \rho(r) / \delta N^n]_{v(r)}$ , a general relation between nonlocal pair-site reactivity indexes has been derived [Eq. (24)]. The equation is the generalization, yet under a limited nonlocal pair-site reactivity scheme, of the known relationship between the linear response function  $\chi(r, r_+)$  and the Fukui function  $f(r)$ , reported previously by Berkowitz and Parr.<sup>32</sup> The general and exact relationship of Eq. (28), which introduces new global, local, and nonlocal indexes in the formulation, complements and expands previous results<sup>23,34</sup> on the nonlocal pair-site reactivity theory in the framework of DFT.

It has been also shown that a local approximation to the  $n$ th order nonlocal pair-site reactivity kernel  $F^{(n)}(r, r_+)$  leads to the general Eq. (41) in which variations of  $\delta f^{(n)}(r)$  can be expressed in terms of variations of the external potential and chemical potential. This equation shows that under the local restricted scheme, nonlocality must appear implicitly as a response of the generalized potential changes expressed implicitly through the changes in chemical potential. The changes in the electron number cancel out in a natural way from the total contribution. This fact has been previously explored in connection with some chemical applications.<sup>23,34</sup>

Another new important relation, Eq. (48), was derived between the local reactivity indexes. It introduces another spatial coordinate in the framework of a more general nonlocal reactivity theory. These relations are important for the characterization of the chemical stimuli in the context of a complete nonlocal reactivity theory.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by FONDECYT (Fondo de Desarrollo Científico y Tecnológico, Chile) under Grants 2990030 and 1981231. E. C. thanks DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst, Germany) for a Ph.D. fellowship, and to Departamento de Posgrado y Postítulo (U. de Chile) under Grants PG/05/1999 and PG/26/2000. We thank Professor P. K. Chattaraj for valuable reading of the manuscript.

- <sup>1</sup>R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford, New York, 1989).
- <sup>2</sup>R. F. Nalewajski and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **77**, 399 (1982).
- <sup>3</sup>R. F. Nalewajski, *J. Chem. Phys.* **78**, 6112 (1983).
- <sup>4</sup>A. Cedillo, *Int. J. Quantum Chem.* **28**, 231 (1994).
- <sup>5</sup>B. G. Backelandt, A. Cedillo, and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **103**, 8548 (1995).
- <sup>6</sup>R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **68**, 3801 (1978).
- <sup>7</sup>J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- <sup>8</sup>R. G. Parr and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983).
- <sup>9</sup>W. Yang and R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **82**, 6723 (1985).
- <sup>10</sup>R. G. Pearson, *Chemical Hardness* (Wiley, Oxford, 1997).
- <sup>11</sup>S. Liu and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **106**, 5578 (1997).
- <sup>12</sup>P. K. Chattaraj, *Proc. Indian Nat. Sci. Acad., Part A* **62**, 513 (1996).
- <sup>13</sup>R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **64**, 561 (1987).
- <sup>14</sup>M. Berkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4823 (1987).
- <sup>15</sup>P. K. Chattaraj, P. Fuentealba, B. Gomez, and R. Contreras, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 348 (2000).
- <sup>16</sup>P. Pérez, A. Toro-Labbe, and R. Contreras, *J. Phys. Chem. A* **103**, 11246 (1999).
- <sup>17</sup>P. Jaque and A. Toro-Labbe, *J. Phys. Chem. A* **104**, 995 (2000).
- <sup>18</sup>P. K. Chattaraj, P. Fuentealba, P. Jaque, and A. Toro-Labbe, *J. Phys. Chem. A* **103**, 19307 (1999).
- <sup>19</sup>P. K. Chattaraj, E. Chamorro, and P. Fuentealba, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 114 (1999).
- <sup>20</sup>P. Fuentealba, P. Pérez, and R. Contreras, *J. Chem. Phys.* **113**, 2544 (2000).
- <sup>21</sup>M. K. Harbola, P. K. Chattaraj, and R. G. Parr, *Isr. J. Chem.* **31**, 395 (1991).
- <sup>22</sup>P. Geerlings, W. Langenacker, F. DeProft, and A. Bacten, *Theor. Comput. Chem., Mol. Electrostat. Potential* **3**, 587 (1996).
- <sup>23</sup>R. Contreras, J. Andres, P. Pérez, A. Aizman, and O. Tapia, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 183 (1998).
- <sup>24</sup>P. Senet, *J. Chem. Phys.* **105**, 6471 (1996).
- <sup>25</sup>P. Senet, *J. Chem. Phys.* **107**, 2516 (1997).
- <sup>26</sup>M. H. Cohen, M. V. Ganduglia-Pirovano, and J. Kudrnovsky, *J. Chem. Phys.* **101**, 8988 (1994).
- <sup>27</sup>F. DeProft, S. Liu, and P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* **108**, 7549 (1998).
- <sup>28</sup>B. G. Backelandt, *J. Chem. Phys.* **105**, 4664 (1996).
- <sup>29</sup>M. H. Cohen, M. V. Ganduglia-Pirovano, and J. Kudrnovsky, *J. Chem. Phys.* **103**, 3543 (1995).
- <sup>30</sup>P. Fuentealba and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **94**, 5559 (1991).
- <sup>31</sup>P. Fuentealba and A. Cedillo, *J. Chem. Phys.* **110**, 9807 (1999).
- <sup>32</sup>M. Berkowitz and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **88**, 2554 (1988).
- <sup>33</sup>P. Pérez, R. Contreras, and A. Aizman, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 236 (1996).
- <sup>34</sup>R. Contreras, L. R. Domingo, J. Andres, P. Pérez, and O. Tapia, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1367 (1999).
- <sup>35</sup>R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galvan, and P. Pérez, *Chem. Phys. Lett.* **304**, 405 (1999).
- <sup>36</sup>P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **103**, 6571 (1995).
- <sup>37</sup>J. L. Gazquez, in *Chemical Hardness. Structure and Bonding*, edited by K. D. Sen (Springer-Verlag, 1993), Vol. 80, p. 27.

# MARKOVNIKOV REGIOSELECTIVITY RULE IN THE LIGHT OF A GENERALIZED HSAB PRINCIPLE

A. Aizman<sup>1</sup> R. Contreras<sup>2,3</sup>, M. Galvan<sup>2</sup> A. Cedillo<sup>2</sup>  
E. Chamorro<sup>3</sup> and J. C. Santos<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidad Técnica F. Santa María, Casilla 110-Valparaíso, Chile

<sup>2</sup> Departamento de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A.P. 55-534, México, D.F. 09340, México

<sup>3</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile.

## Abstract.

The electrophilic addition of HCl to a series of asymmetric alkenes is used as a model system to show that the regioselectivity Markovnikov rule may be interpreted on the basis of a generalized hard and soft acids and bases (HSAB) principle that goes beyond the Li-Evans model of selectivity if both, the fluctuations in global softness and Fukui functions at the active site are taken into account. A local static analysis based on the condensed Fukui function at the ground state of alkenes was also performed. For all the systems considered, the Markovnikov carbon (M) atom (i.e. the less substituted one) displays electrophilic Fukui function values that are higher than those associated to the more substituted anti-Markovnikov (AM) carbon atom at the double bond. They are also higher than the corresponding nucleophilic Fukui function values at both carbon centers of the ethylenic functionality. These results suggest that the addition of the electrophile ( $H^+$ ) takes place prior to the attack of the nucleophile ( $Cl^-$ ). Site activation at the nucleophilic and electrophilic centers of the alkenes considered was probed by changes in regional softness with reference to the transition state structures. The results are consistent with a generalized HSAB rule. Density functional theory calculations at the B3LYP/6-311G\*\* level have been performed to establish relative and activation energies between the different stationary points in the potential energy surfaces for each reaction, including the primary, secondary and tertiary carbocation intermediates and transition state structures. A global analysis shows that while the ground state and transition state structures involved in the electrophilic addition of HCl to ethylene, propene, 2-methyl-2-butene, vinylbenzene, isopropenyl-benzene and But-2-enitrile, display energy and molecular hardness values that are ordered in a way consistent with the maximum hardness principle (MHP), the Markovnikov and anti Markovnikov transition state structures do not: the Markovnikov channel present a transition state which is lower in energy and softer than the one corresponding to the anti Markovnikov addition, in agreement with a model recently presented by Chandra and Uchimaru.

## 1. Introduction.

The chemistry of alkenes may be completely understood by looking at the characteristic double bond between two carbon atoms. This is a good example that illustrates the usefulness of the concept of functional groups in molecules: because the  $\sigma$ -bonding molecular orbitals involved in simple bonds are in general more stable than those having  $\pi$  symmetry involved in double bonds, it is naturally expected that reactions at the double bond will lead to the formation of saturated compounds [1]. This is the usual reactivity pattern displayed by alkenes in addition reactions [1,2]. In these chemical processes, two groups are selectively added to each carbon atom participating in the double bond of alkenes. A wide variety of reactions that include hydrogen halogenides, water, halogens,

oxidants and other alkenes as reagents have been observed [1,2]. In electrophilic addition reactions, the reagent presents the general form of an (electrophilic, nucleophilic)  $E^+ : Nu^-$  pair, where  $E^+$  and  $Nu^-$  represents the electrophilic and nucleophilic moieties of the substrate, respectively. Whether the electrophile  $E^+$  adds to the carbon C1 or C2, or the nucleophile  $Nu^-$  attacks the C1 or C2 centers, defines what is known as the *regioselectivity* or orientation of the addition reaction [1,2]. The *regioselectivity* of the addition reaction depends upon the substituent that the centers C1 and C2 may bear. This selectivity towards electrophilic addition has been proposed to follow the well-known empirical Markovnikov rule [3]. The original statement of this rule is as follows: *The addition of an acidic proton to a double bond of an alkene, yields a product where the proton is bound to the carbon*



atom bearing the largest number of hydrogen atoms.

The generalized version of this rule may be stated as follows: *in an electrophilic addition reaction to alkenes, the electrophile adds in a form that leads to the formation of the most stable carbocation* [1,2]. Stated in any of the two forms, this empirical rule is essentially a selectivity rule. Selectivity towards electrophilic and nucleophilic reactions may be conveniently described in terms of regional reactivity indexes [4-6]. Selectivity has been recently explained within a generalized hard and soft acid and bases (HSAB) principle, by Li and Evans [7,8], that only takes into account the variations in the regional Fukui functions. This generalized HSAB rule has also been used to justify the empirical energy-density relationships condensed in the Hammett equation for some gas phase acid base equilibria [9].

In this work, we intend to show that the Markovnikov rule may be also interpreted within a generalized HSAB model, having the regional Fukui function and regional softness as the natural descriptors of selectivity. This new approach may be understood as an extension of the Li-Evans rules, in the sense that the variations in global softness with reference to the transition state (activation softness) are incorporated. In order to test this hypothesis, high level density functional theory (DFT) calculations have been performed on the addition of HCl to ethylene, propene, 2-methyl-2-butene, vinyl-benzene, isopropenylbenzene and But-2-enenitrile (see Scheme 2). The former case is included as a reference system to assess the substituent effects of the methyl groups in the carbocation intermediate stability. For instance, in the case of propene two ionic intermediates are feasible namely, a primary (anti-Markovnikov) and a secondary (Markovnikov) carbocation, whereas in the remaining cases, there is the possibility of forming a secondary (anti-Markovnikov) and a tertiary (Markovnikov) carbocation intermediates. Regional quantities at the transition state (TS) structure are incorporated to assess site activation within a simple model based on the variations of regional softness, that include both, the changes in global softness and the changes in the regional electrophilic and nucleophilic Fukui functions at the active sites of the alkenes.

The article is organized as follows: in Section 2 we present a brief summary containing the definition of the basic quantities needed to

perform the global and local analysis within the frame of a generalized HSAB rule. Section 3 summarizes the computational details. Section 4 contains the main results of the present study, and a general discussion gathering the results obtained in the different test cases around a common model, namely the HSAB interpretation of the Markovnikov rule. Section 5 summarizes the main conclusions of the present study.

## 2. Reactivity indexes and principles

Density functional theory (DFT) has provided modern chemistry with a complete hierarchy of global, local and non-local quantities [10]. Global quantities such as the electronic chemical potential ( $\mu$ ), chemical hardness ( $\eta$ ) and global softness ( $S$ ) have proven to be useful tools to analyze chemical reactivity and stability patterns of molecules. For instance, the electronic chemical potential (the negative of electronegativity) has been successfully used to discuss charge transfer processes during a chemical reaction [11-13]. It has been given the following operative definition in terms of the vertical ionization potential  $I$  and electron affinity  $A$   $\mu \cong -(I + A)/2$ ; or in terms of the one electron energy levels of the frontier molecular orbitals HOMO and LUMO, namely

$$\mu \cong (\epsilon_{\text{homo}} + \epsilon_{\text{lumo}}) / 2.$$

Chemical hardness and softness on the other hand permit to establish semi quantitative criteria on the stability of molecular systems on one hand, through the maximum hardness principle (MHP) [14,15], and also on the thermodynamic affinity of two interacting molecules, through the hard and soft acids and bases (HSAB) principle [16,17]. Chemical hardness has also been approached within a finite difference formula as

$$\eta \cong (I - A) / 2 \cong (\epsilon_{\text{lumo}} - \epsilon_{\text{homo}}) / 2.$$

Chemical softness is simply the inverse of chemical hardness, namely  $S = 1/\eta$ . Furthermore, chemical softness has been recently related to the molecular dipole polarizability [18,19], so that a new empirical rule, namely the minimum polarizability principle (MMP) has been proposed to complement the MHP to discuss relative stability of molecular species [20,21].

Local quantities on the other hand have been related to selectivity [22-24]. They are expressed

in general as derivatives of the electron density with respect to the number of electrons  $N$ , at constant external potential (Fukui function), or derivatives of electron density with respect to the chemical potential, at constant external potential (local softness). The electronic Fukui function,  $f(\mathbf{r})$  is defined as [10],

$$f(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_{\nu(\mathbf{r})} \quad (1)$$

This local reactivity index has proven to be a powerful tool to describe selectivity in polyfunctional systems [22-24]. The semi local (regional) formulation of this reactivity index permits the analysis of chemical reactivity associated with atoms or groups in a molecule. The regional or condensed to atoms Fukui functions have been evaluated by means of a finite difference approach involving atomic charges [25,26], or more simply, by approximating the  $f(\mathbf{r})$  function as the electron density of the frontier molecular orbital involved in the reaction [27-30]. Condensed to atom or group Fukui functions for nucleophilic ( $f_k^+$ ), electrophilic ( $f_k^-$ ) and radical ( $f_k^0$ ) attacks may be obtained in terms of the frontier molecular orbital coefficients and the overlap matrix, by a simple method described elsewhere [29]. Regional softness  $s_k^+$ ,  $s_k^-$  and  $s_k^0$ , for nucleophilic, electrophilic and radical attacks respectively, may be readily obtained from the exact relationship [10]:

$$s(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right]_{\nu(\mathbf{r})} = f(\mathbf{r})S \quad (2)$$

in terms of the Fukui function and the global softness. From definition (2), site activation (deactivation) may be conveniently described in terms of variations in local softness as:

$$ds(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})dS + Sdf(\mathbf{r}) \quad (3)$$

It is interesting to note that Eq (3) may be regarded as a generalization of the Li-Evans reactivity and selectivity rules [7-8]. These authors proposed that similarity in chemical reactivity in a series of related molecules are described by global reactivity indexes that fall in a very narrow range of variations ( $\Delta S \approx 0$ ). In such a

case, the natural descriptor of selectivity becomes the Fukui function scaled by an almost constant value of  $S$ , and therefore site activation may be described by the variations of the Fukui function at the active sites of the molecule. This result seems to be true for a family of related molecules in their ground state. However, applied to a chemical reaction, if activation is correctly referred to the transition state of the reaction, one should expect from the maximum hardness principle, the global softness value at the reactant ground state to be very different to the one displayed by the system at the transition state structure. In such a case, the Li-Evans selectivity rule is expected to markedly fail, because the reactivity prerequisite (*i.e.* similarity in the global reactivity indexes) is not longer valid, and Eq (3) must be used instead.

Finite changes in the regional or condensed to atom with reference to the transition state structure may be approached as

$\Delta s_k^\alpha = s_k^\alpha - s_k^0$ ; with  $s_k^\alpha$  and  $s_k^0$ , the local softness at site  $k$  at the transition and ground state structures with  $\alpha = +, -$  for nucleophilic and electrophilic attacks, respectively. Site activation ( $\Delta s_k^\alpha > 0$ ) or deactivation ( $\Delta s_k^\alpha < 0$ ) may be further cast into a partitioned form by adding and subtracting the quantity  $S^\alpha f_k^0$  to the expression

$$\Delta s_k^\alpha = s_k^\alpha - s_k^0 \text{ to get:}$$

$$\Delta s_k^\alpha = S^\alpha \Delta f_k^\alpha + f_k^{\alpha,0} \Delta S \quad (4)$$

with

$$\Delta f_k^\alpha = \left[ \frac{\partial f_k^\alpha}{\partial N} \right]_{\nu} \Delta N \quad (5a)$$

and

$$\Delta S = \left[ \frac{\partial S}{\partial N} \right]_{\nu} \Delta N \quad (5b)$$

Therefore, while the first term of Eq (4) assesses the *local activation* at the site, described by the term  $\Delta f_k^\alpha$ , the second contribution takes into account the *global activation* of the whole system from the reactant ground state to the transition

state structure. We will show below, that our working Equation (4) becomes a central relationship to discuss the regioselectivity Markovnikov rule within a generalized HSAB principle.

### 3. Computational details

In order to validate the methodology used to discuss the relative stability of primary, secondary and tertiary carbocations, we first evaluated the proton affinity values of the different asymmetric alkenes with reference to the ethylene molecule, using the B3LYP/6-311G\*\* level of theory, as implemented in the GAUSSIAN94 package of programs [31]. Absolute proton affinity values were evaluated as the difference in total energy between the neutral and protonated species. No attempts to reach chemical accuracy were made, as the focus of this analysis was mainly put on the PA differences. Electronic chemical potential and chemical hardness and softness were evaluated using Eqs (1) and (2). Electrophilic and nucleophilic Fukui functions were evaluated by a procedure that performs a single point calculation on the optimized structure of the asymmetric alkenes, and evaluates the regional Fukui functions in terms of the coefficient of the frontier MO's and the overlap matrix [29]. With the values of regional Fukui functions at hand, the corresponding regional softness was readily obtained via Eq (4). Site activation as described by the variations in local softness at the site was evaluated using Eq (8). The transition state structures associated to the Markovnikov and anti Markovnikov channels for the electrophilic additions of HCl to compounds 2 - 6 were located at the B3LYP/6-311G\*\* level. They are available from the authors upon request.

### 4. Results and discussion.

#### 4.1 Local reactivity and site activation analysis

Within the generalized HSAB rule proposed by Li and Evans [7,8], the electrophilic and nucleophilic Fukui functions become the natural descriptors of selectivity. Tables 3a-7a summarize the static local reactivity picture developed around the ground states of the asymmetric alkenes (GS1) considered in the

present study. It may be observed that within the whole series, the Markovnikov carbon (M) atom systematically shows the highest value in regional Fukui function for an electrophilic attack by a proton. Note that in compounds 2-5,  $f_k^-$  at M is predicted to be higher than the corresponding anti Markovnikov (AM) carbon center, and greater than the corresponding  $f_k^+$  for nucleophilic attack at both the M and AM centers. This results suggest that the addition of HCl takes place via an electrophilic attack at the Markovnikov center by a proton, prior to the nucleophilic attack of Cl- to the most stable (Markovnikov) carbocation to the AM center. In compound (6), the opposite effects of the electron-withdrawing nitrile substituent and the electron-releasing character of methyl group leads to the lost of regioselectivity, and a similar local reactivity pattern to that found in ethylene is observed.

In order to make reliable comparisons between the relative static reactivity along the alkene series, it is necessary to renormalize the Fukui function values at the M and AM centers, since the Fukui function distribution is normalized to 1 in systems which differ in the number of centers. A simple way to achieve this is writing

$$f_x^{rel} = \frac{f_x}{f_M + f_{AM}}$$

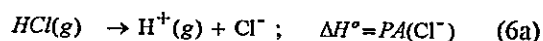
On the basis of the relative reactivity scale between the AM and M centers, the predicted reactivity order for the electrophilic addition of a proton to the GS1 of the alkenes (2-6) becomes: cis- and trans-but-2-ene (M, 51%) < propene  $\approx$  2-methyl-2-butene (M, 55%) < isopropenyl benzene  $\approx$  vinyl benzene (M, 71%).

The nucleophilic attack by Cl- at the AM center is assumed to take place on the already protonated Markovnikov carbon atom. From a static reactivity picture, the Fukui function at the GS1's of the alkenes shows comparable values at the M and AM centers in propene. Note however that in 2-methyl-2-butene, vinyl benzene and isopropenyl benzene, the static analysis performed on the basis of the nucleophilic Fukui function  $f_k^+$  shows a higher value at the Markovnikov center, in contradiction with the empirical Markovnikov selectivity rule. The correct local reactivity picture for the nucleophilic attack of Cl- must be therefore performed with reference to the TS structure, where the Markovnikov site is

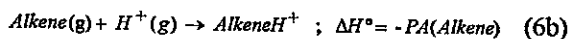
already bound to the proton. In other words, the interaction of the proton and the Markovnikov site is expected to *activate* the anti-Markovnikov site towards the nucleophilic attack by Cl<sup>-</sup> species. Site nucleophilic activation may be evaluated at the Markovnikov TS channel using the model condensed in Eq (8). The results are summarized in Tables 3b - 7b. It may be observed that the interaction of the H<sup>+</sup> electrophile at the Markovnikov center significantly enhances the nucleophilic activity at the AM site, as described by the variation in local softness at that site. Note that site activation encompasses both global and local effects given by the variation in global softness and the regional Fukui function for nucleophilic attacks, respectively. While in propene and 2-butene the site activation presents important contributions from global and local effects, in vinyl benzene and isopropenyl benzene, the contribution due to the variations in the Fukui function drives the nucleophilic activation at the anti Markovnikov carbon atom towards the nucleophilic attack of Cl<sup>-</sup>. Note that within the whole series, the nucleophilic site activation at the AM carbon is consistently predicted to be more significant than that associated to the M site, in agreement with the observed reactivity pattern. It is also interesting to notice that upon the interaction with a proton at the transition state, the electrophilic site becomes systematically deactivated for both, the Markovnikov and anti Markovnikov channels. The activation pattern propene < 2-methyl-2-butene < vinyl benzene < isopropenyl benzene may be traced to the presence of phenyl group in compounds 4 and 5 that becomes softer at the transition state than the alkyl substituted structures. Therefore the nucleophilic site activation at the transition state associated to the Markovnikov channel is described as an enhancement in local softness at the AM site that favors the softer interaction with the Cl<sup>-</sup> nucleophile, and the Markovnikov regioselectivity predicted for the second step in the addition reactions may be again explained within the generalized HSAB rule. This activation manifests itself by enhancing the local softness at that site, thereby favoring the interaction with Cl<sup>-</sup>. Both steps in the electrophilic addition of HCl, namely the electrophilic attack of a proton at the Markovnikov carbon atom and the nucleophilic attack of Cl<sup>-</sup> at the anti Markovnikov center may be therefore explained within a common electronic framework: a generalized HSAB rule that uses the local softness variations as descriptor of site activation.

## 4.2 Energy aspects and energy-hardness relationships

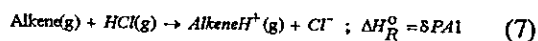
The electrophilic addition of HCl to alkenes may be regarded either as a two step process involving the formation of stable carbocations intermediates, or by a two step mechanism involving direct proton transfer from HCl to the Markovnikov (or anti-Markovnikov) carbon center, followed by a nucleophilic attack of Cl<sup>-</sup> towards the carbocation center. We shall examine both reaction schemes here. The first one assumes that in a first step there is dissociation of HCl followed by an electrophilic attack by the proton to the Markovnikov (or anti-Markovnikov) carbon center to afford any of the two possible carbocation intermediates AlkeneH<sup>+</sup> as follows:



and



Thus, while the dissociation enthalpy for process (6) equals the proton affinity (PA) of Cl<sup>-</sup>; the formation enthalpy of the carbocation intermediates becomes the negative of the proton affinity of the corresponding Alkene. The enthalpy of reaction for the formation of the intermediate may be obtained as a proton transfer process from HCl to the alkene by adding Eqs (6a) and (6b). There results:



thereby showing that the net change for the formation of the AlkeneH<sup>+</sup>(g) intermediate species is just the difference in proton affinity  $\delta PA1 = PA(Cl^-) - PA(Alkene)$ . Using the recommended value of 336.6 kcal/mol for the PA of Chloride [32], the predicted enthalpy of formation of the corresponding carbocation intermediates  $\Delta H_R^\circ = \delta PA1$  with reference to the bond dissociation enthalpy of HCl is obtained (see Table 1 fourth column). On the basis of this simple calculation, it may be predicted that the formation of primary, secondary and tertiary carbocations will be strongly endothermic in the gas phase. Note however that the formation of the tertiary (Markovnikov) carbocation in isopropenyl-benzene (5) becomes significantly favored with respect to the other members in the

series. But-2-enitrile push-pull ethylene (6) on the other hand, shows the highest  $\delta\text{PAI}$  value within the series. The relative stability of the different carbocations generated during the electrophilic addition of HCl may be also described within a relative scale with reference to ethylene. A suitable model to establish this relative scale may be obtained by considering the following gas phase proton transfer equilibrium:



Where  $\delta\text{PA2} = \text{PA}(\text{Ethylene}) - \text{PA}(\text{Alkene})$ . This simple thermodynamic model provides an estimate of the energy required to form the intermediate  $\text{AlkeneH}^+(\text{g})$  in the gas phase with reference to the enthalpy of formation of the primary carbocation in ethylene. The results are summarized in Table 1. The following relative scale is obtained: isopropenil-benzene (5) < vinylbenzene (4) < 2-methyl-2-butene (3) < propene (2) < But-2-enitrile push-pull ethylene (6). Note that in agreement with the available experimental PA's, isopropenil-benzene (5) becomes the highest stabilized carbocation within the series as expected, while the push-pull ethylene (6) becomes slightly destabilized with respect to ethylene (see Table 1). The experimental values used for the PA's of the alkenes were taken from the last compilation on the gas phase basicity and PA's for neutral organic molecules, recently published by Hunter and Lias [33]. Note, that the predicted relative stability of the different carbocations expected during the electrophilic addition of HCl follows the order Tertiary > Secondary > Primary, in agreement with the experimental order relationship obtained from the experimental values of PA. For instance, in propene there is the possibility of forming a primary (anti-Markovnikov) or a secondary (Markovnikov) intermediates; whereas the formation of a secondary (anti-Markovnikov) or tertiary (Markovnikov) carbocation intermediates are expected in 2-methyl-2-butene and the remaining asymmetric alkenes (4) - (6). It may be seen that in all the cases considered, the Markovnikov carbocations are significantly stabilized with respect to the anti-Markovnikov ones, for all the systems considered in the present study. The second step within the reaction scheme 1, is simply the attack of the nucleophile  $\text{Cl}^-$  at the opposite carbon in the double bond bearing the already added  $\text{H}^+$  electrophile.

A second possibility for the gas phase electrophilic addition of HCl to alkenes, is the direct interaction of these molecules, leading to the formation of a transition state structure (TS)  $\text{Alkene} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{Cl}^-$ . The TS formed by the interaction at the anti-Markovnikov site is expected to display an activation energy higher than those corresponding to the Markovnikov site. Ethylene being a symmetrical system will not show selectivity, but it is included as a reference system to assess the substituent effect on the activation energies within the series.

In order to test the energy-hardness inverse relationship dictated by the maximum hardness principle (MHP), we compare both quantities in Table 2 for all the stationary points found in the potential energy surface for the electrophilic addition in compounds (2) - (6), including the Markovnikov and anti-Markovnikov transition state structures. While the MHP is fulfilled for the transition state structures with reference to the ground states of reactants (GS1) and products (GS2) and between reactants and products, the energy-hardness MHP relationship between M and AM transition state structures markedly fails: for all the systems studied, the chemical hardness values at the GS's are less than those corresponding to both M and AM transition state structures. All the reactions being exothermic, the chemical hardness at the products GS2 are consistently lower than that displayed by the corresponding GS1 at the reactants. Note however that, with the only exception of But-2-enitrile, the M transition state structures displaying lower energies than the corresponding AM transition structures systematically show hardness values that are less than the chemical hardness values shown by the AM transition structures, in apparent contradiction with the MHP rule. It is interesting to notice however, that this result matches well the one expected from chemical intuition: the Markovnikov channels for the electrophilic addition in asymmetric alkenes are predicted to be softer (*i.e.* more polarizable) than the transition state structures associated to the anti-Markovnikov channels. This result apparently contradicts the minimum polarizability principle [20,21]. However the energy hardness relationship seems to be mostly related to the symmetry of the reaction coordinate rather than a MHP result, as recently shown by Chandra and Uchamaru [34]. The addition of HCl to asymmetric alkenes do display an asymmetric reaction coordinate which can account for the

apparent failure of the MHP rule at the transition state of these reactions.

### Concluding remarks

The electrophilic addition of HCl to propene, 2-methyl-2-butene, vinyl benzene, isopropenyl benzene and the push-pull cis-but-2-ene-nitrile has been analyzed at the B3LYP/6-311G\*\* level of theory. A static local analysis based on the electrophilic and nucleophilic regional Fukui functions have been performed on the ground states of asymmetric alkenes considered. The regional Fukui function analysis shows that the electrophilic addition of the proton to the Markovnikov center is preferred. The proton-Markovnikov carbon atom interaction strongly activates the anti-Markovnikov center towards the nucleophilic attack by Cl<sup>-</sup>. This activation, which is described in terms of the enhancement in local softness for nucleophilic attacks, encompasses both the variation in global softness with reference to the transition state structures, and the fluctuation in nucleophilic Fukui functions at the AM center. These results may be interpreted within a generalized HSAB rule that goes beyond the Li-Evans selectivity rule that only considers variations in the Fukui function.

The experimental and predicted proton affinities of the ground states of these alkenes are used to build up a relative scale of carbocations stability with reference to ethylene. The Markovnikov carbocations (*i.e.* the protonated molecules at the less substituted carbon atom) are predicted to be more stable than the anti-Markovnikov carbocations. Transition state structures for the Markovnikov and anti Markovnikov channels have been located, and substituent effects on the activation energy have been analyzed. Energies and chemical hardness of the ground states with reference to the transition state structures seems to follow a MHP rule, yet the comparison of the transition state energy and hardness values of the different Markovnikov and anti-Markovnikov channels do not. This result may be associated to the asymmetric nature of the reaction coordinate rather than a MHP result, in agreement with the model recently proposed by Chandra and Uchimaru [34].

### Acknowledgments

Financial support from Fondecyt, grants 1000711, 2990030 and 2000085 is very much appreciated. E. C. thanks to DID (U. de Chile) under grants PG/05/1999 and PG/26/2000. J. C. S. thanks to DID (U. Chile) under grant PG/51/2000. E. C. and J. C. S. thanks to DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst, Germany) for the financial support through graduate fellowships.

**Table 1** . Relative stability of primary, secondary and tertiary carbocation intermediates involved in the electrophilic addition of HCl to substituted ethylenes <sup>a)</sup>.

Species	Proton Affinity		Relative PA's	
	Experimental	Predicted	$\delta\text{PA1}^{\text{c)}$ (exp)	$\delta\text{PA2}^{\text{d)}$ (exp)
Ethylene	162.6	169.0	165.3 (174.0)	0.0 (0.0)
Propene (M)	179.6	188.1	146.2 (157.0)	-19.1 (-17.0)
Propene (AM)		177.6	159.0	-8.6
2-Methyl-2-butene (M)	195.4	203.6	130.7 (141.2)	-34.6 (-32.8)
2-Methyl-2-butene (AM)		191.0	145.6	-22.0
Vinyl-benzene (M)	200.6	214.0	120.3 (136.0)	-45.0 (-38.0)
Vinyl-benzene (AM)		200.7	133.6	-31.7
Isopropenil-benzene (M)	206.5	219.9	114.4 (130.1)	-50.9 (-43.9)
Isopropenil-benzene (AM)		204.9	129.4	-35.9
Cis-But-2-enenitrile (M)		166.1	168.2	2.9
Cis-But-2-enenitrile (AM)		156.0	178.3	13.0
Trans-But-2-enenitrile (M)		164.0	170.3	5.0
Trans-But-2-enenitrile (AM)		155.6	178.7	13.4

<sup>a)</sup> All values in kcal/mol. <sup>b)</sup> experimental PA from reference [xx]. <sup>c)</sup>  $\delta\text{PA1} = \text{PA}(\text{Cl}^-) - \text{PA}(\text{Alkene})$ ; the reference experimental value for  $\text{PA}(\text{Cl}^-) = 336.6$  kcal/mol from reference [yy]; the predicted  $\text{PA}(\text{Cl}^-)$  value from B3LYP/6-311G\*\* calculations is 334.3 kcal/mol. <sup>d)</sup>  $\delta\text{PA2} = \text{PA}(\text{Ethylene}) - \text{PA}(\text{Alkene})$

**Table 2.** Energy, harmonic vibrational analysis, chemical hardness and mean dipole polarizability for species involved in the addition of HCl to substituted ethylenes

Species	-Energy	NIMAG	$\nu$	$\eta$	$\langle \alpha \rangle$
<b>Ethylene</b>					
Reactants	539.4474	0	0.0 i	0.14	22.3
TS	539.3899	1	1437.0 i	0.06	43.5
Products	539.4793	0	0.0 i	0.16	34.1
<b>Propene</b>					
Reactants	578.7775	0	0.0 i	0.14	34.7
TS(M)	578.7295	1	1127.3 i	0.06	57.5
TS(AM)	578.7173	1	1315.8 i	0.07	55.8
Products(M)	578.8075	0	0.0 i	0.15	46.7
Products(AM)	578.8034	0	0.0 i	0.16	45.7
<b>2-Methyl-2.butene</b>					
Reactants	657.4330	0	0.0 i	0.13	59.6
TS (M)	657.3912	1	779.6 i	0.05	82.0
TS (AM)	657.3806	1	989.2 i	0.06	80.9
Product (M)	657.4567	0	0.0 i	0.15	70.2
Product (AM)	657.4543	0	0.0 i	0.15	69.3
<b>Vinyl benzene</b>					
Reactants	770.5607	0	0.0 i	0.09	87.4
TS(M)	770.5196	1	712.9 i	0.04	127.4
TS(AM)	770.4980	1	1320.1 i	0.06	110.6
Product (M)	770.5836	0	0.0 i	0.11	96.0
Product (AM)	770.5814	0	0.0 i	0.12	93.2
<b>Isopropenyl benzene</b>					
Reactants	809.8865	0	0.0 i	0.10	97.6
TS (M)	809.8496	1	557.3 i	0.04	136.4
TS (AM)	809.8234	1	1150.4 i	0.07	121.6
Product (M)	809.9066	0	0.0 i	0.11	108.0
Product (AM)	809.9040	0	0.0 i	0.12	105.2
<b>Cis-But-2-enenitrile</b>					
Reactants	671.0456	0	0.0 i	0.11	47.7
TS(M)	670.9843	1	1429.6 i	0.06	70.6
TS(AM)	670.9719	1	1305.6 i	0.04	74.9
Product (M)	671.0631	0	0.0 i	0.15	57.0
Product (AM)	671.0556	0	0.0 i	0.14	57.6



**Table 3a.** Local reactivity picture for the electrophilic and nucleophilic addition to the Markovnikov (M) and Anti Markovnikov (AM) sites in the reaction between HCl and propene (2)

Species	S	Site (k)	$f_k^-$	$f_k^+$
GS1	7.29	CM	0.50	0.47
		CA	0.40	0.46
TS (M)	16.98	CM	0.11	0.06
		CA	0.02	0.64
TS (AM)	15.10	CM	0.03	0.64
		CA	0.14	0.09

**Table 3b .** Global and local contributions to site activation (deactivation) at the Markovnikov (M) and anti-Markovnikov sites for the reaction HCl and propene (2)

Species	Site (k)	$\Delta s_k$	$f_k^0 \Delta S$	$S^* \Delta f_k$
TS (M)	CM(a)	-1.79	4.83	-6.62
	CA(b)	7.53	4.46	3.07
TS (AM)	CM(b)	6.20	3.68	2.52
	CA(a)	-0.84	3.12	-3.96

<sup>(a)</sup> electrophilic deactivation (b) Nucleophilic activation. GS1 is the ground state of propene(2).

**Table 4a .** Local properties for the electrophilic and nucleophilic additions to the Markovnikov (M) and Anti Markovnikov (AM) sites in the reaction of HCl and 2-methyl-2-butene(3)

Species	S	Site (k)	$f_k^-$	$f_k^+$
GS1	7.69	CM	0.43	0.41
		CA	0.36	0.36
TS (M)	18.84	CM	0.07	0.05
		CA	0.02	0.62
TS (AM)	16.57	CM	0.03	0.62
		CA	0.10	0.06

**Table 4b .** Global and local contributions to site activation (deactivation) at the Markovnikov (M) and anti-Markovnikov sites for the reaction HCL and 2-methyl-2-butene (3)

Species	Site (k)	$\Delta s_k$	$f_k^0 \Delta S$	$S^* \Delta f_k$
TS (M)	CM(a)	-1.92	4.79	-6.71
	CA(b)	8.90	4.05	4.85
TS (AM)	CM(b)	7.15	3.64	3.51
	CA(a)	-1.14	3.22	-4.37

<sup>(a)</sup> electrophilic deactivation (b) Nucleophilic activation. GS1 is the ground state of 2-methyl-2-butene (3)

**Table 5a . Local properties for the electrophilic and nucleophilic additions to the Markovnikov (M) and Anti Markovnikov (AM) sites in the reaction of HCl and vinyl benzene (4)**

Species	S	Site (k)	$f_k^-$	$f_k^+$
GS1	10.58	CM	0.28	0.27
TS (M)	26.14	CA	0.11	0.14
		CM	0.06	0.04
TS (AM)	15.46	CA	0.02	0.40
		CM	0.03	0.62
		CA	0.11	0.08

**Table 5b . Global and local contributions to site activation (deactivation) at the Markovnikov (M) and anti-Markovnikov sites for the reaction HCL and vinyl benzene (4)**

Species	Site (k)	$\Delta s_k$	$f_k^0 \Delta S$	$S^* \Delta f_k$
TS (M)	CM(a)	-1.28	4.41	-5.69
	CA(b)	8.90	2.12	6.78
TS (AM)	CM(b)	6.66	1.33	5.34
	CA(a)	0.43	0.56	-0.13

<sup>(a)</sup> electrophilic deactivation (b) Nucleophilic activation. GS1 is the ground states of vinyl benzene

**Table 6a . Local properties for the electrophilic and nucleophilic additions to the Markovnikov (M) and Anti Markovnikov (AM) sites in the reaction of HCl and isopropenyl benzene (5)**

Species	S	Site (k)	$f_k^-$	$f_k^+$
GS1	10.03	CM	0.30	0.24
TS (M)	26.92	CA	0.13	0.12
		CM	0.05	0.03
TS (AM)	14.66	CA	0.01	0.42
		CM	0.03	0.56
		CA	0.11	0.09

**Table 6b . Global and local contributions to site activation (deactivation) at the Markovnikov (M) and anti-Markovnikov sites for the reaction HCL and isopropenyl benzene (5) .**

Species	Site (k)	$\Delta s_k$	$f_k^0 \Delta S$	$S^* \Delta f_k$
TS (M)	CM(a)	-1.76	5.06	-6.82
	CA(b)	10.08	2.06	8.01
TS (AM)	CM(b)	6.28	1.09	5.19
	CA(a)	0.27	0.59	-0.32

<sup>(a)</sup> electrophilic deactivation (b) Nucleophilic activation. GS1 is the ground state of isopropenyl benzene (5)

**Table 7a .** Local properties for the electrophilic and nucleophilic additions to the Markovnikov (M) and Anti Markovnikov (AM) sites in the reaction of HCl and *cis*-But-2-enitrile (6).

Species	S	Site (k)	$f_k^-$	$f_k^+$
6	8.77	CM	0.32	0.24
		CA	0.31	0.44
TS (M)	15.85	CM	0.15	0.05
		CA	0.02	0.63
TS (AM)	22.32	CM	0.03	0.45
		CA	0.11	0.06

**Table 7b .** Global and local contributions to site activation (deactivation) at the Markovnikov (M) and anti-Markovnikov sites for the reaction HCL and *cis*-But-2-enitrile (6) .

Species	Site (k)	$\Delta S_k$	$f_k^0 \Delta S$	$S^* \Delta f_k$
TS (M)	CM(a)	-0.36	2.26	-2.61
	CA(b)	6.11	3.15	2.96
TS (AM)	CM(b)	7.94	3.31	4.63
	CA(a)	-0.20	4.17	-4.37

<sup>(a)</sup> electrophilic deactivation (b) Nucleophilic activation. GS1 is the ground state of *cis*-But-2-enitrile (6) .

**Table 8a .** Local properties for the electrophilic and nucleophilic additions to the Markovnikov (M) and Anti Markovnikov (AM) sites in the reaction of HCl and *trans*-But-2-enitrile (7).

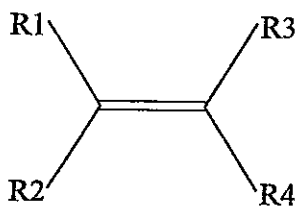
Species	S	Site (k)	$f_k^-$	$f_k^+$
7	8.77	CM	0.31	0.26
		CA	0.30	0.45
TS (M)	15.7	CM	0.16	0.06
		CA	0.02	0.63
TS (AM)	22.0	CM	0.03	0.46
		CA	0.12	0.06

**Table 8b .** Global and local contributions to site activation (deactivation) at the Markovnikov (M) and anti-Markovnikov sites for the reaction HCL and *trans*-But-2-enitrile (7) .

Species	Site (k)	$\Delta S_k =$	$f_k^0 \Delta S$	$S^* \Delta f_k$
TS (M)	CM(a)	-0.12	2.13	-2.26
	CA(b)	6.02	3.09	2.93
TS (AM)	CM(b)	7.84	3.35	4.48
	CA(a)	-0.10	4.00	-4.10

<sup>(a)</sup> electrophilic deactivation (b) Nucleophilic activation. GS1 is the ground state of *trans*-But-2-enitrile (7) .

**Figure 2.** Molecules studied in the addition of HCl to substituted ethylenes



Molecule	Substituents
<b>Ethylene (1)</b>	R1=R2=R3=R4 = H
<b>Propene (2)</b>	R1= CH3 R2=R3=R4 = H
<b>2-methyl-2-buthene (3)</b>	R1=R2=R3 = CH3 R4= H
<b>Vinyl benzene (4)</b>	R1 = C6H5 R2=R3=R4 = H
<b>Isopropenil- benzene (5)</b>	R1 = C6H5 R2 = CH3 R3=R4 = H
<b>Cis-But-2-enenitrile (6)</b>	R1 = CN R3 = CH3 R2=R4 = H
<b>Trans-But-2- enenitrile (7)</b>	R1 = CN R4 = CH3 R2=R3 = H

# CAPÍTULO 3

## Análisis local y global del enlace químico y la reactividad

### 3.1 Introducción

Con el fin de explorar la posibilidad de usar otros descriptores locales en el análisis del enlace químico y la reactividad, se estudiaron diferentes modelos de temperatura local electrónica y sus densidades de entropía asociadas en el marco del formalismo introducido por Parr y col.<sup>1-3</sup> Tal análisis ha sido llevado a cabo aquí estableciendo una comparación práctica con otros índices tales como la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , el laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , la función de Fukui  $f(\mathbf{r})$ ,<sup>4,5</sup> y la función de localización electrónica (ELF).<sup>6,7</sup> La molécula de agua fue usada como un modelo prototipo simple para investigar en detalle éstos conceptos.<sup>8</sup> Igualmente se ha explorado la posibilidad de obtener, empleando el análisis topológico de la ELF, información detallada de los cambios electrónicos a lo largo de la trayectoria de reacciones concertadas

pericíclicas (transferencias [1,3]H y [1,3]F en el sistema alílico).<sup>9,10</sup> Finalmente, y en conexión con las ideas de reactividad global, un análisis cuidadoso del principio de ácidos y bases duros y blandas (HSAB)<sup>11-13</sup> ha sido incluido a través de la exploración detallada de las interacciones entre  $\text{Ag}^+$  y HF con las bases  $\text{XH}_3$  ( $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ).<sup>14</sup>

Los resultados obtenidos se expondrán a continuación, tras una breve descripción del formalismo teórico necesario.

### 3.2 Teoría

Ghosh, Berkowitz y Parr introdujeron<sup>1</sup> en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (DFT), conceptos locales de temperatura electrónica  $\Theta(\mathbf{r})$ , entropía  $S(\mathbf{r})$  y densidad de energía libre, construyendo así una descripción termodinámica del estado fundamental de un sistema no homogéneo de  $N$  electrones, donde la nube electrónica se visualiza en forma análoga a un fluido clásico en el espacio tridimensional que se mueve bajo gradientes locales de temperatura, presión y un potencial efectivo que viene descrito por una distribución de Maxwell local. Tal descripción ha sido posteriormente completada por Nagy y Parr en un formalismo DFT más riguroso.<sup>2,3</sup>

La temperatura local fue definida en términos de la densidad de energía cinética  $t_s(\mathbf{r},\rho)$  usando la ecuación del gas ideal,

$$t_s(\mathbf{r},\rho) = \frac{3}{2}k\rho(\mathbf{r})\Theta(\mathbf{r}) \quad (1)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzman. La densidad local de entropía  $S(\mathbf{r})$  asociada a la distribución más probable viene dada en consecuencia por,

$$s(\mathbf{r}) = \frac{3}{2}k\rho(\mathbf{r}) \left[ \frac{5}{3} + \ln\left(\frac{4\pi c_F}{3}\right) + \ln\left(\frac{t_s}{t_0}\right) \right] \quad (2)$$

donde hemos usado la densidad de energía cinética de Thomas-Fermi  $t_0$ ,

$$t_0(\mathbf{r}) = c_F \rho(\mathbf{r})^{5/3} \quad (3)$$

La entropía global del sistema  $S$  se obtiene entonces por integración de  $S(\mathbf{r})$ ,

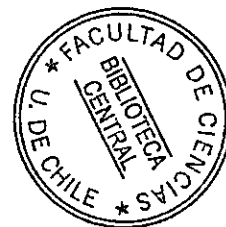
$$S = \int S(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4)$$

Las Ecs. (1)-(4) son susceptibles de una implementación computacional directa y esto será explotado más adelante en su aplicación como descriptores electrónicos de reactividad local.

Por otra parte, el análisis del campo de gradiente de la función de localización electrónica (ELF) introducido por Savin y col.<sup>6,7</sup> proporciona una técnica para la partición del espacio molecular en volúmenes (basines) relacionados con el apareamiento local de los electrones y se ha convertido en una importante herramienta metodológica para el estudio del enlace y la estructura química.

La función de localización electrónica definida por Becke y Edgecombe<sup>15</sup> viene dada por,

$$ELF(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \left[ \frac{C(\mathbf{r})}{C_h(\mathbf{r})} \right]^2}, \quad (5)$$



donde  $C(\mathbf{r})$  y  $C_h(\mathbf{r})$  representan respectivamente el exceso de energía cinética debido al principio de exclusión de Pauli<sup>16</sup> y la densidad de energía cinética de Thomas-Fermi.<sup>17-19</sup> Para una representación monodeterminantal de la función de onda, construida en términos de orbitales  $\phi_i(\mathbf{r})$ , de Hartree-Fock o de Kohn-Sham (KS),<sup>20</sup> se tiene que  $C(\mathbf{r})$  se expresa formalmente como la diferencia entre la energía cinética de un sistema de fermiones no interactuantes  $T_s[\rho]$  y la que aparece en la funcional de von Weizsäcker  $T_w[\rho]$ .<sup>[Error! Marcador no definido.-19</sup> En consecuencia, para sistemas de capa cerrada se tiene que,



$$C(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} T_s[\rho(\mathbf{r})] - T_w[\rho(\mathbf{r})] \quad (6)$$

donde,

$$T_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (7)$$

y

$$T_w(\mathbf{r}) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (8)$$

con la densidad electrónica calculada en términos de los espín-orbitales  $\phi_i(\mathbf{r})$ ,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (9)$$

La densidad de energía cinética de Thomas-Fermi viene dada finalmente por,

$$C_h(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3} \quad (10)$$

De esta forma, la función ELF( $\mathbf{r}$ ) definida en la Ec. (5) es una medida local del efecto de la repulsión de Pauli sobre la densidad de energía cinética, y la ELF adquirirá valores altos (cercana a 1) en las regiones del espacio donde la probabilidad de encontrar electrones apareados con diferente espín es alta. Por

otra parte, cuando la repulsión de Pauli es importante en alguna región, la función tenderá en consecuencia a valores cercanos a cero.

El campo de gradiente de la ELF permite la identificación de máximos locales (o atractores) y sus respectivos basines (el conjunto de puntos sobre las trayectorias que convergen en la vecindad del atractor) a los que se les puede relacionar con un significado químico explícito. Revisiones detalladas sobre la técnica y nomenclatura empleadas con éste tipo de análisis se encuentran disponibles en la literatura.<sup>21</sup> Sólo los aspectos relevantes al presente trabajo serán subrayados a continuación.

La integración de la densidad electrónica en el espacio molecular definido por los diferentes basines de atractores del campo de gradiente de la ELF permite calcular la población electrónica promedio para dichos basines  $\Omega_i$ ,

$$\bar{N}(\Omega_i) = \int_{\Omega_i} \rho(r) dr, \quad (11)$$

con una varianza asociada  $\sigma^2$  dada por,

$$\sigma^2(\bar{N}; \Omega_i) = \langle N^2 \rangle_{\Omega_i} - \langle N \rangle_{\Omega_i}^2, \quad (12)$$

a partir de la cual se obtiene la desviación estándar ( $\sigma$ ). Esta última cantidad representa entonces la incertidumbre cuántica sobre dicha población.<sup>21</sup> La relación de éstos valores define la fluctuación relativa  $\lambda(\Omega_i)$  de la población en el basín  $\Omega_i$ , y ha sido consecuentemente interpretada en conexión con los conceptos químicos de localización (deslocalización) electrónica,<sup>22,23</sup>

$$\lambda(\Omega_i) = \frac{\sigma^2(\bar{N}; \Omega_i)}{\bar{N}(\Omega_i)} \quad (13)$$

Se mostrará explícitamente más adelante que la función ELF definida en la Ec. (5) puede relacionarse con las cantidades termodinámicas locales definidas a través de la Ecs. (1)-(4).

### 3.3 Aplicaciones

#### 3.3.1 Temperaturas electrónicas y densidades de entropía asociadas como descriptores locales de reactividad

En la primera de las aplicaciones estudiadas en este Capítulo, la densidad electrónica para la molécula de H<sub>2</sub>O fue generada al nivel de teoría B3LYP/6-311G\*\*,<sup>24-26</sup> empleando el programa Gaussian 94.<sup>27</sup> Los cálculos de las diferentes

funciones termodinámicas locales definidas en las Ecs. (1)-(4) fueron realizados introduciendo algunas modificaciones al conjunto de programas TopMod de Silvi y col.<sup>28,29</sup> Las rutinas para el cálculo de las temperaturas locales de Thomas-Fermi  $\Theta_{TF}$ , von Weizsäcker  $\Theta_w$ , y Kohn-Sham  $\Theta_{KS}$ , fueron implementadas a partir de la relación ideal dada en la Ec. (1), y obtenidas numéricamente sobre una malla tridimensional de puntos del espacio molecular. El análisis gráfico de los resultados fue realizado con ayuda del programa Vis5d.<sup>30</sup>

Partiendo de las Ecs. (1) y (5)-(10) puede probarse directamente que la función ELF puede escribirse simplemente en términos del factor  $\Theta_{ELF}(\mathbf{r})$  el cual es función de las temperaturas locales de Ghosh y col.,<sup>1-3</sup>

$$\Theta_{ELF}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\Theta_{KS}(\mathbf{r}) - \Theta_w(\mathbf{r})}{\Theta_{TF}(\mathbf{r})} \right], \quad (14)$$

por lo que,

$$ELF(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + [\Theta_{ELF}(\mathbf{r})]^2}. \quad (15)$$

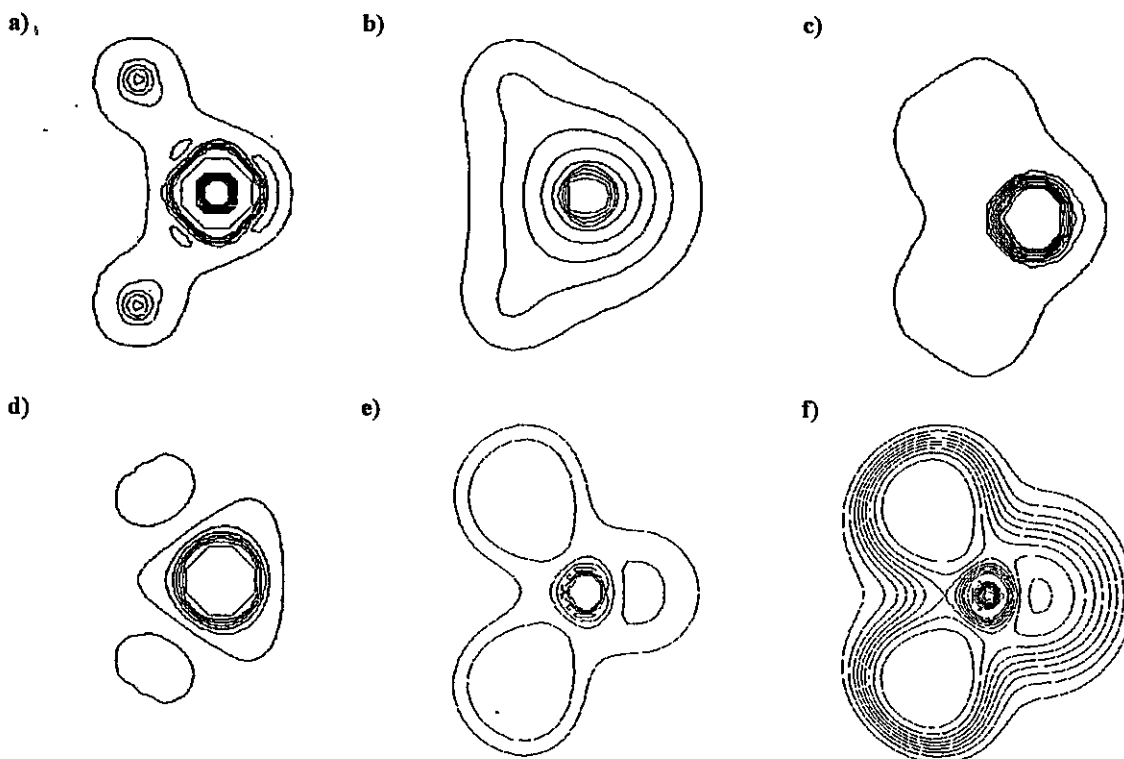
La Figura 3.1 muestra los diagramas de contorno obtenidos para el laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , las temperaturas electrónicas de Thomas-Fermi  $\Theta_{TF}(\mathbf{r})$ , von Weizsäcker  $\Theta_W$ , Khon-Sham  $\Theta_{KS}(\mathbf{r})$ , el factor  $\Theta_{ELF}(\mathbf{r})$  y la función ELF( $\mathbf{r}$ ) exacta, para la molécula de agua optimizada al nivel B3LYP/6-311G\*\*.

Puede observarse que los índices de temperaturas electrónicas (TF, W, y KS) conservan la simetría del sistema molecular mostrando claramente el aumento obvio de su magnitud en la cercanía de los núcleos. El laplaciano de la densidad remarcará obviamente ésta condición. La función de estas temperaturas locales,  $\Theta_{ELF}(\mathbf{r})$ , es topográficamente análoga a la función ELF exacta y se muestra por consiguiente de utilidad complementaria en el análisis de la naturaleza de la componente cinética del enlace químico, un punto interesante abierto a nuevos desarrollos.

Dado por otra parte que las densidades de energía cinética local no quedan definidas unívocamente, (por integración sólo deben reproducir el valor global de energía cinética), entonces mayor información sobre el comportamiento local puede ser explorada introduciendo densidades de energía cinética como  $t_2$  y  $t_3$ ,

$$\begin{aligned}
 t_1 &= t_{TF} + \frac{1}{9}t_W \\
 t_2 &= t_1 - \frac{1}{4}\nabla^2\rho(\mathbf{r}) \\
 t_3 &= t_1 - \frac{1}{8}\nabla^2\rho(\mathbf{r})
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

que incorporan el laplaciano de la densidad explícitamente. Las temperaturas electrónicas asociadas se muestran en la Figura 3.2 en comparación con la de KS. El efecto dominante del término laplaciano en la proximidad de núcleos pesados queda claramente enfatizado en  $\Theta_2(\mathbf{r})$  y  $\Theta_3(\mathbf{r})$ .



**Figura 3.1** Para la molécula de H<sub>2</sub>O optimizada al nivel de teoría B3LYP/6-311G\*\*, contornos (ua) para (a) el laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , las temperaturas electrónicas de (b) Thomas-Fermi  $\Theta_{TF}(\mathbf{r})$ , (c) von Weizsäcker  $\Theta_W$ , (d) Kohn-Sham  $\Theta_{KS}(\mathbf{r})$ , (e) el factor  $\Theta_{ELF}(\mathbf{r})$ , así como (f) la función ELF( $\mathbf{r}$ ) exacta.

La función de Fukui, evaluada simplemente como la densidad del HOMO, así como las densidades de entropías locales, se muestran (ver Figura 3.1) topográficamente similares a las de la densidad electrónica  $\rho(r)$  al nivel de teoría utilizado. Las correspondientes entropías globales han sido también calculadas para algunos átomos. Es claro de la Tabla 3.1, que su magnitud aumenta con el número atómico en acuerdo también con otras observaciones.<sup>31</sup> Finalmente, En la Figura 3.4, la distribución radial de las diferentes entropías locales para el átomo de Neón muestra explícitamente la estructura de capas y la importancia del término laplaciano en las temperaturas locales donde éste se ha incorporado.<sup>8</sup>

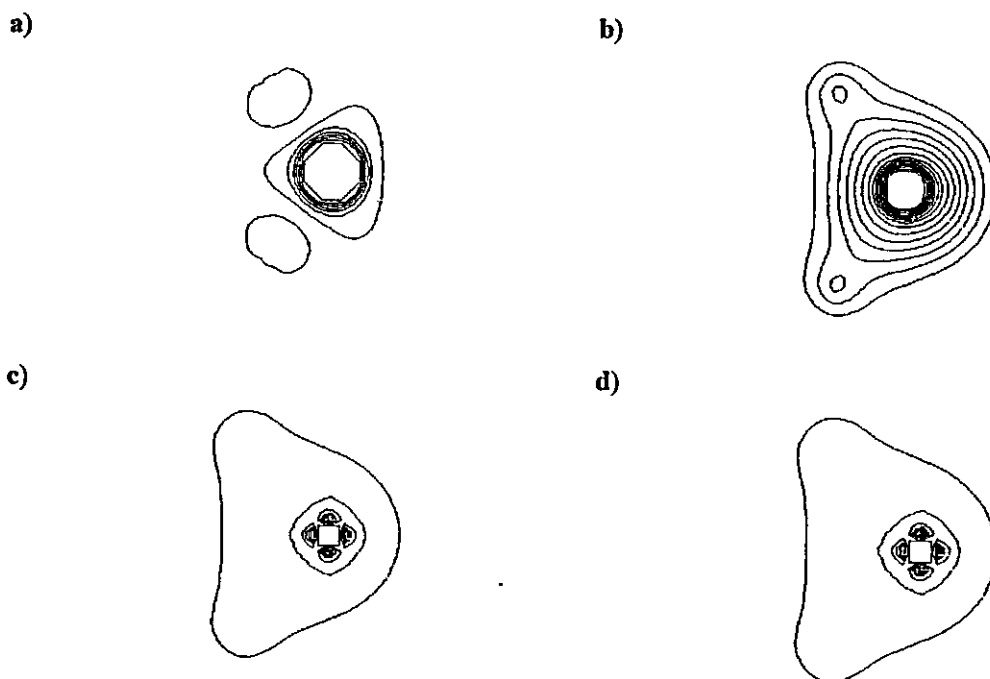
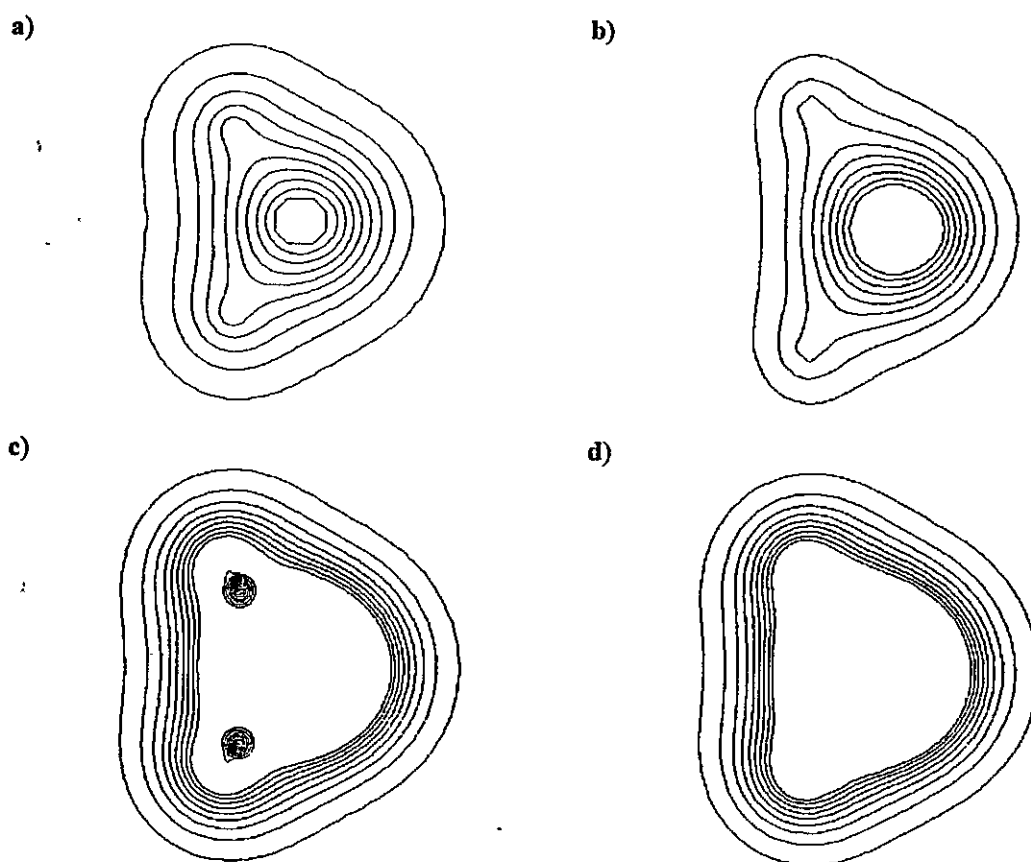


Figura 3.2 Para la molécula de H<sub>2</sub>O optimizada al nivel de teoría B3LYP/6-311G\*\*, contornos (ua) para (a) la temperaturas electrónicas de Khon-Sham  $\Theta_{KS}(r)$ , (b)  $\Theta_1(r)$ , (c)  $\Theta_2(r)$  y (d)  $\Theta_3(r)$ .

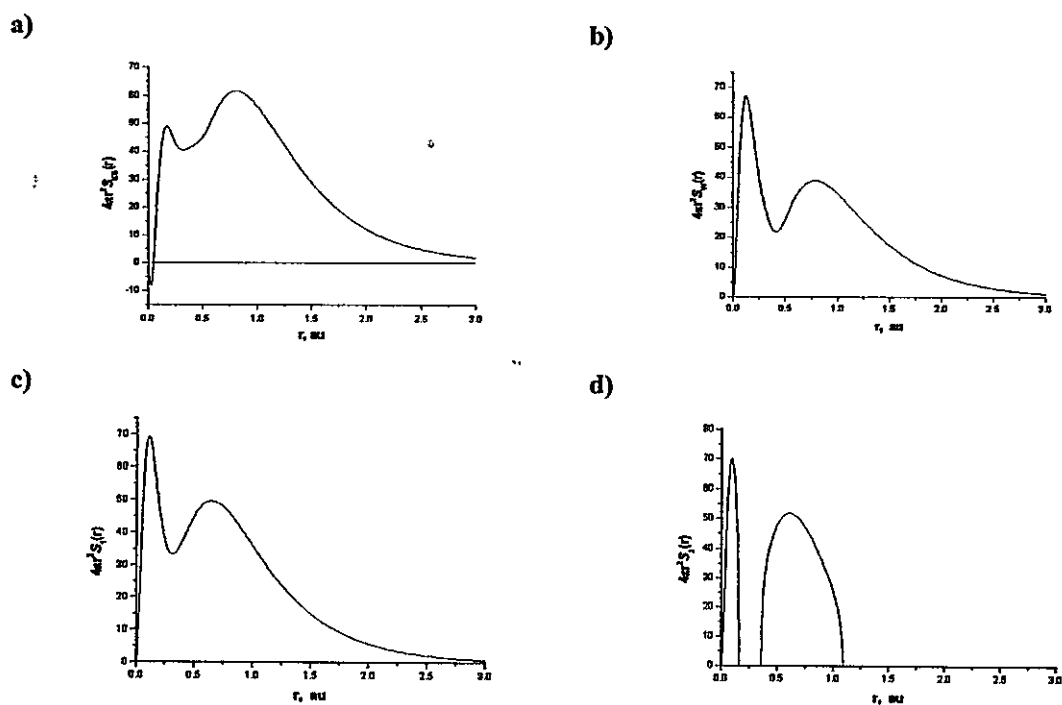
**Tabla 3.1** Entropías globales para los átomos  $Z = 2-10$  usando diferentes densidades de energía cinética, (en unidades de  $k$ ).

Atomo	$S_{TF}$	$S_W$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_{KS}$
He	12.46	14.41	13.32	6.34	8.09	14.38
Li	18.69	21.51	19.87	10.11	12.02	23.16
Be	24.92	27.42	26.35	13.95	16.40	31.36
B	31.15	33.29	32.74	16.81	20.37	39.51
C	37.38	38.83	39.11	20.62	24.77	47.44
N	43.61	44.12	45.45	24.32	29.76	55.34
O	49.84	49.33	51.79	27.98	34.72	63.38
F	56.08	54.30	58.11	31.99	39.84	71.30
Ne	62.31	59.12	64.43	36.24	45.47	79.19



**Figura 3.3** Para la molécula de  $H_2O$  optimizada al nivel de teoría  $B3LYP/6-311G^{**}$ , contornos (ua) para (a) la función de Fukui  $f(r)$ , (b) la densidad electrónica  $\rho(r)$ , (c) la entropía de von Weizsäcker  $S_W(r)/k$ , y (d) Kohn-Sham  $S_{KS}(r)/k$





**Figura 3.4** Para el átomo de Neón, distribución radial para (a) la densidad electrónica  $\rho(r)$ , (b) la entropía de von Weizsäcker  $S_W(r)/k$ , (c) Kohn-Sham  $S_{KS}(r)/k$ , y (d)  $S_1(r)/k_B$ .

Los resultados obtenidos aquí para este sistema simple subrayan la utilidad de la descripción termodinámica local como índices de reactividad y del enlace químico, aún a través de implementaciones aproximadas como las usadas. La aplicación de estas herramientas a otros sistemas específicos tanto en sus estados fundamentales así como a sistemas reaccionantes, es una interesante área de trabajo que queda abierta a nuevos desarrollos.

### 3.3.2 Análisis topológico de la ELF aplicado al estudio de mecanismos de reacción.

El estudio de los mecanismos de las reacciones orgánicas constituye por sí mismo una de las bases de desarrollo para nuestra comprensión de la química y reactividad en general. De gran relevancia en este punto resulta entonces el estudio teórico de los procesos pericíclicos de reacción<sup>32-35</sup> Con la intención de explorar la utilidad de la función de localización electrónica (ELF), Ecs. (5)-(13), en la descripción de sistemas reaccionantes, el mecanismo de la migración sigmatrópica [1,3] de Flúor en 3-fluor-propeno ha sido abordado en detalle.<sup>9</sup> De la misma forma, la naturaleza electrónica de los estados de transición [1s,3s] y [1s,3a] para la transferencia de H en propeno ha sido cuidadosamente evaluada.<sup>10</sup> Los resultados se exponen y discuten a continuación.

#### 3.3.2.1 Transferencia [1,3] de Flúor en 3-fluorpropeno

En el estudio de la transferencia sigmatrópica del Flúor en 3-flúor propeno (3FP),<sup>9</sup> (ver Figura 3.5) la naturaleza electrónica del estado de transición suprafacial ha quedado descrita topológicamente en términos de un par iónico con una separación de carga de 0.6e. Los puntos estacionarios correspondientes al reactante (R), al estado de transición suprafacial (TS) y al producto (P) fueron

localizados y caracterizados con el programa Gaussian 98.<sup>36</sup> Basados en los puntos optimizados al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*,<sup>24,37</sup> las propiedades de la función ELF fueron calculadas usando el paquete TopMod<sup>28,29</sup> y el análisis gráfico fue realizado con el paquete Vis5d.<sup>30</sup> El cambio de las características electrónicas de los enlaces a lo largo del camino [1s,3s] permitido por la simetría orbital<sup>38</sup> ha sido caracterizado con gran detalle a partir de las Ecs. (11)-(13) así como del análisis de la función ELF a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción (IRC).<sup>39-41</sup>

Del análisis de los datos de energía, dureza  $\eta$ , y polarizabilidad media  $\langle\alpha\rangle$ , reportados en la Tabla 3.2, es posible observar que la pequeña estabilización predicha a este nivel de teoría para el isómero cis frente al gauche del 3FP, está en acuerdo con estudios experimentales previos sobre éste sistema,<sup>42,43</sup> y que los principios de máxima dureza (MHP)<sup>44</sup> y mínima polarizabilidad (MPP)<sup>45</sup> se cumplen para el proceso [1s,3s]F de reacción concertado, que además es simétrico.<sup>46</sup>

Las Figuras 3.6 y 3.7 muestran los dominios de localización (ELF=0.75) para el reactante cis-3FP y el estado de transición. Las correspondientes propiedades derivadas del análisis topológico de la ELF se muestran en las Tablas 3.3 y 3.4.

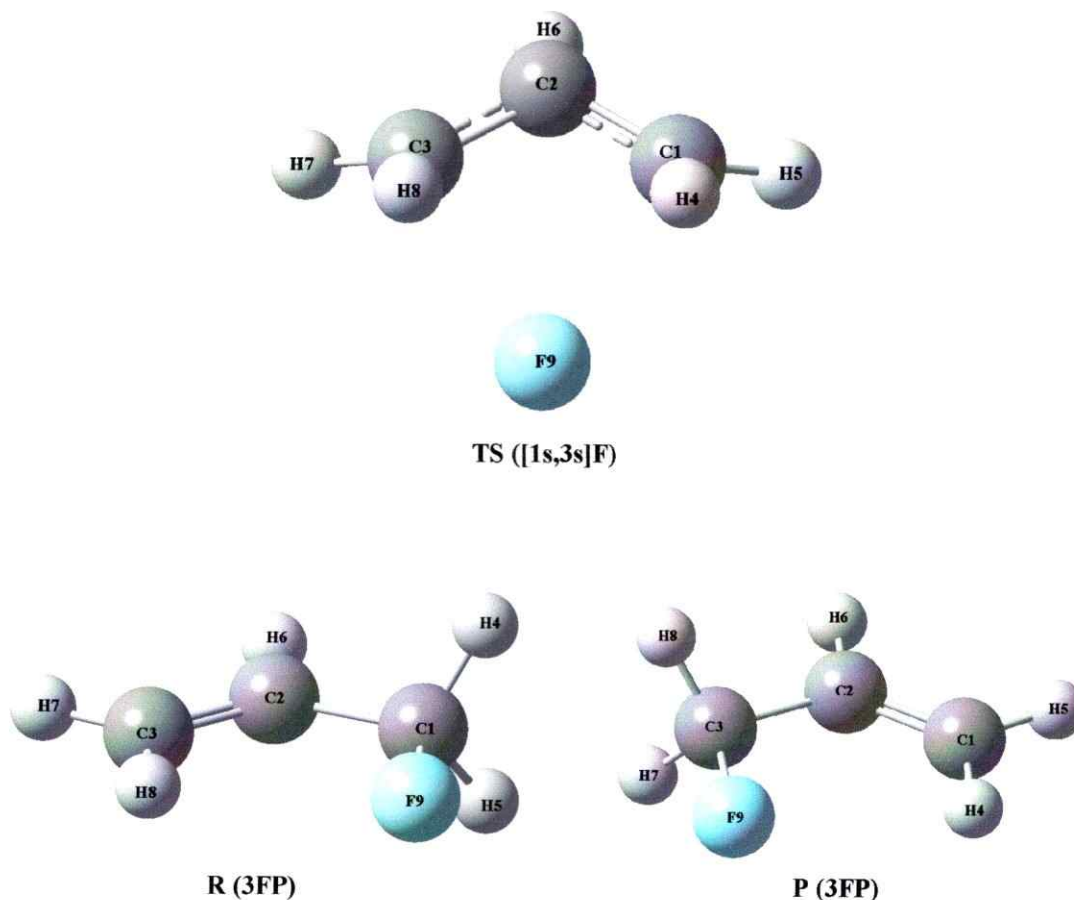
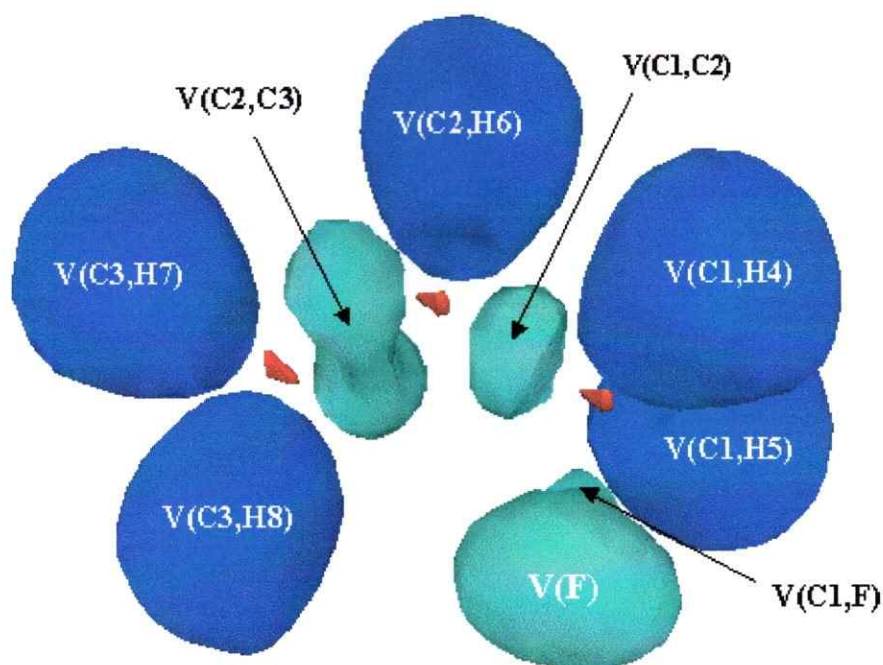


Figura 3.5 Rearreglo sigmatrópico [1s,s3] de Flúor en 3-fluorpropeno. Geometrías optimizadas a PW91/6-3111G\*\*. Se indica la nomenclatura que será usada en la discusión de los resultados correspondientes.

Tabla 3.2 Propiedades globales, evaluadas al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\* para 3-fluorpropeno (conformaciones cis y gauche) y el estado de transición correspondiente a la migración sigmatrópica [1,3] de Flúor

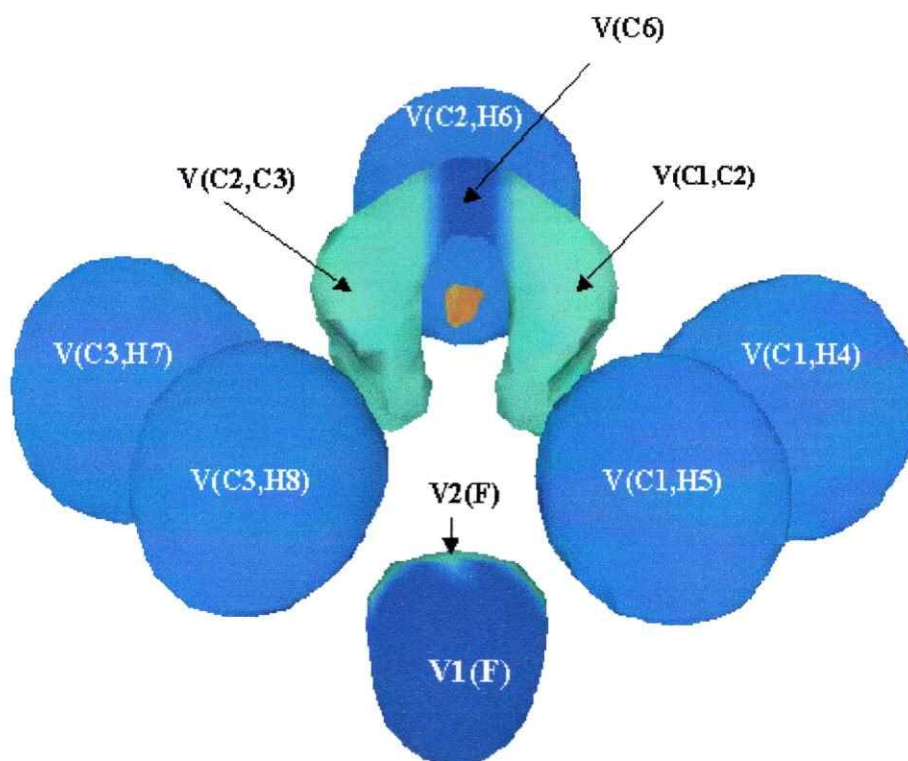
Propiedad	3FP (gauche)	3FP (cis)	TS
Energía total, ua	-217.1137	-217.1149	-217.0099
ZPE, a.u.	0.0728	0.0728	0.0696
NIMAG	0	0	1 (672.8511 i cm <sup>-1</sup> )
Grupo puntual	C1	C1	CS
Dureza global, ua	0.137	0.138	0.074
Polarizabilidad <math>\langle\alpha\rangle</math> ua	40.7	40.4	45.8



**Figura 3.6** Dominios de localización de la ELF para cis-3FP (isosuperficie ELF=0.75), basado en resultados al nivel de teoría B3PW91/6-3111G\*\*. Se indican en rojo los basines de core (C), en azul los basines protonados  $V(C,H)$  y en verde los basines de valencia  $V(C,C)$  y  $V(C1,F)$ .

La organización de los atractores resultantes del análisis topológico de la ELF se detalla a continuación. En el caso del reactante (cis-3FP) (Figura 3.6, Tabla 3.3), aparecen cuatro atractores de core (C) correspondientes a los átomos C1, C2, C3 y F9, cinco atractores protonados, disinápticos de valencia  $V(C1,H4)$ ,  $V(C1,H5)$ ,  $V(C2,H6)$ ,  $V(C3,H7)$  y  $V(C3,H8)$  correspondientes a los diferentes enlaces C-H. Los enlaces C1-C2, C1-F9 y C2=C3 corresponden a los atractores de valencia disinápticos  $V(C1,C2)$ ,  $V(C1,F)$  y  $V(C2,C3)$ . Queda explícitamente en evidencia el carácter (orden) de los enlaces C1-C2 y C2=C3. El superbasin cilíndrico de

valencia monosináptico  $V(F)$ , corresponde a los electrones no enlazantes del átomo de F9.



**Figura 3.7** Dominios de localización de la ELF para el estado de transición del proceso  $[1s,3s]F$  en 3-FP (isosuperficie  $ELF=0.75$ ), basado en resultados al nivel de teoría B3PW91/6-3111G\*\*. Se indican en rojo los basines de core (C), en azul claro los basines protonados  $V(C,H)$ , en azul oscuro los basines monosinápticos sobre F y C2, y en verde los basines de valencia  $V(C,C)$  y el basin  $V1(F)$ .

Por otra parte, los resultados para el estado de transición suprafacial (Fig. 3.7, Tabla 3.4) revelan que además de los cinco basines monosinápticos de core (C), los cinco basines disinápticos protonados  $V(C,H)$ , y el superbasin de valencia para los electrones no enlazantes del flúor  $V_1(F)$ , aparecen dos basines

disinápticos  $V(C1,C2)$  y  $V(C2,C3)$  equivalentes, además de los dos basines de valencia monosinápticos centrados sobre C2,  $V(C2)$ , y F9,  $V_1(F)$ . En esta estructura de transición, no se observan atractores de valencia disinápticos entre el átomo de F y los carbonos terminales C1 y C3. Esta imagen es entonces explícitamente consistente con el carácter de par iónico que posee la estructura de transición para el proceso  $[1s,3s]F$  en 3-FP.<sup>9</sup>

El análisis de las propiedades en las Tablas 3.3 y 3.4 para cada uno de los basines del 3-FP y del TS revela más detalladamente la naturaleza electrónica del rearreglo. Así por ejemplo, se tiene que las poblaciones de core de los átomos de carbono aparecen centradas en 2.10e, valor ligeramente mayor del esperado de 2.00e, a lo largo del proceso. Esto se explica en virtud de la penetración de electrones de las capas de valencia en las regiones de core atómico como puede verse del correspondiente análisis de contribución de otros basines a la desviación estándar. La fluctuación relativa de estas poblaciones de core es baja ( $\lambda = 0.12, 0.13$ ) indicando una baja deslocalización para tales densidades. El carácter más electronegativo del flúor se refleja también en poblaciones de core ligeramente superiores (2.15e) y más localizadas ( $\lambda = 0.20$ ). Las poblaciones correspondientes a los basines  $V(C,H)$  en el TS (de 2.03e a 2.13e) muestran siempre valores intermedios de deslocalización ( $\lambda = 0.31, 0.32$ ). En particular el basin  $V(C2,H6)$  lleva en el TS una población de 2.24e, lo cual es una

consecuencia del reordenamiento de la densidad electrónica a través de los átomos de carbono del fragmento alílico cuando el doble enlace presente está migrando. Así, puede verse que las poblaciones de los basines disinápticos  $V(C1,C2)$  y  $V(C2,C3)$  se hacen equivalentes en el TS llevando poblaciones de 2.55e y mayores valores de deslocalización ( $\lambda=0.49$ ). De especial interés resultan los basines monosinápticos  $V(C2)$  y  $V_1(F)$  en el TS con 0.30e y 1.10e y una alta deslocalización (0.90 y 0.74 respectivamente). Esto conduce naturalmente entonces a una descripción del TS en términos de una estructura de par iónico que implica una separación de carga de 0.6e en el sentido  $[C_3H_5^{\delta+} \cdots F^{\delta-}]$ . Esta descripción queda además bien explícita en términos del análisis de las contribuciones principales a la desviación estándar que provienen de otros basines. Por ejemplo, la población en  $V_1(F)$  se muestra fluctuando principalmente con la del basin monosináptico de valencia no enlazante del flúor  $V(F)$  (77.8%) y en menor grado con la de su core  $C(F)$  (6.1%). La población de  $V(C2)$  por otra parte se encuentra solamente interrelacionada con los basines disinápticos  $V(C1,C2)$ ,  $V(C2,C3)$  y  $V(C2,H6)$  (28.1%, 28.1% y 16.6%, respectivamente). Es claro también que el patrón de fluctuación mostrado por los fragmentos del par iónico en el TS, demuestran explícitamente la separación alil/fluoruro a partir de los datos para los diferentes basines en las Tablas 3.3 y 3.4. Una descripción más detallada será analizada a continuación.

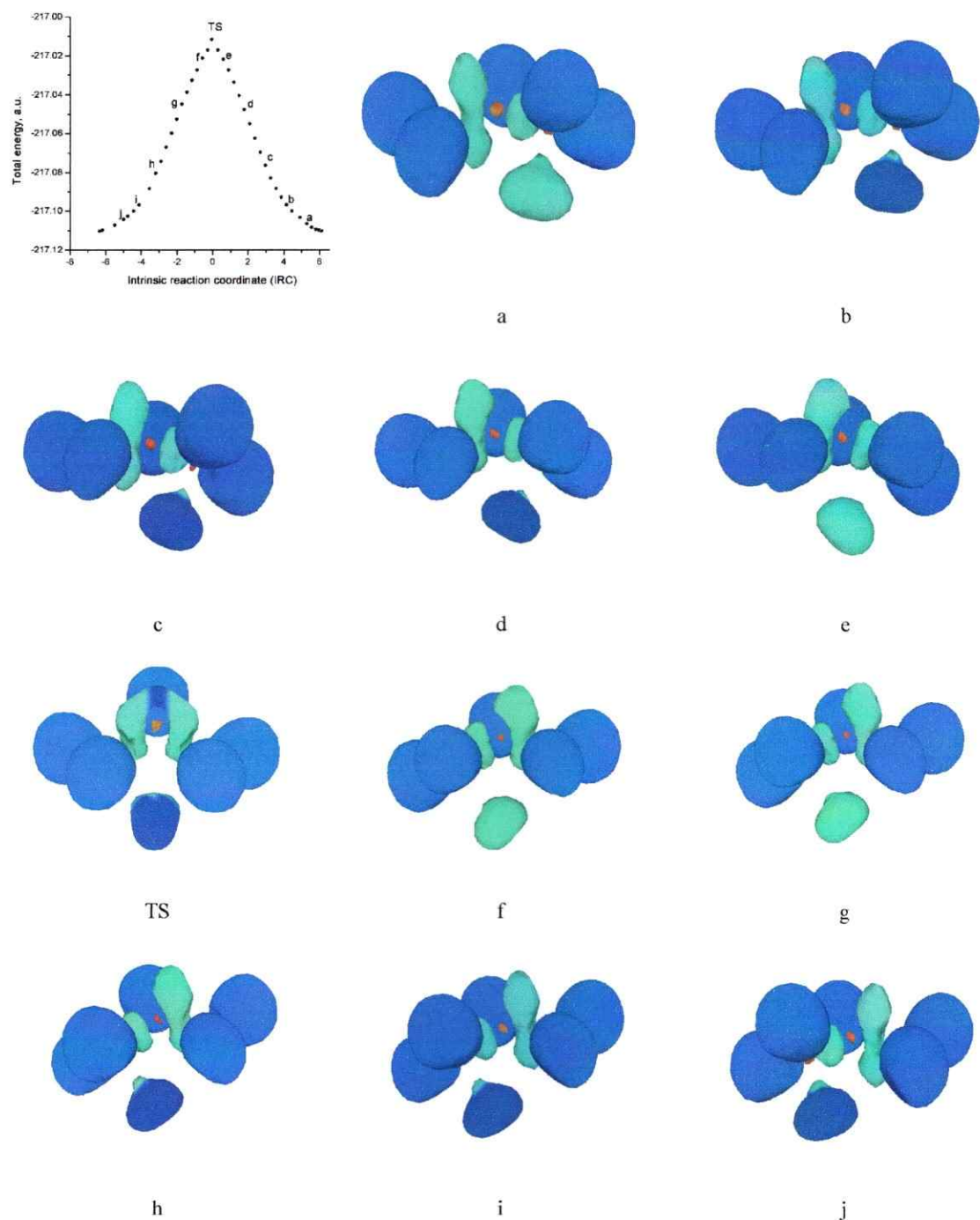


**Tabla 3.3** Propiedades basadas en la ELF de cis-3FP, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i$ (%) a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*.

Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Contribución(%)
1 V(C1,H4)	2.02	0.80	0.31	2(29.5) 8(11.6) 10(26.2) 12(14.0) 13(9.4)
2 V(C1,H5)	20.3	0.80	0.32	1(29.5) 8(11.7) 10(26.1) 12(14.2) 13(9.5)
3 V(C2,H6)	2.08	0.81	0.32	6(10.8) 10(24.7) 11(46.1)
4 V(C3,H8)	2.07	0.82	0.32	5(29.1) 7(11.1) 11(45.9)
5 V(C3,H7)	2.11	0.81	0.31	4(29.2) 7(11.8) 11(46.9)
6 C(C2)	2.11	0.53	0.13	3(25.8) 10(23.8) 11(40.3)
7 C(C3)	2.11	0.53	0.13	4(26.4) 5(28.1) 11(39.1)
8 C(C1)	2.10	0.52	0.13	1(27.4) 2(27.7) 10(25.4) 13(7.9) 12(7.0)
9 C(F)	2.14	0.66	0.20	12(89.6) 13(6.5)
10 V(C1,C2)	2.09	1.03	0.51	1(15.7) 2(15.8) 3(15.4) 11(23.7) 12(6.6) 13(5.1)
11 V(C2,C3)	3.51	1.21	0.42	3(20.9) 4(20.9) 5(21.3) 10(17.1)
12 V(F)	6.68	1.08	0.17	9(33.1) 1(7.6) 2(7.8) 10(6.0) 13(38.6)
13 V(C1,F)	0.96	0.83	0.73	1(8.7) 2(8.9) 10(7.8) 12(65.4)

**Tabla 3.4** Propiedades basadas en la ELF de TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i$ (%) a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*.

Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Contribución(%)
1 C(C3)	2.09	0.51	0.12	5(29.8) 6(29.0) 11(30.3)
2 C(C1)	2.09	0.51	0.12	4(29.8) 7(29.0) 10(30.3)
3 C(C2)	2.10	0.52	0.13	8(29.2) 10(28.0) 11(28.0)
4 V(C1,H4)	2.13	0.80	0.30	2(11.9) 7(31.9) 8(5.0) 10(32.9)
5 V(C3,H7)	2.13	0.80	0.30	1(11.9) 6(31.9) 8(5.0) 11(32.9)
6 V(C3,H8)	2.11	0.82	0.32	1(11.1) 5(30.6) 11(30.2)
7 V(C1,H5)	2.11	0.82	0.32	2(11.1) 4(30.6) 10(30.2)
8 V(C2,H6)	2.24	0.85	0.32	3(10.9) 10(30.9) 11(30.9)
9 C(F)	2.15	0.63	0.18	12(12.2) 13(82.6)
10 V(C1,C2)	2.55	1.12	0.49	2(6.2) 3(6.0) 4(16.7) 7(16.0) 8(17.7) 11(18.3) 12(5.9) 14(6.0)
11 V(C2,C3)	2.55	1.12	0.49	1(6.2) 3(6.0) 5(16.7) 6(16.0) 8(17.7) 10(18.3) 12(5.9) 14(6.0)
12 V <sub>1</sub> (F)	1.10	0.89	0.74	13(77.8) 10(5.5) 11(5.5)
13 V <sub>2</sub> (F)	6.35	1.16	0.21	9(6.1) 12(77.8)
14 V(C2)	0.30	0.52	0.90	8(16.6) 10(28.1) 11(28.1)



**Figura 3.8** Dominios de localización de la ELF para algunos puntos a lo largo del IRC para el proceso [1s,3s]F en 3-FP (isosuperficie ELF=0.75), basado en resultados al nivel de teoría B3PW91/6-3111G\*\*. La migración del átomo de Flúor desde C1 (en a) hasta C3 (en j). Nótese el reordenamiento del doble enlace, basines en verde para V(C,C), de C3=C2 (en a) hasta C2=C1 (en j). La nomenclatura y posición espacial de los átomos es la misma usada en las Figs. 3.5 - 3.7

El análisis detallado de la información sobre la evolución de las propiedades topológicas a lo largo de la trayectoria IRC (ver Figura 3.8) para este mecanismo de reacción, Tablas 3.5a - 3.5j, muestra explícitamente la transferencia del doble enlace entre los centros de carbono (de C3=C2 a C2=C1) mientras ocurre la migración concertada del flúor, desde C1 hasta C3. Los valores de deslocalización ( $\lambda$ ) y de fluctuación de las poblaciones (%), permiten visualizar además a los basines protonados V(C,H) como receptores intermediarios de la densidad de carga a lo largo del rearrreglo. Igualmente debe ser notado como el carácter covalente de la estructura aumenta (menor transferencia de carga) desde el estado de transición más polar hacia los mínimos correspondientes al reactante y producto.<sup>9</sup>

**Tabla 3.5a** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (a) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i$  (%) a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*.

Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Análisis de fluctuación (%)
1 C(C2)	2.12	0.53	0.13	4(29.2) 10(21.2) 11(18.9) 12(20.0)
2 C(C1)	2.08	0.52	0.13	3(28.5) 6(29.5) 10(22.4)
3 V(C1,H4)	2.03	0.79	0.31	2(12.1) 6(31.7) 10(25.5) 13(12.3) 14(10.5)
4 V(C2,H6)	2.18	0.83	0.31	1(11.9) 7(5.7) 8(5.6) 10(24.2) 11(21.9) 12(23.0)
5 C(C3)	2.10	0.52	0.13	7(28.0) 8(28.4) 11(18.8) 12(18.0)
6 V(C1,H5)	2.07	0.81	0.31	2(12.2) 3(30.7) 10(25.0) 13(13.3)
7 V(C3,H7)	2.12	0.81	0.31	5(11.6) 8(30.9) 11(21.4) 12(23.1)
8 V(C3,H8)	2.14	0.83	0.32	4(5.5) 5(11.3) 7(29.7) 11(23.0) 12(20.1)
9 C(F)	2.12	0.65	0.20	13(87.4) 14(8.8)
10 V(C2,C1)	2.03	1.02	0.51	1(5.7) 2(5.8) 3(15.5) 4(16.0) 6(15.8) 11(12.1) 12(10.9)
11 V(C2,C3)	1.67	0.98	0.58	1(5.5) 4(15.5) 5(5.3) 7(14.6) 8(16.3) 10(12.9) 12(26.3)
12 V(C2,C3)	1.65	0.98	0.58	1(5.8) 4(16.4) 7(15.4) 8(14.4) 10(11.8) 11(26.5)
13 V(F)	6.63	1.08	0.18	3(6.6) 6(7.4) 9(31.3) 10(6.1) 14(41.9)
14 V(F,C1)	1.05	0.87	0.71	3(8.8) 6(8.7) 10(7.4) 13(65.5)

**Tabla 3.5b** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (b) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i(\%)$  a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*.

Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Análisis de fluctuación (%)	
1	C(C2)	2.10	0.52	0.13	6(28.3) 10(22.8) 11(19.8) 12(18.9)
2	C(C3)	2.10	0.52	0.13	7(26.9) 8(27.9) 11(19.5) 12(18.9)
3	C(C1)	2.09	0.51	0.13	4(27.2) 5(29.4) 10(23.6) 13(6.9) 14(8.4)
4	V(C1,H5)	2.04	0.80	0.31	3(11.2) 5(30.7) 10(25.0) 13(13.6) 14(9.8)
5	V(C1,H4)	2.08	0.80	0.31	1(11.4) 8(5.1) 10(24.7) 13(13.7) 14(9.8)
6	V(C2,H6)	2.16	0.82	0.31	1(11.4) 7(5.3) 8(5.1) 10(24.7) 11(23.7) 12(22.1)
7	V(C3,H7)	2.10	0.81	0.31	2(11.3) 6(5.5) 8(30.7) 11(24.0) 12(21.1)
8	V(C3,H8)	2.09	0.82	0.32	28(11.2) 6(5.1) 7(29.4) 11(20.8) 12(22.1)
9	C(F)	2.13	0.64	0.19	13(88.5) 14(7.3)
10	V(C2,C1)	2.07	1.02	0.51	1(5.9) 3(5.9) 4(15.2) 5(15.4) 6(16.0) 11(11.4) 12(12.4) 13(6.7) 14(5.3)
11	V(C3,C2)	1.72	1.00	0.58	1(5.4) 2(5.3) 6(16.2) 7(15.7) 8(14.2) 10(12.1) 12(26.2)
12	V(C3,C2)	1.68	0.98	0.57	1(5.3) 2(5.3) 6(15.5) 7(14.1) 8(15.5) 10(13.5) 11(26.9)
13	V(F)	6.65	1.09	0.18	4(7.4) 5(7.4) 9(31.2) 10(5.9) 14(40.4)
14	V(F,C1)	1.00	0.85	0.72	4(8.6) 5(8.7) 10(7.8) 13(65.8)

**Tabla 3.5c** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (c) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i(\%)$  a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*.

Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Análisis de fluctuación (%)	
1	C(C1)	2.12	0.52	0.13	4(27.0) 5(29.7) 10(24.3) 12(7.2) 13(6.6)
2	C(C2)	2.11	0.53	0.13	8(29.0) 10(22.1) 11(38.4)
3	C(C3)	2.10	0.52	0.13	6(27.5) 7(27.5) 11(38.1)
4	V(C1,H5)	2.05	0.80	0.31	1(11.5) 5(30.9) 10(25.3) 12(13.9) 13(8.5)
5	V(C1,H4)	2.07	0.79	0.31	1(12.7) 4(31.0) 10(25.7) 12(13.7) 13(8.9)
6	V(C3,H8)	2.08	0.82	0.33	38(11.1) 7(29.2) 11(41.9) 12(5.1)
7	V(C3,H7)	2.10	0.80	0.31	3(11.5) 6(30.5) 8(5.3) 11(44.9)
8	V(C2,H6)	2.15	0.82	0.32	2(11.9) 7(5.1) 10(24.6) 11(45.8)
9	C(F)	2.16	0.65	0.20	12(89.1) 13(6.5)
10	V(C2,C1)	2.09	1.03	0.51	1(6.2) 2(5.8) 4(15.2) 5(15.3) 8(15.7) 11(24.3) 12(6.8)
11	V(C3,C2)	3.38	1.20	0.43	2(7.4) 3(7.2) 6(19.6) 7(20.1) 8(21.5) 10(17.8)
12	V(F)	6.77	1.07	0.17	4(7.7) 5(7.6) 9(33.1) 10(6.3) 13(35.8)
13	V(F,C1)	0.83	0.79	0.76	4(8.6) 5(8.9) 10(8.1) 12(65.0)

**Tabla 3.5d** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (d) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i$ (%) a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*.

Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Análisis de fluctuación (%)
1 C(C2)	2.11	0.53	0.13	6(28.9) 10(22.9) 11(38.0)
2 C(C1)	2.09	0.51	0.13	4(27.9) 5(30.2) 10(26.3) 12(6.7)
3 C(C3)	2.11	0.52	0.13	7(27.4) 8(28.3) 22(36.5)
4 V(C1,H5)	2.06	0.80	0.31	2811.4) 5(31.1) 10(26.0) 12(14.9) 13(6.6)
5 V(C1,H4)	2.09	0.79	0.30	2812.6) 4(31.7) 10(27.1) 12(13.3) 13(6.7)
6 V(C2,H6)	2.17	0.83	0.32	1(11.7) 7(5.1) 10(25.5) 11(44.6)
7 V(C3,H7)	2.09	0.80	0.31	3(11.6) 6(5.4) 8(30.8) 11(43.4)
8 V(C3,H8)	2.10	0.82	0.32	3(11.4) 7(29.3) 11(39.8) 12(6.4)
9 C(F)	2.14	0.65	0.19	12(91.5) 13(4.0)
10 V(C2,C1)	2.18	1.05	0.50	1(5.8) 2(6.3) 4(15.2) 5(15.6) 6(15.9) 11(24.3)
11 V(C3,C2)	3.29	1.20	0.44	1(7.3) 3(6.9) 6(21.3) 7(19.4) 8(18.7) 10(18.6)
12 V(F)	7.02	1.04	0.15	4(8.9) 5(7.8) 9(35.5) 10(7.5) 13(27.6)
13 V(F,C1)	0.55	0.68	0.83	4(9.2) 5(9.2) 10(8.1) 12(64.6)

**Tabla 3.5e** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (e) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i$ (%) a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*.

Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Análisis de fluctuación (%)
1 C(C1)	2.11	0.51	0.13	3(30.3) 4(29.0) 10(26.4) 12(8.7)
2 C(C2)	2.11	0.53	0.13	9(28.5) 10(24.0) 11(36.9)
3 V(C1,H4)	2.08	0.79	0.30	1(12.8) 4(31.7) 10(28.0) 12(18.2)
4 V(C1,H5)	2.08	0.80	0.31	1(11.9) 3(30.8) 10(26.3) 12(20.3)
5 V(C3,H7)	2.14	0.81	0.31	6(11.6) 7(30.7) 9(5.6) 11(41.0)
6 C(C3)	2.10	0.52	0.13	5(28.4) 7(28.1) 11(35.3)
7 V(C3,H8)	2.10	0.82	0.32	5(30.4) 6(11.4) 11(37.0) 12(8.0)
8 C(F)	2.12	0.64	0.19	12(95.8)
9 V(C2,H6)	2.17	0.83	0.32	2811.5) 5(5.4) 10(26.3) 11(43.0)
10 V(C2,C1)	2.25	1.06	0.50	1(6.2) 2(5.9) 3(15.6) 4(15.1) 9(16.1) 11(24.6)
11 V(C3,C2)	3.16	1.19	0.45	2(7.3) 5(19.3) 6(6.7) 7(17.5) 9(21.0) 10(19.6)
12 V(F)	7.57	0.97	0.12	3(12.2) 4(13.9) 7(5.7) 8(42.2) 10(12.1)

**Tabla 3.5f** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (f) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i$ (%) a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*.

	Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Análisis de fluctuación (%)
1	C(C3)	2.09	0.51	0.12	3(29.5) 4830.7) 10(26.3) 12(8.2)
2	C(C2)	2.10	0.53	0.13	7(27.8) 10(23.9) 11(38.1)
3	V(C3,H7)	2.07	0.79	0.30	1(12.3) 4(31.8) 10(27.8) 12(18.5)
4	V(C3,H8)	2.11	0.81	0.31	1(12.3) 3(30.7) 10(26.2) 12820.2)
5	V(C1,H5)	2.10	0.82	0.32	6(30.4) 8(11.5) 11(37.1) 12(8.0)
6	V(C1,H4)	2.13	0.81	0.31	5(30.9) 7(5.4) 8(11.2) 11(41.3)
7	V(C2,H6)	2.15	0.82	0.32	2(11.3) 6(5.2) 10(26.2) 11(43.6)
8	C(C1)	2.10	0.52	0.13	5(28.6) 6(27.4) 11(35.9)
9	C(F)	2.14	0.65	0.20	12(95.7)
10	V(C3,C2)	2.25	1.06	0.50	1(6.1) 2(5.9) 3(15.6) 4(15.2) 7(15.9) 11(25.0) 12(9.8)
11	V(C2,C1)	3.21	1.19	0.44	2(7.4) 5(17.3) 6(19.0) 7(20.9) 8(6.8) 10(19.7)
12	V(F)	7.55	0.97	0.13	3(12.2) 4(13.9) 5(5.7) 9(42.5) 10(11.6) 11(7.1)

**Tabla 3.5g** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (g) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i$ (%) a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*.

	Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Análisis de fluctuación (%)
1	C(C2)	2.12	0.53	0.13	5(28.3) 10(22.9) 11(38.3)
2	C(C3)	2.09	0.51	0.12	3(30.1) 4(28.0) 10(26.4) 12(10.0)
3	V(C3,H7)	2.07	0.79	0.30	2(12.5) 4(31.7) 10(27.2) 12(8.9)
4	V(C3,H8)	2.07	0.80	0.31	2(11.4) 3(30.9) 10(26.0) 12(20.8)
5	V(C2,H6)	2.14	0.82	0.32	1(11.7) 8(5.1) 10(5.4) 11(44.7)
6	C(C1)	2.11	0.52	0.13	7(27.9) 8(27.6) 11(36.6)
7	V(C1,H5)	2.08	0.82	0.32	6(11.4) 8(29.6) 11(39.4) 12(6.8)
8	V(C1,H4)	2.11	0.80	0.31	5(5.4) 6(11.6) 7(30.5) 11(43.3)
9	C(F)	2.16	0.65	0.20	12(94.5)
10	V(C3,C2)	2.19	1.05	0.50	1(5.9) 286.3) 3815.6) 4(15.2) 5(15.7) 11(24.5) 12(10.3)
11	V(C2,C1)	3.29	1.20	0.44	1(7.5) 5(21.2) 6(7.0) 7(18.3) 8(19.5) 10(18.7)
12	V(F)	7.44	1.01	0.14	3(11.7) 4(13.2) 9(39.5) 10(11.2) 11(5.8) 13(8.8)
13	V(F,C3)	0.12	0.34	0.95	3(5.8) 12(79.3)

**Tabla 3.5h** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (h) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i(\%)$  a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*.

Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Análisis de fluctuación (%)
1 C(C3)	2.11	0.52	0.13	4(28.0) 6(31.1) 10(23.6) 12(6.8) 13(5.6)
2 C(C2)	2.11	0.53	0.13	5(29.2) 10(22.5) 11(37.8)
3 C(C1)	2.09	0.52	0.13	7(27.6) 8(27.4) 11(37.8)
4 V(C3,H8)	2.05	0.80	0.31	1(11.8) 6(31.1) 10(25.2) 12(13.7)
5 V(C2,H6)	2.18	0.83	0.31	2(11.8) 7(5.0) 8(5.3) 10(24.8) 11(84.5.2)
6 V(C3,H7)	2.10	0.80	0.31	1(13.1) 4(31.1) 10(25.8) 12(13.5) 13(8.4)
7 V(C1,H5)	2.08	0.82	0.33	3(11.0) 5(5.1) 8(29.5) 11(41.4) 12(5.2)
8 V(C1,H4)	2.12	0.81	0.31	3(11.4) 5(5.6) 7(30.7) 11(45.5)
9 C(F)	2.17	0.66	0.20	12(89.1) 13(6.4)
10 V(C1,C2)	2.08	1.03	0.51	1(6.0) 2(5.8) 4(15.2) 5(16.0) 6(15.6) 11(24.0) 12(6.8)
11 V(C2,C3)	3.34	1.20	0.43	2(7.3) 3(7.1) 5(21.6) 7(19.5) 8(20.1) 10(17.7)
12 V(F)	6.77	1.07	0.17	4(7.7) 6(7.6) 9(33.6) 10(6.3) 13(34.9)
13 V(F,C3)	0.80	0.78	0.76	488.8) 6(8.9) 10(7.9) 12(65.2)

**Tabla 3.5i** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (i) TS [1s,3s]F, población de basines  $\tilde{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i(\%)$  a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*.

Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Análisis de fluctuación (%)
1 C(C3)	2.08	0.52	0.13	3(27.2) 7(31.8) 10(22.5) 13(7.0) 14(7.2)
2 C(C2)	2.10	0.52	0.13	5(28.9) 10(22.5) 11(19.0) 12(19.4)
3 V(C3,H8)	2.04	0.80	0.31	1(11.4) 7(31.5) 10(25.0) 13(13.7) 14(9.0)
4 C(C1)	2.10	0.52	0.13	5(28.0) 8(27.3) 11(19.0) 12(18.5)
5 V(C1,H4)	2.11	0.81	0.31	4(11.7) 6(5.5) 8(30.6) 11(23.9) 12(21.0)
6 V(C2,H6)	2.17	0.83	0.31	2(11.6) 5(5.2) 8(5.0) 10(24.6) 6(22.6) 12(23.1)
7 V(C3,H7)	2.11	0.81	0.31	1(13.1) 3(31.0) 10(25.3) 13(14.0) 14(8.9)
8 V(C1,H5)	2.09	0.82	0.32	4(11.0) 5(29.5) 6(5.1) 11(20.5) 12(22.1)
9 C(F)	2.14	0.65	0.20	13(89.4) 14(6.4)
10 V(C3,C2)	2.05	1.02	0.51	1(5.8) 2(5.8) 6(16.0) 7(15.7) 11(11.2) 12(12.6) 13(6.9)
11 V(C2,C1)	1.67	0.99	0.58	2(5.3) 4(5.2) 5(16.0) 6(15.8) 8(14.2) 10(12.0) 12(26.5)
12 V(C2,C1)	1.70	0.99	0.57	2(5.4) 4(5.2) 5(14.0) 6(16.1) 8(15.3) 10(13.6) 11(26.5)
13 V(F)	6.75	1.07	0.17	3(7.6) 7(7.9) 9(32.7) 10(6.3) 14(37.1)
14 V(F,C3)	0.87	0.81	0.75	3(8.9) 7(8.9) 10(7.4) 13(65.3)

**Tabla 3.5j** Propiedades basadas en la ELF para el Punto (j) TS [1s,3s]F, población de basines  $\bar{N}_i$ , desviación estándar  $\sigma(\bar{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\bar{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i$ (%) a  $\sigma^2(\bar{N}_i)$ . Resultados obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\*.

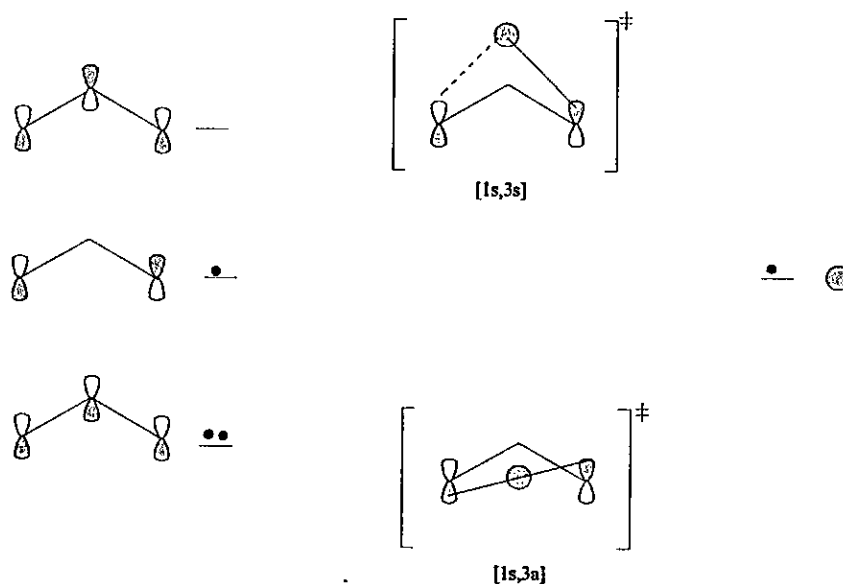
Basin	$\bar{N}_i$	$\sigma(\bar{N}_i)$	$\lambda(\bar{N}_i)$	Análisis de fluctuación (%)
1 C(C2)	2.12	0.53	0.13	8(28.5) 10(21.2) 11(18.2) 13(21.2)
2 C(C3)	2.08	0.51	0.13	4(27.9) 7(29.3) 10(22.3) 13(6.8) 14(9.4)
3 C(C1)	2.10	0.52	0.13	5(27.9) 6(27.4) 11(19.4) 12(18.5)
4 V(C3,H8)	2.06	0.80	0.31	3(11.5) 7(30.6) 10(25.0) 13(13.3) 14(10.5)
5 V(C1,H5)	2.11	0.83	0.32	3(11.2) 6(29.6) 8(5.4) 11(22.0) 12(21.2)
6 V(C1,H4)	2.11	0.81	0.31	3(11.4) 5(30.8) 8(5.8) 11(22.1) 12(22.8)
7 V(C3,H7)	2.05	0.80	0.31	2(12.3) 4(31.1) 10(25.1) 13(12.9) 14(10.9)
8 V(C2,H6)	2.16	0.83	0.32	1(11.7) 5(5.4) 6(5.5) 10(24.3) 11(22.5) 12(22.9)
9 C(F)	2.12	0.65	0.20	13(87.8) 14(8.3)
10 V(C3,C2)	2.02	1.01	0.51	1(5.7) 2(5.7) 4(15.6) 7(15.4) 8(16.1) 11(11.7) 12(11.6) 13(6.6) 14(5.7)
11 V(C2,C1)	1.69	0.98	0.57	1(5.4) 3(5.5) 5(15.5) 6(15.1) 8(15.9) 10(12.6) 12(26.4)
12 V(C2,C1)	1.69	0.99	0.58	1(6.1) 3(5.2) 5(14.8) 6(15.3) 8(16.0) 10(12.2) 11(26.1)
13 V(F)	6.57	1.09	0.18	4(7.2) 7(6.9) 9(31.0) 10(5.7) 14(42.5)
14 V(F,C3)	1.10	0.88	0.70	4(8.7) 7(8.9) 10(7.6) 13(65.4)

Los resultados de éste tipo de análisis cuantitativo para un proceso pericíclico (el primero reportado),<sup>9</sup> concuerdan perfectamente con la imagen intuitiva que se tiene para un rearrreglo sigmatrópico suprafacial de flúor en el sistema alílico. Tal tipo de análisis se muestra entonces como una útil herramienta complementaria no solo en su aplicación a sistemas estacionarios, donde ha sido mayormente explorado,<sup>47</sup> sino también en la descripción de mecanismos de reacción.<sup>48-51</sup>



### 3.3.2.2 Migración sigmatrópica [1,3] de hidrógeno en Propeno

La reacción de transferencia [1,3] de hidrógeno en propeno ha recibido un gran interés desde el punto de vista teórico. El énfasis principal ha sido la elucidación de las estructuras de transición implicadas, la dinámica y los aspectos termodinámicos de este proceso pericíclico fundamental.<sup>52-58</sup> Aunque no existe evidencia experimental de tal rearrreglo en hidrocarburos, se conoce en sistemas como alenos sustituidos, 1-silapropenos, y 1-fosfapropenos,<sup>59-65</sup> constituyéndose además en un sistema de prueba, en virtud de su tamaño, para diferentes metodologías computacionales.



**Figura 3.9** Modelo simple para describir las interacciones orbitales primarias del radical alil y un átomo de hidrógeno. Otras interacciones (superyacentes y subyacentes) podrían también ser consideradas.<sup>52-58</sup>

Con base en las reglas de conservación de la simetría orbital de Woodward y Hoffman<sup>38</sup> (ver Fig. 3.9), el camino de reacción antarafacial [1s,3a] resulta favorecido con respecto al suprafacial [1s,3s].

Es claro que el análisis basado en tales interacciones orbitales describe finalmente ambas estructuras de transición en términos de dos fragmentos radicalarios interactuando débilmente, y que el tratamiento mecano cuántico completo requerirá de métodos correlacionados apropiados para tratar con tales sistemas. Así, aunque el estado de transición antarafacial ha sido caracterizado sin problemas sobre casi cualquier superficie teórica, la estructura de transición prohibida por simetría [1s,3s] que se predice con métodos monodeterminantales parece no existir a niveles superiores.<sup>52-58</sup> Más aún, hallazgos recientes al nivel CASSCF/6-31G\* revelan<sup>66</sup> que existe una intersección cónica H/Alil para el propeno que se asemeja a tal TS prohibido por simetría aunque con distancias interatómicas más grandes. Se ha sugerido que los cuatro electrones desapareados de tal estructura pueden recombinarse en diferentes trayectorias que implican migraciones [1,2]H, [1,3]H y disociación radicalaria.<sup>66</sup>

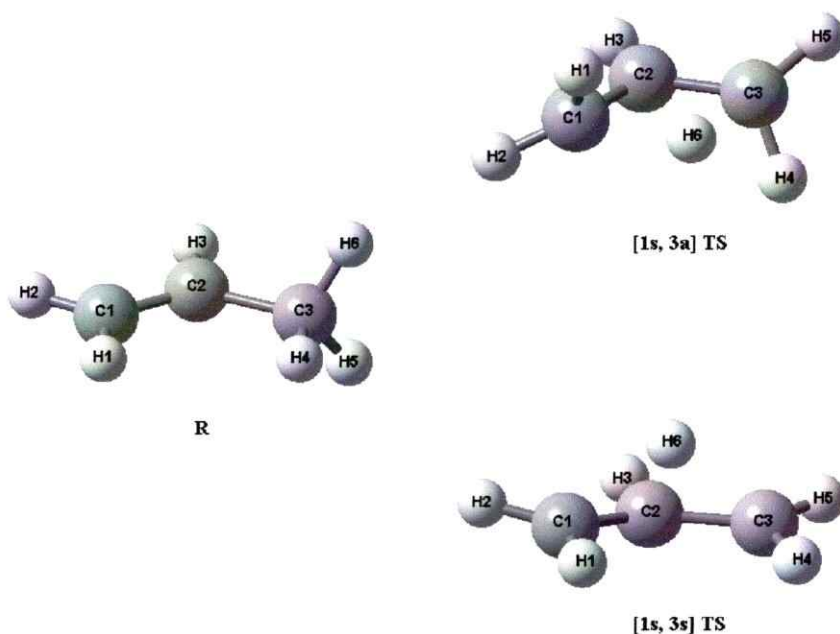
No obstante tales aspectos concernientes a la naturaleza electrónica del estado de transición suprafacial, resulta interesante analizar desde el punto de vista del análisis topológico de la ELF, una metodología en principio dependiente solo

de la densidad, si las densidades electrónicas basadas en métodos monoterminantes retienen la información y los detalles internos de la estructura electrónica de las estructuras de transición predichas (ver Figura 3.10). Esto será analizado a continuación.

Todas las optimizaciones fueron realizadas con el programa Gaussian 98<sup>36</sup> empleando los niveles de teoría HF/6-31G\*,<sup>67</sup> HF/6-311++G\*\*<sup>68</sup> y B3LYP/6-311+G\*\*.<sup>24-26</sup> Los puntos estacionarios correspondientes a reactantes y estados de transición fueron caracterizados mediante el análisis vibracional y las trayectorias IRC<sup>39-41</sup> se trazaron con el objeto de verificar que dichas estructuras conectasen con los mínimos correspondientes apropiados. El análisis topológico de la ELF fue realizado con el paquete TopMod<sup>28,29</sup> y los resultados gráficos se analizaron con el programa Vis5d.<sup>30</sup>

La descripción obtenida por los tres métodos anteriores para el propeno es similar a resultados reportados antes por Savin y col.<sup>69</sup> y por tanto no se incluyen aquí. El análisis topológico de la ELF revela en todos los casos características similares con los tres métodos empleados. La discusión se basará aquí en los resultados obtenidos al nivel B3LYP/6-311+G\*\*. Las Tablas 3.6 y 3.7 muestran los resultados obtenidos para la población en cada basin  $\tilde{N}_i$ , su varianza  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ , fluctuaciones relativas  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y el análisis de contribución (%) de

otros basines a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ , para los estados de transición antarafacial [1s,3a]H y suprafacial [1s,3s]H, respectivamente.



**Figura 3.10** Geometrías optimizadas al nivel B3LYP/6-3111+G\*\* correspondientes al rearrreglo sigmatrópico [1,3] de Hidrógeno en Propeno. Se indica la nomenclatura que será usada en la discusión de los resultados.

Las figuras 3.11 y 3.12 indican los dominios de localización de los estados de transición antarafacial y suprafacial, respectivamente, para la isosuperficie definida por ELF=0.80. En estas figuras queda de manifiesto la distorsión de la densidad de carga implícita en tales rearrreglos pericíclicos, como se discutirá a continuación.

**Tabla 3.6** Propiedades basadas en la ELF para el TS [1s,3a]H, población de basines  $\tilde{N}_i$ , varianza  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i$ (%) a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . (Resultados obtenidos al nivel de teoría B3LYP/6-311+G\*\*).

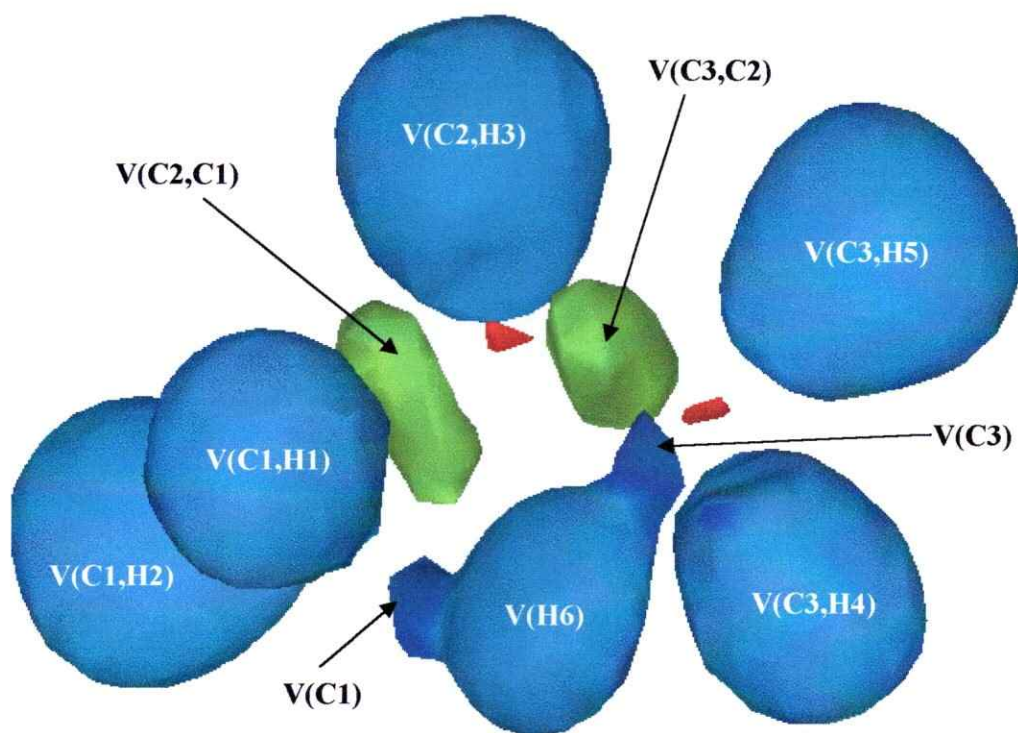
Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma^2(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Fluctuaciones (%)
1 C(C1)	2.09	0.27	0.13	4(28.4) 5(22.7) 10(10.8) 11(27.9)
2 C(C2)	2.08	0.26	0.12	6(29.5) 11(28.9) 12(28.9)
3 C(C3)	2.09	0.27	0.13	7(22.7) 8(28.5) 12(27.7) 13(10.9)
4 V(H1,C1)	2.12	0.68	0.32	1(11.2) 5(28.5) 9(5.3) 10(16.4) 11(27.2)
5 V(H2,C1)	1.84	0.74	0.40	1(8.3) 4(26.3) 9(12.2) 10(14.7) 11(32.0) 12(31.9)
6 V(H3,C2)	2.15	0.65	0.30	2(12.0) 11(32.0) 12(32.0)
7 V(H4,C3)	1.84	0.74	0.40	3(8.3) 8(26.3) 9(12.2) 12(25.3) 13(14.8)
8 V(H5,C3)	2.12	0.68	0.32	3(11.2) 7(28.6) 9(5.3) 12(27.0) 13(16.5)
9 V(H6)	0.97	0.63	0.65	4(5.7) 5(14.1) 7(14.1) 8(5.7) 10(18.3) 11(8.8) 12(8.7) 13(18.3)
10 V(C1)	0.78	0.60	0.77	4(18.4) 5(17.9) 9(19.3) 11(24.4)
11 V(C1,C2)	2.48	1.22	0.49	1(6.2) 2(6.2) 4(15.3) 5(15.4) 6(16.8) 10(12.1) 12(16.7)
12 V(C2,C3)	2.48	1.22	0.49	2(6.2) 3(6.1) 6(16.8) 7(15.4) 11(16.7) 13(12.3)
13 V(C3)	0.78	0.60	0.77	7(17.9) 8(18.4) 9(19.3) 12(24.4)

**Tabla 3.7** Propiedades basadas en la ELF para el TS [1s,3s]H, población de basines  $\tilde{N}_i$ , varianza  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ , fluctuación relativa  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , y contribuciones principales de otros basines  $i$ (%) a  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ . (Resultados obtenidos al nivel de teoría B3LYP/6-311+G\*\*).

Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma^2(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Fluctuaciones (%)
1 C(C1)	2.09	0.26	0.13	4(29.5) 5(30.7) 10(29.5)
2 C(C2)	2.09	0.26	0.13	9(13.5) 10(25.9) 11(25.9)
3 C(C3)	2.09	0.26	0.13	7(29.5) 8(30.7) 11(29.5)
4 V(H2,C1)	2.21	0.71	0.32	1(11.1) 5(33.5) 9(5.8) 10(33.3)
5 V(H1,C1)	2.34	0.79	0.34	1(10.5) 4(30.2) 8(5.0) 9(6.7) 10(33.9) 11(5.5)
6 V(H3,C2)	2.03	0.64	0.32	2(11.1) 9(19.9) 10(26.6) 11(26.6)
7 V(H5,C3)	2.21	0.71	0.32	3(11.1) 8(33.5) 9(5.8) 11(33.3)
8 V(H4,C3)	2.34	0.79	0.34	3(10.5) 5(5.1) 7(30.3) 9(6.7) 10(5.5) 11(33.8)
9 V(H6,C2)	1.40	0.75	0.54	4(5.5) 5(7.0) 7(5.5) 8(7.0) 6(16.8) 10(25.9) 11(25.9)
10 V(C1,C2)	2.49	1.26	0.51	1(6.3) 2(5.5) 4(18.9) 5(21.3) 9(15.7) 6(13.5) 11(12.0)
11 V(C2,C3)	2.49	1.26	0.51	2(5.5) 3(6.4) 7(19.0) 8(21.3) 9(15.7) 6(13.6) 10(12.0)

**TS [1s,3a]:** De la Tabla 3.6 se desprende que la simetría  $C_2$  del sistema queda reflejada directamente en el análisis ELF resultante. Los tres atractores de core C(C1), C(C2), C(C3) con poblaciones centradas en 2.08e aparecen con los más

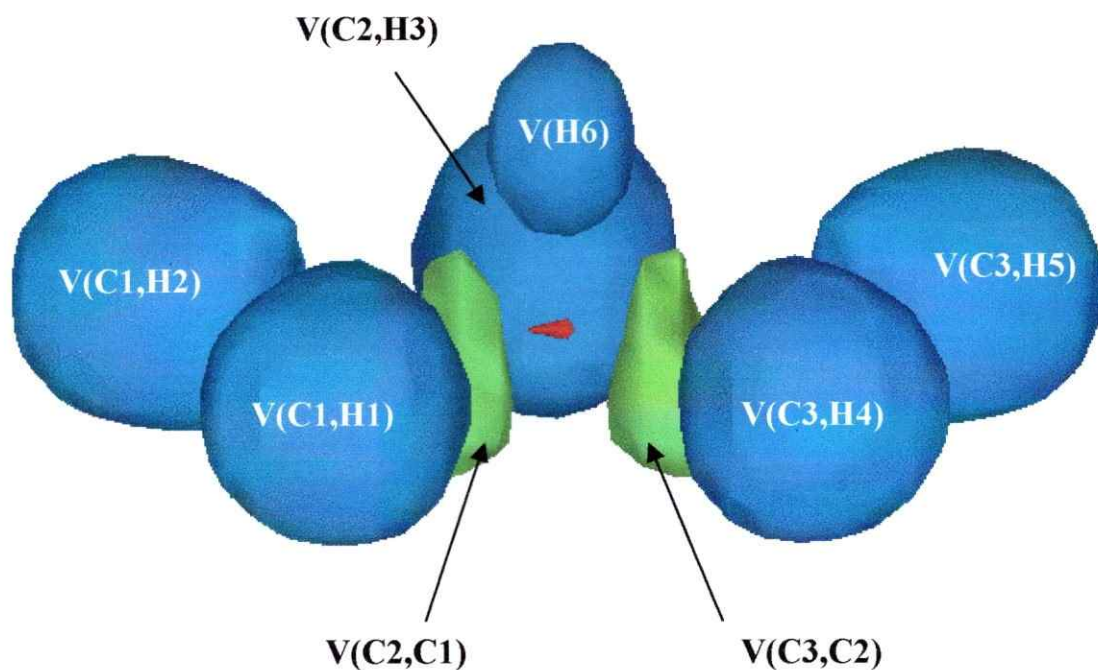
bajos valores de deslocalización (0.12). Los cinco basines correspondientes a los enlaces C-H, aparecen con valores medios de deslocalización (0.30-0.40) y con patrones de fluctuación que muestran las más altas contribuciones proviniendo de los basines  $V(C,C)$  y los vecinos  $V(C,H)$  más próximos. (>25%).



**Figura 3.11** Dominios de localización de la ELF para el estado de transición [1s,3a] del rearreglo de H en propeno (isosuperficie ELF=0.80), basado en resultados al nivel de teoría B3LYP/6-3111+G\*\*. Aparecen en rojo los basines de core (C), en verde los basines de valencia  $V(C,C)$ , en azul los basines protonados  $V(C,H)$  y el basin monosináptico del centro que migra  $V(H6)$ , y en violeta los basines monosinápticos  $V(C1)$  y  $V(C3)$ .

Los dos basines  $V(C,C)$  llevan poblaciones de  $2.48e$  ( $\lambda=0.49$ ) y sus patrones de fluctuación indican que se encuentran fuertemente acoplados entre si y con los basines  $V(C,H)$  adyacentes. Los tres basines monosinápticos  $V(H6)$ ,  $V(C1)$  y  $V(C3)$  están relacionados directamente con la transferencia del átomo de H desde C1 a C3. Nótese que estos basines presentan altos valores de deslocalización y fluctuación entre ellos y con los correspondientes  $V(C,C)$  y  $V(C,H)$  más próximos. Así por ejemplo,  $V(C3)$  tiene una población de  $0.78e$  ( $\lambda=0.77$ ) con contribuciones de 24.4%, 19.3%, 18.4% y 17.9% de  $V(C2,C3)$ ,  $V(H6)$ ,  $V(C3,H5)$  y  $V(C3,H4)$  respectivamente.  $V(C1)$  muestra un comportamiento simétrico a  $V(C3)$  mientras que  $V(H6)$  establece el vínculo entre ellos y los dos basines disinápticos  $V(C-C)$  que sufren el rearrreglo del doble enlace. La imagen presentada por el análisis topológico de la ELF (Tabla 3.6, Fig. 3.11) es entonces la de una estructura que corresponde a la imagen intuitiva del proceso pericíclico antarafacial, donde el centro migrante permanece en continua interacción con los carbonos terminales y la densidad del doble enlace que se rearregla aparece fuertemente acoplada. En forma similar al caso del rearrreglo  $[1s,3s]F$  en 3-fluor propeno, el papel de los basines  $V(C,H)$  como receptores transitorios en el flujo de la carga electrónica queda explícitamente manifiesto.

**TS [1s,3s]:** El análisis de las propiedades en la Tabla 3.7 conduce aquí a una imagen del TS prohibido por simetría en términos de la interacción de un átomo de hidrógeno (H) con un radical alil ( $C_3H_5$ ).



**Figura 3.12** Dominios de localización de la ELF para el estado de transición [1s,3s] del rearreglo de H en Propeno (isosuperficie ELF=0.80), basado en resultados al nivel de teoría B3LYP/6-3111+G\*\*. Aparecen en rojo los basines de core (C), en verde los basines de valencia V(C,C), en azul los basines protonados V(C,H) y el basin monosináptico del centro que migra V(H6).



Nótese por ejemplo que el basín disináptico  $V(C2,H6)$ , asociado a la posición del H que migra, tiene una población de  $1.40e$  con un valor mediano de deslocalización ( $\lambda=0.54$ ), principalmente hacia los basínes  $V(C,C)$  (25.9%) y  $V(C2,H3)$  (16.8%). Los basínes  $V(C,C)$  acumulan cada uno  $2.49e$  ( $\lambda=0.51$ ) cuyos patrones de fluctuación indican la participación importante de los  $V(C,H)$  adyacentes. La fluctuación sobre la posición del centro que migra alcanza solo el 15.7%.

Resulta entonces directo del análisis de los datos en las Tablas 3.6 y 3.7 que la descripción de la estructura electrónica presentada por el análisis topológico de la ELF para ambas estructuras de transición (un rearrreglo pericíclico concertado para el TS antarafacial y dos fragmentos radicalarios interaccionando para el TS suprafacial), complementa de manera semiquantitativa las conclusiones basadas en las reglas de conservación de la simetría orbital.<sup>38</sup> Por supuesto el análisis presentado está basado solo en funciones de onda monodeterminantales aunque los resultados dependen muy ligeramente de la calidad de tal representación. Estudios que impliquen densidades electrónicas obtenidas con mejores métodos (CASSCF, CI, etc.) serán útiles con el objeto de discutir si la topología de la ELF retiene aún la información electrónica relevante.<sup>10</sup> Este es un aspecto importante que queda abierto a mayor investigación.

### 3.3.3 Análisis del principio HSAB en el contexto de los índices globales de reactividad

Entre los aspectos más relevantes a la reactividad global, el principio de ácidos y bases duros y blandos (HSAB) juega un papel muy importante.<sup>70-72</sup> En un estudio teórico de las interacciones entre los ácidos  $\text{Ag}^+$  (blando) y HF (duro) con las bases  $\text{XH}_3$  ( $\text{X}=\text{N},\text{P},\text{As}$ ) en la fase gaseosa,<sup>74</sup> se ha observado que aunque el nivel Hartree-Fock es suficientemente adecuado para explicar las interacciones que involucran al ácido duro HF en un contexto HSAB, aún al nivel MP4SDTQ,<sup>75,76</sup> se predice que  $\text{Ag}^+$  forma complejos más estables con  $\text{NH}_3$  que con  $\text{PH}_3$ , en clara contradicción con el principio HSAB. Es pues claro que los efectos de correlación juegan un papel importante en el caso de las interacciones del ácido blando  $\text{Ag}^+$  debido a su core más polarizable. Con el fin de estudiar detalladamente los posibles factores que son importantes en la modelación de estas interacciones, se han abordado aquí algunos aspectos computacionales concernientes a los posibles efectos de solvente, efectos de superposición de base (BSSE) y el uso de pseudo potenciales en el estudio teórico de dichas interacciones.

Todos los cálculos fueron realizados con el programa Gaussian 98.<sup>36</sup> Las geometrías de los complejos formados por  $\text{Ag}^+$  y HF con  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  y  $\text{AsH}_3$  fueron completamente optimizadas y caracterizadas (análisis de frecuencias) al nivel de teoría B3LYP/6-311+G\*\*.<sup>24-26</sup> En el caso de  $\text{Ag}^+$  y As, se emplearon los pseudopotenciales ag-ecp-mwb 4-28 y as-28-mwb4-28, respectivamente.<sup>77</sup>

Con el fin de determinar las interacciones más favorables, las correspondientes energías de reacción fueron calculadas de acuerdo con las ecuaciones siguientes, donde los efectos BSSE han sido incorporados.<sup>78,79</sup> Así, para el caso de  $\text{Ag}^+$  se tiene que:

$$\Delta E_0 = E_{[\text{Ag}\dots\text{XH}_3]^+} - E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{XH}_3}, \quad (17)$$

$$\Delta E_1 = E_{[\text{Ag}\dots\text{XH}_3]^+} - E_{\text{Ag}^+(\text{XH}_3)}^* - E_{\text{XH}_3(\text{Ag})}^*, \quad (18)$$

y

$$\Delta E_2 = \Delta E_1 + [E_{\text{XH}_3}^* - E_{\text{XH}_3}] > 0, \quad (19)$$

donde las diferentes energías equivalen a,

$E_{[\text{Ag}\dots\text{XH}_3]^+}$  : Energía total del complejo  $[\text{Ag}\dots\text{XH}_3]^+$ .

- $E_{Ag^+}$  : Energía total del ácido blando  $Ag^+$  aislado.
- $E_{XH_3}$  : Energía total de la base  $XH_3$  aislada.
- $E^*_{Ag^+(XH_3)}$  : Energía total de  $Ag^+$  en presencia de la base de  $XH_3$  (en la configuración adoptada en el complejo).
- $E^*_{XH_3(Ag)}$  : Energía total de  $XH_3$  en presencia de la base de  $Ag^+$  (en la configuración adoptada en el complejo).
- $E'_{XH_3}$  : Energía total de  $XH_3$  en la configuración adoptada en el complejo excluyendo el átomo de  $Ag$ .

En el caso de la formación de complejos del ácido duro HF, las correspondientes energías de reacción se calcularon a través de relaciones similares,

$$\Delta E_0 = E_{[FH \dots XH_3]} - E_{HF} - E_{XH_3}, \quad (20)$$

$$\Delta E_1 = E_{[FH \dots XH_3]} - E^*_{FH(XH_3)} - E^*_{XH_3(FH)}, \quad (21)$$

$$\Delta E_2 = \Delta E_1 + [E'_{XH_3} - E_{XH_3}], \quad (22)$$

y

$$\Delta E_3 = \Delta E_2 + [E'_{HF} - E_{HF}], \quad (23)$$

donde,

$E_{[FH..XH_3]}$  : Energía total del complejo  $[FH..XH_3]^+$ .

$E_{HF}$  : Energía total del ácido duro HF aislado.

$E_{XH_3}$  : Energía total de la base  $XH_3$  optimizada (aislada).

$E^*_{FH(XH_3)}$  : Energía total de FH en presencia de la base de  $XH_3$  (en la configuración adoptada en el complejo).

$E^*_{XH_3(FH)}$  : Energía total de  $XH_3$  en presencia de la base de FH (en la configuración adoptada en el complejo).

$E'_{XH_3}$  : Energía total de  $XH_3$  en la configuración adoptada en el complejo excluyendo el átomo de Ag.

$E'_{HF}$  : Energía total de HF en la configuración adoptada en el complejo excluyendo el grupo  $XH_3$ .

Los efectos de solvente ( $H_2O$ ) se trataron con los modelos de Onsager (dipole)<sup>80</sup> y PCM.<sup>81-83</sup> Se emplearon varios niveles de teoría, aumentando paulatinamente el grado de correlación, HF, MP2, MP4SDTQ, DFT/B3LYP. La dependencia del conjunto base también se estudió usando las bases de Dunning.<sup>84</sup>

La Figura 3.13 muestra algunos de los parámetros estructurales de las geometrías calculadas al nivel B3LYP/6-311+G\*\* para los complejos de  $Ag^+$  y

HF con las diferentes bases. La geometría del complejo  $[Ag \cdots H_3As]^+$  reportada previamente<sup>74</sup> no existe como un mínimo al nivel de teoría empleado aquí (presenta dos frecuencias imaginarias) y no se ha incluido en el presente estudio.

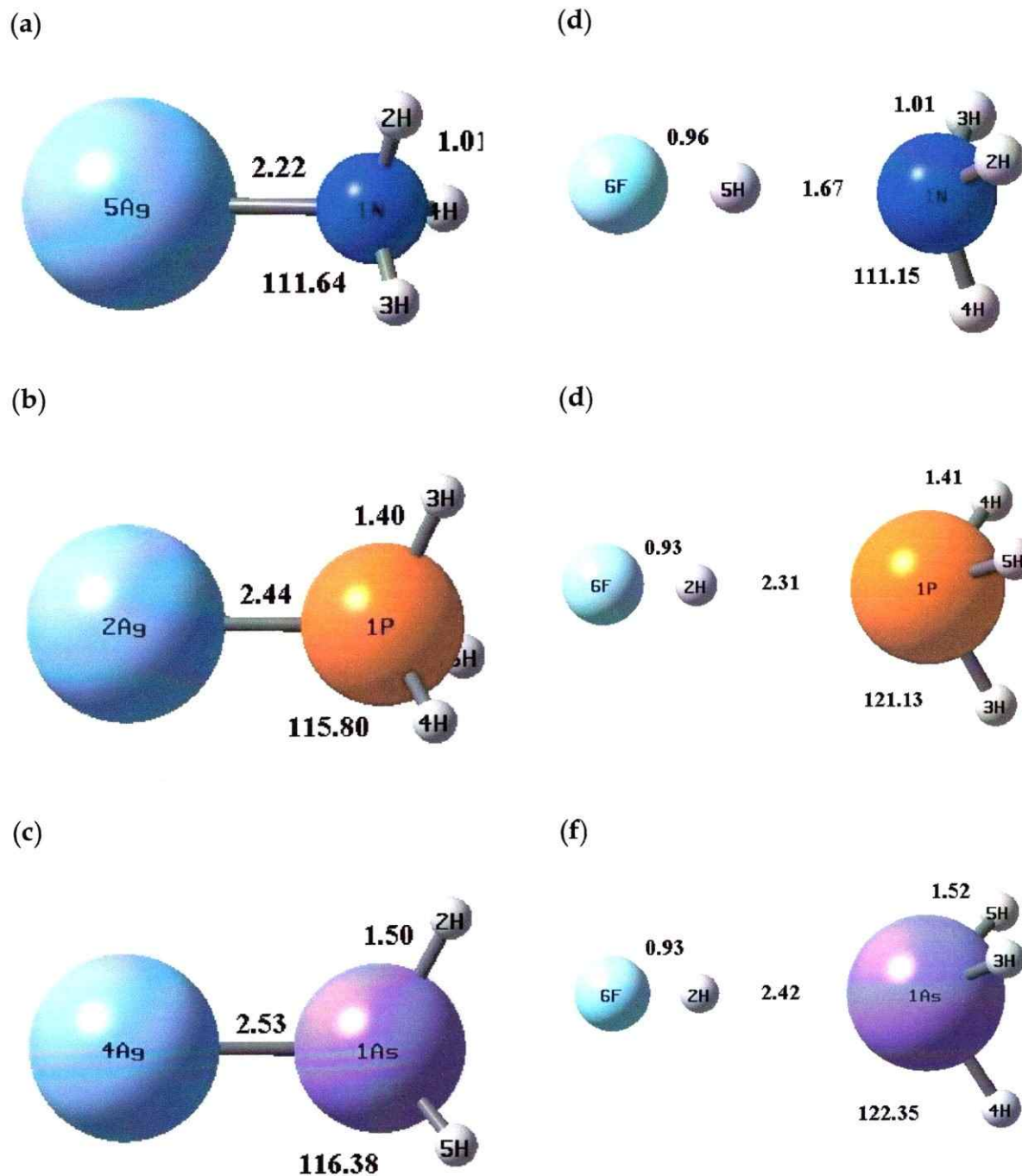
### 3.3.3.1 Complejos $[Ag \cdots XH_3]^+$ , X= N, P, As

De la Tabla 3.8, queda claro que la especie  $Ag^+$  es más blanda que todas las bases  $XH_3$  y que los valores de dureza de los complejos formados con  $NH_3$  y  $PH_3$  son similares. En las Tablas 3.9 y 3.10 se reportan los datos necesarios para hacer las correcciones BSSE a través de las Ecs. (17)-(19). Nótese inmediatamente que estos efectos se muestran más importantes que los de la propia energía total o los de la corrección del punto cero de energía (ZPE).

Los resultados de los efectos de solvatación reportados en la Tabla 3.11, indican que éstos por su parte no deben ser muy pronunciados.

La Tabla 3.12 reporta cálculos puntuales de energía empleando las bases correlacionadas de Dunning. La Tabla 3.13 presenta finalmente las energías de reacción para la formación de los complejos de  $Ag^+$ . Como puede observarse del análisis de las columnas 1 y 2, la influencia del pseudopotencial no es

significativa. Los errores por ZPE son además sólo de un 5% de la energía de unión.



**Figura 3.13** Geometrías optimizadas al nivel B3LYP/6-311+G\*\* para los complejos del ácido blando  $\text{Ag}^+$  (a-c) y el ácido duro HF (d-f) con las bases  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ , y  $\text{AsH}_3$ , respectivamente.

Dado que  $\text{Ag}^+$  es un ácido blando, la correlación es efectivamente bastante importante, como queda claro de los resultados MP2 y B3LYP en comparación con los de HF. Puede apreciarse también que el solvente, tratado con estos métodos, no posee una influencia efectiva para cambiar el orden predicho de reactividad (se predice en solución que  $\text{Ag}^+$  aún prefiere unirse a  $\text{NH}_3$  respecto al  $\text{PH}_3$ ). Es claro que los modelos de solvente usados afectan poco la dureza o aún las funciones de Fukui.<sup>85,86</sup> El efecto importante reside claramente sobre los efectos BSSE, como puede apreciarse de los valores de  $\Delta E_0$ ,  $\Delta E_1$  y  $\Delta E_2$  obtenidos a través de las Ecs. (17)-(19). Sólo  $\Delta E_1$ , que incluye efectos de relajación nuclear predice el orden correcto de estabilización en un contexto HSAB.

Los efectos de correlación introducidos con las bases de Dunning (Tablas 3.12 y 3.14) disminuyen la diferencia de energía en la formación de estos complejos aunque si bien su estabilidad final es siempre comparable.

Tabla 3.8 Energías totales a B3LYP/6-311+G\*\*, ZPE y dureza global  $\eta$  para las diferentes especies en el vacío.

Especie	E, au	ZPE, au	$\eta$ , au
$\text{Ag}^+$	-146.6775	0.0	0.1197
$\text{NH}_3$	-56.5826	0.0342	0.1406
$\text{PH}_3$	-343.1733	0.0239	0.1370
$\text{AsH}_3$	-8.0088	0.0217	0.1374
$[\text{Ag} \cdot \text{NH}_3]^+$	-203.3360	0.0383	0.1020
$[\text{Ag} \cdot \text{PH}_3]^+$	-489.9239	0.0269	0.1001
$[\text{Ag} \cdot \text{AsH}_3]$	-154.7535	0.0246	0.0966



Tabla 3.9 Energías totales a B3LYP/6-311+G\*\* (single point), ZPE y dureza  $\eta$  para las bases XH3 bases en las conformaciones adoptadas en los complejos optimizados [Ag..XH3]<sup>+</sup>.

Especie	E', au	ZPE, au	$\eta$ , au
NH <sub>3</sub>	-56.5826	0.0341	0.1410
PH <sub>3</sub>	-343.1676	0.0241	0.1251
AsH <sub>3</sub>	-8.0015	0.0222	0.1235

Tabla 3.10 Energías totales B3LYP/6-311+G\*\*, ZPE y dureza  $\eta$  para Ag<sup>+</sup> y XH3 incluyendo las correcciones BSSE (cálculos single point en presencia de la base de (X) en las conformaciones adoptadas en los complejos optimizados [Ag..XH3]<sup>+</sup>.

Especie	E*, au	ZPE, au	$\eta$ , au
Ag <sup>+</sup> (NH <sub>3</sub> )	-146.6778	0.0	0.1197
Ag <sup>+</sup> (PH <sub>3</sub> )	-146.6778	0.0	0.1197
Ag <sup>+</sup> (AsH <sub>3</sub> )	-146.6778	0.0	0.1197
NH3 (Ag)	-56.5841	0.0341	0.1291
PH3 (Ag)	-343.1685	0.0241	0.1210
AsH3 (Ag)	-8.0017	0.0222	0.1174

Tabla 3.11 Energías totales B3LYP/6-311+G\*, y dureza  $\eta$  (ua) para todos los puntos estacionarios empleando diferentes modelos de solvatación.

Especie	DIPOLE		PCM	
	E	$\eta$	E	$\eta$
Ag <sup>+</sup>	-146.6775	0.1197	-146.8047	0.1163
NH <sub>3</sub>	-56.5843	0.1440	-56.5913	0.1457
PH <sub>3</sub>	-343.1736	0.1378	-343.1744	0.1384
AsH <sub>3</sub>	-8.0088	0.1375	-8.0092	0.1378
[Ag..NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-203.3362	0.1011	-203.4414	0.1011
[Ag..PH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-489.9240	0.1016	-490.0203	0.1024
[Ag..AsH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-154.7541	0.0938	-154.8454	0.1022

Tabla 3.12 Energías totales a B3LYP/6-311+G\*\* empleando algunas de las bases de correlación de Dunning.

Especie	cc-pVDZ <sup>(a)</sup>	cc-pVTZ <sup>(a)</sup>	cc-pVQZ <sup>(a)</sup>	cc-pVQZ <sup>(b)</sup>
NH <sub>3</sub>	-56.5535	-56.5846	-56.5913	-56.5914
PH <sub>3</sub>	-343.1599	-343.1800	-343.1850	-343.1850
[Ag..NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-203.3172	-203.3404	-203.3452	-203.3449
[Ag..PH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-489.9116	-489.9310	-489.9363	-489.9365

- (a) Cálculos single point sobre las geometrías optimizadas en el vacío a B3LYP/6-311+G\*\* con pseudopotenciales sobre Ag<sup>+</sup> y As.
- (b) Geometrías complementante optimizadas a este nivel de teoría (para Ag<sup>+</sup> se usaron pseudopotenciales.)

**Table 3.13** Energías de reacción a B3LYP/6-311+G\*\* (kcal/mol).

Especie	Pseudopotencial		Efecto de correlación (con ZPE)			Efecto del solvente		BSSE		
	1 <sup>(a)</sup>	2 <sup>(b)</sup>	HF	MP2	B3LYP	Onsager	PCM	$\Delta E_0$	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$
[Ag...NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-45.0	-45.3	-33.5	-41.7	-45.0	-46.7	-28.4	-45.0	-43.8	-43.9
[Ag...PH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-44.0	-43.8	-28.8	-38.2	-44.0	-45.8	-25.8	-44.0	-46.9	-43.2
[Ag...AsH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-40.3	-40.3	-26.1	-34.1	-40.3	-42.5	-19.8	-40.3	-44.9	-40.0

(a) Pseudopotenciales aplicados a Ag<sup>+</sup> y As solamente.

(b) Pseudopotenciales aplicados a todos los átomos excepto Hidrógenos.

**Table 3.14** Energías de reacción a B3LYP/6-311+G\*\* (kcal/mol).

	cc-pVDZ <sup>(a)</sup>	cc-pVTZ <sup>(a)</sup>	cc-pVQZ <sup>(a)</sup>	+ZPE	+ZPE + BSSE
[Ag..(NH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	-54.1	-49.1	-47.9	-45.3	-44.2
[Ag..(PH <sub>3</sub> )] <sup>+</sup>	-46.5	-46.1	-46.3	-44.4	-43.6

(a) Cálculos sin ZPE y sin BSSE. Debido a limitaciones computacionales, no fue posible estimar los ZPE ni BSSE. Se han asumido efectos aditivos.

### 3.3.3.2 Complejos [FH...XH<sub>3</sub>], X= N, P, As

Cálculos similares para las interacciones del ácido duro HF con las bases XH<sub>3</sub> muestran que las predicciones correspondientes están siempre en acuerdo con el principio HSAB. Como puede concluirse de los datos reportados en las Tablas 3.15 - 3.19, las tendencias de estabilidad en un contexto HSAB (es decir, NH<sub>3</sub> < PH<sub>3</sub> < AsH<sub>3</sub>) no varían en virtud del método de cálculo, el solvente o la base utilizada.

Tabla 3.15 Energías totales a B3LYP/6-311+G\*\*, ZPE y dureza global para las diferentes especies en el vacío.

Especie	E, ua	ZPE, ua	$\eta$ , ua
FH	-100.4824	0.0093	0.2129
NH <sub>3</sub>	-56.5826	0.0342	0.1406
PH <sub>3</sub>	-343.1733	0.0239	0.1370
AsH <sub>3</sub>	-8.0088	0.0217	0.1374
[FH...NH <sub>3</sub> ]	-157.0877	0.0484	0.1567
[FH...PH <sub>3</sub> ]	-443.6645	0.0363	0.1456
[FH...AsH <sub>3</sub> ]	-108.4974	0.0337	0.1427

Tabla 3.16 Energías totales a B3LYP/6-311+G\*\* (single point), ZPE y dureza global para las bases XH<sub>3</sub> bases en las conformaciones adoptadas en los complejos optimizados [FH...XH<sub>3</sub>].

Especie	E <sup>*</sup> , ua	ZPE, ua	$\eta$ , ua
NH <sub>3</sub>	-56.5826	0.0081	0.2064
PH <sub>3</sub>	-343.1729	0.0088	0.2105
AsH <sub>3</sub>	-8.0084	0.0089	0.2322
FH(NH <sub>3</sub> )	-100.4808	0.0342	0.1407
FH(PH <sub>3</sub> )	-100.4821	0.0241	0.1342
FH(AsH <sub>3</sub> )	-100.4520	0.0289	0.1346

Tabla 3.17 Energías totales B3LYP/6-311+G\*\* (single point) para FH y XH<sub>3</sub> incluyendo las correcciones BSSE en presencia de la base de (E) en las conformaciones adoptadas en los complejos [FH...XH<sub>3</sub>] optimizados.

Especie	E <sup>*</sup> , ua	$\eta$ , ua
FH (NH <sub>3</sub> )	-100.4812	0.1976
FH (PH <sub>3</sub> )	-100.4824	0.1979
FH (AsH <sub>3</sub> )	-100.4824	0.1987
(FH) NH <sub>3</sub>	-56.5839	0.1389
(FH) PH <sub>3</sub>	-343.1735	0.1345
(FH) AsH <sub>3</sub>	-8.0085	0.1341

Table 3.18 Energías totales B3LYP/6-311+G\*\* y energías de reacción con diferentes modelos de solvatación (H<sub>2</sub>O).

Especie	PCM	$\eta$ , ua	Dipole	$\eta$ , ua
FH	-100.4934	0.2285	-100.4856	0.2209
NH <sub>3</sub>	-56.5913	0.1457	-56.5844	0.1443
PH <sub>3</sub>	-343.1744	0.1427	-343.1735	0.1378
AsH <sub>3</sub>	-8.0092	0.1378	-8.0088	0.1375
[FH...NH <sub>3</sub> ]	-157.1043	0.1620	-157.0979	0.1640
[FH...PH <sub>3</sub> ]	-443.6711	0.1472	-443.6695	0.1477
[FH...AsH <sub>3</sub> ]	-108.5030	0.1442	-108.5013	0.1433

Tabla 3.19 Energías de reacción a B3LYP/6-311+G\*\* (kcal/mol).

Reacción	$\Delta E_0$ (sin ZPE)	$\Delta E_0$ (con ZPE)	$\Delta E_1$ (sin ZPE)	$\Delta E_2$ (con ZPE)	$\Delta E_3$ (sin ZPE)	PCM	Onsager
FH + NH <sub>3</sub> =[FH...NH <sub>3</sub> ]	-14.2775	-11.2247	-14.2004	-14.1976	-13.2367	-12.2837	-17.4557
FH + PH <sub>3</sub> =[FH...PH <sub>3</sub> ]	-5.5424	-3.6085	-5.3851	-5.1726	-5.0253	-2.0697	-6.4789
FH + AsH <sub>3</sub> =[FH...AsH <sub>3</sub> ]	-3.9531	-2.2701	-4.0827	-3.8658	-3.7678	-0.2732	-4.3379

Así, el cálculo de propiedades en interacciones moleculares que involucran especies blandas depende en gran medida de los métodos y aproximaciones empleadas. En particular, se ha mostrado del anterior análisis del principio HSAB, que para Ag<sup>+</sup> los errores BSSE y de relajación nuclear, así como la correlación son fundamentales en la estimación de diferencias energéticas tan pequeñas. En el caso de las interacciones duras, las aproximaciones de Hartree-Fock o DFT con bases medianas será suficientemente adecuado.<sup>14</sup>

### 3.4 Comentario final

En este Capítulo y tanto en el contexto del análisis local (temperaturas electrónicas, y topología de la ELF) así como global (HSAB), se ha mostrado explícitamente la aplicabilidad de varias herramientas y descriptores como índices de reactividad electrónica. Ejemplos particulares fueron abordados

tanto para sistemas estáticos ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}^+\cdot\text{XH}_3$ ,  $\text{HF}\cdot\text{XH}_3$ ;  $\text{X}=\text{N,P,As}$ ) como reaccionantes (procesos pericíclicos [1,3]H y [1,3]F en el sistema alílico), contribuyendo en cada caso a la elucidación de aspectos específicos de las proclividades reactivas características de cada sistema.

### 3.5 REFERENCIAS

- <sup>1</sup> S. K. Ghosh, M. Berkowitz, R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **81**, 8028 (1984).
- <sup>2</sup> A. Nagy, R. G. Parr, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **106**, 117, (1994).
- <sup>3</sup> A. Nagy, R. G. Parr, *J. Mol. Struct (Theochem)* **501**, 101 (2000).
- <sup>4</sup> W. Yang, R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **82**, 6723 (1985).
- <sup>5</sup> P. W. Ayers, M. Levy, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 353 (2000).
- <sup>6</sup> B. Silvi, A. Savin, *Nature (London)* **371**, 683 (1994).
- <sup>7</sup> A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fäsler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1808 (1997).
- <sup>8</sup> P. K. Chattaraj, E. Chamorro, P. Fuentealba, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 114 (1999).
- <sup>9</sup> E. Chamorro, J. C. Santos, B. Gómez, R. Contreras, P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **114**, 23 (2001).
- <sup>10</sup> E. Chamorro, J. C. Santos, B. Gómez, R. Contreras, P. Fuentealba, (manuscrito en preparación para *J. Phys. Chem A*. Septiembre 2001).
- <sup>11</sup> R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- <sup>12</sup> R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **64**, 561 (1987).
- <sup>13</sup> M. Berkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4823 (1987).

- <sup>14</sup> P. K. Chattaraj, B. Gómez, E. Chamorro, J. C. Santos, P. Fuentealba, (*J. Phys. Chem A. In Press*. Septiembre 2001).
- <sup>15</sup> A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990).
- <sup>16</sup> A. Savín, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. von Schnering. *Angew. Chem.* **31**, 187 (1992).
- <sup>17</sup> R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Oxford, New York, 1989).
- <sup>18</sup> R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, (Springer Verlag, Berlin, 1990).
- <sup>19</sup> A. S. Banzai, B. M. Deb, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 95 (1981).
- <sup>20</sup> W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140 A**, 1133 (1965).
- <sup>21</sup> Ver por ejemplo, A. Savín, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.* **74**, 1088 (1996), y S. Noury, F. Colonna, A. Savin, B. Silvi, *J. Mol. Struct.* **450**, 59, (1998).
- <sup>22</sup> R. Daudel, *Quantum Theory of the Chemical Bond* (Reidel, Dordrecht, 1974).
- <sup>23</sup> R. F. W. Bader, *Atoms and Molecules: A Quantum Theory* (Oxford University Press, Oxford, 1990).
- <sup>24</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- <sup>25</sup> C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **37**, 785 (1988).
- <sup>26</sup> B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).

- <sup>27</sup> GAUSSIAN 94, Revision B.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Blankly, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, 1995.
- <sup>28</sup> S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi. *TopMoD package*, Université Pierre et Marie Curie, 1997.
- <sup>29</sup> S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Comp. and Chem.* **23**, 597 (1999).
- <sup>30</sup> B. Hibbard, J. Kellum, B. Paul, *Vis5d 5.1, Visualization Project*. University of Wisconsin-Madison Space Science and Engineering Center (SSEC). B. Hibbard, and D. Santek, *Proc. IEEE Visualization '90*, 129 (1990).
- <sup>31</sup> A. Nagy, R. G. Parr, *Int. J. Quantum Chem.* **58**, 323 (1966).
- <sup>32</sup> J. E. Eksterowicz, K. N. Houk, *Chem. Rev.* **93**, 2439 (1993).
- <sup>33</sup> M. J. S. Dewar, C. Jie, *Acc. Chem. Res.* **25**, 537, (1992).
- <sup>34</sup> K. N. Houk, J. Gonzalez, Y. Li. *Acc. Chem. Res.* **28**, 81 (1995).



- <sup>35</sup> B. S. Jursic, en *Recent developments and applications of Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational chemistry*, Vol 4. Elsevier Science B. V. 1996. Editado por J. M. Seminario. p. 709-741
- <sup>36</sup> GAUSSIAN 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, H. B. G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc.; Pittsburgh PA, 1998.
- <sup>37</sup> J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B.* **45**, 13244 (1988).
- <sup>38</sup> R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry* (Chemie, Weinheim, 1970).
- <sup>39</sup> K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **14**, 363 (1981).
- <sup>40</sup> C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **90**, 2154 (1989).

- <sup>41</sup> C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **94**, 5523 (1990).
- <sup>42</sup> J. R. Durig, M. Zhen, T. S. Little, *J. Chem. Phys.* **81**, 4259, 1984.
- <sup>43</sup> J. Nieminen, J. Murto, M. Rasanen, *Spectrochim. Acta*, **47**, 1495, 1991.
- <sup>44</sup> P. K. Chattaraj, *Proc. Indian Natl. Sci. Acad. Part A.* **62**, 513 (1996).
- <sup>45</sup> P. K. Chattaraj, S. Sengupta, *J. Phys. Chem.* **100**, 16121 (1996).
- <sup>46</sup> A. K. Chandra, T. Uchimaru, *J. Phys. Chem A.* **105**, 3578 (2001).
- <sup>47</sup> Veáse por ejemplo, Y. X. Wang, H. J. Flad, M. Dolg, *J. Phys. Chem. A.* **104**, 5558 (2000); H. Chevreu, A. Sevin, *Chem. Phys. Lett.* **322**, 9 (2000); R. Choukroun, B. Donnadiou, J. S. Zhao, P. Cassoux, C. Lepetit, B. Silvi, *Organometallics* **19**, 1901 (2000); F. Fuster, A. Sevin, B. Silvi, *J. Comput. Chem.* **21**, 509 (2000); G. Frison, A. Sevin, *J. Phys. Chem. A.* **103**, 10998 (1999).
- <sup>48</sup> X. Krokidis, S. Noury, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A.* **101**, 7277 (1997).
- <sup>49</sup> X. Krokidis, V. Goncalves, A. Savin, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A.* **102**, 5065 (1998).
- <sup>50</sup> X. Krokidis, B. Silvi, M. E. Alikhani, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 35 (1998).
- <sup>51</sup> X. Krokidis, R. Vuilleumier, D. Borgir, B. Silvi, *Mol. Phys.* **96**, 265 (1999).
- <sup>52</sup> W. J. Bouma, M. A. Vicent, L. Radom, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 767 (1978).
- <sup>53</sup> W. J. Rodwell, W. J. Bouma, L. Radom, *Int. J. Quantum Chem.* **18**, 107 (1980).
- <sup>54</sup> F. Bernardi, M. A. Robb, H. B. Schlegel, G. Tonachini, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1198 (1984).
- <sup>55</sup> B. A. Hess, L. J. Schaad, J. Pancir, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 149 (1985).

- <sup>56</sup> R. A. Poirier, D. Majlessi, T. J. Zielinski, *J. Comput. Chem.* **7**, 464 (1984).
- <sup>57</sup> S. Scroder, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7985 (1986)
- <sup>58</sup> K. N. Hock, Y. Li, J. D. Evanseck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 682
- <sup>59</sup> D. J. Pasto, J. E. Brophy, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 4554 (1991).
- <sup>60</sup> M-H. Yeh, L. Linder, D. K. Hoffman, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7849 (1986).
- <sup>61</sup> S. P. So, *Chem. Phys. Lett.* **254**, 302 (1996).
- <sup>62</sup> F. Jensen, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 368 (1989).
- <sup>63</sup> F. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7487 (1995).
- <sup>64</sup> M. T. Nguyen, L. Landuyt, L. G. Vanquickenborne, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 543 (1993).
- <sup>65</sup> M. T. Nguyen, L. Landuyt, L. G. Vanquickenborne, *Chem. Phys. Lett.* **182**, 225 (1991).
- <sup>66</sup> S. Wilsey, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2651 (2000).
- <sup>67</sup> M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **76**, 163 (1980).
- <sup>68</sup> J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **10**, 1 (1976).
- <sup>69</sup> A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.* **74**, 1088 (1996).
- <sup>70</sup> R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- <sup>71</sup> R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **581**, 643 (1965).
- <sup>72</sup> R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, (Wiley VCH, Verlag 1997).

- <sup>73</sup> P. K. Chattaraj, A. Cedillo, R. G. Parr, *Int. J. Quantum Chem.* **77**, 403 (2000).
- <sup>74</sup> P. K. Chattaraj, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1067 (1994)
- <sup>75</sup> K. Raghavachari, J. A. Pople, E. S. Replogle, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.* **94**, 5579, (1990).
- <sup>76</sup> J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, L. M. Curtiss, *J. Phys. Chem.* **93**, 2537, (1993).
- <sup>77</sup> A. Andrea, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss. *Theor. Chim. Acta* **77**, 123 (1990).
- <sup>78</sup> S. B. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- <sup>79</sup> G. Lendvay, I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 36 (1998).
- <sup>80</sup> J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **2**, 351 (1934).
- <sup>81</sup> S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **55**, 117 (1981).
- <sup>82</sup> S. Miertus, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **65**, 239 (1982).
- <sup>83</sup> M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **255**, 327 (1996).
- <sup>84</sup> D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- <sup>85</sup> P. Fuentealba, A. Cedillo, *J. Chem. Phys.* **110**, 9807, (1999).
- <sup>86</sup> P. Fuentealba, P. Pérez, R. Contreras, *J. Chem. Phys.* **113**, 2544 (2000).

### 3.6 Anexo 2. Publicaciones derivadas

- 3.6.1 Reprint de publicación: **"Chemical bonding and reactivity: a local thermodynamic viewpoint"**, P. K. Chattaraj, E. Chamorro, P. Fuentealba\*, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 114 (1999).
- 3.6.2 Reprint de publicación: **"Topological analysis of the electron localization function applied to the study of the [1,3] sigmatropic shift of fluorine in 3-fluorpropene"**, E. Chamorro\*, J. C. Santos, B. Gómez, R. Contreras, P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **114**, 23 (2001).
- 3.6.3 Reprint de publicación **"Scrutiny of the HSAB principle in some representative acid-base reactions"**, P. K. Chattaraj, B. Gómez, E. Chamorro, J. Santos, P. Fuentealba\*.
- 3.6.4 Copia de manuscrito en preparación para *J. Phys. Chem. A*. **"The [1,3] sigmatropic hydrogen shift in propene: a topological analysis of the symmetry-allowed and symmetry-forbidden transition structures"**, E. Chamorro\*, J. C. Santos, B. Gómez, R. Contreras, P. Fuentealba.



# Chemical bonding and reactivity: a local thermodynamic viewpoint

Pratim K. Chattaraj<sup>a,c,1</sup>, E. Chamorro<sup>b</sup>, P. Fuentealba<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721 302, India

<sup>b</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago de Chile, Chile

<sup>c</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago de Chile, Chile

Received 19 July 1999; in final form 21 September 1999

## Abstract

The possibility of gaining insight into chemical bonding and reactivity through various local temperatures and associated entropy densities is explored. Comparisons of these quantities with other local reactivity descriptors like the electron density, the Laplacian of the density, the Fukui function and the electron localization function are made. The water molecule has been chosen as a prototype for analyzing the above-mentioned quantities. The global entropies are also calculated for the atoms He to Ne. Most of the local quantities preserve the molecular symmetry and some are well suited for use as reactivity indices. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Density functional theory (DFT) [1,2] has been found to be highly successful for aiding our understanding of molecular structure, properties, bonding, reactivity and dynamics. DFT also provides [1] quantitative definitions of popular qualitative chemical concepts like electronegativity ( $\chi$ ) and hardness ( $\eta$ ). For an  $N$ -electron system with a total energy  $E$ , these quantities are defined as the following first-order [3] and second-order [4] derivatives

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad (1)$$

and

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \quad (2)$$

where  $v(r)$  and  $\mu$  are, respectively, the external and chemical potentials. Electronegativity was introduced by Pauling [5] as the “power of an atom in a molecule to attract electrons to itself” and was made use of by Sanderson [6] in his electronegativity equalization principle. Hardness was introduced by Pearson through his hard-soft acid-base [7,8] and maximum hardness [9–12] principles. The hardness can be approximated by [9]

$$\eta = (I - A)/2 \quad (3)$$

where  $I$  and  $A$  are the ionization potential and electron affinity of the system, respectively. Using

\* Corresponding author. Fax: +562-2712973; E-mail: pfuentea@abello.dic.uchile.cl

<sup>1</sup> E-mail: pkej@hijli.iitkgp.ernet.in

Koopmans' theorem, Eq. (2) can be further approximated as [9]

$$\eta = (\varepsilon_L - \varepsilon_H) / 2 \quad (4)$$

where  $\varepsilon_L$  and  $\varepsilon_H$  are the lowest unoccupied and highest occupied molecular orbital energies, respectively.

Equivalently, hardness can be expressed [13] as follows

$$\eta = \frac{1}{N} \int \int \eta(r, r') f(r') \rho(r) dr dr' \quad (5)$$

where  $\eta(r, r')$  is the hardness kernel [13] and  $f(r)$  is the Fukui function [14] defined as follows:

$$f(r) = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)} \quad (6)$$

The electron localization function (ELF) [15–18] has been shown to be a reliable descriptor of chemical bonding. It is defined as follows [15]

$$L(r) = \left\{ 1 + \left[ \frac{D(\rho(r))}{t_{TF}(\rho(r))} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (7)$$

In Eq. (7),  $D(\rho(r))$  and  $t_{TF}(\rho(r))$  are, respectively, the local excess of kinetic energy due to Pauli repulsion [15] and the kinetic energy density for an homogeneous electron gas, viz.

$$D(\rho(r)) = t_{KS}(\rho(r)) - t_W(\rho(r)) \quad (8)$$

and

$$t_{TF}(\rho(r)) = c_K \rho(r)^{5/3} \quad (9)$$

In Eqs. (8) and (9),  $t_{KS}$  and  $t_W$  are, respectively, the Kohn–Sham (KS) and von Weiszsaecker (W) kinetic energy densities and  $c_K$  is the Thomas–Fermi (TF) constant.

Ghosh et al. [19] have demonstrated that a local thermodynamic description of the many-electron system can be developed within the purview of ground state DFT. A local temperature  $\theta(r)$  is defined in terms of the kinetic energy density

$$t(\rho(r)) = \frac{3}{2} \rho(r) k_B \theta(r) \quad (10)$$

$k_B$  being the Boltzman constant.

The associated entropy density  $s(r)$  is given by [19,20]

$$s(r) = \frac{3}{2} k_B \rho(r) \left\{ \lambda + \ln \left[ \frac{t(\rho(r))}{t_{TF}(\rho(r))} \right] \right\} \quad (11)$$

where the constant  $\lambda$  is

$$\lambda = \frac{5}{3} + \ln \left( \frac{4\pi c_K}{3} \right) \quad (12)$$

The global entropy is given by

$$S = \int s(r) dr \quad (13)$$

which is equivalent to the Shannon entropy of information theory [21] and becomes a maximum for the most probable distribution [22]. It would be interesting to see whether the maximum entropy principle [22] and the maximum hardness principle [9,10] are somehow related. An extension of the thermodynamic formalism has been also published [23], and the relationship with the electronic entropy introduced by Gadre and Bendale [24] clarified [20].

In the present work, we explore the possibility of gaining insight into the chemical bonding and reactivity through various types of local temperatures and the associated entropy densities. The local temperature has been calculated for atoms [25] and molecules [26]. Here, comparisons of these quantities with other local reactivity descriptors like  $\rho(r)$  and  $f(r)$  and bonding descriptors like  $L(r)$  are made. The water molecule has been chosen as a prototype for investigating the mentioned quantities. A theoretical background of the present work is given in Section 2 and Section 3 contains the computational details. Section 3 also provides the results and discussion and Section 4 presents some concluding remarks.

## 2. Theoretical background

An ideal gas expression (Eq. (10)) for the kinetic energy density defines the local temperature  $\theta(r)$ . In the present Letter, we analyze various temperatures

associated with respective kinetic energy densities, viz.

$$t_x(\rho(r)) = \frac{3}{2}\rho(r)k_B\theta_x(r); \quad x = \text{TF, W, KS}, \quad (14)$$

where

$$t_{\text{KS}}(\rho(r)) = \frac{1}{2} \sum n_i |\nabla\phi_i(r)|^2 \quad (15)$$

$$\rho(r) = \sum n_i |\phi_i(r)|^2$$

and

$$t_{\text{W}}(\rho(r)) = \frac{1}{8} \frac{\nabla\rho(r) \cdot \nabla\rho(r)}{\rho(r)} \quad (16)$$

In Eq. (Eq. (16)), the sums run over the first  $N$  occupied KS orbitals  $\{\phi_i\}$  with occupation numbers  $\{n_i\}$ . Note that the kinetic energy density is not uniquely defined. It is always possible to add the Laplacian of the density times an arbitrary factor.

Now, the corresponding entropy densities can be written as

$$s_x(r) = \frac{3}{2}k_B\rho(r) \left\{ \lambda + \ln \left[ \frac{t_x(\rho(r))}{t_{\text{TF}}(\rho(r))} \right] \right\} \quad (17)$$

and the global entropies turn out to be

$$S_x = \int s_x(r) dr. \quad (18)$$

It is easy to provide a thermodynamic interpretation for the ELF in terms of the local temperatures, viz.

$$L(r) = \left\{ 1 + \left[ \frac{\theta_{\text{KS}}(r) - \theta_{\text{W}}(r)}{\theta_{\text{TF}}(r)} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (19)$$

In order to obtain more insight into the local reactivity, we have generated the local temperatures

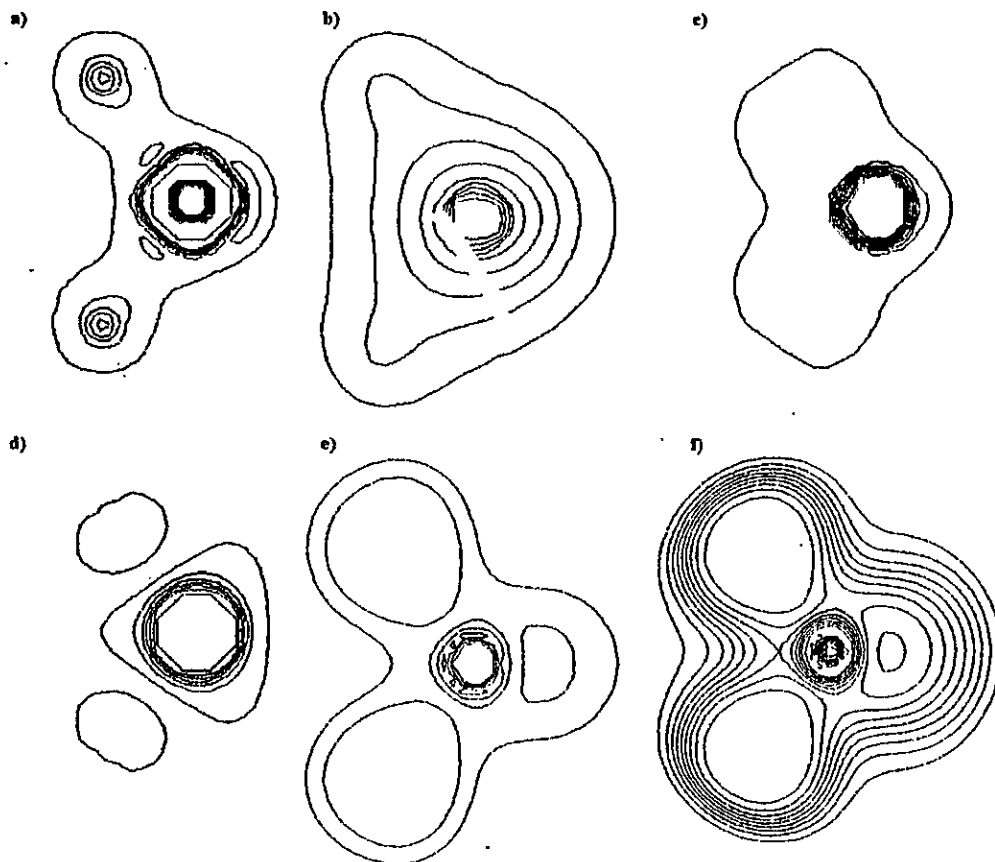


Fig. 1. For the water molecule the calculated plots of (a)  $-\nabla^2\rho$ ; (b)  $\theta_{\text{TF}}(r)$ ; (c)  $\theta_{\text{W}}(r)$ ; (d)  $\theta_{\text{KS}}(r)$ ; (e)  $[\theta_{\text{KS}}(r) - \theta_{\text{W}}(r)] / \theta_{\text{TF}}(r)$ ; (f) ELF, in au



and entropy densities for the following kinetic energy densities [31,32] which reproduce the global kinetic energy, provide satisfactory local behaviour and acceptable functional derivatives:

$$t_1 = t_{\text{TF}} + \frac{1}{8}t_{\text{W}}, \quad (20)$$

$$t_2 = t_1 - \frac{1}{4}\nabla^2\rho(r), \quad (21)$$

and

$$t_3 = t_1 - \frac{1}{8}\nabla^2\rho(r). \quad (22)$$

The Laplacian of the electron density appearing in the two last equations by itself plays an important role in the understanding of chemical reactivity [27].

### 3. Results and discussion

The density and KS orbitals for the water molecule have been generated from a B3LYP calculation with a 6-311G\*\* basis set. The B3LYP method consists

of a hybrid exchange-correlation functional which is characterized by the inclusion of part of the Hartree–Fock exchange calculated with the KS orbitals [28,29]. All the calculations were done using the GAUSSIAN 94 program [30].

Fig. 1 presents the spatial profiles (contour plots) of the negative of the Laplacian of the density, TF, W and KS temperatures,  $(\Theta_{\text{KS}} - \Theta_{\text{W}})/\Theta_{\text{TF}}$  and the ELF. In all these plots, molecular symmetry is well preserved. Two islands characterizing the positions of the hydrogen nuclei are reproduced in the Laplacian of the density  $\Theta_{\text{KS}}$ ,  $(\Theta_{\text{KS}} - \Theta_{\text{W}})/\Theta_{\text{TF}}$  and ELF plots. The magnitude of the local temperature is generally high near the nuclear sites, as is expected from the stability of the molecule. Electrons near the nuclear sites have a very high kinetic energy. Note that the Laplacian of the density goes to much higher values near the nuclear sites. The strikingly similar topography of  $(\Theta_{\text{KS}} - \Theta_{\text{W}})/\Theta_{\text{TF}}$  and ELF suggests that this thermodynamic quantity can be used in analyzing chemical bonding in the same way as has

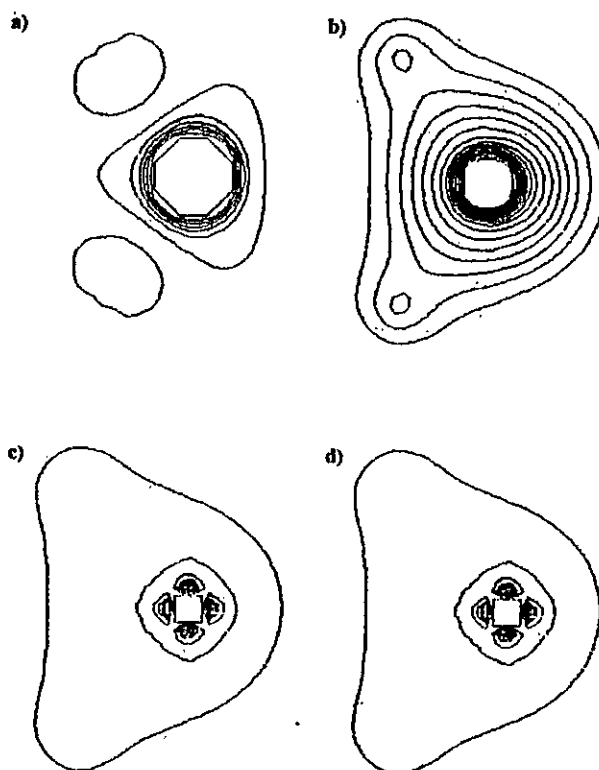


Fig. 2. For the water molecule the plots of (a)  $\Theta_{\text{KS}}(r)$ ; (b)  $\Theta_1(r)$ ; (c)  $\Theta_2(r)$ ; (d)  $\Theta_3(r)$ .

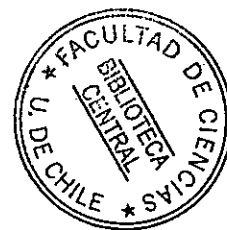
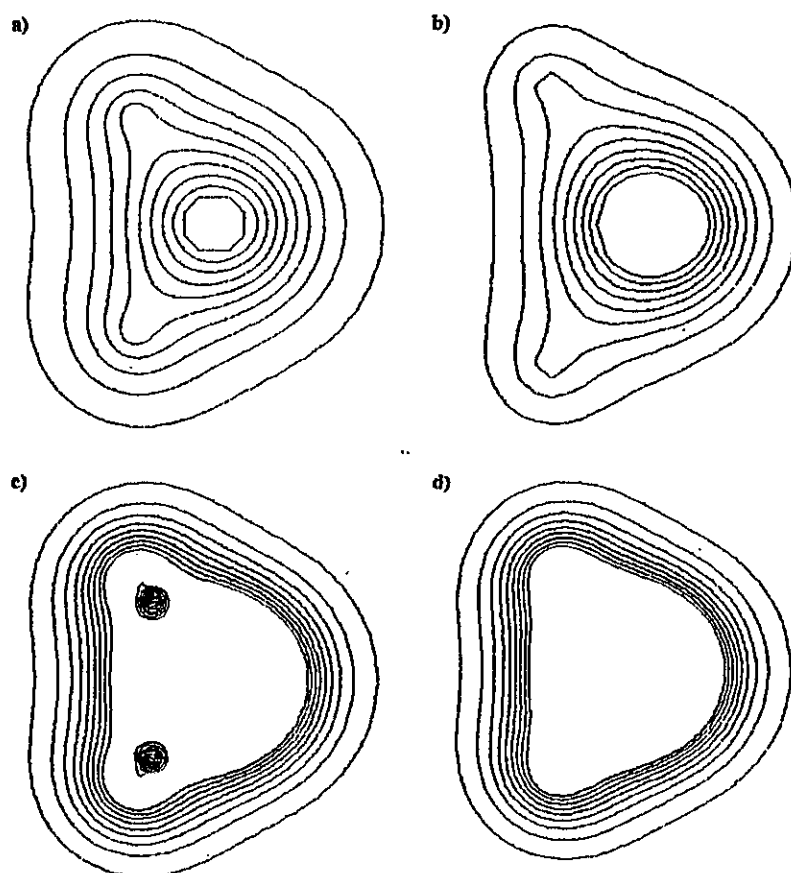


Fig. 3. For the water molecule the plots of (a)  $f(r)$ ; (b)  $\rho(r)$ ; (c)  $s_W(r)/k_B$ ; (d)  $s_{KS}(r)/k_B$ .

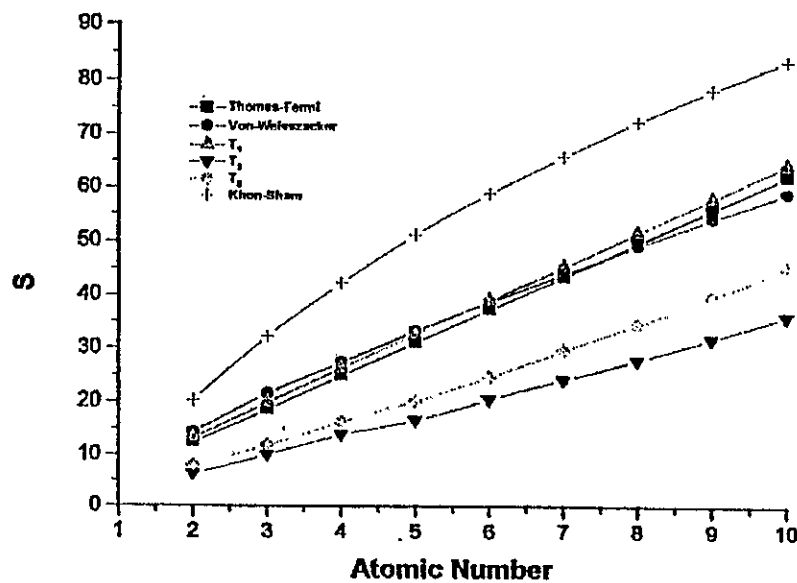


Fig. 4. Global entropies for the atoms He to Ne in units of  $k_B$ .

Table 1

Global entropies for atoms using various kinetic energy density definitions (in units of  $k_B$ ). For the definition of the different kinetic energy densities, see the text

Atom	$S_{TF}$	$S_W$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_{KS}$
He	12.46	14.41	13.32	6.34	8.09	14.38
Li	18.69	21.51	19.87	10.11	12.02	23.16
Be	24.92	27.42	26.35	13.95	16.40	31.36
B	31.15	33.29	32.74	16.81	20.37	39.51
C	37.38	38.83	39.11	20.62	24.77	47.44
N	43.61	44.12	45.45	24.32	29.76	55.34
O	49.84	49.33	51.79	27.98	34.72	63.38
F	56.08	54.30	58.11	31.99	39.84	71.30
Ne	62.31	59.12	64.43	36.24	45.47	79.19

been done using ELF [15]. The local temperatures associated with  $t_1$ ,  $t_2$  and  $t_3$  are given in Fig. 2 and are compared with the KS temperature. Only the temperature associated with  $t_1$  shows the presence of

the hydrogen atoms. The values of the temperatures corresponding to  $t_2$  and  $t_3$  are clearly dominated by the Laplacian of the density.

The local behaviour of the Fukui function and different entropy densities in units of  $k_B$  are depicted in Fig. 3. The Fukui function calculated as  $|\phi_{\text{HOMO}}|^2$  mimicks the topography of the density which also is the case with all the entropy densities,  $s_x(r)$ ;  $x = \text{TF}, \text{W}, \text{KS}$ . The TF entropy density is not shown because it is almost identical to the KS entropy density. If we compare the contour plots of these entropies with that of ELF it becomes evident that they are grossly similar. Only the W entropy density reproduces the local islands near the nuclear sites which may be considered to be a ramification of the fact that  $t_W(\rho(r))$  reproduces the exact kinetic energy density near the nucleus [31,32].

In Fig. 4 and Table 1, we present the global entropies in units of  $k_B$  for some atoms. It is clear

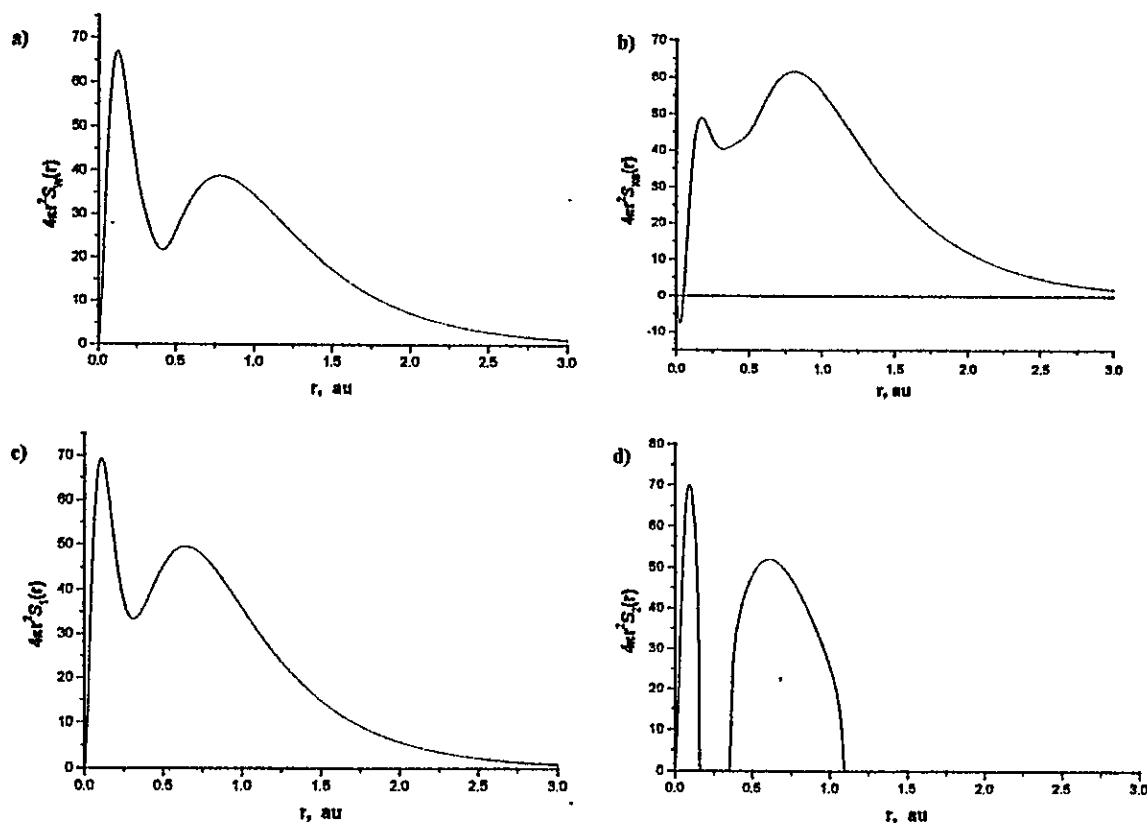


Fig. 5. Radial distributions of the local entropies for the neon atom: (a)  $4\pi r^2 p$ ; (b)  $4\pi r^2 s_W/k_B$ ; (c)  $4\pi r^2 s_{KS}/k_B$ ; (d)  $4\pi r^2 s_1/k_B$ ; (e)  $4\pi r^2 s_2/k_B$ , in au

that all of them show a similar trend. They increase with atomic number, and they are very similar to the ones calculated in Ref. [20]. The absolute  $S$  values are much higher than the softness values but it is expected that a proportionality between them exists. In Fig. 5, the radial distributions of the local entropies for the neon atom are shown. The TF local entropy is just the density times a constant. Therefore, it is not plotted. It is interesting to note that the  $W$  as well as the  $t_1$  local entropies very closely follow the density plot. This is a consequence of the similar behaviour of the local TF kinetic energy density and the  $W$  and  $t_1$  kinetic energy densities. On the other hand, the KS local entropy presents a different behaviour becoming negative near the nucleus and decaying more slowly at a larger distance than the others. Since the local entropies using  $t_2$  and  $t_3$  are very similar to each other, only the one generated by  $t_2$  is shown. They are clearly dominated by the Laplacian term. The atomic shell structure is clearly manifested in all these plots. It is interesting to note that Nagy and Parr [20] favored  $t_{KS}$  as determining local temperature and entropy. They also pointed out the relationship of the local temperature with the average local ionization energy introduced by Politzer et al. [33].

#### 4. Conclusions

In this Letter, it has been shown that the most important quantities introduced in the local thermodynamic description of a molecule within density functional theory can be calculated and analyzed. It has been shown that the local temperatures and the associated entropy densities are closely related to the electron localization function, ELF, and some of them can be used as bonding and reactivity indices. The calculated atomic global entropies show similar trends as the atomic number increases.

#### Acknowledgements

We would like to acknowledge the help from Prof. A. Savin (Paris) who kindly provided us with the numerical software to manipulate the wavefunction output of the GAUSSIAN program. The stay of

P.K.C. in Santiago has been possible due to a grant from Fundación Andes, and the airfare from Third World Academy of Sciences, Italy, and Catedra Presidencial en Ciencias 1999 (Prof. A. Toro-Labbe). P.K.C. gratefully acknowledges the help. E.C. thanks the DAAD (Deutsches Akademischer Austauschdienst) for a Ph.D. fellowship. Part of this work has been supported by FONDECYT (Fondo de Desarrollo Científico y Tecnológico), Grants 1981 231 and 2990 030. We thank Mr. A. Poddar for his help in the preparation of the manuscript.

#### References

- [1] R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [3] R.G. Parr, R.A. Donnelly, M. Levy, W.E. Palke, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 3801.
- [4] R.G. Parr, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7512.
- [5] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1960.
- [6] R.T. Sanderson, *Science* 121 (1951) 670.
- [7] R.G. Pearson, *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*, Wiley-VHC, Weinheim, 1997.
- [8] P.K. Chattaraj, H. Lee, R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1855.
- [9] R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.* 64 (1987) 561.
- [10] R.G. Parr, P.K. Chattaraj, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1854.
- [11] P.K. Chattaraj, G.H. Liu, R.G. Parr, *Chem. Phys. Lett.* 237 (1995) 17.
- [12] P.K. Chattaraj, *Proc. Ind. Natl. Sci. Acad. Part A* 62 (1996) 513.
- [13] M. Berkowitz, S.K. Ghosh, R.G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6811.
- [14] R.G. Parr, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4049.
- [15] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- [16] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, H. Preuss, H. von Schnering, *Angew. Chem.* 104 (1992) 187.
- [17] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. Faessler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1808.
- [18] P. Fuentealba, *Int. J. Quantum Chem.* 69 (1998) 559.
- [19] S.K. Ghosh, M. Berkowitz, R.G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 81 (1984) 8028.
- [20] A. Nagy, R.G. Parr, *Int. J. Quantum Chem.* 58 (1996) 323.
- [21] R.D. Levine, R.B. Bernstein, in: W.H. Miller (Ed.), *Dynamics of Molecular Collisions*, Plenum press, New York, 1976.
- [22] E.T. Jaynes, in: K.W. Ford (Ed.), *Statistical Physics, Brandeis lectures*, vol. 3, Benjamin, New York, 1963.
- [23] A. Nagy, R.G. Parr, *Proc. Ind. Acad. Sci.* 106 (1994) 217.

- [24] S.R. Gadre, R.D. Bendale, *Int. J. Quantum Chem.* 28 (1985) 311.
- [25] A. Nagy, R.G. Parr, S. Liu, *Phys. Rev. A* 53 (1996) 3117.
- [26] T. Gal, A. Nagy, *Mol. Phys.* 91 (1997) 873.
- [27] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford Science Publ., 1990.
- [28] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [29] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chablowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623.
- [30] GAUSSIAN 94, Revision B.2, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Peterson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Blankly, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, 1995.
- [31] Y. Tal, R.F.W. Bader, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 12 (1978) 153.
- [32] P.K. Chattaraj, B.M. Deb, *J. Sci. Ind. Res.* 43 (1984) 238.
- [33] P. Politzer, J.S. Murray, M.E. Grice, T. Brinck, S. Ranganathan, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 6699.

# Topological analysis of the electron localization function applied to the study of the [1,3] sigmatropic shift of fluorine in 3-fluorpropene

Eduardo Chamorro,<sup>a)</sup> Juan C. Santos, Badhin Gómez, and Renato Contreras  
*Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile*

Patricio Fuentealba  
*Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile*

(Received 17 August 2000; accepted 3 October 2000)

The [1,3] sigmatropic shift of the fluorine atom in the 3-fluorpropene system has been studied from the topological analysis of the electron localization function (ELF). All calculations have been carried out at the B3PW91/6-311g\*\* level of theory. The allowed suprafacial pathway through a concerted four-membered  $C_s$  transition state (TS) has been characterized in terms of an ion pair structure which shows the halogen atom bearing  $-0.6e$ . The ionic nature of the TS is supported by the absence of any polysynaptic basin connecting the fluorine and the allyl fragments in this stationary point. Finally, the evolution of the bonding characteristics along the intrinsic reaction coordinate reaction path has been analyzed in detail in terms of the basin properties of the ELF function. © 2001 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1328397]

## INTRODUCTION

Pericyclic sigmatropic rearrangements are very useful in the design of synthetic routes to organofluorine compounds.<sup>1,2</sup> These transformations have been suggested to be involved in the pyrolysis of polyfluorinated compounds.<sup>3,4</sup> The [1,3] sigmatropic shift of the fluorine atom has been observed in the thermal rearrangement of the Diels–Alder adduct of hexafluorobicyclo[2.2.0]-2,5-hexadiene and 2,3-dimethyl-1,3-butadiene,<sup>5,6</sup> and in the pyrolysis of polyfluorocyclohexadienes.<sup>7</sup> This fundamental migration of a fluorine atom has also been recently observed above 40 °C in a 2-phospha-1,3-disilaallyl fluoride derivative.<sup>8</sup>

Surprisingly, there are few studies about the reaction mechanism of the [1,3] sigmatropic shift in the simple case of the 3-fluorpropene (3FP) molecule. Early theoretical approaches to this reaction system are based on semiquantitative<sup>9</sup> and semiempirical models.<sup>10–12</sup> These works were devoted to the elucidation of structural aspects of mechanism and the discussion of solvent effects on the reaction path. More complete studies have not been reported previously. Very extensive work however, both experimental and theoretical [from semiempirical, Hartree–Fock (HF) and density functional theory (DFT) based models], have been devoted to the elucidation of the structure and thermodynamical properties of the 3FP in several conditions.<sup>13–15</sup> Conformational stabilities and equilibrium, torsional barriers to internal rotation, vibrational assignments, normal mode analysis, and general thermodynamic functions have been the main focus of research on the 3FP molecule for the last 20 years. The literature on this subject has been revised recently.<sup>13</sup>

The Woodward–Hoffmann<sup>16,17</sup> selection rules for a [1,3] sigmatropic shift of a fluorine atom suggest that it must oc-

cur via a concerted four membered transition state (TS) with a suprafacial stereochemistry. Based on the available data,<sup>9–12</sup> the intrinsic ion pair nature of the transition state remains an open problem. It may be useful to elucidate the bonding characteristics along this important pericyclic reaction process.

The topological analysis of the electron localization function (ELF) of Becke and Edgecombe<sup>18</sup> provides a convenient partition of the molecular space into basins of attractors which can be interpreted on the basis of the simple Lewis's model of chemical bonding.<sup>19</sup> This methodology has been proved to be a powerful tool for the description of the nature of chemical bonding in several systems;<sup>19–32</sup> even though it has been applied to a lower extent to chemical reactions. For instance, the ELF analysis has been applied to the study of the inversion of ammonia, to the breaking of the ethane C–C bond, and to the dissociation of  $BH_3NH_3$  specie,<sup>33</sup> to the proton transfer in malonaldehyde,<sup>34</sup> to the chemical bond evolution in the isomerization of  $XNO$  ( $X=H, Cl$ ),<sup>35</sup> and to the proton transfer in the protonated water dimer ( $H_5O_2^+$ ).<sup>36</sup> Several applications of the topological analysis of the ELF function have appeared recently. Among a few examples are the study of the structure in strontium clusters,<sup>37</sup> the study of the strain energy in carbon compounds,<sup>38</sup> the study of the bonding in heterodimetallic complexes,<sup>39</sup> the determination of the substitution sites in heterocycles,<sup>40</sup> the study of the bonding on metallic surfaces,<sup>41,42</sup> the description of the aromaticity in five-membered rings,<sup>43</sup> the determination of protonation sites in bases,<sup>44</sup> the study of the electrophilic aromatic substitution,<sup>32</sup> the study of the bonding in a superconducting alloy,<sup>45</sup> the study of the bonding of phosphinidenes with *N*-heterocyclic carbenes,<sup>46</sup> and the study of the propargyl radical system.<sup>47</sup> The ELF function has also been analyzed<sup>48</sup> in connection with the local thermodynamical description of the many-electron system introduced by Ghosh *et al.*<sup>49</sup>

<sup>a)</sup>Electronic mail: echamorr@ciencias.uchile.cl

The present work is the first analysis of a pericyclic reaction process using the topological analysis of the electron localization function (ELF). The ELF is defined in terms of the excess of local kinetic energy density due to the Pauli repulsion,  $T(\rho(\mathbf{r}))$ , and the Thomas–Fermi kinetic energy density,  $T_h(\rho(\mathbf{r}))$ ,

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \left[ \frac{T(\mathbf{r})}{T_h(\mathbf{r})} \right]^2}. \quad (1)$$

For a monodeterminantal wave function these quantities are evaluated from the HF or the Kohn–Sham orbitals,  $\varphi_i(\mathbf{r})$ ,

$$T(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}, \quad (2)$$

$$T_h(\mathbf{r}) = 2.871 \rho(\mathbf{r})^{5/3}, \quad (3)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (4)$$

The gradient field of the ELF function provides us with basins of attractors ( $\Omega_i$ ) whose properties describe important chemical bonding characteristics of systems. In this context, these properties have been related with the intuitive concepts of the localization and delocalization of the electron density.<sup>19</sup>

The population of a basin,  $\tilde{N}_i$ , is defined as the integral of the one electron density  $\rho(\mathbf{r})$  over the basin,

$$\tilde{N}(\Omega_i) = \int_{\Omega_i} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5)$$

The population variance,  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$  (or the quantum uncertainty of the basin population), is calculated in terms of the diagonal elements of the first [ $\rho(\mathbf{r})$ ] and second-order [ $\pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ] density matrices,

$$\sigma^2(\tilde{N}, \Omega) = \int_{\Omega_i} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_i} d\mathbf{r}_2 \pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \tilde{N}(\Omega) - [\tilde{N}(\Omega)]^2, \quad (6)$$

from which the standard deviation  $\sigma(\tilde{N}_i)$  can be evaluated. Finally the above-mentioned quantities can be used to define the positive (and expected less than 1) relative fluctuation  $\lambda(\tilde{N}_i)$  as

$$\lambda(\Omega) = \frac{\sigma^2(\tilde{N}, \Omega)}{\tilde{N}(\Omega)}. \quad (7)$$

Fluctuation analysis was first introduced by Bader<sup>50</sup> and has been found to be a good measure of delocalization.<sup>19,24</sup>

In this work we have applied the topological analysis of the ELF function, through the analysis of the above associated basin properties, to the study of the [1,3] sigmatropic shift of the fluorine atom in the 3FP system. Our purpose is to explore the main bonding characteristics involved along the symmetry allowed suprafacial reaction pathway.

TABLE I. Some properties of the 3-fluorpropene (*cis* and *gauche* conformations) and the transition structure corresponding to the [1,3] fluorine sigmatropic shift evaluated at the B3PW91/6-311g\*\* level of theory.

Properties	<i>Gauche</i> 3FP	<i>Cis</i> 3FP	TS
Total energy (a.u.)	-217.113 686	-217.114 857	-217.009 854
ZPE (a.u.)	0.072 813	0.072 836	0.069 648
NIMAG	0	0	1 (672.8511 i cm <sup>-1</sup> )
Point group	C1	C1	CS
Global hardness (a.u.)	0.137	0.138	0.07419
$\langle \alpha \rangle$ (a.u.)	40.7	40.4	45.8

## COMPUTATIONAL DETAILS

All optimizations have been carried out using the GAUSSIAN98 package of programs<sup>51</sup> within the Berny algorithm at the B3PW91/6-311G\*\*<sup>52,53</sup> level of theory. Both the *cis* and *gauche* conformers of the 3FP system have been fully optimized and characterized by using the vibrational analysis. The transition state (TS) was found with a unique imaginary frequency and the intrinsic reaction coordinate (IRC) pathway<sup>54</sup> connecting it with the 3FP reactant and product conformations was calculated. The evaluation of the topological analysis of ELF function defined in Eq. (1) and its gradient-field associated properties in Eqs. (2)–(7) has been carried out using the TOPMOD series of programs.<sup>55,56</sup> The graphic visualization of results was done with the VISSD tools.<sup>57</sup>

Global chemical hardness values have been obtained from a finite-difference approximation and using the Koopmans' theorem in terms of the frontier (highest occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital) molecular orbital energies,<sup>58</sup>

$$\eta = \frac{1}{2}(\epsilon_H - \epsilon_L). \quad (8)$$

The mean polarizability value has been obtained as an average of the corresponding tensor components evaluated using the Sadlej's basis set as has been recommended,<sup>59,60</sup>

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}). \quad (9)$$

## RESULTS AND DISCUSSION

The [1,3] sigmatropic shift in the 3FP system implies that reactant and product are identical and the reaction proceeds via a TS of *C<sub>s</sub>* symmetry. Table I reports the total energy, zero point correction, number of imaginary frequencies (NIMAG), the global hardness  $\eta$ , and the mean polarizability  $\langle \alpha \rangle$  values calculated for the optimized *cis* and *gauche* conformations of 3FP as well as the suprafacial TS. Figure 1 depicts the stationary points with the numbering convention used through this work.

Both the *cis* and *gauche* conformations of 3FP have previously been reported at *ab initio* and DFT level of calculations including MP2 and B3LYP models.<sup>13,15,38</sup> Table II reports the optimized structural data. The B3PW91 model functional predicts interatomic distances and angles in close agreement with the MP2/6-311++G\*\* level and with the available experimental data.<sup>13</sup> Interatomic distances for the F9–C1, F9–C2, and F9–C3 pairs of atoms at the TS are predicted to be 2.046, 2.360, and 2.046 Å, respectively.

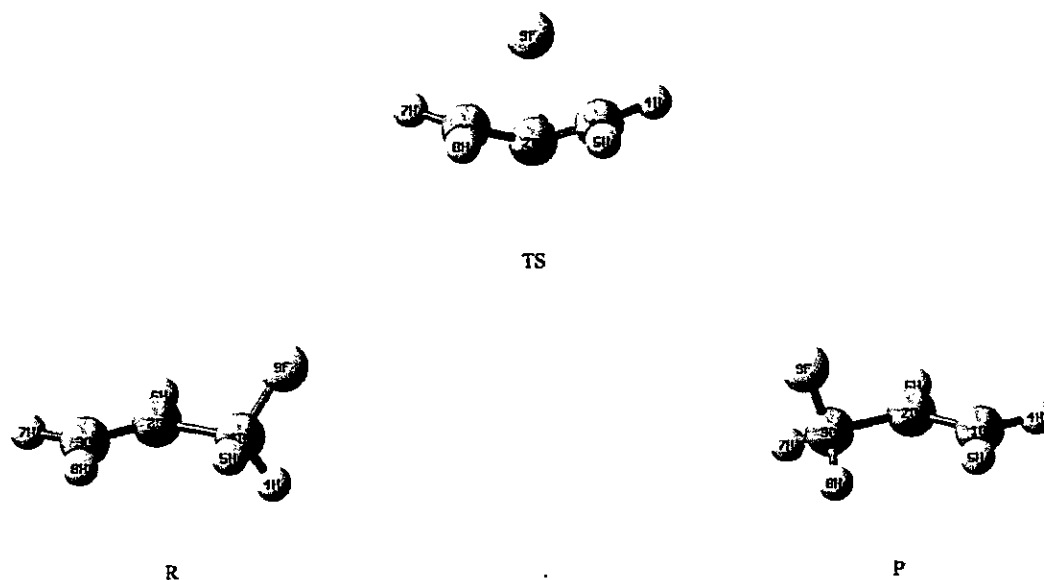


FIG. 1. Schematic representation of the optimized stationary points corresponding to the [1,3] fluorine sigmatropic shift in the 3FP system.

These values are much larger than the mean experimental value of 1.395 Å for the F–C single bond interaction as expected.<sup>13</sup> Early transition structures postulated at the intermediate neglect of differential overlap (INDO) or STO-4G

TABLE II. Computed structural parameters for reactant, product, and the transition structure of the [1,3] fluorine sigmatropic shift in the 3FP system obtained at the B3PW91/6-311g\*\* level of theory.

Parameter <sup>a</sup>	<i>Gauche</i> 3FP	<i>Cis</i> 3FP	TS
1-2	1.491	1.490	1.384
2-3	1.327	1.328	1.384
1-4	1.098	1.097	1.086
1-5	1.098	1.094	1.082
2-6	1.089	1.088	1.083
3-7	1.084	1.085	1.086
3-8	1.084	1.087	1.082
3-9	2.766	3.475	2.046
1-9	1.385	1.394	2.046
1-2-3	124.5	124.0	108.0
4-1-2	110.5	110.9	121.1
5-1-2	111.9	111.3	121.9
9-1-2	110.5	110.3	84.8
9-1-4	107.9	106.9	113.0
9-1-5	107.9	108.3	82.5
9-3-1	17.0	19.3	56.8
9-3-7	142.2	140.2	112.0
9-3-8	96.7	99.7	82.5
6-2-1	114.7	115.5	120.9
6-2-3	120.7	120.5	120.9
7-3-2	121.3	121.7	121.1
8-3-2	120.9	121.6	121.9
4-1-2-3	120.3	113.7	-149.6
5-1-2-3	-120.3	-7.9	41.9
9-1-2-3	0.0	-128.1	-35.9
9-3-2-1	35.3	41.0	35.9
6-2-1-3	180.0	-178.7	145.4
7-3-2-1	180.0	-177.8	149.6
8-3-2-1	0.0	1.8	-41.9

<sup>a</sup>Interatomic distances in Å, planar and dihedral angles in degrees.

level of calculation<sup>9</sup> do not correspond to real transition states, showing more than one imaginary frequency. Modified neglect of differential overlap (MNDO) and Austin model 1 (AM1) semiempirical TS structures<sup>10-12</sup> are in closer qualitative agreement with our B3PW91 results in Table II.

The *cis* 3FP is predicted to be 3.00 kJ/mol more stable than the *gauche*-3FP conformer. This value agrees well with the experimental one of  $3.15 \pm 0.30$  kJ/mol determined by temperature-dependent Raman spectrum studies<sup>61</sup> and with the  $2.52 \pm 0.30$  kJ/mol value obtained from a matrix isolation study.<sup>62</sup> However there is not a definitive value for the rotational conformational *cis/gauche* barrier, either from experimental or theoretical studies. Its value ranges from 694  $\pm$  274 to  $3.15 \pm 0.30$  kJ/mol. The most recent experimental determination for the gas phase comes from extrapolated rare gas solution temperature-dependent Fourier transform infrared spectra studies, which give a result of  $1.56 \pm 0.30$  kJ/mol.<sup>13</sup>

The present calculations are the best *ab initio* calculations on the sigmatropic shift of the fluorine atom in the 3FP system reported up to now. The zero-point-corrected activation energy is estimated to be 260.3 kJ/mol (62.2 kcal/mol). Experimental data are not available for this reaction process while the scarce theoretical values range from 430.9 kJ/mol (103 kcal/mol) for the gas phase to 167.5 kJ/mol (40 kcal/mol) by introducing some solvent effects based on early self-consistent reaction field models.<sup>9-12</sup> A more detailed study on the solvent effects remains to be carried out for this reaction process.

From Table I it is possible to verify that the maximum hardness principle (MHP)<sup>63</sup> and the minimum polarizability principle (MPP)<sup>64</sup> are satisfied for the allowed pericyclic reaction process. The TS is predicted to be softer and a more polarizable species than the corresponding 3FP reactant. The MHP it also satisfied for the comparison of the reactant, TS,



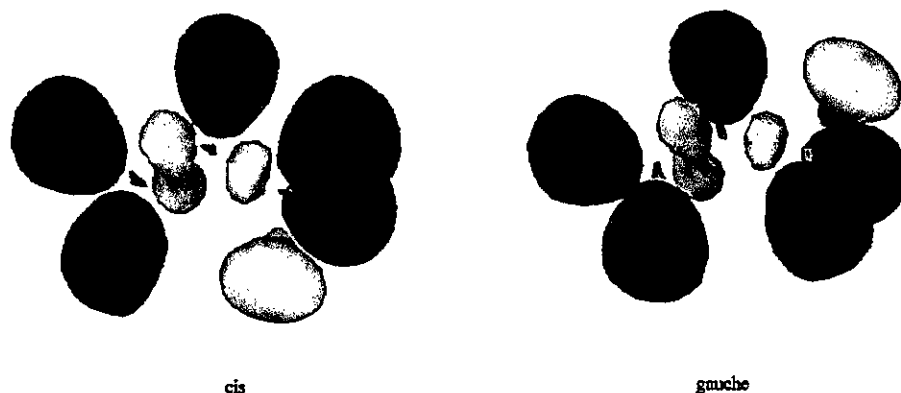


FIG. 2. Localization domains of 3FP conformers represented for ELF = 0.75, from the optimized wave functions at the B3PW91/6-311G\*\* level of theory.

and the product 3-fluoropropene, and also for the comparison including the *cis* and *gauche* conformers, at the HF/6-31G\* level of theory.<sup>65</sup> These results must be understood only on a semiquantitative basis due the small energy difference involved.

In Figs. 2 and 3 are depicted the topology of the electron localization domains (represented for ELF=0.75) for the *cis* and *gauche* conformers of the 3FP systems and for the TS structure, respectively. The organization of attractors in both the *cis* and *gauche* 3FP conformers is very similar. There are four core attractors corresponding to the C1, C2, C3, and F9 atoms, five protonated, disynaptic, valence attractors which correspond to the single bond between the C and H atoms  $V(C_i, H_j)_{i,j=1,4;1,5;2,6;3,7;3,8}$ , one disynaptic, valence attractor, corresponding to the single bond between C1 and C2 atoms  $V(C1, C2)$ , one disynaptic, valence attractor, corresponding to the single bonding between the C1 and F9 atoms  $V(C1, F)$ , and one monosynaptic, superbasis valence attractor, corresponding to the nonbonding electron pairs of the halogen F9 atom. The double bond between the C2 and C3 atoms appears as two disynaptic, valence attractors  $V_1(C2, C3)$ , and  $V_2(C2, C3)$  in the case of the *gauche* conformer. In the case of the *cis* isomer, it appears only as one disynaptic superbasis valence attractor  $V(C2, C3)$ . These split details, although not appreciable in Figs. 1 and 2, will

be discussed in the following in connection with the bifurcation analysis of the ELF domains.

The topological ELF representation of the valence electron density of halogen atoms, in the form of a cylindrical superbasis and not as three well separated lone electron pairs, is also well known.<sup>27</sup> The  $V(F, C1)$  basin is localized closer to the halogen atom and corresponds to a  $\sigma$  representation of the bonding between atoms of different electronegativity. In agreement with this fact, the relation between the valence attractors' distance  $[V(F, C1) \cdots C(F)]/[C(F) \cdots C(C1)]$  corresponds to 0.489 and 0.473 for the *cis* and *gauche* conformers, respectively.

In the case of the TS, there are four core attractors corresponding to the C1, C2, C3, and F9 atoms and five protonated, disynaptic, valence attractors which correspond to the single bond between the C-H pair of atoms  $V(C_i, H_j)_{i,j=1,4;1,5;2,6;3,7;3,8}$ . The bond between the C1-C2 and the C2-C3 pairs of atoms appears now as two single disynaptic, valence attractors  $V(C1, C2)$  and  $V(C2, C3)$ , respectively. Furthermore, two monosynaptic valence attractors appeared centered on C2 and F9 atoms,  $V(C2)$  and  $V_1(F)$ , respectively. These two basins correspond to part of the C1-C2-C3 and C1-F electron densities which has been reorganized in the process from the reactant toward the TS structure. A detailed analysis of the changes along the reaction pathway in this rearrangement will be presented in the following. Finally, we have the monosynaptic valence attractor, corresponding to the nonbonding electron density of halogen  $V_2(F)$ . Disynaptic valence attractor between the F9-C1 or F9-C3 pairs of atoms for the localized  $C_s$ -symmetry transition structure was not observed. This fact is in agreement with a picture of an ionic, electrostatic interaction, between both the F and the allyl fragments at the TS position on the reaction path, consistent with an ion-pair structure.

The values of ELF corresponding to bifurcations, leading to a reduction of the localization domains into domains containing fewer attractors, are presented in Figs. 4 and 5 for the 3FP systems and the TS, respectively. At the lowest values of the ELF function, the core and valence basins are fused for both reactant and TS. In the case of 3FP (*cis* and *gauche* conformers), a first split of the valence basins occurs at ELF=0.55, dividing the molecular space into the

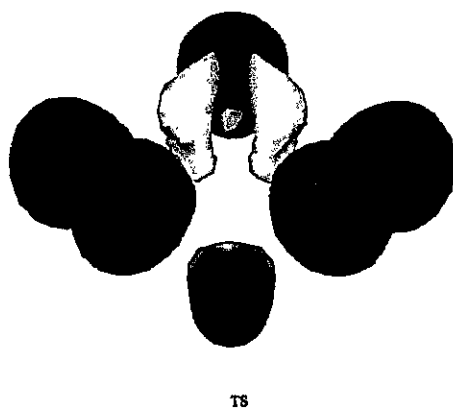


FIG. 3. Localization domains of the TS represented for ELF=0.75, from the optimized wave function at the B3PW91/6-311G\*\* level of theory.

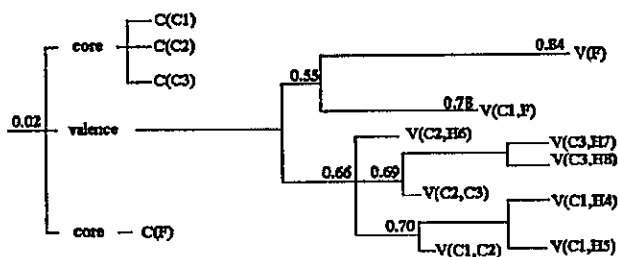


FIG. 4. The localization domain reduction tree diagram of 3FP (*cis* and *gauche*). The ELF values correspond to bifurcations yielding a reduction of the localization domains into domains containing fewer attractors.

$V(F) \cup V(C1, F)$  basins, and the  $V(C_i, H_j) \cup V(C_i, C_j)$  basins. On the other hand,  $V(C_i, H_j)$  valence basins reduce separately, as is indicated in Fig. 4.  $V(C2, H6)$  is separated at ELF=0.66, while  $V(C3, H7)$ ,  $V(C3, H8)$ , and  $V(C2, C3)$  are splitted at ELF=0.69. The remaining  $V(C1, H4)$ ,  $V(C1, H3)$ , and  $V(C1, C2)$  occurs at 0.70. The highest values of ELF (0.78 and 0.84) lead to a reduction of the valence basins related to the fluorine atom. In the case of the symmetrical TS, we obtain that the valence basins also splits into separated sets as for the 3FP systems, but ELF values for the reductions are lower in most cases. These splits are therefore consistent with the relative fluctuation values for the population basins, which will be discussed in the following.

The results of the topological analysis of the ELF function for the *cis*-3FP and the *gauche*-3FP systems as well as for the TS are presented in Tables III, IV, and V respectively. These tables show the basin populations  $\bar{N}_i$ , standard deviation  $\sigma(\bar{N}_i)$ , relative fluctuation  $\lambda(\bar{N}_i)$ , and the main contributions from other basins  $i(\%)$  to  $\sigma^2(\bar{N}_i)$  for each stationary point.

The core basin populations of C1, C2, and C3 are almost centered at the  $2.10e$  value. The core population of F9 in *cis* 3FP ( $2.14e$ ) is slightly higher than in the *gauche* isomer ( $2.08e$ ). The deviation from the expected  $2.00e$  value is usually interpreted as due to the penetration of the valence electrons in the core regions. The relative fluctuation values of the carbon atoms are relatively small (0.13), indicating small delocalizations of these core electron densities, while for the

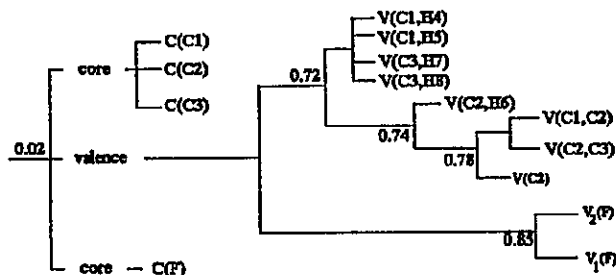


FIG. 5. The localization domain reduction tree diagram of TS. The ELF values correspond to bifurcations yielding a reduction of the localization domains into domains containing fewer attractors.

F9 atom the situation is different: A greater delocalization of this core electron density is implicated. In the *cis* conformer the delocalization is coming from both the valence fluorine attractor  $V(F)$  (89.6%) and from the valence  $V(F, C1)$  basin (6.5%). In the *gauche* isomer it mainly comes from the valence nonbonding F density  $V(F)$  (90.1%). The basin valence populations corresponding to the C-H pairs of atoms are very similar for both conformers of the 3FP molecule. Their delocalization (expressed as fluctuation values) on the double bond  $V(C2, C3)$ , on the single bond  $V(C1, C2)$ , and on the neighborhood  $V(C, H)$  basins are in good agreement with chemical intuition. The basin population on the  $V(C2, C3)$  basin is  $3.38e$  and  $3.51e$  for the *cis* and *gauche* conformers, respectively. In the first case the delocalization is lower (0.42) than in the last one [0.60 and 0.55 for the splitted  $V(C2, C3)$  basin]. Delocalization of the double bond occurs in both cases in a greater extension in vicinal  $V(C, H)$  basins and in a lower degree, with the  $V(C1, C2)$  basin corresponding to a single bond. The nonbonding valence electron density of  $V(F)$  is  $6.68e$  in the *cis* 3FP and  $6.74e$  in the *gauche* 3FP, but with a smaller delocalization value (0.17). The  $V(C1, F)$  basin is very delocalized (0.73), and it is exchanged mainly with the C(F) basin (66.2% for *gauche* 3FP and 65.4% for *cis* 3FP) but in the *cis* case some lower contributions arise from  $V(C1, H4)$ ,  $V(C1, H5)$ , and  $V(C1, C2)$  basins. Finally, it can be observed from the basin populations  $\bar{N}_i$ , the standard deviation  $\sigma(\bar{N}_i)$ , the relative fluctuation

TABLE III. *Cis*-3FP, basin populations  $\bar{N}_i$ , standard deviation  $\sigma(\bar{N}_i)$ , relative fluctuation  $\lambda(\bar{N}_i)$ , and main contributions of other basins  $i(\%)$  to  $\sigma^2(\bar{N}_i)$ .

	Basin	$\bar{N}_i$	$\sigma(\bar{N}_i)$	$\lambda(\bar{N}_i)$	Contribution analysis (%)
1	$V(C1, H4)$	2.02	0.80	0.31	2(29.5) 8(11.6) 10(26.2) 12(14.0) 13(9.4)
2	$V(C1, H5)$	2.03	0.80	0.32	1(29.5) 8(11.7) 10(26.1) 12(14.2) 13(9.5)
3	$V(C2, H6)$	2.08	0.81	0.32	6(10.8) 10(24.7) 11(46.1)
4	$V(C3, H8)$	2.07	0.82	0.32	5(29.1) 7(11.1) 11(45.9)
5	$V(C3, H7)$	2.11	0.81	0.31	4(29.2) 7(11.8) 11(46.9)
6	C(C2)	2.11	0.53	0.13	3(25.8) 10(23.8) 11(40.3)
7	C(C3)	2.11	0.53	0.13	4(26.4) 5(28.1) 11(39.1)
8	C(C1)	2.10	0.52	0.13	1(27.4) 2(27.7) 10(25.4) 13(7.9) 12(7.0)
9	C(F)	2.14	0.66	0.20	12(89.6) 13(6.5)
10	$V(C1, C2)$	2.09	1.03	0.51	1(15.7) 2(15.8) 3(15.4) 11(23.7) 12(6.6) 13(5.1)
11	$V(C2, C3)$	3.51	1.21	0.42	3(20.9) 4(20.9) 5(21.3) 10(17.1)
12	$V(F)$	6.68	1.08	0.17	9(33.1) 1(7.6) 2(7.8) 10(6.0) 13(38.6)
13	$V(C1, F)$	0.96	0.83	0.73	1(8.7) 2(8.9) 10(7.8) 12(65.4)

TABLE IV. *Gauche*-3FP, basin populations  $\bar{N}_i$ , standard deviation  $\sigma(\bar{N}_i)$ , relative fluctuation ( $\lambda(\bar{N}_i)$ ), and main contributions of other basins  $i(\%)$  to  $\sigma^2(\bar{N}_i)$ .

	Basin	$\bar{N}_i$	$\sigma(\bar{N}_i)$	$\lambda(\bar{N}_i)$	Contribution analysis (%)
1	C(C1)	2.10	0.52	0.13	2(28.2) 3(27.9) 14(8.9) 13(7.5)
2	V(C1,H4)	2.06	0.81	0.32	1(11.7) 3(29.9) 10(25.2) 13(14.7) 14(8.9)
3	V(C1,H5)	2.06	0.80	0.31	1(11.6) 2(30.1) 10(24.8) 13(13.9) 14(8.9)
4	C(C2)	2.12	0.53	0.13	5(28.1) 10(23.5) 11(15.4) 12(22.2)
5	V(C2,H6)	2.13	0.82	0.32	4(11.6) 10(24.7) 11(19.0) 12(25.1)
6	V(C3,H7)	2.12	0.82	0.32	7(30.1) 8(11.6) 11(21.2) 12(23.6)
7	V(C3,H8)	2.11	0.81	0.31	6(30.7) 8(11.9) 11(19.5) 12(20.9)
8	C(C3)	2.10	0.53	0.13	6(27.9) 7(28.2) 11(16.3) 12(20.9)
9	C(F)	2.08	0.65	0.20	13(90.1)
10	V(C1,C2)	2.06	1.03	0.51	2(15.6) 3(15.3) 5(15.9) 11(11.4) 12(12.7)
11	V <sub>1</sub> (C2,C3)	1.48	0.94	0.60	5(14.4) 6(15.9) 7(14.4) 10(13.0) 12(28.1)
12	V <sub>2</sub> (C2,C3)	1.90	1.02	0.55	5(16.3) 6(15.2) 7(16.4) 10(12.8) 11(24.1)
13	V(F)	6.74	1.07	0.17	9(33.2) 14(39.1)
14	V(F,C1)	0.93	0.82	0.73	13(66.2)

$\lambda(\bar{N}_i)$ , and the main contributions of other basins  $i(\%)$  to  $\sigma^2(\bar{N}_i)$  (in Tables III and IV), that the bonding interactions are more stressed in the *cis* conformer than in the *gauche* one. This is consistent with a lower total energy for the *cis* 3FP system, as predicted from both theoretical and spectroscopy studies.<sup>13,15</sup>

In the case of the transition state, the calculated electron populations follow the  $C_s$  symmetry of the allowed suprafacial pathway. The core populations for the C1, C2, C3, and F9 are 2.09e, 2.10e, 2.09e, and 2.15e, respectively. The deviations from the expected 2.00e value are lower for the C atoms than for F. Here there is a more extensive penetration of valence populations in the core of the halogen center than in the 3FP system. The populations of valence  $V(C1, C2)$  and  $V(C2, C3)$  basins are identically equal to 2.55e, which is an intermediate value in the evolution between the single and double bond populations. The valence basin centered on the C2 and F9 atoms,  $V(C2)$  and  $V_1(F)$ , have populations of 0.30e and 1.10e, respectively. By a direct comparison of the sum of population basins of both fragments from Table V,

and incorporating the nuclear positive charges, it can be determined that the fluorine atom is migrating at the TS position with  $-0.6e$ . The transition state associated with the<sup>1,3</sup> sigmatropic shift of the fluorine atom in 3FP can be viewed from the topological analysis of the ELF function as an intimate ion-pair  $[C_3H_5^{\delta+} \cdots F^{\delta-}]^\ddagger$  with an electron transfer of 0.6e. This view is emphasized by the analysis of the fluctuation contributions. It can be seen from Table V that core populations are little delocalized (0.12 for C atoms and 0.18 for F). The core population basin C(F) is exchanged with their valence  $V_1(F)$  (12.2%) and  $V_2(F)$  (82.6%) basins. There is not any disynaptic valence basin for the F9-C1 or F9-C3 pairs of atoms while the populations in the monosynaptic valence  $V_1(F)$  and  $V(C2)$  basins are present with high values of relative fluctuations (0.74 and 0.90, respectively). The  $V_1(F)$  population is interchanged mainly with the non-bonding density on the halogen atom (77.8%), and in much lower degree with its core basin C(F) (6.1%). The  $V(C2)$  population basin, on the other hand, is mainly delocalized on

TABLE V. TS, basin populations  $\bar{N}_i$ , standard deviation  $\sigma(\bar{N}_i)$ , relative fluctuation  $\lambda(\bar{N}_i)$ , and main contributions of other basins  $i(\%)$  to  $\sigma^2(\bar{N}_i)$ .

	Basin	$\bar{N}_i$	$\sigma(\bar{N}_i)$	$\lambda(\bar{N}_i)$	Contribution analysis (%)
1	C(C3)	2.09	0.51	0.12	5(29.8) 6(29.0) 11(30.3)
2	C(C1)	2.09	0.51	0.12	4(29.8) 7(29.0) 10(30.3)
3	C(C2)	2.10	0.52	0.13	8(29.2) 10(28.0) 11(28.0)
4	V(C1,H4)	2.13	0.80	0.30	2(11.9) 7(31.9) 8(5.0) 10(32.9)
5	V(C3,H7)	2.13	0.80	0.30	1(11.9) 6(31.9) 8(5.0) 11(32.9)
6	V(C3,H8)	2.11	0.82	0.32	1(11.1) 5(30.6) 11(30.2)
7	V(C1,H5)	2.11	0.82	0.32	2(11.1) 4(30.6) 10(30.2)
8	V(C2,H6)	2.24	0.85	0.32	3(10.9) 10(30.9) 11(30.9)
9	C(F)	2.15	0.63	0.18	12(12.2) 13(82.6)
10	V(C1,C2)	2.55	1.12	0.49	2(6.2) 3(6.0) 4(16.7) 7(16.0) 8(17.7) 11(18.3) 12(5.9) 14(6.0)
11	V(C2,C3)	2.55	1.12	0.49	1(6.2) 3(6.0) 5(16.7) 6(16.0) 8(17.7) 10(18.3) 12(5.9) 14(6.0)
12	V <sub>1</sub> (F)	1.10	0.89	0.74	13(77.8) 10(5.5) 11(5.5)
13	V <sub>2</sub> (F)	6.35	1.16	0.21	9(6.1) 12(77.8)
14	V(C2)	0.30	0.52	0.90	8(16.6) 10(28.1) 11(28.1)

TABLE VI. Basin populations  $\bar{N}_i$ , standard deviation  $\sigma(\bar{N}_i)$ , relative fluctuation  $\lambda(\bar{N}_i)$ , and main contributions of other basins  $i$  (%) to  $\sigma^2(\bar{N}_i)$  for (a) point  $a$  in Fig. 6, (b) point  $b$  in Fig. 6, (c) point  $c$  in Fig. 6, (d) point  $d$  in Fig. 6, (e) point  $e$  in Fig. 6, (f) point  $f$  in Fig. 6, (g) point  $g$  in Fig. 6, (h) point  $h$  in Fig. 6, (i) point  $i$  in Fig. 6, (j) point  $j$  in Fig. 6.

	Basin	$\bar{N}_i$	$\sigma(\bar{N}_i)$	$\lambda(\bar{N}_i)$	Contribution analysis (%)
(a)					
1	C(C2)	2.12	0.53	0.13	4(29.2) 10(21.2) 11(18.9) 12(20.0)
2	C(C1)	2.08	0.52	0.13	3(28.5) 6(29.5) 10(22.4)
3	V(C1,H4)	2.03	0.79	0.31	2(12.1) 6(31.7) 10(25.5) 13(12.3) 14(10.5)
4	V(C2,H6)	2.18	0.83	0.31	1(11.9) 7(5.7) 8(5.6) 10(24.2) 11(21.9) 12(23.0)
5	C(C3)	2.10	0.52	0.13	7(28.0) 8(28.4) 11(18.8) 12(18.0)
6	V(C1,H5)	2.07	0.81	0.31	2(12.2) 3(30.7) 10(25.0) 13(13.3)
7	V(C3,H7)	2.12	0.81	0.31	5(11.6) 8(30.9) 11(21.4) 12(23.1)
8	V(C3,H8)	2.14	0.83	0.32	4(5.5) 5(11.3) 7(29.7) 11(23.0) 12(20.1)
9	C(F)	2.12	0.65	0.20	13(87.4) 14(8.8)
10	V(C2,C1)	2.03	1.02	0.51	1(5.7) 2(5.8) 3(15.5) 4(16.0) 6(15.8) 11(12.1) 12(10.9)
11	V(C2,C3)	1.67	0.98	0.58	1(5.5) 4(15.5) 5(5.3) 7(14.6) 8(16.3) 10(12.9) 12(26.3)
12	V(C2,C3)	1.65	0.98	0.58	1(5.8) 4(16.4) 7(15.4) 8(14.4) 10(11.8) 11(26.5)
13	V(F)	6.63	1.08	0.18	3(6.6) 6(7.4) 9(31.3) 10(6.1) 14(41.9)
14	V(F,C1)	1.05	0.87	0.71	3(8.8) 6(8.7) 10(7.4) 13(65.5)
(b)					
1	C(C2)	2.10	0.52	0.13	6(28.3) 10(22.8) 11(19.8) 12(18.9)
2	C(C3)	2.10	0.52	0.13	7(26.9) 8(27.9) 11(19.5) 12(18.9)
3	C(C1)	2.09	0.51	0.13	4(27.2) 5(29.4) 10(23.6) 13(6.9) 14(8.4)
4	V(C1,H5)	2.04	0.80	0.31	3(11.2) 5(30.7) 10(25.0) 13(13.6) 14(9.8)
5	V(C1,H4)	2.08	0.80	0.31	1(11.4) 8(5.1) 10(24.7) 13(13.7) 14(9.8)
6	V(C2,H6)	2.16	0.82	0.31	1(11.4) 7(5.3) 8(5.1) 10(24.7) 11(23.7) 12(22.1)
7	V(C3,H7)	2.10	0.81	0.31	2(11.3) 6(5.5) 8(30.7) 11(24.0) 12(21.1)
8	V(C3,H8)	2.09	0.82	0.32	28(11.2) 6(5.1) 7(29.4) 11(20.8) 12(22.1)
9	C(F)	2.13	0.64	0.19	13(88.5) 14(7.3)
10	V(C2,C1)	2.07	1.02	0.51	1(5.9) 3(5.9) 4(15.2) 5(15.4) 6(16.0) 11(11.4) 12(12.4) 13(6.7) 14(5.3)
11	V(C3,C2)	1.72	1.00	0.58	1(5.4) 2(5.3) 6(16.2) 7(15.7) 8(14.2) 10(12.1) 12(26.2)
12	V(C3,C2)	1.68	0.98	0.57	1(5.3) 2(5.3) 6(15.5) 7(14.1) 8(15.5) 10(13.5) 11(26.9)
13	V(F)	6.65	1.09	0.18	4(7.4) 5(7.4) 9(31.2) 10(5.9) 14(40.4)
14	V(F,C1)	1.00	0.85	0.72	4(8.6) 5(8.7) 10(7.8) 13(65.8)
(c)					
1	C(C1)	2.12	0.52	0.13	4(27.0) 5(29.7) 10(24.3) 12(7.2) 13(6.6)
2	C(C2)	2.11	0.53	0.13	8(29.0) 10(22.1) 11(38.4)
3	C(C3)	2.10	0.52	0.13	6(27.5) 7(27.5) 11(38.1)
4	V(C1,H5)	2.05	0.80	0.31	1(11.5) 5(30.9) 10(25.3) 12(13.9) 13(8.5)
5	V(C1,H4)	2.07	0.79	0.31	1(12.7) 4(31.0) 10(25.7) 12(13.7) 13(8.9)
6	V(C3,H8)	2.08	0.82	0.33	3(11.1) 7(29.2) 11(41.9) 12(5.1)
7	V(C3,H7)	2.10	0.80	0.31	3(11.5) 6(30.5) 8(5.3) 11(44.9)
8	V(C2,H6)	2.15	0.82	0.32	2(11.9) 7(5.1) 10(24.6) 11(45.8)
9	C(F)	2.16	0.65	0.20	12(89.1) 13(6.5)
10	V(C2,C1)	2.09	1.03	0.51	1(6.2) 2(5.8) 4(15.2) 5(15.3) 8(15.7) 11(24.3) 12(6.8)
11	V(C3,C2)	3.38	1.20	0.43	2(7.4) 3(7.2) 6(19.6) 7(20.1) 8(21.5) 10(17.8)
12	V(F)	6.77	1.07	0.17	4(7.7) 5(7.6) 9(33.1) 10(6.3) 13(35.8)
13	V(F,C1)	0.83	0.79	0.76	4(8.6) 5(8.9) 10(8.1) 12(65.0)
(d)					
1	C(C2)	2.11	0.53	0.13	6(28.9) 10(22.9) 11(38.0)
2	C(C1)	2.09	0.51	0.13	4(27.9) 5(30.2) 10(26.3) 12(6.7)
3	C(C3)	2.11	0.52	0.13	7(27.4) 8(28.3) 22(36.5)
4	V(C1,H5)	2.06	0.80	0.31	2(11.4) 5(31.1) 10(26.0) 12(14.9) 13(6.6)
5	V(C1,H4)	2.09	0.79	0.30	2(12.6) 4(31.7) 10(27.1) 12(13.3) 13(6.7)
6	V(C2,H6)	2.17	0.83	0.32	1(11.7) 7(5.1) 10(25.5) 11(44.6)
7	V(C3,H7)	2.09	0.80	0.31	3(11.6) 6(5.4) 8(30.8) 11(43.4)
8	V(C3,H8)	2.10	0.82	0.32	3(11.4) 7(29.3) 11(39.8) 12(6.4)
9	C(F)	2.14	0.65	0.19	12(91.5) 13(4.0)
10	V(C2,C1)	2.18	1.05	0.50	1(5.8) 2(6.3) 4(15.2) 5(15.6) 6(15.9) 11(24.3)
11	V(C3,C2)	3.29	1.20	0.44	1(7.3) 3(6.9) 6(21.3) 7(19.4) 8(18.7) 10(18.6)
12	V(F)	7.02	1.04	0.15	4(8.9) 5(7.8) 9(35.5) 10(7.5) 13(27.6)
13	V(F,C1)	0.55	0.68	0.83	4(9.2) 5(9.2) 10(8.1) 12(64.6)

TABLE VI. (Continued.)

	Basin	$\bar{N}_i$	$\sigma(\bar{N}_i)$	$\lambda(\bar{N}_i)$	Contribution analysis (%)
(e)					
1	C(C1)	2.11	0.51	0.13	3(30.3) 4(29.0) 10(26.4) 12(8.7)
2	C(C2)	2.11	0.53	0.13	9(28.5) 10(24.0) 11(36.9)
3	V(C1,H4)	2.08	0.79	0.30	1(12.8) 4(31.7) 10(28.0) 12(18.2)
4	V(C1,H5)	2.08	0.80	0.31	1(11.9) 3(30.8) 10(26.3) 12(20.3)
5	V(C3,H7)	2.14	0.81	0.31	6(11.6) 7(30.7) 9(5.6) 11(41.0)
6	C(C3)	2.10	0.52	0.13	5(28.4) 7(28.1) 11(35.3)
7	V(C3,H8)	2.10	0.82	0.32	5(30.4) 6(11.4) 11(37.0) 12(8.0)
8	C(F)	2.12	0.64	0.19	12(95.8)
9	V(C2,H6)	2.17	0.83	0.32	2(11.5) 5(5.4) 10(26.3) 11(43.0)
10	V(C2,C1)	2.25	1.06	0.50	1(6.2) 2(5.9) 3(15.6) 4(15.1) 9(16.1) 11(24.6)
11	V(C3,C2)	3.16	1.19	0.45	2(7.3) 5(19.3) 6(6.7) 7(17.5) 9(21.0) 10(19.6)
12	V(F)	7.57	0.97	0.12	3(12.2) 4(13.9) 7(5.7) 8(42.2) 10(12.1)
(f)					
1	C(C3)	2.09	0.51	0.12	3(29.5) 4(30.7) 10(26.3) 12(8.2)
2	C(C2)	2.10	0.53	0.13	7(27.8) 10(23.9) 11(38.1)
3	V(C3,H7)	2.07	0.79	0.30	1(12.3) 4(31.8) 10(27.8) 12(18.5)
4	V(C3,H8)	2.11	0.81	0.31	1(12.3) 3(30.7) 10(26.2) 12(20.2)
5	V(C1,H5)	2.10	0.82	0.32	6(30.4) 8(11.5) 11(37.1) 12(8.0)
6	V(C1,H4)	2.13	0.81	0.31	5(30.9) 7(5.4) 8(11.2) 11(41.3)
7	V(C2,H6)	2.15	0.82	0.32	2(11.3) 6(5.2) 10(26.3) 11(43.6)
8	C(C1)	2.10	0.52	0.13	5(28.6) 6(27.4) 11(35.9)
9	C(F)	2.14	0.65	0.20	12(95.7)
10	V(C3,C2)	2.25	1.06	0.50	1(6.1) 2(5.9) 3(15.6) 4(15.2) 7(15.9) 11(25.0) 12(9.8)
11	V(C2,C1)	3.21	1.19	0.44	2(7.4) 5(17.3) 6(19.0) 7(20.9) 8(6.8) 10(19.7)
12	V(F)	7.55	0.97	0.13	3(12.2) 4(13.9) 5(5.7) 9(42.5) 10(11.6) 11(7.1)
(g)					
1	C(C2)	2.12	0.53	0.13	5(28.3) 10(22.9) 11(38.3)
2	C(C3)	2.09	0.51	0.12	3(30.1) 4(28.0) 10(26.4) 12(10.0)
3	V(C3,H7)	2.07	0.79	0.30	2(12.5) 4(31.7) 10(27.2) 12(8.9)
4	V(C3,H8)	2.07	0.80	0.31	2(11.4) 3(30.9) 10(26.0) 12(20.8)
5	V(C2,H6)	2.14	0.82	0.32	1(11.7) 8(5.1) 10(5.4) 11(44.7)
6	C(C1)	2.11	0.52	0.13	7(27.9) 8(27.6) 11(36.6)
7	V(C1,H5)	2.08	0.82	0.32	6(11.4) 8(29.6) 11(39.4) 12(6.8)
8	V(C1,H4)	2.11	0.80	0.31	5(5.4) 6(11.6) 7(30.5) 11(43.3)
9	C(F)	2.16	0.65	0.20	12(94.5)
10	V(C3,C2)	2.19	1.05	0.50	1(5.9) 2(6.3) 3(15.6) 4(15.2) 5(15.7) 11(24.5) 12(10.3)
11	V(C2,C1)	3.29	1.20	0.44	1(7.5) 5(21.2) 6(7.0) 7(18.3) 8(19.5) 10(18.7)
12	V(F)	7.44	1.01	0.14	3(11.7) 4(13.2) 9(39.5) 10(11.2) 11(5.8) 13(8.8)
13	V(F,C3)	0.12	0.34	0.95	3(5.8) 12(79.3)
(h)					
1	C(C3)	2.11	0.52	0.13	4(28.0) 6(31.1) 10(23.6) 12(6.8) 13(5.6)
2	C(C2)	2.11	0.53	0.13	5(29.2) 10(22.5) 11(37.8)
3	C(C1)	2.09	0.52	0.13	7(27.6) 8(27.4) 11(37.8)
4	V(C3,H8)	2.05	0.80	0.31	1(11.8) 6(31.1) 10(25.2) 12(13.7)
5	V(C2,H6)	2.18	0.83	0.31	2(11.8) 7(5.0) 8(5.3) 10(24.8) 11(45.2)
6	V(C3,H7)	2.10	0.80	0.31	1(13.1) 4(31.1) 10(25.8) 12(13.5) 13(8.4)
7	V(C1,H5)	2.08	0.82	0.33	3(11.0) 5(5.1) 8(29.5) 11(41.4) 12(5.2)
8	V(C1,H4)	2.12	0.81	0.31	3(11.4) 5(5.6) 7(30.7) 11(45.5)
9	C(F)	2.17	0.66	0.20	12(89.1) 13(6.4)
10	V(C1,C2)	2.08	1.03	0.51	1(6.0) 2(5.8) 4(15.2) 5(16.0) 6(15.6) 11(24.0) 12(6.8)
11	V(C2,C3)	3.34	1.20	0.43	2(7.3) 3(7.1) 5(21.6) 7(19.5) 8(20.1) 10(17.7)
12	V(F)	6.77	1.07	0.17	4(7.7) 6(7.6) 9(33.6) 10(6.3) 13(34.9)
13	V(F,C3)	0.80	0.78	0.76	4(8.8) 6(8.9) 10(7.9) 12(65.2)
(i)					
1	C(C3)	2.08	0.52	0.13	3(27.2) 7(31.8) 10(22.5) 13(7.0) 14(7.2)
2	C(C2)	2.10	0.52	0.13	5(28.9) 10(22.5) 11(19.0) 12(19.4)
3	V(C3,H8)	2.04	0.80	0.31	1(11.4) 7(31.5) 10(25.0) 13(13.7) 14(9.0)
4	C(C1)	2.10	0.52	0.13	5(28.0) 8(27.3) 11(19.0) 12(18.5)
5	V(C1,H4)	2.11	0.81	0.31	4(11.7) 6(5.5) 8(30.6) 11(23.9) 12(21.0)
6	V(C2,H6)	2.17	0.83	0.31	2(11.6) 5(5.2) 8(5.0) 10(24.6) 6(22.6) 12(23.1)
7	V(C3,H7)	2.11	0.81	0.31	1(13.1) 3(31.0) 10(25.3) 13(14.0) 14(8.9)
8	V(C1,H5)	2.09	0.82	0.32	4(11.0) 5(29.5) 6(5.1) 11(20.5) 12(22.1)
9	C(F)	2.14	0.65	0.20	13(89.4) 14(6.4)

TABLE VI. (Continued.)

	Basin	$\bar{N}_i$	$\sigma(\bar{N}_i)$	$\lambda(\bar{N}_i)$	Contribution analysis (%)
10	$V(C3,C2)$	2.05	1.02	0.51	1(5.8) 2(5.8) 6(16.0) 7(15.7) 11(11.2) 12(12.6) 13(6.9)
11	$V(C2,C1)$	1.67	0.99	0.58	2(5.3) 4(5.3) 5(16.0) 6(15.8) 8(14.2) 10(12.0) 12(26.5)
12	$V(C2,C1)$	1.70	0.99	0.57	2(5.4) 4(5.2) 5(14.0) 6(16.1) 8(15.3) 10(13.6) 11(26.5)
13	$V(F)$	6.75	1.07	0.17	3(7.6) 7(7.9) 9(32.7) 10(6.3) 14(37.1)
14	$V(F,C3)$	0.87	0.81	0.75	3(8.9) 7(8.9) 10(7.4) 13(65.3)
(j)					
1	$C(C2)$	2.12	0.53	0.13	8(28.5) 10(21.2) 11(18.2) 13(21.2)
2	$C(C3)$	2.08	0.51	0.13	4(27.9) 7(29.3) 10(22.3) 13(6.8) 14(9.4)
3	$C(C1)$	2.10	0.52	0.13	5(27.9) 6(27.4) 11(19.4) 12(18.5)
4	$V(C3,H8)$	2.06	0.80	0.31	3(11.5) 7(30.6) 10(25.0) 13(13.3) 14(10.5)
5	$V(C1,H5)$	2.11	0.83	0.32	3(11.2) 6(29.6) 8(5.4) 11(22.0) 12(21.2)
6	$V(C1,H4)$	2.11	0.81	0.31	3(11.4) 5(30.8) 8(5.8) 11(22.1) 12(22.8)
7	$V(C3,H7)$	2.05	0.80	0.31	2(12.3) 4(31.1) 10(25.1) 13(12.9) 14(10.9)
8	$V(C2,H6)$	2.16	0.83	0.32	1(11.7) 5(5.4) 6(5.5) 10(24.3) 11(22.5) 12(22.9)
9	$C(F)$	2.12	0.65	0.20	13(87.8) 14(8.3)
10	$V(C3,C2)$	2.02	1.01	0.51	1(5.7) 2(5.7) 4(15.6) 7(15.4) 8(16.1) 11(11.7) 12(11.6) 13(6.6) 14(5.7)
11	$V(C2,C1)$	1.69	0.98	0.57	1(5.4) 3(5.5) 5(15.5) 6(15.1) 8(15.9) 10(12.6) 12(26.4)
12	$V(C2,C1)$	1.69	0.99	0.58	1(6.1) 3(5.2) 5(14.8) 6(15.3) 8(16.0) 10(12.2) 11(26.1)
13	$V(F)$	6.57	1.09	0.18	4(7.2) 7(6.9) 9(31.0) 10(5.7) 14(42.5)
14	$V(F,C3)$	1.10	0.88	0.70	4(8.7) 7(8.9) 10(7.6) 13(65.4)

the  $V(C2,H6)$  (16.6%) as well as the  $V(C1,C2)$  (28.1%) and  $V(C2,C3)$  (28.1%) basins.

With the aim to study in more detail how the electron density rearranges along the [1,3] F sigmatropic shift, the topological analysis of the ELF function has been carried out also at several optimized points on the IRC pathway. Tables VI(a)–VI(j) show the basin populations, the standard deviation, the relative fluctuation, and the main contributions from other basins, for these selected points along the reaction coordinate corresponding to the allowed suprafacial shift. The corresponding localization domains for each stationary point are depicted in Fig. 6 for the ELF=0.75 value. The forward (positive) direction of the transition vector (TV) points out to the conformation of 3FP where the F atom is bonded to C1, and the backward (negative) one leads to a situation where the halogen is bonded to the C3 atom. Following the evolution of the reaction coordinate from the positive to the negative direction of the TV, we can observe the changes of the bonding characteristics for the complete reaction process. From the analysis of basin populations in Table VI and from Fig. 6, it is clear how the double bond is being transferred from the C3–C1 pair to the C2–C1 pair of atoms through the changes along the concerted migration of the fluorine atom from the C1 to the C3 ends. At highest values of the reaction coordinate, the almost completed C=C double bond appears as separated basins at points (a) and (b) from the positive side of the TV and on points (i) and (j) from the negative one.

Four different types of basins can be clearly identified with respect to its delocalization values [i.e.,  $\lambda(\bar{N}_i)$ ], whose patterns do not change significantly through the reaction progress: The lowest values of delocalization (0.13) are for the core basins corresponding to the carbon centers, as well as for the core and the nonbonding valence density basins of the fluorine atom  $C(F)$  (0.20) and  $V(F)$  (0.18), respectively. It must be noted that the localization for the  $V(F)$  basin

slightly increases from the reactant and product valley to the TS region (i.e., 0.18 for b, 0.15 for d, 0.12 for e; 0.18 for j, 0.14 for g, 0.13 for f). Main contributions to the carbon core populations come from the nearest valence basins corresponding to the C–H bonds and to the associated C–C bond. Other contributions from the  $V(F)$  nonbonding and C–F bonding densities appear in the proximity of the TS. For example, the  $C(C1)$  basin exchanges its population mainly with the  $C(C1,H4)$ ,  $C(C1,H5)$ , and the  $V(C1,C2)$  basins (28.5%, 29.5%, and 22.4%, respectively) for point (a), while in (d) there are also contributions from the  $V(C1,F)$  and  $V(F)$  (6.6% and 7.2%) basins. The core  $C(F)$  and the valence  $V(F,C1)$  basins are interchanged in 8.8%, 7.3%, 6.5%, and 4.0% at (a), (b), (c), and (d) structures on the positive side of the TV, respectively. At the (f), TS, and (g) points on the pathway, the basins  $V(F,C1)$  and  $V(F,C2)$  are not observed. On the negative side of the TV, the contributions from the  $V(F,C3)$  basin to the  $C(F)$  one are: 1.0%, 6.4%, 5.4% and 8.3% for (g), (h), (i), and (j) points respectively. Configurations closer to the TS show a greater delocalization of the  $V(F)$  population, in agreement with a most covalent character for lower energy structures on the path. In the structure (f), for example, which is localized at +1.18 on the reaction coordinate, the main contributions are: 42.2% from  $C(F)$ , 13.9% from  $V(C1,H5)$ , 12.2% from  $V(C1,H4)$ , 12.1% from  $V(C1,C2)$ , 6.9% from  $V(C2-C3)$  and 5.7% from  $V(C3,H8)$ . Structure (g), at –1.18 position on the IRC, shows contributions to the  $V(F)$  population basin of 42.5%, 13.9%, 12.2%, 11.0%, 7.1%, and 5.7% from the  $C(F)$ ,  $V(C3,H8)$ ,  $V(C3,H7)$ ,  $V(C2,C3)$ ,  $V(C1,C2)$ , and  $V(C1,H5)$  basins respectively. Thus, the core populations of the C and F atoms are not significantly varied as can be expected along this Pericyclic process. These basins retain a mean value of 2.10e (for C) and 2.15e (for F) through the complete pathway, with a relatively small delocalization.

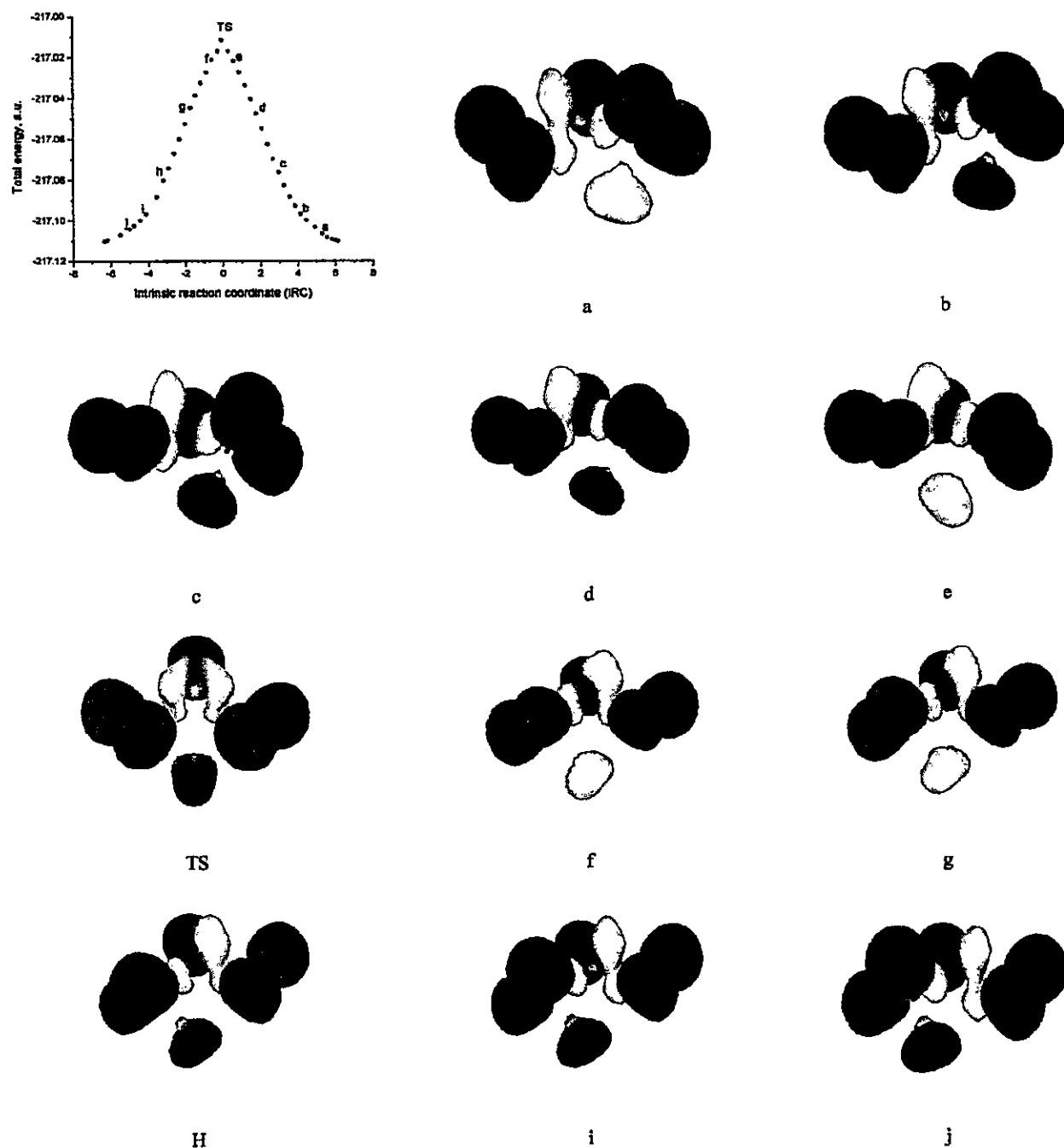


FIG. 6. Localization domains for selected points along the IRC pathway of [1,3] fluorine sigmatropic shift in 3FP, represented for  $ELF=0.75$ , from the optimized wave functions at the B3PW91/6-311G\*\* level of theory.

Low delocalization of the nonbonding valence basin of the fluorine atom is also evidenced (0.13–0.18), but populations are continuously increased from the reactant or product to the TS. The highly delocalized (0.74)  $V1(F)$  basin at the TS appears with a population of 1.07e.

Medium values for delocalization (0.31) are associated with the disynaptic valence basins corresponding to the C–H bonds. Populations are centered on the mean value of 2.10e

through the reaction process, with main contributions from the nearest  $V(C-H)$ ,  $V(C-C)$  valence basins and the neighborhoods  $C(C)$  core basins. It must be noted that the  $V(C2, H6)$  basin presents a slightly but significant greater population along the pathway, which is increased in the proximity of the TS structure. This results agree well with the fluctuation patterns of basins populations discussed previously and with the chemical intuition suggesting a charge

rearrangement which involves C2 as a fluxing channel for the electronic density in the shift of the double bond as the reaction is progressing. A clearly definite disynaptic valence basin appears at the TS structure with  $0.30e$  and a high delocalization (0.90) value.

Slightly bigger delocalization values (0.45–0.58) are associated with the rearrangement of the electron populations through the C1–C2–C3 framework. Population on the  $V(C1, C2)$  basin is increased from the  $2.03e$  in point (a) to  $3.38e$  at point (j), while population on the  $V(C2, C3)$  valence basin is decreased correspondingly from  $3.32e$  to  $2.02e$ . Main contributions to the  $V(C1, C2)$  and  $V(C2, C3)$  valence populations come from the nearest  $V(C, C)$  and the neighborhood  $V(C-H)$  valence basins. It must be noted that the topological analysis of the ELF function along the pathway clearly shows that the allowed electronic rearrangement from the TS to the reactant or product valleys involves important fluctuation contributions coming also from the  $V(C, H)$ ,  $V(C, C)$ , and the  $V(F)$  valence basins.

The greatest delocalization values (0.71–0.90) correspond finally with valence populations associated with the F–C1 bond breaking  $V(F, C1)$ , and with the F–C3 bond formation  $V(F, C3)$ . These populations agree with the chemical intuition for such a process between the F and C centers. Thus, the  $V(F, C1)$  population decreases monotonically from  $a(1.00e)$  to  $d(0.55e)$  and the  $V(F, C3)$  increases from  $g(0.12e)$  to  $j(1.10e)$ . It must be noted that the main contributions arise from the  $V(F)$  valence basin (>60%), yet other not depreciable effects come from the neighborhood  $V(C, H)$  valence basins, which appear to be acting as fluxional reservoirs along the complete electron rearrangement.

Topological analysis of the ELF permits us to obtain a very nice revealing picture of how this sigmatropic process can be understood, which complement the traditional view of an allowed Pericyclic reaction process explained only in terms of symmetry selection rules.

## CONCLUSIONS

The allowed [1,3] sigmatropic shift of fluorine in 3FP has been investigated through the topological analysis of ELF, by using the electron density obtained from optimized stationary points at the B3PW91/6-311G\*\* level of theory. The allowed suprafacial TS has been characterized in terms of an intimate ion pair with an electron charge separation of  $0.6e$  between the allyl and the fluorine fragments. The electron population of the basins at the TS belong to the  $C_s$  overall point group of this structure. This very intuitive aspect of the reaction mechanism can be observed from the populations in Table V and Fig. 6. A complete description of the interconversion has been obtained from the analysis of the basin properties along the reaction coordinate, and it is observed how the covalent bonding character is increased from the TS toward the 3FP reactant and product conformations. Finally, it can be also emphasized from the ELF analysis viewpoint that the valence basins corresponding to the C–H bonding interactions also play an important role in the delocalization of the electronic charge along the single interconversion step involved in the [1,3] fluorine migration.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Professor Andreas Savin for valuable discussions and help with the TOPMOD program. Part of this work has been supported by Fondecyt (Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Chile), Grants Nos. 2990030, 2000085, 2000092, and 1981231, and 1000816. E.C. thanks the Postgrado y Postítulo (U. de Chile) under Grants Nos. PG/05/1999 and PG/26/2000. E.C., J.S., and B.G. thank the DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst, Germany) for doctoral fellowships.

- <sup>1</sup>V. G. Andreev and A. F. Kolomiets, *Usp. Khim.* **62**, 594 (1993).
- <sup>2</sup>S. T. Purrington and S. C. Weeks, *J. Fluorine Chem.* **56**, 165 (1992).
- <sup>3</sup>K. V. Dvornikova, V. E. Platonov, and G. G. Yakobson, *Russ. Chem. Bull.* **42**, 1690 (1993).
- <sup>4</sup>K. V. Dvornikova and V. E. Platonov, *Russ. Chem. Bull.* **43**, 2079 (1994).
- <sup>5</sup>M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, and C. J. Peck, *J. Fluorine Chem.* **18**, 601 (1981).
- <sup>6</sup>M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, and C. J. Peck, *J. Fluorine Chem.* **20**, 771 (1982).
- <sup>7</sup>J. Burdon, A. Childs, I. W. Parsons, and T. W. Rimmington, *J. Fluorine Chem.* **18**, 75 (1981).
- <sup>8</sup>M. Driess, S. Reil, H. Pritzkow, and R. Janoschek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1326 (1997).
- <sup>9</sup>F. Bernardi, N. D. Epitotis, and R. L. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1334 (1975).
- <sup>10</sup>W. A. M. Castenmiller and H. M. Buck, *Tetrahedron* **35**, 392 (1979).
- <sup>11</sup>I. Lee, J. K. Cho, S. Bon, and H. K. Oh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **10**, 60 (1989).
- <sup>12</sup>L. Padilla, R. Contreras, and A. Aizman, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **23**, 483 (1989) [errata correction reported in *THEOCHEM* **81**, 501 (1991)].
- <sup>13</sup>B. J. van der Veken, W. A. Herrebout, D. T. Durig, W. Zhao, and J. R. Durig, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1976 (1999).
- <sup>14</sup>Z. Arp, W. A. Herrebout, J. Laane, and B. J. van der Veken, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5222 (2000).
- <sup>15</sup>J. Baker and M. Muir, *J. Fluorine Chem.* **89**, 145 (1998).
- <sup>16</sup>R. B. Woodward and R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry* (Chemie, Weinheim, 1970).
- <sup>17</sup>S. Kato, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 219 (2000).
- <sup>18</sup>A. D. Becke and K. E. Edgencombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990).
- <sup>19</sup>A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, and T. F. Fäslner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1808 (1997).
- <sup>20</sup>D. Marx and A. Savin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 2077 (1997).
- <sup>21</sup>Y. Grin, U. Wedig, F. Wagner, H. G. von Schnering, and A. Savin, *J. Alloys Compd.* **255**, 203 (1997).
- <sup>22</sup>M. Kohout and A. Savin, *J. Comput. Chem.* **18**, 1431 (1997).
- <sup>23</sup>M. Kohout and A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.* **60**, 875 (1996).
- <sup>24</sup>A. Savin, B. Silvi, and F. Colonna, *Can. J. Chem.* **74**, 1088 (1996).
- <sup>25</sup>B. Silvi and A. Savin, *Nature (London)* **371**, 683 (1994).
- <sup>26</sup>S. Noury, F. Colonna, A. Savin, and B. Silvi, *J. Mol. Struct.* **59**, 450 (1998).
- <sup>27</sup>M. E. Alikhani, Y. Bouteiller, and B. Silvi, *J. Phys. Chem.* **100**, 16092 (1996).
- <sup>28</sup>I. Fourré, B. Silvi, P. Chaquin, and A. Savin, *J. Comput. Chem.* **20**, 897 (1999).
- <sup>29</sup>R. Llusar, A. Beltrán, J. Andrés, S. Noury, and B. Silvi, *J. Comput. Chem.* **20**, 1517 (1999).
- <sup>30</sup>A. Beltrán, J. Andrés, S. Noury, and B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **103**, 3078 (1999).
- <sup>31</sup>S. Berski, B. Silvi, Z. Latajka, and J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.* **111**, 2542 (1999).
- <sup>32</sup>F. Fuster, A. Sevin, and B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **104**, 852 (2000).
- <sup>33</sup>X. Krokidis, S. Noury, and B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7277 (1997).
- <sup>34</sup>X. Krokidis, V. Goncalves, A. Savin, and B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **102**, 5065 (1998).
- <sup>35</sup>X. Krokidis, B. Silvi, and M. E. Alikhani, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 35 (1998).
- <sup>36</sup>X. Krokidis, R. Vuilleumier, D. Borgir, and B. Silvi, *Mol. Phys.* **96**, 265 (1999).
- <sup>37</sup>Y. X. Wang, II. J. Flad, and M. Dolg, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5558 (2000).



- <sup>38</sup>H. Chevreau and A. Sevin, *Chem. Phys. Lett.* **322**, 9 (2000).
- <sup>39</sup>R. Choukroun, B. Donnadiou, J. S. Zhao, P. Cassoux, C. Lepetit, and B. Silvi, *Organometallics* **19**, 1901 (2000).
- <sup>40</sup>F. Fuster, A. Sevin, and B. Silvi, *J. Comput. Chem.* **21**, 509 (2000).
- <sup>41</sup>L. De Santis and R. Resta, *Surf. Sci.* **450**, 126 (2000).
- <sup>42</sup>B. Silvi and C. Gatti, *J. Phys. Chem. A* **104**, 947 (2000).
- <sup>43</sup>D. B. Chestnut and J. Bartolotti, *Chem. Phys.* **253**, 1 (2000).
- <sup>44</sup>F. Fuster and B. Silvi, *Chem. Phys.* **252**, 279 (2000).
- <sup>45</sup>T. F. Fassler and S. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 106 (2000).
- <sup>46</sup>G. Frison and A. Sevin, *J. Phys. Chem. A* **103**, 10998 (1999).
- <sup>47</sup>X. Krokidis, N. M. Moriarty, W. A. Lester, and M. Frenklach, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 534 (1999).
- <sup>48</sup>P. K. Chattaraj, E. Chamorro, and P. Fuentealba, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 114 (1999).
- <sup>49</sup>S. K. Ghosh, M. Berkowitz, and R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **81**, 8028 (1984).
- <sup>50</sup>R. F. W. Bader, in *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry*, edited by O. Chalvet *et al.* (Reidel, Dordrecht, 1976), Vol. 1.
- <sup>51</sup>GAUSSIAN 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel *et al.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (1998).
- <sup>52</sup>A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- <sup>53</sup>K. Burke, J. P. Perdew, and Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, edited by J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Plenum, New York, 1998).
- <sup>54</sup>C. Gonzalez and H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **94**, 5523 (1990).
- <sup>55</sup>S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, and B. Silvi, *tormod* package, Université Pierre et Marie Curie, 1997.
- <sup>56</sup>S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, and B. Silvi, *Comput. Chem. (Oxford)* **23**, 597 (1999).
- <sup>57</sup>B. Hibbard, J. Kellum, and B. Paul, *VISSD*, version 5.1, Visualization Project, University of Wisconsin-Madison Space Science and Engineering Center (SSEC); B. Hibbard, and D. Santek, *Proceedings of IEEE Visualization '90*, 1990, p. 129.
- <sup>58</sup>R. G. Pearson, *Chemical Hardness: Applications from Molecules and Solids* (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).
- <sup>59</sup>A. J. Sadlej, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **53**, 1995 (1988).
- <sup>60</sup>Basis sets were obtained from the *Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database*, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multiprogram laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC06-76RLO 1830.
- <sup>61</sup>J. R. Durig, M. Zhen, and T. S. Little, *J. Chem. Phys.* **81**, 4259 (1984).
- <sup>62</sup>J. Nieminen, J. Murto, and M. Rasanen, *Spectrochim. Acta, Part A* **47**, 1495 (1991).
- <sup>63</sup>P. K. Chattaraj, *Proc. Indian Natl. Sci. Acad. Part A* **62**, 513 (1996).
- <sup>64</sup>P. K. Chattaraj and S. Sengupta, *J. Phys. Chem.* **100**, 16121 (1996).
- <sup>65</sup>P. Kolandaivel and N. Jayakumar, *THEOCHEM* **507**, 197 (2000).

# Scrutiny of the HSAB Principle in Some Representative Acid–Base Reactions

Pratim K. Chattaraj,\*† Badhin Gómez,‡ E. Chamorro,§ J. Santos,‡ and P. Fuentealba\*§

Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Kharagpur, 721 302, India, and Departamento de Química and Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653-Santiago, Chile

Received: May 9, 2001; In Final Form: June 25, 2001

A thorough quantitative analysis of the HSAB principle is performed. Complex formation reactions of a typical soft acid,  $\text{Ag}^+$ , and typical hard acid, HF, with the bases  $\text{XH}_3$  ( $X = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) are studied using the DFT/B3LYP method with the 6-311G\*\* basis set. For the molecules containing  $\text{Ag}^+$  and As, corresponding pseudopotentials are used. Results of the calculations pertaining to the interactions of the hard acid, HF, are robust in comparison to those of  $\text{Ag}^+$ . Correlation and nuclear relaxation effects are important in the case of the interactions of  $\text{Ag}^+$ . Basis set superposition error changes the trend, and the results vary drastically with the quality of the basis set. Pseudopotentials do not introduce any error, and the zero-point energy represents at most 5% of the binding energy. The presence of the solvent, modeled as in Onsager's dipole method and in PCM, does not significantly change the trend. In the exchange reactions, both HSAB and maximum hardness principles are shown to be valid.

## 1. Introduction

One of the important electronic structure principles in chemistry is the hard–soft acid–base (HSAB) principle proposed by Ralph Pearson,<sup>1–4</sup> which states that “all other things (like strength) being equal, hard acids prefer to coordinate with hard bases and soft acids prefer to coordinate with soft bases for both their thermodynamic and kinetic properties”. Several formal proofs of this principle have been provided,<sup>5–8</sup> taking care of variations in the number of electrons<sup>5–8</sup> as well as in the external potentials.<sup>8</sup> A state of the art ab initio study<sup>9</sup> has also been performed for understanding the HSAB principle in the context of the gas-phase reactions of a typical hard acid (HF) and a typical soft acid ( $\text{Ag}^+$ ) with several bases. It has been observed<sup>9</sup> that the Hartree–Fock level calculation is adequate in explaining the interactions involving the hard acid. However, the effect of correlation is important for the reactions of a soft acid like  $\text{Ag}^+$  because of its highly polarizable core. Even at the MP4SDTQ level,  $\text{Ag}^+$  has been shown<sup>9</sup> to prefer to bind to  $\text{NH}_3$  rather than to  $\text{PH}_3$ , which violates the HSAB principle.<sup>10</sup> The hard–soft behavior has been believed<sup>3,10,11</sup> to change drastically in the presence of a solvent. Moreover, the hard–hard interactions are ionic in nature and hence charge-controlled, while the soft–soft interactions are covalent in nature and hence frontier-controlled.<sup>12</sup> Therefore, it is expected that the factors which are important in the two cases ought to be different. To have a more transparent picture *vis a vis* all the points discussed above, in the present paper, we try to provide a critical survey of the reactions of  $\text{Ag}^+$  as well as HF with bases  $\text{H}_3\text{X}$  ( $X = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) studied within a density functional framework.<sup>13</sup> We analyze the problem in terms of amounts of correlation, pseudopotentials, solvents, and basis set dependences including the basis set superposition errors.

For an  $N$ -electron system with energy  $E$  and external potential  $v(\vec{r})$  the hardness ( $\eta$ ) is defined within density functional theory (DFT) as<sup>5</sup>

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(p,r)} \quad (1)$$

A finite difference approximation to eq 1 gives<sup>5</sup>

$$\eta = \left( \frac{I - A}{2} \right) \quad (2)$$

where  $I$  and  $A$  are the ionization potential and the electron affinity, respectively.

Koopmans' theorem can be applied to approximate it further as<sup>14</sup>

$$\eta = \left( \frac{E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}}{2} \right) \quad (3)$$

where  $E_{\text{LUMO}}$  and  $E_{\text{HOMO}}$  are the energy values associated with the lowest unoccupied and highest occupied molecular orbitals, respectively. Note, however, that the Kohn–Sham orbitals are different from canonical orbitals, albeit the difference is not very large.<sup>13</sup>

Another important related hardness principle is the “maximum hardness principle”<sup>4,15</sup> (MHP), which states that “there seems to be a rule of nature that molecules arrange themselves so as to be as hard as possible”. Since the validity of the HSAB principle is related to that of the MHP,<sup>8,9,16</sup> we would also like to explore the implications of the latter in the present context. For this purpose, we calculate the hardnesses (as HOMO–LUMO gaps; eq 3) along with the binding energies of different complexes of HF and  $\text{Ag}^+$  with  $\text{H}_3\text{X}$  ( $X = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ). Theoretical background of the present work is given in section 2. Section 3 presents the necessary computational details, and the results

\* Corresponding author.

† Department of Chemistry, Indian Institute of Technology.

‡ Departamento de Química, Universidad de Chile.

§ Departamento de Física, Universidad de Chile.

TABLE 1: Pseudopotentials and Basis Set Used for Ag and As Atoms

atom		basis set		pseudopotential	
Ag	Ag 0			Ag 0	
	s	3 1.00		ag-ecp-mwb 4 28	
		9.0884420	-1.5844552		
		7.5407310	2.1466804		
		2.7940050	0.4165536	2	1.00000000
		1 1.00			0.00000000
		1.4801580	1.0000000		
		1 1.00		2	13.13000000
		0.6538510	1.0000000	2	6.51000000
		1 1.00			
		0.1244880	1.0000000		
		1 1.00		2	11.74000000
		0.0492640	1.0000000	2	6.20000000
		1 1.00			
		0.0160000	1.0000000		
		2 1.00		2	10.21000000
		4.4512400	-6.3305736	2	4.38000000
		3.6752630	-6.3305736		
		2 1.00		2	2
		1.2912880	-6.3305736	2	14.22000000
		0.6525780	-6.3305736	2	7.11000000
		1 1.00			
		0.3670360	-6.3305736		
		1 1.00			
		0.0756940	-6.3305736		
		1 1.00			
	0.0237230	-6.3305736			
	4 1.00				
	7.9947300	-6.3305736			
	2.7847730	-6.3305736			
	1.2097440	-6.3305736			
	.5053930	-6.3305736			
	1 1.00				
	0.1988510	1.0000000			
	1 1.00				
	0.0660000	1.0000000			
As	As 0			As 0	
	s	3 1.00		as-28-mwb 4 28	
		3.43147400	0.14816600		
		1.89686600	-0.44989000		
		0.29444900	0.69568300	2	1.00000000
		1 1.00			0.00000000
		0.11189600	1.00000000		
		1 1.00		2	3.612625
		0.03729866	1.00000000		
		3 1.00		1	
		1.29644700	-0.36995400	2	3.907926
		0.94997100	0.37321400		
		0.25442100	0.60030400		
		1 1.00		2	1.926467
		0.08759300	1.00000000		
		1 1.00		1	
	0.02919766	1.00000000	2	1.773434	
	1 1.00				
	0.29300000	1.00000000			

are discussed in section 4. Finally, section 5 contains some concluding remarks.

## 2. Theoretical Background

According to the HSAB principle, hard-hard/soft-soft interactions are more favorable in comparison to the corresponding hard-soft/soft-hard counterparts, provided that other quantities such as strength remain unaltered. To determine which reaction is more favorable, corresponding reaction energies are generally compared.

Reaction energies for the various reactions studied are corrected for the basis set superposition error (bsse) through the commonly used counterpoise method<sup>17</sup> as well as for the

bsse nuclear relaxation as proposed by Lendvay and Mayer.<sup>18</sup> The usual reaction energy ( $\Delta E_0$ ) for the  $[\text{Ag}(\text{XH}_3)]^+$  complex formation and the reaction energies corrected for the bsse by the counterpoise method<sup>17</sup> ( $\Delta E_1$ ) and the Lendvay-Mayer nuclear relaxation<sup>18</sup> ( $\Delta E_2$ ) are given by

$$\Delta E_0 = E_{[\text{Ag}\cdots\text{XH}_3]^+} - E_{\text{Ag}^+} - E_{\text{XH}_3} \quad (4)$$

$$\Delta E_1 = E_{[\text{Ag}\cdots\text{XH}_3]^+} - E_{\text{Ag}^+(\text{XH}_3)}^* - E_{\text{XH}_3(\text{Ag})}^* \quad (5)$$

and

$$\Delta E_2 = \Delta E_1 + [E'_{\text{XH}_3} - E_{\text{XH}_3}] \quad (6)$$

where the various energy quantities used in expressions 4–6 represent the following:

- (i)  $E_{[\text{Ag}\cdots\text{XH}_3]^+}$ : total energy of the complex  $[\text{Ag}\cdots\text{XH}_3]^+$
- (ii)  $E_{\text{Ag}^+}$ : total energy of the isolated  $\text{Ag}^+$  soft acid
- (iii)  $E_{\text{XH}_3}$ : total energy of the optimized  $\text{XH}_3$  base (isolated)
- (iv)  $E_{\text{Ag}^+(\text{XH}_3)}$ : total energy of the  $\text{Ag}^+$  in the presence of the basis set of  $\text{XH}_3$  (in the configuration adopted in the complex)
- (v)  $E_{\text{XH}_3(\text{Ag})}$ : total energy of the  $\text{XH}_3$  in the presence of the basis set of  $\text{Ag}$  (in the configuration adopted in the complex)
- (vi)  $E'_{\text{XH}_3}$ : total energy of the  $\text{XH}_3$  in the configuration adopted in the complex excluding at all the  $\text{Ag}$  atom.

Note that the energy difference in the last parenthesis of  $\Delta E_2$  (eq 6) must be positive.<sup>18</sup>

Similarly, for the  $[\text{FH}\cdots\text{XH}_3]$  complex formation, the corresponding reaction energies are written as

$$\Delta E_0 = E_{[\text{FH}\cdots\text{XH}_3]} - E_{\text{HF}} - E_{\text{XH}_3} \quad (7)$$

$$\Delta E_1 = E_{[\text{FH}\cdots\text{XH}_3]} - E_{\text{FH}(\text{XH}_3)}^* - E_{\text{XH}_3(\text{FH})}^* \quad (8)$$

$$\Delta E_2 = \Delta E_1 + [E'_{\text{XH}_3} - E_{\text{XH}_3}] \quad (9)$$

$$\Delta E_3 = \Delta E_2 + [E'_{\text{HF}} - E_{\text{HF}}] \quad (10)$$

- (i)  $E_{[\text{FH}\cdots\text{XH}_3]}$ : total energy of the complex  $[\text{FH}\cdots\text{XH}_3]$
- (ii)  $E_{\text{HF}}$ : total energy of the isolated HF hard acid
- (iii)  $E_{\text{XH}_3}$ : total energy of the optimized  $\text{XH}_3$  base (isolated)
- (iv)  $E_{\text{FH}(\text{XH}_3)}^*$ : total energy of the HF in the presence of the basis set of  $\text{XH}_3$  (in the configuration adopted in the complex)
- (v)  $E_{\text{XH}_3(\text{FH})}^*$ : total energy of the  $\text{XH}_3$  in the presence of the basis set of HF (in the configuration of adopted in the complex)
- (vi)  $E'_{\text{XH}_3}$ : total energy of the  $\text{XH}_3$  in the configuration adopted in the complex excluding at all the  $\text{Ag}$  atom.
- (vii)  $E'_{\text{HF}}$ : total energy (single-point) of the isolated HF hard acid (excluding  $\text{XH}_3$ )

Solvent effects were incorporated through the Onsager (dipole)<sup>19</sup> and the point charge (PCM)<sup>20</sup> models. The PCM method depends very strongly on the cavity radius. The Onsager method is, on the other hand, rather primitive. The level of theory used for the electronic structure calculation dictates the amount of correlation involved in it, e.g., HF, MP2, MP4SDTQ, DFT/B3LYP, etc. Similarly, the dependence on basis set may be analyzed by systematically, improving the quality of the basis set, say, by using the Dunning's basis set.<sup>21</sup> Influence of the pseudopotential may be gauged by considering pseudopotential on selective atoms in the molecules.

### 3. Computational Details

For all the bases  $\text{XH}_3$  ( $X=\text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) and their complexes with  $\text{Ag}^+$  and HF, computations are carried out using the B3LYP/6-311+G\*\* level of theory<sup>22,23</sup> with the Gaussian 98 Revision A9 package of programs.<sup>24</sup> Geometries are optimized using the DFT/B3LYP method<sup>23</sup> within the Berny algorithm,<sup>25</sup> and the frequency calculation is performed using the OPT=VeryTight and Integral (Grid=Ultra Fine) options.<sup>24</sup> Ab Initio pseudopotential calculations are performed for the molecules containing heavier elements, As and/or  $\text{Ag}^+$ .

Both pseudopotential and basis set<sup>26</sup> used for  $\text{Ag}^+$  and As are given in Table 1. Reaction energies are calculated using eqs 4–10, which take care of counterpoise bsse correction and nuclear relaxation effects. Hardness values are calculated as the HOMO–LUMO gaps (eq 9). Frequency calculations are done mainly to decide whether a structure is the true minimum energy

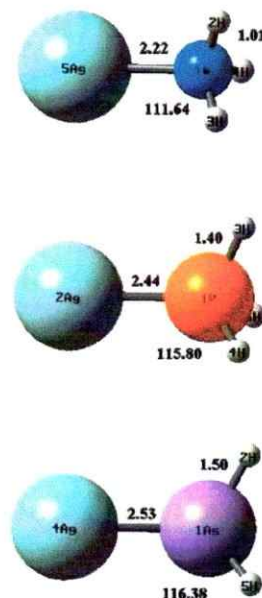


Figure 1. Structure of the  $[\text{Ag}\cdots\text{XH}_3]^+$  complexes.

TABLE 2: B3LYP Optimized Geometries for the  $[\text{Ag}-\text{XH}_3]^+$  Complexes ( $C_{3v}$ )

N	P	As
H,1,B1	Ag,1,B1	H,1,B1
H,1,B2,2,A1	H,1,B2,2,A1	H,1,B2,2,A1
H,1,B3,2,A2,3,D1	H,1,B3,2,A2,3,D1	Ag,1,B3,2,A2,3,D1
Ag,1,B4,2,A3,3,D2	H,1,B4,2,A3,3,D2	H,1,B4,2,A3,4,D2
variables	variables	variables
B1 = 1.019	B1 = 2.441	B1 = 1.501
B2 = 1.019	B2 = 1.406	B2 = 1.501
B3 = 1.019	B3 = 1.406	B3 = 2.526
B4 = 2.218	B4 = 1.406	B4 = 1.501
A1 = 107.15	A1 = 115.81	A1 = 101.76
A2 = 107.15	A2 = 115.81	A2 = 116.38
A3 = 111.70	A3 = 115.81	A3 = 101.76
D1 = -114.73	D1 = 120.0	D1 = -127.59
D2 = 122.64	D2 = -120.0	D2 = -127.59

structure with no imaginary frequency. All the species belong to the  $C_{3v}$  point group of symmetry (except HF, which is of  $C_{\infty v}$  symmetry). Solvent effects are incorporated through the Onsager (dipole) and PCM methods with the corresponding gas-phase geometries for both sets of complexes. For the Onsager methodology,<sup>19</sup> volume calculations are performed initially to determine the cavity radius. The PCM method<sup>20</sup> also depends very strongly on the radius of the cavity, which is, however, difficult to define for the complexes. Solution phase calculations are done using B3LYP method<sup>23</sup> with no ZPE and the dielectric constant of water.

Basis set dependence is judged by the single-point calculations on the B3LYP/6-311+G\*\* geometries<sup>21</sup> with the pseudopotential and basis set for  $\text{Ag}^+$  as in Table 1 and Dunning's correlation consistent basis set<sup>21</sup> for other atoms.

### 4. Results and Discussion

Various geometrical parameters calculated at the B3LYP/6-311+G\*\* level of the theory for the complexes  $[\text{Ag}\cdots\text{XH}_3]^+$  in form of a  $\mathbf{Z}$  matrix are reported in the Table 2, and the corresponding structures are depicted in Figure 1. Table 2 also contains the geometries of  $\text{XH}_3$  ( $X = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) molecules.



**TABLE 3: B3LYP Total Energies, ZPEs, and Hardness Values for the Isolated, Fully Optimized Species**

species	$E$ , au	ZPE, au	$\eta$ , au
Ag <sup>+</sup>	-146.6775	0.0	0.1197
NH <sub>3</sub>	-56.5826	0.0342	0.1406
PH <sub>3</sub>	-343.1733	0.0239	0.1370
AsH <sub>3</sub>	-8.0088	0.0217	0.1374
[Ag...NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-203.3360	0.0383	0.1020
[Ag...PH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-489.9239	0.0269	0.1001
[Ag...AsH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-154.7535	0.0246	0.0966

**TABLE 4: B3LYP Single-Point Energies, ZPEs, and Hardness Values for the XH<sub>3</sub> Bases in the Conformations Which Are Adopting in the [Ag...XH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> Optimized Complexes**

species	$E'$ , au	ZPE, au	$\eta$ , au
NH <sub>3</sub>	-56.5826	0.0341	0.1410
PH <sub>3</sub>	-343.1676	0.0241	0.1251
AsH <sub>3</sub>	-8.0015	0.0222	0.1235

**TABLE 5: B3LYP Total Energies, ZPEs, and Hardness Values for the Ag<sup>+</sup> and XH<sub>3</sub> Species, Including the BSSE Corrections (Single-Point Calculations in the Presence of the (X) Basis Set in the Conformations Adopted in the Ag...XH<sub>3</sub> Optimized Complexes)**

species	$E^*$ , au	ZPE, au	$\eta$ , au
Ag <sup>+</sup> (NH <sub>3</sub> )	-146.6778	0.0	0.1197
Ag <sup>+</sup> (PH <sub>3</sub> )	-146.6778	0.0	0.1197
Ag <sup>+</sup> (AsH <sub>3</sub> )	-146.6778	0.0	0.1197
NH <sub>3</sub> (Ag)	-56.5841	0.0341	0.1291
PH <sub>3</sub> (Ag)	-343.1685	0.0241	0.1210
AsH <sub>3</sub> (Ag)	-8.0017	0.0222	0.1174

**TABLE 6: B3LYP Total Energies and Hardness Values (au) for All Stationary Points, Both at the Dipole and PCM Solvent Models**

species	Dipole		PCM	
	$E$	$\eta$	$E$	$\eta$
Ag <sup>+</sup>	-146.6775	0.1197	-146.8047	0.1163
NH <sub>3</sub>	-56.5843	0.1440	-56.5913	0.1457
PH <sub>3</sub>	-343.1736	0.1378	-343.1744	0.1384
AsH <sub>3</sub>	-8.0088	0.1375	-8.0092	0.1378
[Ag...NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-203.3362	0.1011	-203.4414	0.1011
[Ag...PH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-489.9240	0.1016	-490.0203	0.1024
[Ag...AsH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-154.7541	0.0938	-154.8454	0.1022

The B3LYP total energies, ZPEs, and  $\eta$  values for the isolated fully optimized species are given in Table 3. It may be noted that the complex [Ag...AsH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> is more stable than [Ag...H<sub>3</sub>As]<sup>+</sup> by 14.0 kcal/mol and the latter is not a true minimum since it has two imaginary frequencies (doubly degenerate -157.5i cm<sup>-1</sup>). It is apparent that Ag<sup>+</sup> is softer than all three XH<sub>3</sub> molecules and the  $\eta$  values of [Ag...NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> and [Ag...PH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> are comparable. Corresponding quantities required for the bsse correction including nuclear relaxation effect ( $E^*$  and  $E'$ ) are presented in Tables 4 and 5. It is obvious that the effect of bsse on  $\eta$  is much more dramatic than on the total energy or the ZPE.

Table 6 provides the B3LYP total energies and  $\eta$  values for various species in aqueous solution modeled by dipole and PCM methods, respectively. The effect is generally not very prominent but is more conspicuous in the PCM model.

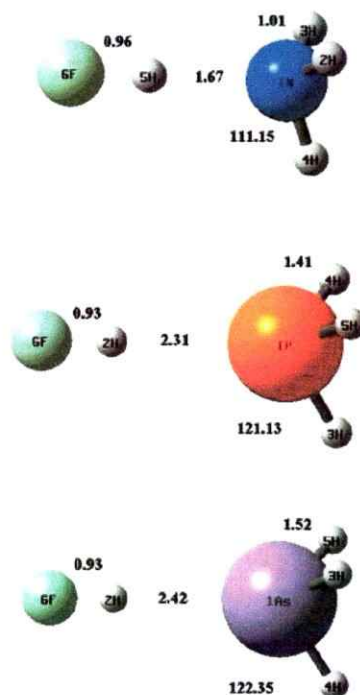
Result of the single-point calculation with B3LYP/6-311+G\*\* level optimized geometries and Dunning's basis set on all atoms but Ag<sup>+</sup> (pseudopotential and basis set as in the Table 1) are reported in Table 7.

Table 8 presents the reaction energies (kcal/mol) associated with all three reactions: Ag<sup>+</sup> + XH<sub>3</sub> → [Ag(XH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>; X = N,

**TABLE 7: B3LYP Results Using Some of the Dunning's Correlation-Consistent Basis Sets**

species	cc-pVDZ <sup>a</sup>	cc-pVTZ <sup>a</sup>	cc-pVQZ <sup>a</sup>	cc-pVQZ <sup>b</sup>
NH <sub>3</sub>	-56.5535	-56.5846	-56.5913	-56.5914
PH <sub>3</sub>	-343.1599	-343.1800	-343.1850	-343.1850
[Ag...NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-203.3172	-203.3404	-203.3452	-203.3449
[Ag...PH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	-489.9116	-489.9310	-489.9363	-489.9365

<sup>a</sup> Single-point calculation using the optimized B3LYP/6-311+G\*\* geometries in Tables 2 and 3 and pseudopotential and basis set for Ag shown in Table 1. <sup>b</sup> Fully optimized geometries at this level of theory (for Ag pseudopotential and basis set, as in Table 1)

**Figure 2.** Structure of the [FH...XH<sub>3</sub>] complexes.

P, As. Influence of various factors on reaction energies are analyzed below.

**A. Influence of Pseudopotential.** Here two columns (1 and 2) represent reaction energies (with ZPE) obtained from two types of calculations. While in the former set, the pseudopotential is taken for Ag<sup>+</sup> and As only, the latter set includes pseudopotentials in all atoms except hydrogen. From the results, it is clear that the pseudopotentials do not introduce any error. Here ZEP does not account for more than 5% of the binding energy.

**B. Correlation Effects.** Three columns provide the reactions energies (with ZPE) calculated at the HF, MP2, and B3LYP levels of theory. As expected,<sup>9</sup> for Ag<sup>+</sup> being a soft acid with a highly polarizable core, the in-out correlation is very important. It is also clear that for a qualitative description, MP2 or B3LYP would serve the purpose.

**C. Solvent Effects.** Two columns present reaction energies (without ZPE) calculated at the B3LYP level with Onsager and PCM models with the dielectric constant of water. It is seen that the solvent (both dipole and PCM models) does not change the preference order. Recently, it has been also observed<sup>22</sup> that the solvent has a negligible effect on hardness and Fukui functions. However, it is important to notice that one is comparing neutral molecules where solvent effects are expected to be small. Surely, the effect will be large for reactions

TABLE 8: Reaction Energy (kcal/mol)

species	pseudopotential		correlation effect (with ZPE)			solvent effect		basis set superposition error		
	1	2	HF	MP2	B3LYP	Onsager	PCM	$\Delta E_0$	$\Delta E_1$	$\Delta E_2$
[Ag $\cdots$ NH $_3$ ] $^+$	-45.0	-45.3	-33.5	-41.7	-45.0	-46.7	-28.4	-45.0	-43.8	-43.9
[Ag $\cdots$ PH $_3$ ] $^+$	-44.0	-43.8	-28.8	-38.2	-44.0	-45.8	-25.8	-44.0	-46.9	-43.2
[Ag $\cdots$ AsH $_3$ ] $^+$	-40.3	-40.3	-26.1	-34.1	-40.3	-42.5	-19.8	-40.3	-44.9	-40.0

TABLE 9

	cc-pVDZ $^a$	cc-pVTZ $^a$	cc-pVQZ $^a$	+ZPE	+ZPE + bsse
Ag(NH $_3$ ) $^+$	-54.1	-49.1	-47.9	-45.3	-44.2
Ag(PH $_3$ ) $^+$	-46.5	-46.1	-46.3	-44.4	-43.6

$^a$  Calculations without ZPE and without bsse. The last calculations are so big that we cannot do ZPE and bsse. But assuming that both effects are additive, we can add the results obtained at the beginning for ZPE and the last one for bsse.

TABLE 10: B3LYP Optimized Geometries for the [FH $\cdots$ XH $_3$ ] Complexes (C $_{3v}$ )

FH $\cdots$ NH $_3$		FH $\cdots$ PH $_3$		FH $\cdots$ AsH $_3$	
N		P		As	
H,1,B1	H,1,B1	H,1,B1	H,1,B1	H,1,B1	H,1,B1
H,1,B2,2,A1	H,1,B2,2,A1	H,1,B2,2,A1	H,1,B2,2,A1	H,1,B2,2,A1	H,1,B2,2,A1
H,1,B3,2,A2,3,D1,0	H,1,B3,2,A2,3,D1,0	H,1,B3,2,A2,3,D1,0	H,1,B3,2,A2,3,D1,0	H,1,B3,2,A2,3,D1,0	H,1,B3,2,A2,3,D1,0
H,1,B4,2,A3,4,D2,0	H,1,B4,2,A3,4,D2,0	H,1,B4,2,A3,4,D2,0	H,1,B4,2,A3,4,D2,0	H,1,B4,2,A3,4,D2,0	H,1,B4,2,A3,4,D2,0
F,1,B5,2,A4,4,D3,0	F,1,B5,3,A4,5,D3,0	F,1,B5,3,A4,5,D3,0	F,1,B5,3,A4,5,D3,0	F,1,B5,3,A4,5,D3,0	F,1,B5,3,A4,5,D3,0
variables	variables	variables	variables	variables	variables
B1 = 1.016	B1 = 2.320	B1 = 2.427	B1 = 2.427	B1 = 2.427	B1 = 2.427
B2 = 1.016	B2 = 1.417	B2 = 1.521	B2 = 1.521	B2 = 1.521	B2 = 1.521
B3 = 1.016	B3 = 1.417	B3 = 1.521	B3 = 1.521	B3 = 1.521	B3 = 1.521
B4 = 1.674	B4 = 1.417	B4 = 1.521	B4 = 1.521	B4 = 1.521	B4 = 1.521
B5 = 2.636	B5 = 3.258	B5 = 3.361	B5 = 3.361	B5 = 3.361	B5 = 3.361
A1 = 107.79	A1 = 121.13	A1 = 122.34	A1 = 122.34	A1 = 122.34	A1 = 122.34
A2 = 107.79	A2 = 121.13	A2 = 122.36	A2 = 122.36	A2 = 122.36	A2 = 122.36
A3 = 111.31	A3 = 121.13	A3 = 122.35	A3 = 122.35	A3 = 122.35	A3 = 122.35
A4 = 111.34	A4 = 121.12	A4 = 122.34	A4 = 122.34	A4 = 122.34	A4 = 122.34
D1 = 116.10	D1 = 119.99	D1 = 120.00	D1 = 120.00	D1 = 120.00	D1 = 120.00
D2 = 121.93	D2 = -120.00	D2 = 120.00	D2 = 120.00	D2 = 120.00	D2 = 120.00
D3 = 121.90	D3 = -131.84	D3 = -132.82	D3 = -132.82	D3 = -132.82	D3 = -132.82

involving small ions. The effect of solvent on chemical potential and hardness has been addressed by Pearson some time ago. $^{27}$  One can see also that Ag $^+$  prefers to bind to NH $_3$  rather than PH $_3$  even in aqueous solution. This seems to be due to the greater basicity of NH $_3$ .

**E. Basis Set Superposition Error.** The commonly used counterpoise correction $^{17}$  is used to take care of the basis set superposition error (bsse), and the Lendvay-Mayer $^{18}$  technique is used to tackle the bsse nuclear relaxation. The respective binding energies  $\Delta E_0$ ,  $\Delta E_1$ , and  $\Delta E_2$  (eqs 4-6) are also presented in Table 8. It is easily discernible that the trend depends on the bsse correction. It may be noted that while  $\Delta E_1$  provides the proper HSAB order, $^{10}$   $\Delta E_2$  values for [Ag(NH $_3$ )] $^+$  and [Ag(PH $_3$ )] $^+$  are very close, and their difference is not very meaningful.

To be sure that the trends indeed change with the basis set, we systematically improve the quality of the basis set by using the Dunning's basis set. $^{21}$  The calculations were done only for N and P complexes because of the size of the basis set. Table 9 reports the binding energies for [Ag(XH $_3$ )] $^+$ , X = N and P, with cc-pVDZ, cc-pVTZ, and cc-pVQZ basis sets. The last calculations are so large that we cannot calculate ZPE or bsse. But assuming that both effects are additive, we can add the result obtained for ZPE and bsse and also present them in Table 9. Since the differences are so small, one can at most say that the stability of these complexes are comparable.

TABLE 11: B3LYP Total Energies, ZPEs, and Hardness Values for the Isolated, Fully Optimized Species in the Phase

species	$E$ , au	ZPE, au	$\eta$ , au
FH	-100.4824	0.0093	0.2129
NH $_3$	-56.5826	0.0342	0.1406
PH $_3$	-343.1733	0.0239	0.1370
AsH $_3$	-8.0088	0.0217	0.1374
[FH $\cdots$ NH $_3$ ]	-157.0877	0.0484	0.1567
[FH $\cdots$ PH $_3$ ]	-443.6645	0.0363	0.1456
[FH $\cdots$ AsH $_3$ ]	-108.4974	0.0337	0.1427

TABLE 12: B3LYP Single-Point Energies, ZPEs, and Hardness Values for the XH $_3$  Bases in the Conformations Adopted in the [FH $\cdots$ XH $_3$ ] Optimized Complexes

species	$E'$ , au	ZPE, au	$\eta$ , au
NH $_3$	-56.5826	0.0081	0.2064
PH $_3$	-343.1729	0.0088	0.2105
AsH $_3$	-8.0084	0.0089	0.2322
FH(NH $_3$ )	-100.4808	0.0342	0.1407
FH(PH $_3$ )	-100.4821	0.0241	0.1342
FH(AsH $_3$ )	-100.4520	0.0289	0.1346

TABLE 13: B3LYP Total Energies for the FH and XH $_3$  Species, Including the BSSE Corrections: Single-Point Calculations in the Presence of the (E) Basis Set in the Conformations Adopted in the [FH $\cdots$ XH $_3$ ] Optimized Complexes

species	$E^*$ , au	$\eta$ , au
FH(NH $_3$ )	-100.4812	0.1976
FH(PH $_3$ )	-100.4824	0.1979
FH(AsH $_3$ )	-100.4824	0.1987
(FH)NH $_3$	-56.5839	0.1389
(FH)PH $_3$	-343.1735	0.1345
(FH)AsH $_3$	-8.0085	0.1341

TABLE 14: B3LYP Total Energies and Hardness (Both in au) with Different Solvent Models (H $_2$ O)

species	PCM	$\eta$	dipole	$\eta$
FH	-100.4934	0.2285	-100.4856	0.2209
NH $_3$	-56.5913	0.1457	-56.5844	0.1443
PH $_3$	-343.1744	0.1427	-343.1735	0.1378
AsH $_3$	-8.0092	0.1378	-8.0088	0.1375
[FH $\cdots$ NH $_3$ ]	-157.1043	0.1620	-157.0979	0.1640
[FH $\cdots$ PH $_3$ ]	-443.6711	0.1472	-443.6695	0.1477
[FH $\cdots$ AsH $_3$ ]	-108.5030	0.1442	-108.5013	0.1433

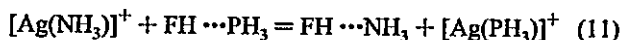
To check whether Ag $^+$  prefers to bind to a soft base when there is a competition between Ag $^+$  and a typical hard acid like HF vis a vis the validity of HSAB principle and MHP, we also repeat the calculations for HF reacting with the same set of bases, viz., XH $_3$  (X = N, P, As). While the geometrical parameters are given in Table 10, Figure 2 presents the corresponding structures. All the complexes belong to C $_{3v}$  symmetry and the minimum-energy structure, as authenticated by zero imaginary frequency. Corresponding total energy, hardness and reaction energies, including bsse correlations and solvent effects are presented in Tables 11 to 15. As was pointed out earlier, $^{9,16}$  the trends do not change in case of interactions

TABLE 15: B3LYP Reaction Energies (kcal/mol)

reaction process	$\Delta E_0$ (without ZPE)	$\Delta E_0$ (with ZPE)	$\Delta E_1$ (without ZPE)	$\Delta E_2$ (without ZPE)	$\Delta E_3$ (without ZPE)	PCM	dipole
FH + NH <sub>3</sub> = [FH...NH <sub>3</sub> ]	-14.3	-11.2	-14.2	-14.2	-13.2	-12.3	-17.5
FH + PH <sub>3</sub> = [FH...PH <sub>3</sub> ]	-5.54	-3.61	-5.39	-5.17	-5.03	-2.07	-6.48
FH + AsH <sub>3</sub> = [FH...AsH <sub>3</sub> ]	-3.95	-2.27	-4.08	-3.87	-3.77	-0.27	-4.34

with a hard acid when different methods of calculation with various basis sets are performed. The HSAB principle is valid in all cases. This relative robustness of hardness is an unmistakable signature of the MHP.<sup>15</sup> Calculation of corresponding quantities for a soft species is, however, very much dependent on the level of theory and the quality of basis set used.

Pearson<sup>4</sup> pointed out that the HSAB principle is better understood via the exchange reaction  $AB + CD = AC + BD$  rather than the binary complex formation reaction  $A + B = AB$ . It is quite gratifying to note that in case we take the data from Tables 3 and 11,  $Ag^+$  prefers to bind to  $PH_3$ , while HF prefers to bind to  $NH_3$ , as expected from HSAB principle, viz.



$E$ (au)	-203.336	-443.664	-157.088	-489.924
$\eta$ (au)	0.102	0.146	0.157	0.100

It is easily discernible that the exchange reaction 11 is energetically favorable in the forward direction. Even the  $\eta$  values reveal that the hardest species lie in the product side and the average hardness of the products is greater than the average hardness of the reactants,<sup>28</sup> a joint vindication of the MHP and the HSAB principle.

## 5. Concluding Remarks

For the interactions involving hard acids such as HF, the DFT/B3LYP methods with a reasonably good basis set is adequate, whereas the effects of correlation and nuclear relaxation are important for the reactions of the soft acid,  $Ag^+$ .

For the analyzed reactions, the solvent does not change the trend, and pseudopotentials do not introduce any error. While the zero-point energy is roughly 5% of the binding energy, the quality of the basis set is shown to have a drastic effect on the  $Ag^+$  reaction energies. The basis set superposition error must be corrected upon in order to get a proper trend in the reactions of the soft acid. Since the binding energy of the complexes  $Ag(NH_3)^+$  and  $Ag(PH_3)^+$  are so similar, one has to resort to the exchange reactions to validate the HSAB and maximum hardness principle.

**Acknowledgment.** P.K.C. would like to thank C.S.I.R., New Delhi, for financial assistance. Part of this work has been supported by FONDECYT (Fondo para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología) Grants 1010649, 2000092, 2000085, and 2990030. E.C. thanks Postgrado y Postítulo (U. de Chile) under Grants PG/05/1999 and PG/26/2000. B.G., E.C., and J.C.S. thanks DAAD (Deutsches Akademischer Austauschdienst) for Ph.D. fellowships. We thank Mr. B. Maiti for his help in the preparation of the manuscript.

## References and Notes

- (1) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533.
- (2) Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* 1965, 581, 643.
- (3) (a) Pearson, R. G. In *Theoretical Models of Chemical Bonding*, Part 2; Maksie, Z. B. Ed.; Springer-Verlag: Berlin, 1990; pp 45–76. (b) Sen, K. D., Mingos, D. M. P., Eds. In *Chemical Hardness: Structure and Bonding*; Springer-Verlag: Berlin, 1993; Vol. 80, pp 11–25. (c) Chattaraj, P. K. *J. Indian Chem. Soc.* 1992, 69, 173. (d) Pearson, R. G. *Hard and Soft Acids and Bases*; Dowden-Hutchinson and Ross: Stroudsburg, PA, 1973.
- (4) Pearson, R. G. *Chemical Hardness*; Wiley: New York, 1997.
- (5) Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7512.
- (6) Nalewajski, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 944.
- (7) Chattaraj, P. K.; Lee, H.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113 (3), 1855.
- (8) Chattaraj, P. K.; Cedillo, A.; Parr, R. G. *Int. J. Quantum Chem. Soc.* 2000, 77, 403.
- (9) Chattaraj, P. K.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116 (6), 1067.
- (10) Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry*; Harper and Row: New York, 1972.
- (11) (a) Williams, R. J. P.; Hale, J. D. *Struct. Bonding (Berlin)* 1966, 1249. (b) Edwards, J. O. J. *Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 1540. (c) Yingst, A.; McDaniel, D. H. *Inorg. Chem.* 1967, 3, 55. (d) Hancock, R. D.; Marsicano, F. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 2709. (e) Hancock, R. D.; Martell, A. E. *J. Chem. Educ.* 1996, 73, 654.
- (12) Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 223.
- (13) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: Oxford, 1989.
- (14) Pearson, R. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1986, 83, 8440.
- (15) (a) Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* 1987, 64, 561. (b) Parr, R. G.; Chattaraj, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3, 1854. (c) Pearson, R. G. *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 250. (d) Chattaraj, P. K. *Proc. Indian Natl. Sci. Acad.—Part A* 1996, 62, 1133. (e) Ayers, P. W.; Parr, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 2010. (f) Chattaraj, P. K.; Liu, G. H.; Parr, R. G. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 237, 171.
- (16) Chattaraj, P. K.; Nath, S. *Ind. J. Chem., Sect. A* 1994, 33, 842.
- (17) Boys, S. B.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* 1970, 19, 553.
- (18) Lendvay, G.; Mayer, I. *Chem. Phys. Lett.* 1998, 297, 36.
- (19) Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* 1934, 2, 351.
- (20) (a) Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* 1981, 55, 117. (b) Miertus, S.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* 1982, 65, 239. (c) Cossi, M.; Barone, V.; Cammi, R.; Tomasi, J. *Chem. Phys. Lett.* 1996, 255, 327.
- (21) Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1358.
- (22) Fuentealba, P.; Cedillo, A. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 9807; Fuentealba, P.; Pérez, P.; Contreras, R. *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 2544.
- (23) (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 1998, 38, 3098. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785; Miehlich, B.; (c) Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* 1989, 157, 200.
- (24) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.9; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (25) (a) Schlegel, H. B. *J. Comput. Chem.* 1982, 3, 214. (b) Schlegel, H. B. In *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*; Bertran, J., Ed.; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, 1989; p 33. (c) Schlegel, H. B. In *Modern Electronic Structure Theory*; Yarkony, D. R., Ed.; World Scientific Publishing: Singapore, 1995).
- (26) Andrea, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H. and Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* 1990, 77, 123.
- (27) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 6109.
- (28) (a) Datta, D. *Inorg. Chem.* 1992, 31, 2797. (b) Ghanty, T. K.; Ghosh, S. K. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12, 295.

# The [1,3] sigmatropic hydrogen shift in propene: a topological analysis of the symmetry-allowed and symmetry-forbidden transition structures

Eduardo Chamorro\*, Juan C. Santos, Badhin Gómez, and Renato Contreras  
Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Chile. Casilla 653

Patricio Fuentealba  
Departamento de Física. Facultad de Ciencias. Universidad de Chile. Casilla 653

## Abstract

*The symmetry-allowed [1s,3a] and symmetry-forbidden [1s,3s] transition structures for the hydrogen sigmatropic shift in propene have been characterized for the first time through the topological analysis of the electron localization function (ELF). Both transition structures have been studied in detail in terms of the properties of the ELF basins using the densities obtained at the HF/6-31G\*, HF/6-311++G\*\*, and B3LYP/6-311+G\*\* optimized stationary points. It is explicitly shown that the electronic structure for the antarafacial symmetry-allowed transition point corresponds to a highly delocalized one, while the suprafacial symmetry-forbidden transition structure resembles an interacting hydrogen atom with a radical allyl fragment. The results are similar at any level of calculation and complement semi quantitatively the Woodward-Hoffmann orbital-based analysis for this type of pericyclic reaction.*

**keywords:** topological analysis; electron localization function (ELF); [1,3] sigmatropic hydrogen shift

## INTRODUCTION

The [1,3] sigmatropic hydrogen shift in propene has been extensively studied from a theoretical viewpoint.<sup>1-7</sup> The main research interest has been the elucidation of the structure, dynamics and thermodynamic aspects of this fundamental pericyclic chemical process. There is no definitive experimental evidence for a thermal, concerted [1,3] hydrogen shift in an hydrocarbon system. However, it is known for related systems such as alkyl-substituted allenes, 1-silapropenes and 1-phosphapropenes.<sup>8-14</sup> All the results, based on several type of semiempirical or ab-initio calculations,<sup>1-7</sup> have been previously elaborated in terms of the theoretical principles of the Woodward-Hoffmann rules for the conservation of orbital symmetry.<sup>15</sup> The symmetry-allowed [1s,3a] TS and the symmetry-forbidden [1s,3s] TS (see Figure 1) have been described in terms of two weakly interacting radicals, and the detailed analysis of geometries, energies and

electronic characteristics of both pathways relies on the analysis of molecular orbital interactions.

Earliest results based on RHF/STO-3G calculations<sup>1</sup> yielded activation barriers of 558.7 kJ/mol (133.54 kcal/mol) and 662.6 kJ/mol (158.4 kcal/mol) for the symmetry-allowed and symmetry-forbidden pathways, respectively. Single point calculations on the RHF/4-31G optimized geometries, including 3x3CI, RHF/DZ, RHF/DZP, IEPA/DZ, IEPA/DZP, PNO-CI/DZP, and CEPA/DZP levels showed that activation barriers decrease with the inclusion of correlation effects<sup>2</sup> up to 388.7 kJ/mol (92.9 kcal/mol) and 400 kJ/mol (95.6 kcal/mol) for the symmetry-allowed and symmetry-forbidden pathways, respectively. Subjacent and superjacent orbital interactions were used in order to explain the greater stability (about 91 kJ/mol) of the symmetry-forbidden TS with respect to the symmetry-allowed one at the 3x3CI level.<sup>1,2</sup> MC-SCF as well as unrestricted calculations predicted that the symmetry-forbidden transition structure collapse to a saddle point on the topomerization surface of the trimethylene diradical.<sup>3,7</sup> Results from complete

\* Electronic mail: echamorr@ciencias.uchile.cl



optimizations at the RHF/3-21G, RHF/6-31G, RHF/6-31G\* and MP2/6-31G\*\*/RHF/6-31G levels of theory suggest however that other TS with a  $C_{2v}$  symmetry is located at higher energy.<sup>5</sup> Recently, calculations at the CASSCF/6-31G\* level<sup>16</sup> showed the existence of an H/Allyl conical intersection for propene, which resembles in structure the [1s,3s] TS but with larger distances. It has been suggested that the four quasi-unpaired electrons associated with this structure can be recoupled in different process involving a [1,2] H shift, a [1,3] H shift or dissociated radicals. We have analyzed the thermal [1,3] hydrogen sigmatropic shift in this system with the aim to further explore the electronic nature of both the [1s,3a] TS and the [1s,3s] TS by using the topological analysis of the electron localization function (ELF) of Becke and Edgecombe.<sup>17</sup>

The topological analysis of the ELF provides a partition of the molecular space into basins of attractors which can be interpreted consistently on the basis of the simple Lewis's model of chemical bonding.<sup>18</sup> This methodology has proven to be a practical tool for the description of the nature of chemical bonding in several stationary systems<sup>18-31</sup> as well as in some chemical reaction processes.<sup>32-34</sup> Interesting issues of chemical reactivity involving both thermodynamic and local electronic behavior have been also addressed.<sup>35-49</sup>

The ELF,  $\eta(\mathbf{r})$ , is defined in terms of the excess of local kinetic energy density due to the Pauli repulsion,  $T(\rho(\mathbf{r}))$ , and the Thomas-Fermi kinetic energy density,  $T_h(\rho(\mathbf{r}))$ ,

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \left[ \frac{T(\mathbf{r})}{T_h(\mathbf{r})} \right]^2} \quad (1)$$

These quantities can be evaluated for a single determinantal wavefunction from the Hartree-Fock (HF) or the Kohn-Sham (KS) orbitals,  $\varphi_i(\mathbf{r})$ ,

$$T(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (2)$$

$$T_h(\mathbf{r}) = 2.871 \rho(\mathbf{r})^{5/3} \quad (3)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4)$$

The gradient field of the ELF provides us with basins of attractors ( $\Omega_i$ ) whose properties describe important chemical bonding characteristics. The attractors are divided in valence and core types according to the presence of a nucleus within their basin. An attractor whose basin contains a proton is classified as a protonated valence one. The number of cores connected to a given valence attractor determines its synaptic order. For instance, the lone pairs of electronegative atoms are monosynaptic attractors whereas the charge electron interaction is characterized by a di- or polysynaptic attractor. For a more detailed description of nomenclature, see references. 18, 23, and 24.

The population of the  $i$ -th basin,  $\tilde{N}(\Omega_i)$ , is defined as the integral of the electron density  $\rho(\mathbf{r})$  over the basin,

$$\tilde{N}(\Omega_i) = \int_{\Omega_i} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5)$$

the population variance or fluctuation,  $\sigma^2(\tilde{N}_i, \Omega)$ , defines the standard deviation,  $\sigma(\tilde{N}_i, \Omega)$ , which represents the quantum mechanical uncertainty on  $\tilde{N}(\Omega_i)$ ,

$$\sigma^2(\tilde{N}, \Omega_i) = \langle N^2 \rangle_{\Omega_i} - \langle N \rangle_{\Omega_i}^2 \quad (6)$$

Finally the above quantities can be used to define the relative fluctuation  $\lambda(\tilde{N}_i)$  as

$$\lambda(\Omega) = \frac{\sigma^2(\tilde{N}, \Omega)}{\tilde{N}(\Omega)} \quad (7)$$

These properties can be interpreted in terms of delocalization of the electron density. Fluctuation analysis was firstly introduced by Bader<sup>48</sup> and it has been found to be a good measure of the delocalization within the topological analysis of the electron density as well as for derived local functions such as ELF.<sup>18,23,30,48,49</sup>

Recently, we have successfully applied for the first time the ELF to the study of the allowed reaction path for the [1,3] sigmatropic shift of fluorine in 3-fluoropropene.<sup>49</sup> In the present work, we extend the application of the ELF to the study of electronic details of pericyclic reactions. We present a topological analysis of the electron localization function of the thermal symmetry-allowed and symmetry-forbidden processes for the case of the [1,3] sigmatropic hydrogen shift in the propene system. This work deal for the first time on a

topological analysis of a symmetry-forbidden transition structure. Our goal is to see how the main bonding characteristics of both transition structures could be rationalized from the analysis of the ELF, which is not based on orbital symmetry conservation considerations.

## COMPUTATIONAL DETAILS

All optimizations have been carried out using the GAUSSIAN98 package of programs<sup>50</sup> within the Berny algorithm at the RHF/6-31G\* (model A), RHF/6-311++G\*\* (model B) and B3LYP/6-311+G\*\* (model C) levels of theory. Optimized structures corresponding to R, [1s,3a] TS and [1s,3s] TS converged easily at these three levels of theory by using as starting point the reported data at the RHF/6-31G\* level of theory.<sup>4</sup> The geometrical parameters are only slightly different from the already reported data for this reaction<sup>1-7</sup> and therefore they are not included in the present work. Stationary points have been fully characterized by using the vibrational analysis. Both allowed [1s,3a] and forbidden [1s,3s] transition structures were found with a unique imaginary frequency and the intrinsic reaction coordinate (IRC) pathway<sup>50</sup> connecting them with the propene reactant and product conformations were calculated. The evaluation of the ELF and its gradient-field associated properties have been done using the TopMod series of programs.<sup>52,53</sup> The graphic analysis and visualization of results was carried out with the Vis5d package.<sup>54</sup>

## RESULTS AND DISCUSSION

A topological analysis of the ELF for the propene system was previously reported based on the density obtained at the BLYP/6-31G\* level of theory.<sup>23</sup> We have obtained similar results. Therefore the data concerning the propene for the three levels of calculation used here will be not presented. The fluctuation patterns associated with the localization domains describe consistently the nature of the bonding in the reactant system.

The basin populations  $\tilde{N}_i$ , standard deviation  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ , relative fluctuation  $\lambda(\tilde{N}_i)$  and main contributions of other basins  $i(\%)$  to  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$  for the symmetry-allowed TS are reported in Tables 1 to 3 from the density obtained at the A, B, and C models, respectively. Tables 4 to 6 reports these quantities for the symmetry-forbidden TS.

The localization domains for the antarafacial TS are predicted with great similarity from the three models used. We have three core monosynaptic basins associated with the core populations of the carbon centers, C(C1), C(C2), C(C3), five protonated valence disynaptic basins corresponding to the C-H bonds, V(C1,H1), V(C1,H2), V(C2,H3), V(C3,H4), and V(C3,H5), and the valence basins associated directly with the position of the migrating center H6. Two slightly different representations appears from the three levels of theory. From the RHF/6-311++G\*\* ELF topology, a trisynaptic valence basin, V(C1,H6,C3), is localized. From the RHF/6-31G\* and B3LYP/6-311+G\*\* ELF analysis, three monosynaptic valence basins can be resolved: V(C1), V(H6), and V(C3). It will be noted below, from the fluctuation analysis in Tables 1-3, that these populations appear with a strong fluctuation pattern of coupling between them and the V(C-C) valence populations, which precludes that they are true isolated monosynaptic basins but only split of the H6 and the C-C partial bond densities. Figure 2 depicts the localization domains of the [1s,3a] TS represented for ELF=0.80, from the optimized wavefunction at the B3LYP/6-311+G\*\* level of theory. It can be noted that the ELF picture shows a distortion of the basins associated with the C-C partial bonds and the H6 migrating position, which is due to the electronic rearrangement of the [1,3] antarafacial hydrogen shift.

The core populations are centered about 2.1e from the three methods. These populations show a low relative fluctuation value ( $\lambda = 0.12$  or  $\lambda = 0.13$ ) and the main contributions come from the closest neighbor valence basins corresponding to the C-C and C-H bonds. The small deviation of the expected 2.00e value is explained as penetration of valence populations in the core regions [18, 23]. Core populations have fluctuation patterns which show that these populations are exchanged directly with the closest V(C-C) and V(C,H) basin as expected.

The population of the valence basins corresponding to the C-H bonds range from 2.0e to 2.1e and show relative fluctuation values from 0.29 to 0.40. Note that the V(C1,H1) and V(C3,H4) populations (1.99e, 2.03e, and 1.84e for the A, B and C models, respectively) are predicted always with a slightly lower value than the V(C1,H2) and V(C3,H5) (2.06e, 2.09e, and 2.12e for the A, B and C models, respectively). Note that the C1-H1 and C1-H5 bonds are localized on the side of the H6 position and this fact is reflected in the ELF topology. The population on the V(C2,H3) basin is the highest one for these C-

H bonds (2.12e, 2.13e, and 2.15e for the A, B and C models, respectively). This could be due to the electronic rearrangement involved through the C2 center.

Relative fluctuation values in the range 0.47-0.48 are associated to the populations corresponding to the C-C partial bonds. These populations have fluctuation patterns delocalized mainly around the neighbor C-C, and C-H valence populations, as well as with the basin associated with the migrating center H6. The population values ranging from 2.48e to 2.53e, can be considered as intermediate values between the corresponding to single and double localized bonds.

The populations corresponding to the migrating V(H6) and the associated V(C1) and V(C3) basins show the highest relative fluctuation values (0.52 for the RHF/6-311++G\*\*, 0.62 and 0.79 for RHF/6-31G\*, 0.65 and 0.77 for B3LYP/6-311+G\*\*). The associated populations are 2.30e, 2.22e and 2.53e for RHF/6-31G\*, RHF/6-311+G\*\*, and B3LYP/6-311+G\*\*, respectively. This can be interpreted intuitively in terms of a three-center two-electrons interaction. This is indeed stressed by the fluctuation patterns (contribution analysis entries) that are presented in Tables 1-3. From the A and C model calculations, the V(H6) populations are exchanged mainly with the V(C1) and V(C3) (19.9% and 18.3%, respectively). The V(C1) population is delocalized mainly with the V(C1,C3) basin (23.7% and 24.4% for A and C, respectively) while the V(C3) is being with the V(C2,C3). The V(C1) and V(C3) can be observed essentially as part of the V(H6) basin. The RHF/6-311++G\*\* level of theory gives a representation of a trisynaptic basin with the highest contribution coming from the V(C1,C2) and V(C2,C3) (18.3%).

From Tables 1-3, we can note that a great delocalization character (a higher coupled interaction between all basin populations) can be associated with the [1s,3a] TS structure. The fluctuation analysis lead to a picture of the antarafacial structure which can be interpreted in agreement with the intuitive view of a transition state completely delocalized. Hence, the complete description presented in these tables complements a description based only on orbital interactions. The [1s,3a] TS is shown as a delocalized structure and the patterns of such a delocalization have been explicitly calculated. Both the A, B, and C model calculations show the same picture of bonding, and the topological analysis show internal consistence.

From Tables 4-6, one can see that there are similar localization domains for the symmetry-forbidden TS. Three core monosynaptic basins associated with the core populations of the carbon centers, C(C1), C(C2), C(C3), five valence protonated disynaptic basins associated to the C-H bonds, V(C1-H1), V(C1, H2), V(C2,H3), V(C3,H4), and V(C3,H5), and the valence basin associated directly with the position of the migrating center, V(H6). It must be also noted that two monosynaptic basins V(C1), and V(C2), appears at the RHF/6-31G\* level (Table 4). Each encloses 0.67e and shows a high value of relative fluctuation (0.79). However, the pattern of fluctuation show that these V(C1) and V(C3) populations are delocalized mainly with the C-C partial bonds (24.0%) and the neighbors C-H (20.8 % and 21.0%). A significantly lower contribution (12.7%) come from the V(H6) basin. Hence, the V(C1) and V(C3) valence basins can be observed as coming directly from the C-C partial bond densities.

Analysis of Tables 4-6 reveals that the V(C,H) populations (centered on the 2.1e value) show delocalization values ( $\lambda=0.29-0.32$ ) and exchange behavior similar to the ones for the [1s,3a] TS. The V(C,H) valence basins are delocalized on the closest V(C,C) and V(C,H) neighbors but the V(C2,H3) basin show a slightly lower population (2.02e, 2.04e and 2.03e for the A, B, and C model calculations, respectively).

The results from the RHF/6-31G\* level of theory shows that the basins associated with the C-C partial bonds enclose populations of 2.54e, with a delocalization on the V(C2,H3) basin (13.3%), the V(H6) basin (13.0%) and the neighbor V(C,C) basin (12.9%). Population on the V(H6) basin is only 1.02e mainly exchanged with the V(C,C) and the V(C2,H3) basins (25.0% and 11.9%, respectively). This picture of the bonding could be rationalized as an hydrogen atom-allyl radical interaction. For the B and C model calculations the picture is essentially the same, although the V(C1,C2) and V(C2,C3) basins does not split in monosynaptic valence basins V(C1) and V(C3), respectively. The V(C2,H6) basin population (1.09e and 1.40e from the B and C models, respectively) is exchanged with the V(C,C) (33.0% and 25.9%) and the V(C2,H3) basins (12.7% and 16.8%). Note that the density functional model (C) show a slightly delocalization of the density on the whole molecular space. The bonding can be also rationalized from the B and C model calculations in terms of the interaction of an hydrogen bond with an allyl radical. Figure 3 depicts the localization domains of the [1s,3s] TS represented for ELF=0.80,

from the optimized wavefunction at the B3LYP/6-311+G\*\* level of theory.

The topological analysis of the electron localization function (ELF) show a picture of the bonding that complement semi quantitatively the orbital-based principles for the analysis of these pericyclic transition states. It can be noted that the results depend only slightly on the quality of the wavefunction. The antarafacial symmetry-allowed TS appears explicitly with a highly delocalized electronic structure while the suprafacial symmetry-forbidden TS resembles an interacting hydrogen atom with a radical allyl fragment. This picture agrees and complements previous conclusions based on orbital interactions arguments for this suprafacial shift.<sup>1-8</sup> Of course, the present analysis is based on single monodeterminantal wave functions from which the [1s,3s] TS can be characterized. A study involving more sophisticated densities, i.e. from CASSCF or CI models, remains to be carried out and might be addressed in order to discuss if the topology of the ELF retains the relevant information.

From a energetic point of view, the three model calculations lead to very different results. For example the ZPE-corrected activation energies via the [1s,3a] TS are predicted to be 416.36 kJ/mol, 414.31 kJ/mol, and 446.61 kJ/mol for the RHF/6-31G\*, RHF/6-311++g\*\*, and B3LYP/6-311+G\*\* levels of theory, respectively. The [1s,3s] TS at the other hand, is located 30.19 kJ/mol above, 0.52 kJ/mol below, and 123.18 kJ/mol below, that the symmetry-allowed TS. However it must be remarked that from the topological analysis of the ELF the conclusions mentioned above are similar. Our results based on the analysis of properties associated with the ELF basins open new insights in the understanding of this fundamental pericyclic reaction process. It can be seen that such analysis have a semi quantitative complementary value to the Woodward-Hoffman orbital based principles traditionally used in this direction.

## CONCLUSIONS

The topological analysis of the ELF has been used to study the electronic nature of the symmetry-allowed [1s,3a] TS and the symmetry-forbidden [1s,3s] TS from three different levels of theory. From the analysis of the properties associated with the ELF basins, it can be shown semi quantitatively that the allowed antarafacial stereochemistry appears as a complete delocalized structure, while the suprafacial

one reveals almost a diradical character. This detailed view complements the orbital symmetry arguments used traditionally to describe the bonding characteristics of both transition structures.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thanks Professor Andreas Savin for valuable discussions and for providing us with the TopMod program. This work has been supported by Fondecyt (Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico, CHILE), grants 2990030, 2000085, 2000092, 1981231, and 1000816. E. C. thanks to Postgrado y Postítulo (U. de Chile) under grants PG/05/1999 and PG/26/2000. E. C., J. S. and B. G., thanks to DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst, Germany) for the financial support through graduate fellowships.

1. Bouma, W. J.; Vicent, M. A.; Radom, L. *Int J Quantum Chem* 1978, 14, 767.
2. Rodwell, W. R.; Bouma, W. J.; Radom, L. *Int J Quantum Chem* 1980, 18, 107.
3. Bernardi, F.; Robb, M. A.; Schlegel, H. B.; Tonachini, G. *J Am Chem Soc* 1984, 106, 1198.
4. Hess, B. A.; Schaad, L. J.; Pancir, J. *J Am Chem Soc* 1985, 107, 149.
5. Poirier, R. A.; Majlessi, D.; Zielinski, T. J. *J Comput Chem* 1986, 7, 464.
6. Scroder, S.; Thiel, W. *J Am Chem Soc* 1986, 108, 7985.
7. Hock, K. N.; Li, Y.; Evanscek, J. D. *Angew Chem Int Ed Engl* 1992, 31, 682.
8. Pasto, D. J.; Brophy, J. E. *J Am Chem Soc* 1991, 113, 4554.
9. Yeh, M.-H.; Linder, L.; Hoffman, D. K.; Barton, T. J. *J Am Chem Soc* 1986, 108, 7849.
10. So, S. P. *Chem Phys Lett* 1996, 254, 302.
11. Jensen, F. *Chem Phys Lett* 1989, 165, 368.
12. Jensen, F. *J Am Chem Soc* 1995, 117, 7487.
13. Nguyen, M. T.; Landuyt, L.; Vanquickenborne, L. G. *Chem Phys Lett* 1993, 212, 543.
14. Nguyen, M. T.; Landuyt, L.; Vanquickenborne, L. G. *Chem Phys Lett* 1991, 182, 225.
15. Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *The Conservation of Orbital Symmetry*; Academic Press: New York, 1970.
16. Wilsey, S.; Houk, K. N. *J Am Chem Soc* 2000, 122, 2651.
17. Becke, A. D.; Edgecombe, K. E.; *J. Chem. Phys* 1990, 92, 5397.

18. Savin, A.; Nesper, R.; Wengert, S.; Fäslér, T. F. *Angew Chem Int Ed Engl* 1997, 36, 1808.
19. Marx, D.; and Savin, A. *Angew Chem Int Ed Engl* 1997, 36, 2077.
20. Grin, Y.; Wedig, U.; Wagner, F.; von Schnering, H. G.; Savin, A. *J Alloys Comp* 1997, 255, 203.
21. Kohout, M.; Savin, A. *J Comp Chem* 1997, 18, 1431.
22. Kohout, M.; Savin, A. *Int J Quantum Chem* 1996, 60, 875.
23. Savin, A.; Silvi, B.; Colonna, F. *Can J Chem* 1996, 74, 1088.
24. Silvi, B.; Savin, A. *Nature (London)* 1994, 371, 683.
25. Noury, S.; Colonna, F.; Savin, A.; Silvi, B. *J Mol Struct* 1998, 59, 450.
26. Alikhani, M. E.; Bouteiller, Y.; Silvi, B. *J Phys Chem* 1996, 100, 16092.
27. Fourré, I.; Silvi, B.; Chaquin, P.; Savin, A. *J Comput Chem* 1999, 20, 897.
28. Llusar, R.; Beltrán, A.; Andrés, J.; Noury, S.; Silvi, B. *J Comput. Chem.*; 1999, 20, 1517.
29. Beltrán, A.; Andrés, J.; Noury, S.; Silvi, B. *J Phys Chem A* 1999, 103, 3078.
30. Berski, S.; Silvi, B.; Latajka, Z.; Leszczynski, J. *J Chem Phys* 1999, 111, 2542.
31. Fuster, F.; Sevin, A.; Silvi, B. *J Phys Chem A* 2000, 104, 852.
32. Krokidis, X.; Noury, S.; Silvi, B. *J Phys Chem A* 1997, 7277, 1997.
33. Krokidis, X.; Goncalves, V.; Savin, A.; Silvi, B. *J Phys Chem A* 1998, 102, 5065.
34. Krokidis, X.; Silvi, B.; Alikhani, M. E. *Chem Phys Lett* 1998, 292, 35.
35. Krokidis, X.; Vuilleumier, R.; Borgir, D.; Silvi, B. *Mol Phys* 1999, 96, 265.
36. Wang, Y. X.; Flad, H. J.; Dolg, M. *J Phys Chem A* 2000, 104, 5558.
37. Chevreau, H.; Sevin, A. *Chem Phys Lett* 2000, 322, 9.
38. Choukroun, R.; Donnadiou, B.; Zhao, J. S.; Cassoux, P.; Lepetit, C.; Silvi, B. *Organometallics* 2000, 19, 1901.
39. Fuster, F.; Sevin, A.; Silvi, B. *J Comput Chem* 2000, 21, 509.
40. De Santis, L.; Resta, R. *Surf Sci* 2000, 450, 126.
41. Silvi, B.; Gatti, C. *J Phys Chem A* 2000, 104, 947.
42. Chestnut, D. B.; Bartolotti, J. *Chem Phys* 2000, 253, 1.
43. Fuster, F.; Silvi, B. *Chem Phys* 2000, 252, 279.
44. Fassler, T. F.; Hoffmann, S. *Z Anorg Allg Chem* 2000, 626, 1, 106.
45. Frison, G.; Sevin, A. *J Phys Chem A* 1999, 103, 10998.
46. Krokidis, X.; Moriarty, N. M.; Lester, W. A.; Frenklach, M. *Chem Phys Lett* 1999, 314, 534.
47. Chattaraj, P. K.; Chamorro, E.; Fuentealba, P. *Chem Phys Lett* 1999, 314, 114.
48. Bader, R. F. W. *Localization and delocalization in quantum chemistry*; Vol. 1, O. Chalvet et al. Editors, Reidel: Dordrecht, 1976.
49. Chamorro, E.; Santos, J. C.; Gómez, B.; Contreras, R.; Fuentealba, P. *J Chem Phys* 2000 (In press)
50. Gaussian 98, Revision A.9, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr. J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian, Inc.; Pittsburgh PA*, 1998.
51. Gonzalez C.; Schlegel, H. B. *J Phys Chem* 1990, 94, 5523.
52. Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster F.; Silvi, B. TopMoD package, Université Pierre et Marie Curie, 1997.
53. Noury, S.; Krokidis, X.; Fuster, F.; Silvi, B. *Comp and Chem* 1999, 23, 597.
54. Hibbard, B.; Kellum, J.; Paul, B. Vis5d 5.1, Visualization Project. University of Wisconsin-Madison Space Science and Engineering Center (SSEC). B. Hibbard, and D. Santek, *Proc. IEEE Visualization '90*, 1990, 129.

**Table 1.** Basin populations  $\tilde{N}_i$ , standard deviation  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ , relative fluctuation  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , and main contributions of other basins  $i(\%)$  to  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$  for the [1s,3a] TS from the density obtained at the RHF/6-31G\* level of theory.

	Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma^2(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Contribution analysis (%)
1	C(C1)	2.08	0.26	0.12	4(27.7) 5(25.8) 10(8.2) 11(29.3)
2	C(C2)	2.07	0.26	0.12	6(28.3) 11(29.9) 12(29.9)
3	CC3)	2.08	0.26	0.12	7(25.8) 8(27.7) 12(29.3) 13(8.2)
4	V(H2,C1)	2.06	0.62	0.30	1(11.9) 5(28.7) 9(5.1) 10(13.9) 11(29.8)
5	V(H1,C1)	1.99	0.69	0.34	1(9.9) 4(25.6) 9(10.8) 10(14.7) 11(27.0)
6	V(H3,C2)	2.12	0.61	0.29	2(12.2) 11(32.4) 12(32.4)
7	V(H4,C3)	1.99	0.69	0.34	3(9.9) 8(25.6) 9(10.9) 12(27.0) 13(14.7)
8	V(H5,C3)	2.06	0.62	0.30	3(11.9) 7(28.7) 9(5.1) 12(29.8) 13(13.9)
9	V(H6)	0.96	0.60	0.62	4(5.2) 5(12.2) 7(12.2) 8(5.2) 10(19.9) 11(9.9) 12(9.9) 13(17.8)
10	V(C1)	0.67	0.53	0.79	4(16.0) 5(18.9) 9(22.7) 11(23.7) 12(5.5)
11	V(C1,C2)	2.49	1.20	0.48	1(6.5) 2(6.5) 4(15.3) 5(15.5) 16(6.4) 9(5.0) 10(10.6) 12(17.3)
12	V(C2,C3)	2.49	1.20	0.48	2(6.5) 3(6.5) 6(16.4) 7(15.6) 8(15.3) 9(5.0) 11(17.3) 13(10.6)
13	V(C3)	0.67	0.53	0.79	7(18.9) 8(15.9) 9(22.6) 11(5.5) 12(23.8)

**Table 2.** Basin populations  $\tilde{N}_i$ , standard deviation  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ , relative fluctuation  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , and main contributions of other basins  $i(\%)$  to  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$  for the [1s,3a] TS from the density obtained at the RHF/6-311++G\*\* level of theory.

	Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma^2(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Contribution analysis (%)
1	C(C1)	2.09	0.25	0.12	4(27.5) 5(26.5) 9(11.8) 10(28.8)
2	C(C2)	2.09	0.25	0.12	6(28.4) 10(29.7) 11(29.7)
3	C(C3)	2.09	0.25	0.12	7(26.5) 8(27.5) 9(11.8) 11(28.8)
4	V(H2,C1)	2.09	0.62	0.30	1(11.1) 5(29.7) 9(18.5) 10(30.6)
5	V(H1,C1)	2.03	0.70	0.35	1(9.4) 4(26.1) 9(27.1) 10(27.0)
6	V(H3,C2)	2.13	0.61	0.29	2(11.5) 9(8.9) 10(32.7) 11(32.7)
7	V(H4,C3)	2.03	0.70	0.35	3(9.4) 8(26.1) 9(27.1) 11(27.0)
8	V(H5,C3)	2.09	0.62	0.30	3(11.1) 7(29.7) 9(18.5) 11(30.6)
9	V(C1,H6,C3)	2.22	1.15	0.52	4(9.9) 5(16.5) 7(16.5) 8(9.9) 10(18.3) 11(18.3)
10	V(C1,C2)	2.53	1.20	0.47	1(6.0) 2(6.1) 4(15.8) 5(15.8) 6(16.6) 9(17.6) 11(17.6)
11	V(C2,C3)	2.53	1.20	0.47	2(6.1) 3(6.0) 6(16.6) 7(15.8) 8(15.8) 9(17.6) 10(17.6)

**Table 3.** Basin populations  $\tilde{N}_i$ , standard deviation  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ , relative fluctuation  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , and main contributions of other basins  $i$ (%) to  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$  for the [1s,3a] TS from the density obtained at the B3LYP/6-311+G\*\* level of theory.

	Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma^2(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Contribution analysis (%)
1	C(C1)	2.09	0.27	0.13	4(28.4) 5(22.7) 10(10.8) 11(27.9)
2	C(C2)	2.08	0.26	0.12	6(29.5) 11(28.9) 12(28.9)
3	C(C3)	2.09	0.27	0.13	7(22.7) 8(28.5) 12(27.7) 13(10.9)
4	V(H1,C1)	2.12	0.68	0.32	1(11.2) 5(28.5) 9(5.3) 10(16.4) 11(27.2)
5	V(H2,C1)	1.84	0.74	0.40	1(8.3) 4(26.3) 9(12.2) 10(14.7) 11(32.0) 12(31.9)
6	V(H3,C2)	2.15	0.65	0.30	2(12.0) 11(32.0) 12(32.0)
7	V(H4,C3)	1.84	0.74	0.40	3(8.3) 8(26.3) 9(12.2) 12(25.3) 13(14.8)
8	V(H5,C3)	2.12	0.68	0.32	3(11.2) 7(28.6) 9(5.3) 12(27.0) 13(16.5)
9	V(H6)	0.97	0.63	0.65	4(5.7) 5(14.1) 7(14.1) 8(5.7) 10(18.3) 11(8.8) 12(8.7) 13(18.3)
10	V(C1)	0.78	0.60	0.77	4(18.4) 5(17.9) 9(19.3) 11(24.4)
11	V(C1,C2)	2.48	1.22	0.49	1(6.2) 2(6.2) 4(15.3) 5(15.4) 6(16.8) 10(12.1) 12(16.7)
12	V(C2,C3)	2.48	1.22	0.49	2(6.2) 3(6.1) 6(16.8) 7(15.4) 11(16.7) 13(12.3)
13	V(C3)	0.78	0.60	0.77	7(17.9) 8(18.4) 9(19.3) 12(24.4)

**Table 4.** Basin populations  $\tilde{N}_i$ , standard deviation  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ , relative fluctuation  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , and main contributions of other basins  $i$ (%) to  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$  for the [1s,3s] TS from the density obtained at the RHF/6-31G\* level of theory.

	Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma^2(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Contribution analysis (%)
1	C(C1)	2.07	0.26	0.13	4(27.9) 5(27.5) 11(28.2) 10(8.1)
2	C(C2)	2.09	0.26	0.12	6(27.3) 9(8.1) 11(27.9) 12(27.9)
3	CC3)	2.07	0.26	0.13	7(27.5) 8(27.9) 13(8.1) 12(28.1)
4	V(H2,C1)	2.05	0.65	0.32	1(11.3) 5(24.6) 10(16.1) 11(32.8)
5	V(H1,C1)	2.06	0.66	0.32	1(11.0) 4(24.3) 10(15.7) 11(32.6)
6	V(H3,C2)	2.02	0.60	0.30	2(12.2) 9(13.2) 12(28.4) 11(28.8)
7	V(H4,C3)	2.06	0.66	0.32	3(11.0) 8(24.4) 12(32.6) 13(15.7)
8	V(H5,C3)	2.05	0.65	0.32	3(11.3) 7(24.6) 12(32.6) 13(16.1)
9	V(H6)	1.02	0.65	0.64	6(11.9) 12(24.9) 11(25.0) 10(9.6) 13(9.6)
10	V(C1)	0.62	0.49	0.79	5(20.8) 4(21.0) 9(12.7) 11(24.0)
11	V(C1,C2)	2.54	1.25	0.49	2(5.9) 1(5.9) 5(17.0) 4(16.9) 9(13.0) 6(13.3) 12(12.9) 10(9.5)
12	V(C2,C3)	2.54	1.25	0.49	2(5.9) 3(5.9) 7(17.0) 8(16.8) 9(13.0) 6(13.4) 11(13.0) 13(9.4)
13	V(C3)	0.62	0.49	0.79	7(20.8) 8(21.0) 9(12.7) 12(24.0)

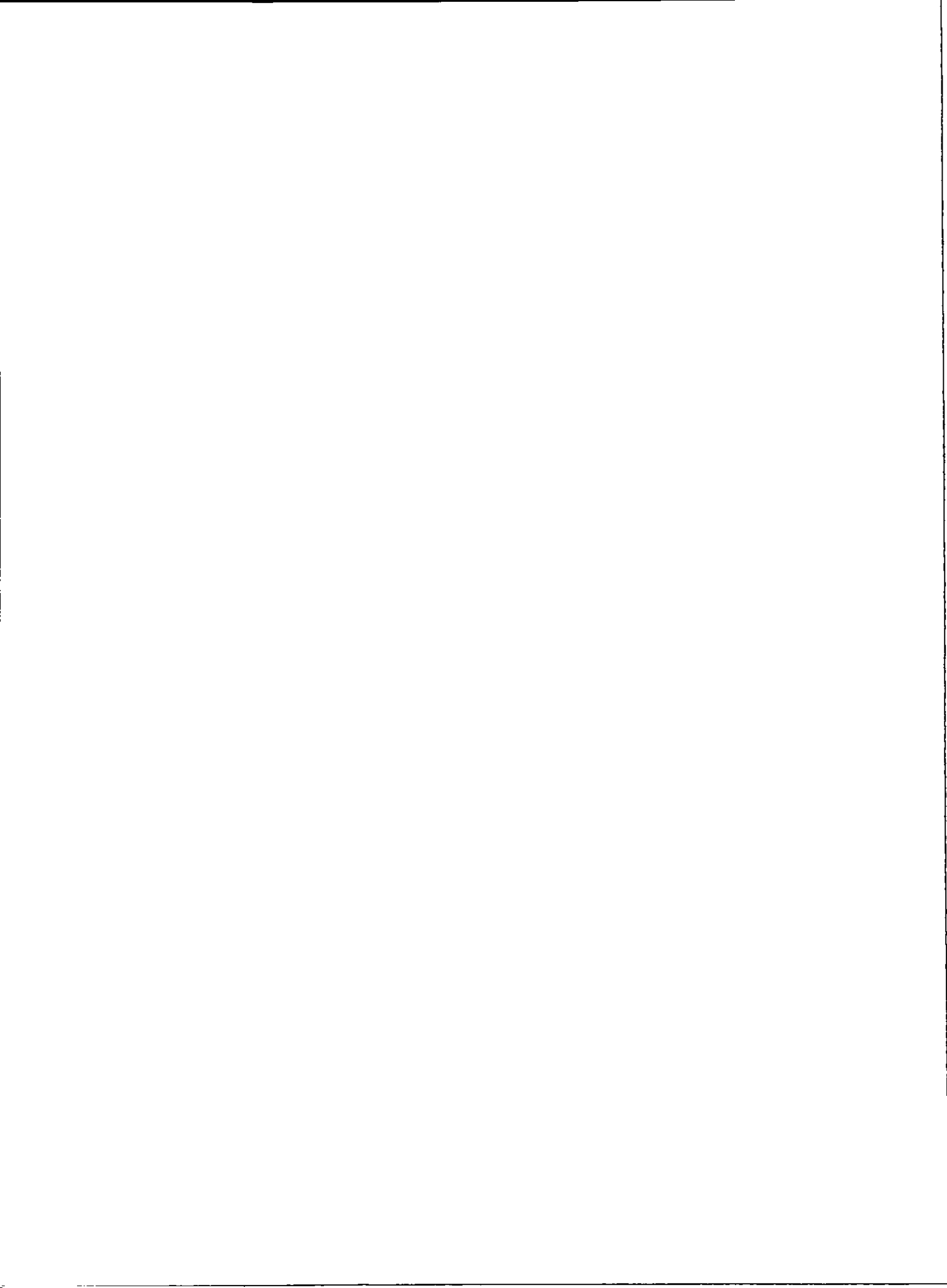
**Table 5.** Basin populations  $\tilde{N}_i$ , standard deviation  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ , relative fluctuation  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , and main contributions of other basins  $i$ (%) to  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$  for the [1s,3s] TS from the density obtained at the RHF/6-311++G\*\* level of theory.

	Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma^2(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Contribution analysis (%)
1	C(C1)	2.09	0.25	0.12	4(27.8) 5(28.5) 10(34.8)
2	C(C2)	2.08	0.25	0.12	9(8.1) 6(28.3) 11(28.4) 10(28.4)
3	C(C3)	2.09	0.25	0.12	7(27.8) 8(28.5) 11(34.8)
4	V(H1,C1)	2.12	0.67	0.32	1(10.8) 5(27.6) 9(5.1) 11(48.0) 10(43.9)
5	V(H2,C1)	2.14	0.67	0.31	2(11.0) 4(27.3) 9(4.0) 11(5.3) 10(44.2)
6	V(H3,C2)	2.04	0.60	0.30	2(11.9) 9(13.7) 11(30.1) 10(30.1)
7	V(H4,C3)	2.12	0.67	0.32	3(10.8) 8(27.6) 9(5.1) 11(43.9) 10(4.8)
8	V(H5,C3)	2.14	0.67	0.31	3(11.0) 7(27.3) 11(44.2) 10(5.3)
9	V(H6,C2)	1.09	0.69	0.63	4(4.9) 7(4.9) 6(11.7) 11(33.0) 10(33.0)
10	V(C1,C2)	2.94	1.42	0.49	2(5.0) 1(6.4) 4(27.0) 5(21.1) 9(16.3) 6(12.7) 11(12.6)
11	V(C2,C3)	2.94	1.42	0.49	2(5.0) 3(6.4) 7(20.8) 8(21.1) 9(16.3) 6(12.7) 10(12.6)

**Table 6.** Basin populations  $\tilde{N}_i$ , standard deviation  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$ , relative fluctuation  $\lambda(\tilde{N}_i)$ , and main contributions of other basins  $i$ (%) to  $\sigma^2(\tilde{N}_i)$  for the [1s,3s] TS from the density obtained at the B3LYP/6-311+G\*\* level of theory.

	Basin	$\tilde{N}_i$	$\sigma^2(\tilde{N}_i)$	$\lambda(\tilde{N}_i)$	Contribution analysis (%)
1	C(C1)	2.09	0.26	0.13	4(29.5) 5(30.7) 10(29.5)
2	C(C2)	2.09	0.26	0.13	9(13.5) 10(25.9) 11(25.9)
3	C(C3)	2.09	0.26	0.13	7(29.5) 8(30.7) 11(29.5)
4	V(H2,C1)	2.21	0.71	0.32	1(11.1) 5(33.5) 9(5.8) 10(33.3)
5	V(H1,C1)	2.34	0.79	0.34	1(10.5) 4(30.2) 8(5.0) 9(6.7) 10(33.9) 11(5.5)
6	V(H3,C2)	2.03	0.64	0.32	2(11.1) 9(19.9) 10(26.6) 11(26.6)
7	V(H5,C3)	2.21	0.71	0.32	3(11.1) 8(33.5) 9(5.8) 11(33.3)
8	V(H4,C3)	2.34	0.79	0.34	3(10.5) 5(5.1) 7(30.3) 9(6.7) 10(5.5) 11(33.8)
9	V(H6,C2)	1.40	0.75	0.54	4(5.5) 5(7.0) 7(5.5) 8(7.0) 6(16.8) 10(25.9) 11(25.9)
10	V(C1,C2)	2.49	1.26	0.51	1(6.3) 2(5.5) 4(18.9) 5(21.3) 9(15.7) 6(13.5) 11(12.0)
11	V(C2,C3)	2.49	1.26	0.51	2(5.5) 3(6.4) 7(19.0) 8(21.3) 9(15.7) 6(13.6) 10(12.0)





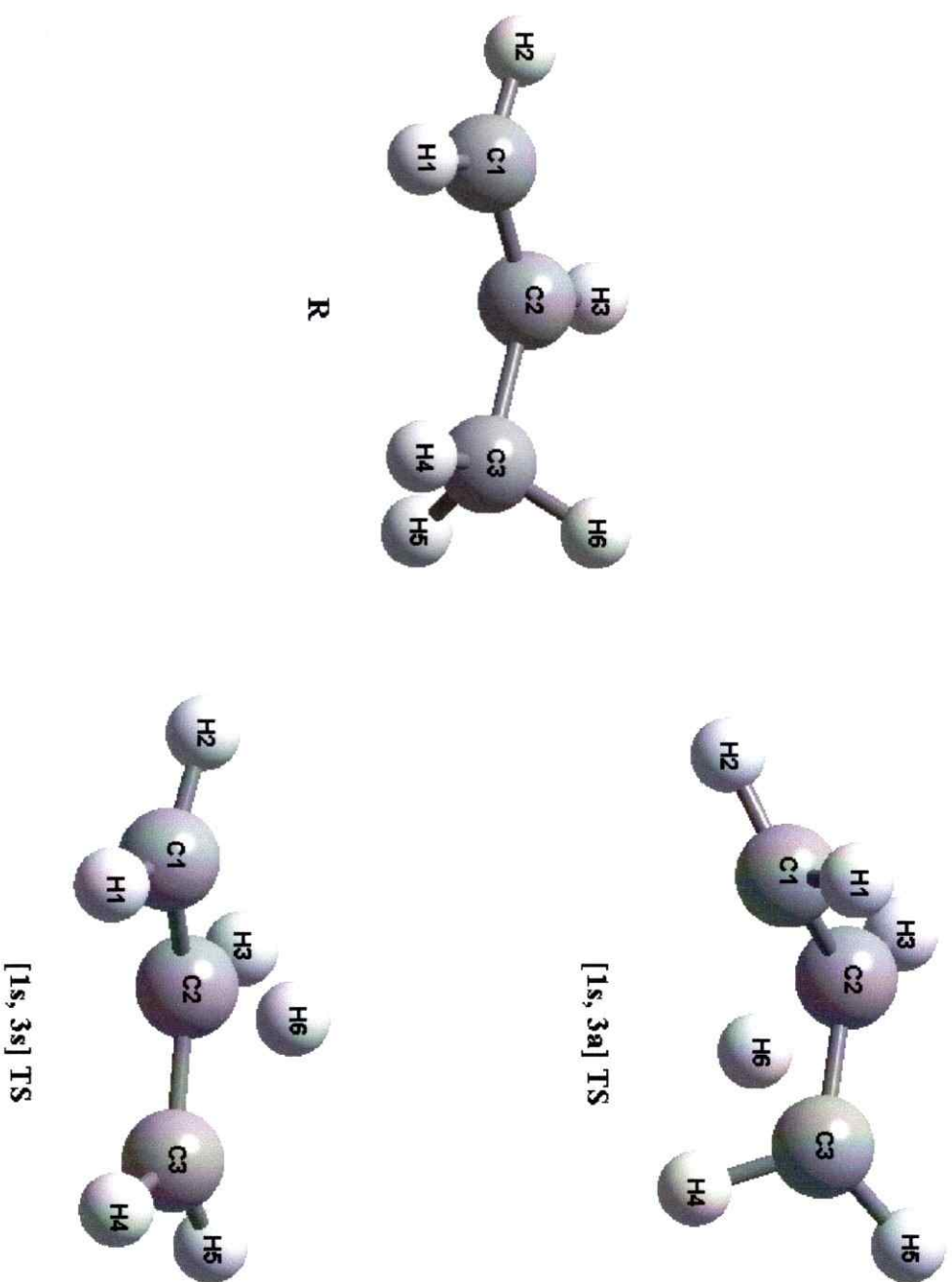


Figure 1.  
E. Chamorro

2

12

1

1

214

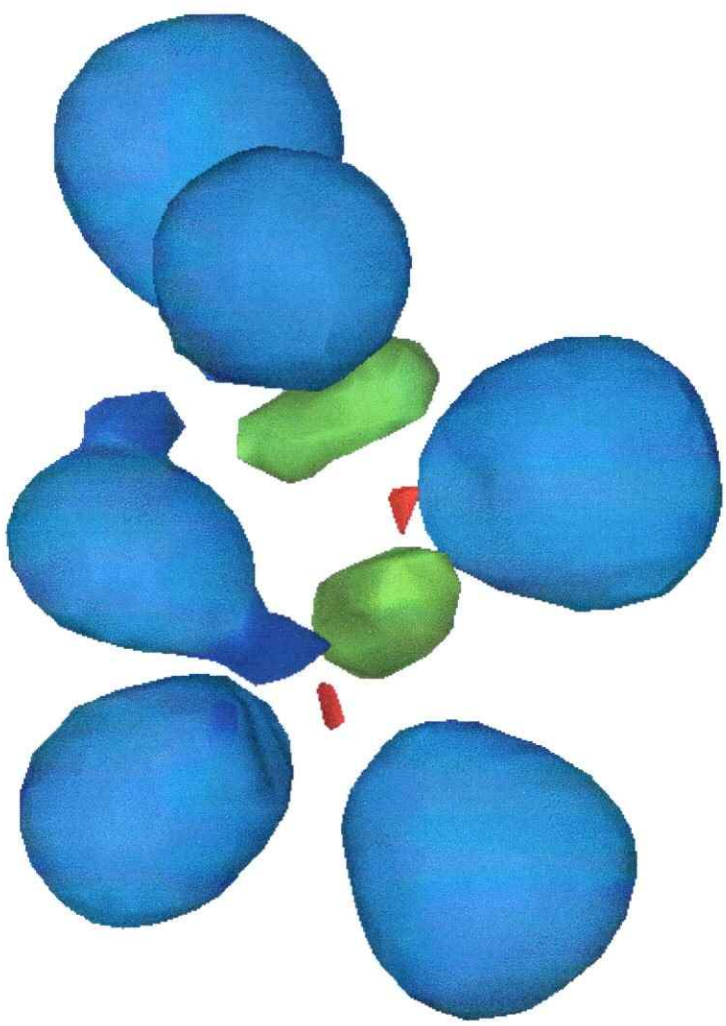
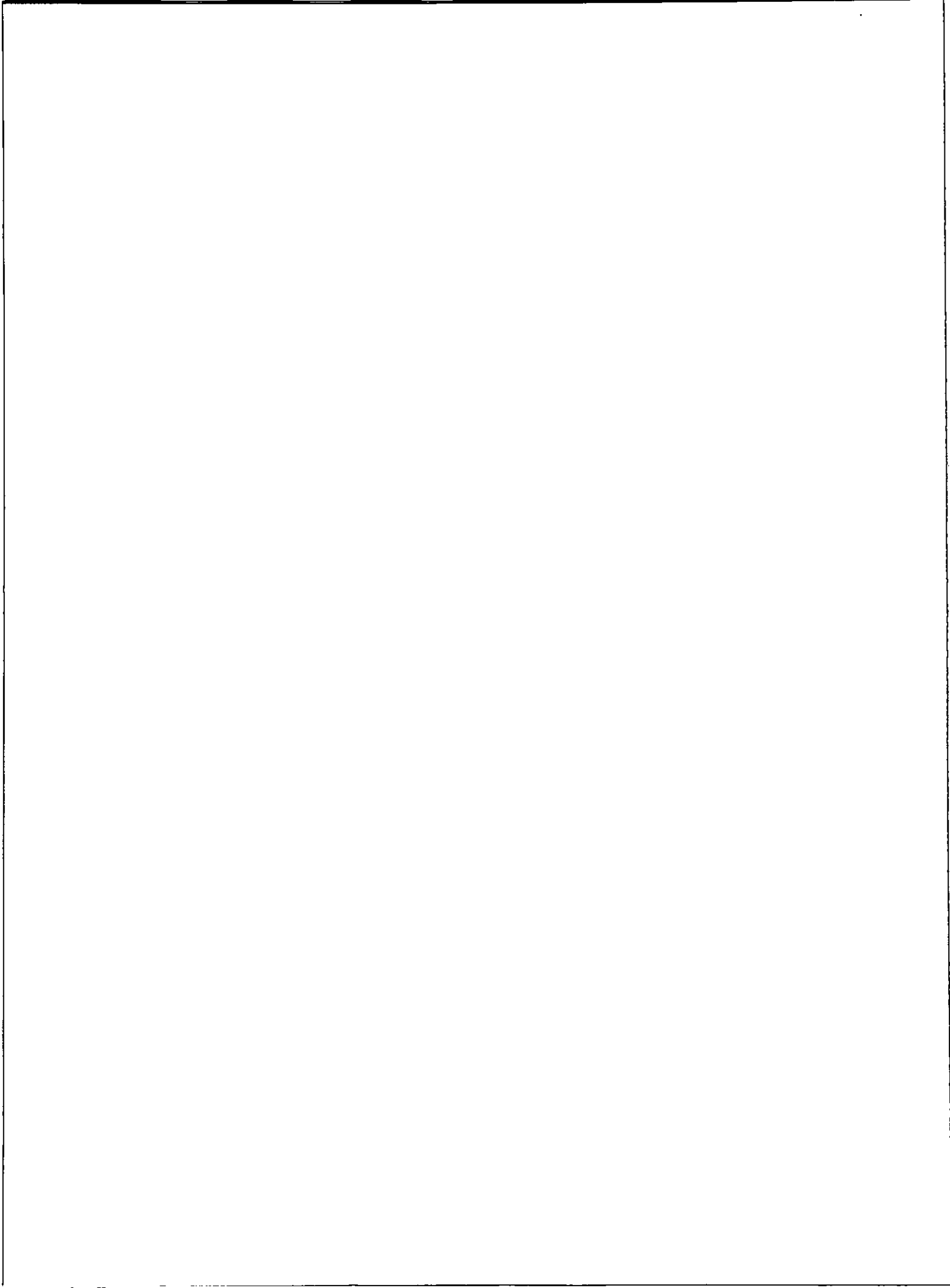


Figure 2.  
E. Chamorro



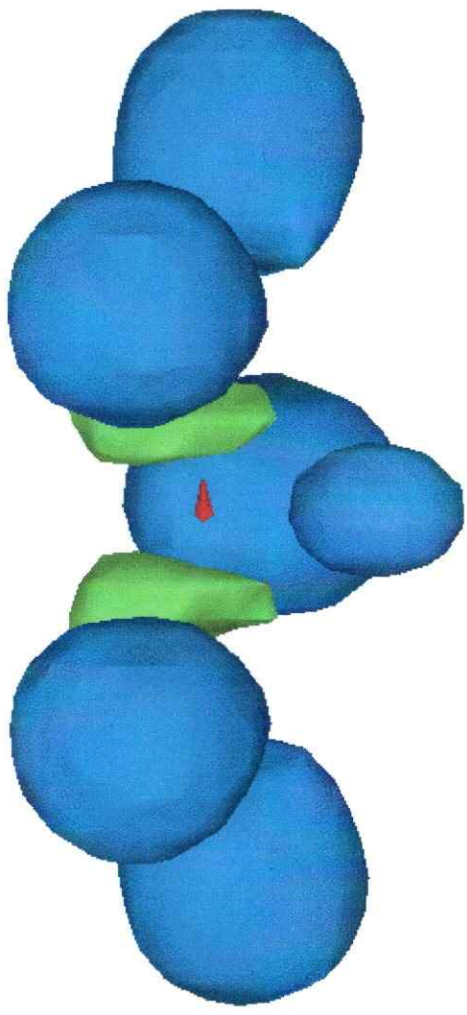
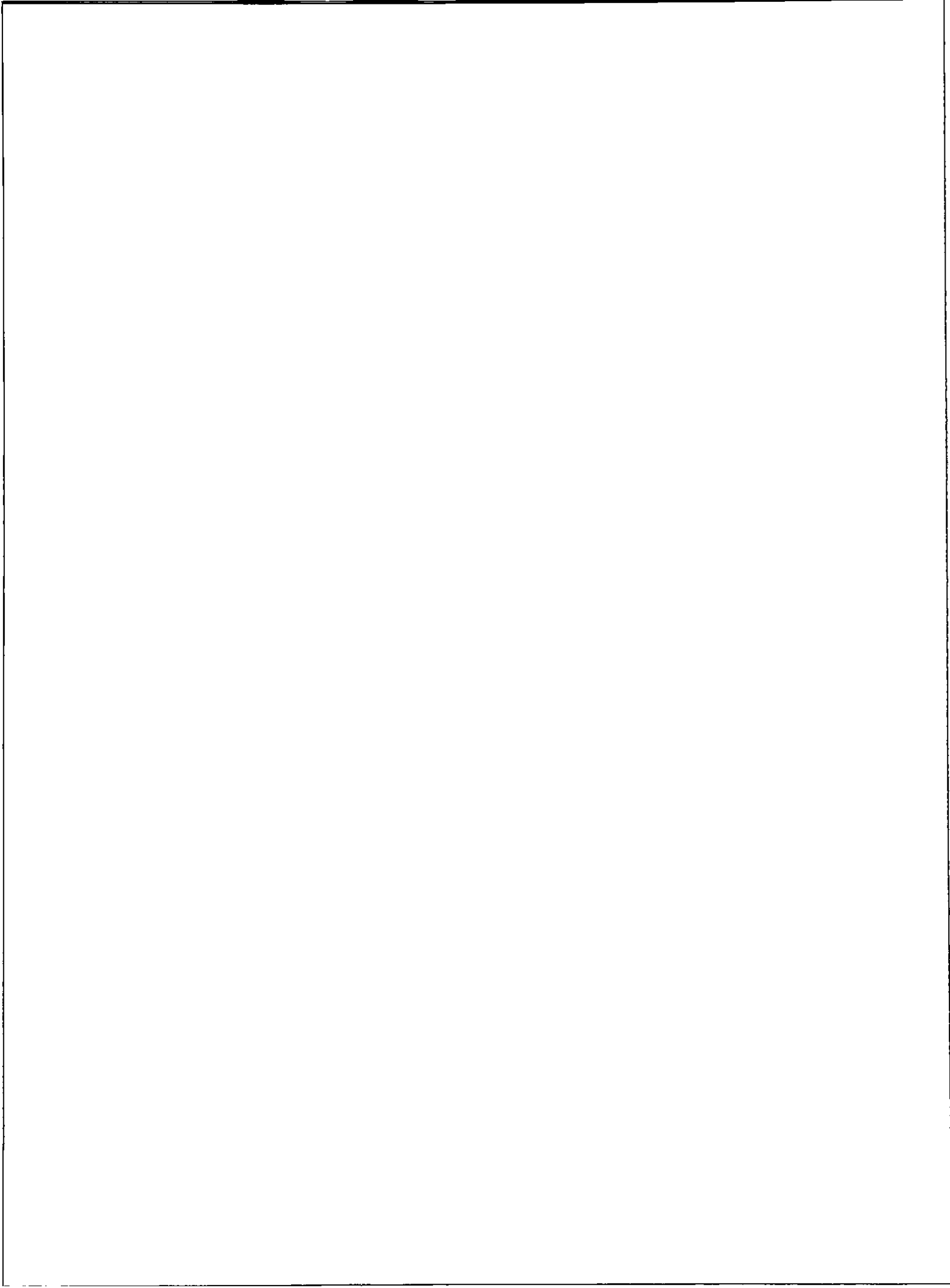


Figure 3.  
E. Chamorro



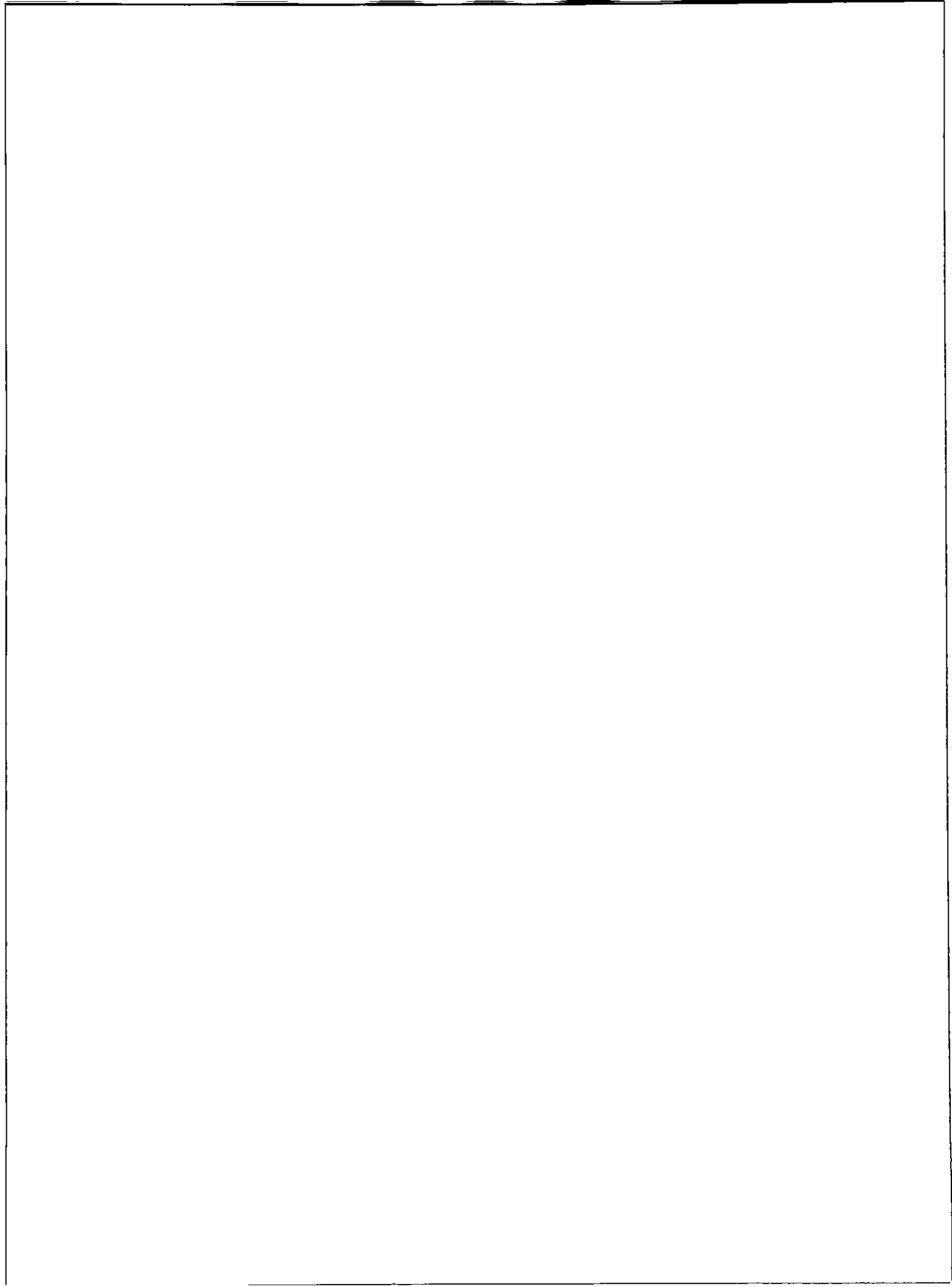
**Figure captions**

**Figure 1.** Schematic representation of the optimized stationary points corresponding to the [1,3] sigmatropic hydrogen shift in the propene system.

**Figure 2.** Localization domains of the [1s,3a] TS represented for ELF=0.80, from the optimized wavefunctions at the B3LYP/6-311+G\*\* level of theory.

**Figure 3.** Localization domains of the [1s,3s] TS represented for ELF=0.80, from the optimized wavefunctions at the B3LYP/6-311+G\*\* level of theory.



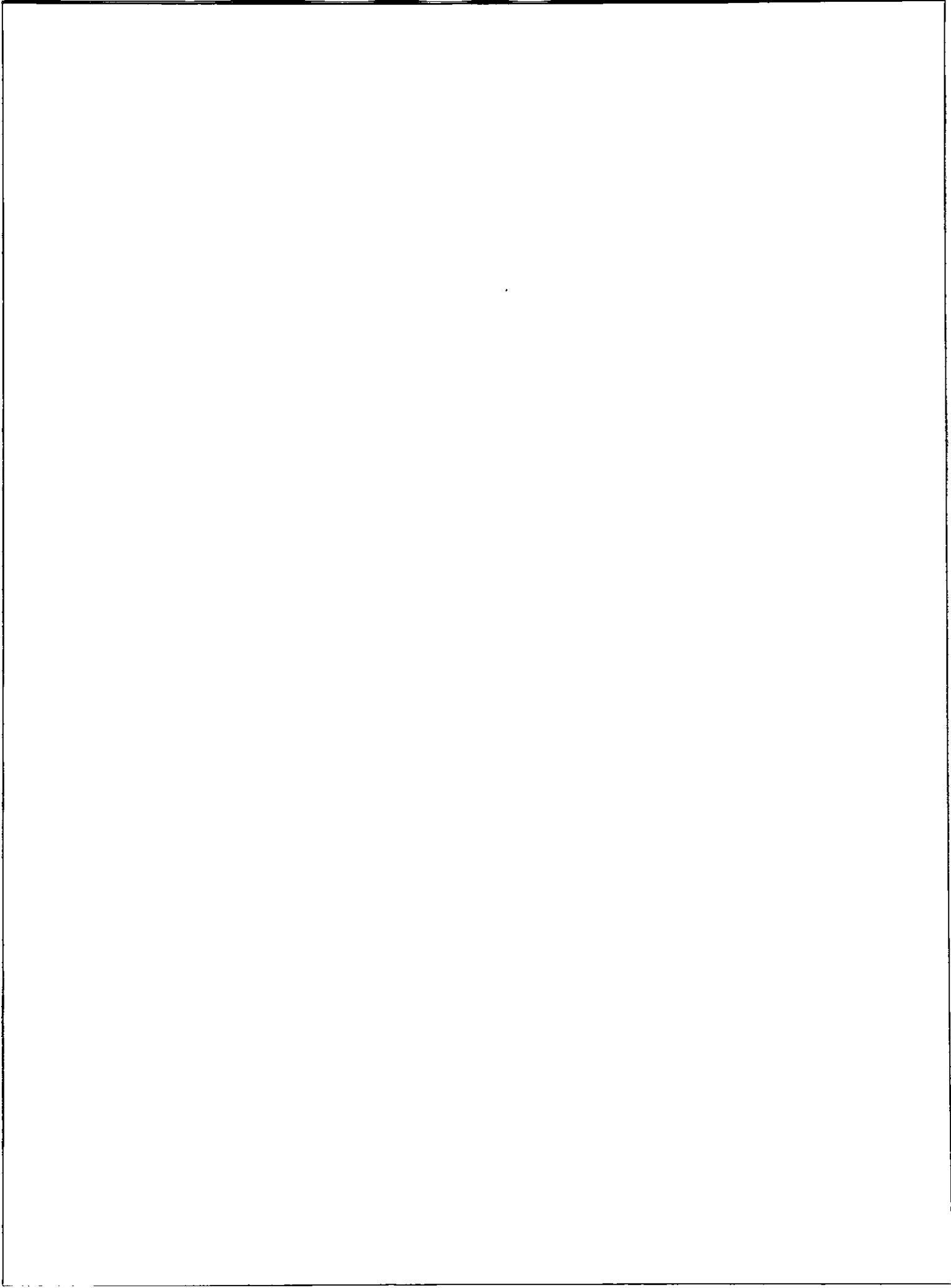


# CAPÍTULO 4

## Indices de reactividad nuclear en el contexto de la teoría de funcionales de la densidad

### 4.1 Introducción

En el Capítulo 2 se abordaron algunos aspectos electrónicos de la reactividad química descritos mediante índices definidos como derivadas de la energía electrónica y la densidad.<sup>1</sup> Desde un punto de vista químico, es claro sin embargo, que una correcta descripción de la reactividad requiere también la incorporación explícita de los núcleos en el formalismo.<sup>2-8</sup> El análisis de un mecanismo de reacción a lo largo de alguna coordenada generalizada constituye un ejemplo claro.



Los índices nucleares de reactividad han recibido mayor atención sólo recientemente.<sup>2-8</sup> La función de Fukui nuclear  $\Phi_\alpha$ , introducida por Cohen y col.,<sup>2</sup>

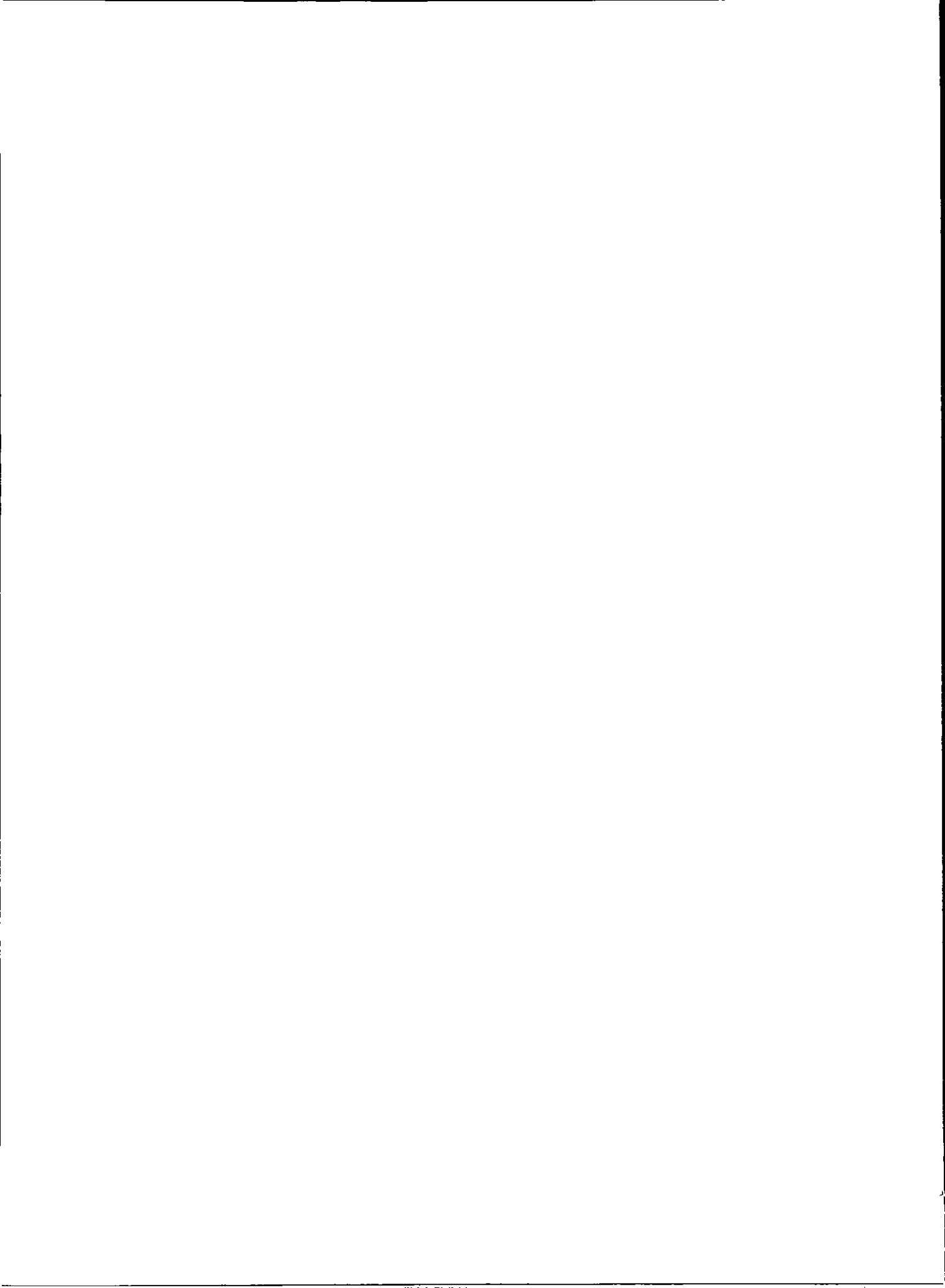
$$\Phi_\alpha \equiv \left[ \frac{\partial F_\alpha}{\partial N} \right]_{v(r)}, \quad (1)$$

así como el kernel global de blandura nuclear  $S_\alpha^N$ ,

$$S_\alpha^N \equiv \left[ \frac{\partial F_\alpha}{\partial \mu} \right]_{v(r)}, \quad (2)$$

fueron los primeros índices nucleares definidos en el formalismo de la DFT.<sup>2</sup> En estas relaciones,  $F_\alpha$  representa la fuerza sobre el núcleo  $\alpha$  en el sistema molecular,  $N$  es el número de electrones,  $\mu$ <sup>9,10</sup> es el potencial químico electrónico y  $v(r)$  es el potencial externo. A través del teorema de Hellmann-Feynman,<sup>11</sup> se ha mostrado<sup>2</sup> que para sistemas con un gap electrónico bien definido, es la densidad de frontera la que define la reactividad nuclear mientras que en sistemas sin tal gap, la densidad local de estados cumple con este papel.

Cohen y col. también introdujeron el kernel local de blandura nuclear  $S_\alpha^N(r)$  definido como,<sup>3</sup>



$$S_{\alpha}^N(\mathbf{r}) = - \left[ \frac{\delta F_{\alpha}}{\delta u(\mathbf{r})} \right], \quad (3)$$

donde  $u(\mathbf{r}) = \mu - v(\mathbf{r})$  representa el potencial generalizado. Este descriptor depende linealmente del kernel de blandura electrónico  $s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$ ,

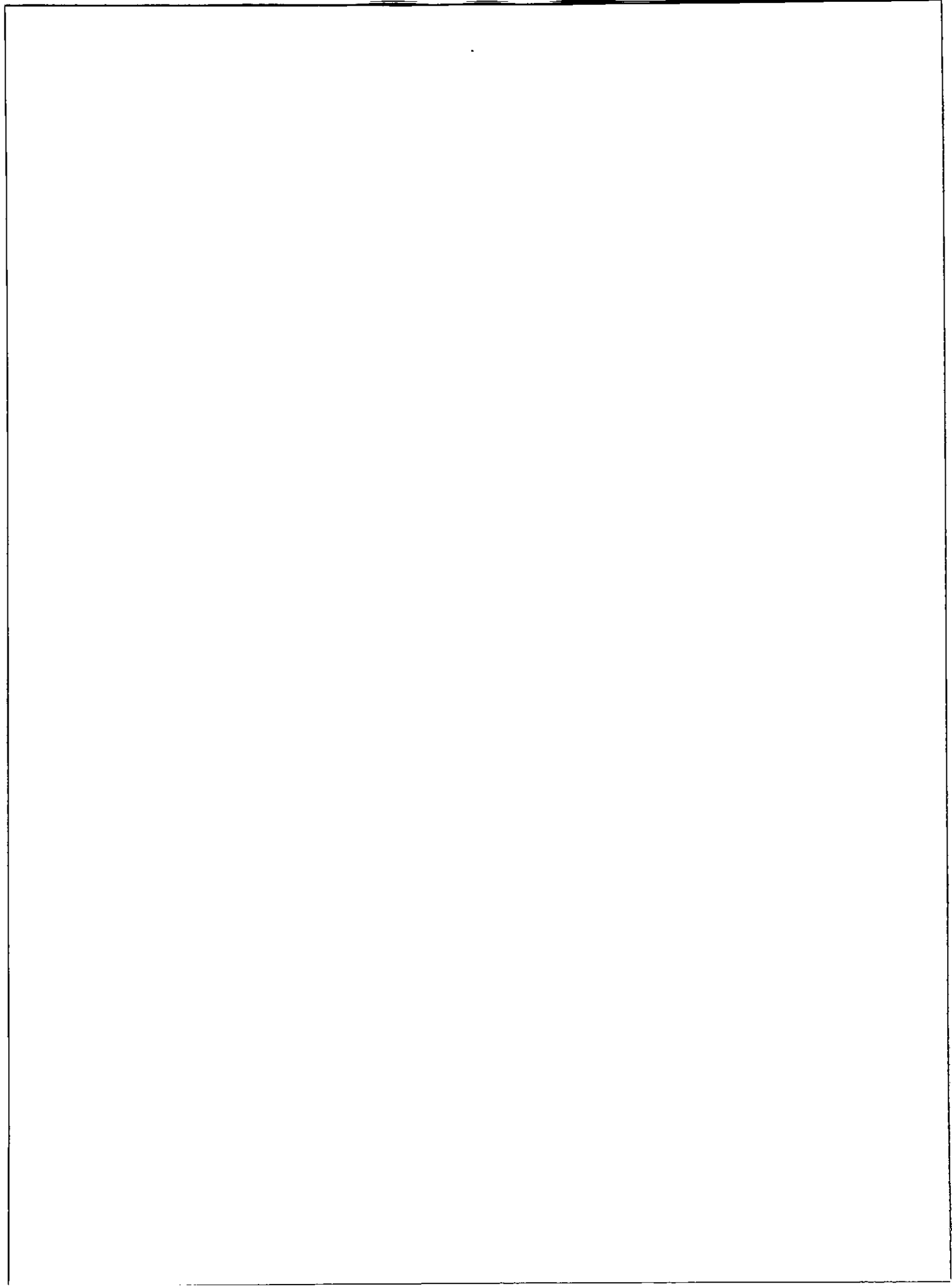
$$S_{\alpha}^N(\mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} \int d\mathbf{r}_1 \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - \mathbf{r}_1|} s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1). \quad (4)$$

Posteriormente, Baekelandt definió formalmente estos índices nucleares de reactividad en el marco de la teoría DFT.<sup>4</sup> Partiendo de la energía total del sistema  $W[\rho(\mathbf{r}), v(\mathbf{r})] = E[\rho(\mathbf{r}), v(\mathbf{r})] + V_{nn}[v(\mathbf{r})]$ , como la suma de las componentes electrónica  $E[\rho(\mathbf{r}), v(\mathbf{r})]$  y de repulsión internuclear  $V_{nn}[v(\mathbf{r})]$ , la función de Fukui nuclear  $\Phi_{\alpha}$  se interpretó como la contribución conformacional al cambio en el potencial químico electrónico,

$$d\mu|_N = - \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha} dR_{\alpha}, \quad (5)$$

donde

$$\Phi_{\alpha} = \left[ \frac{\partial F_{\alpha}}{\partial N} \right]_{v(\mathbf{r})} = - \left[ \frac{\delta \mu}{\delta R_{\alpha}} \right]_N, \quad (6)$$



y  $R_\alpha$  es la coordenada espacial del núcleo  $\alpha$ . La función de Fukui nuclear describe también fluctuaciones locales de fuerza en el ensamble canónico,<sup>4</sup>

$$\Phi_\alpha = \frac{1}{kT} [\langle F_\alpha \rangle \langle \mu \rangle - \langle F_\alpha \cdot \mu \rangle] \quad (7)$$

donde  $k$  y  $T$  son la constante de Boltzman y la temperatura absoluta, respectivamente.

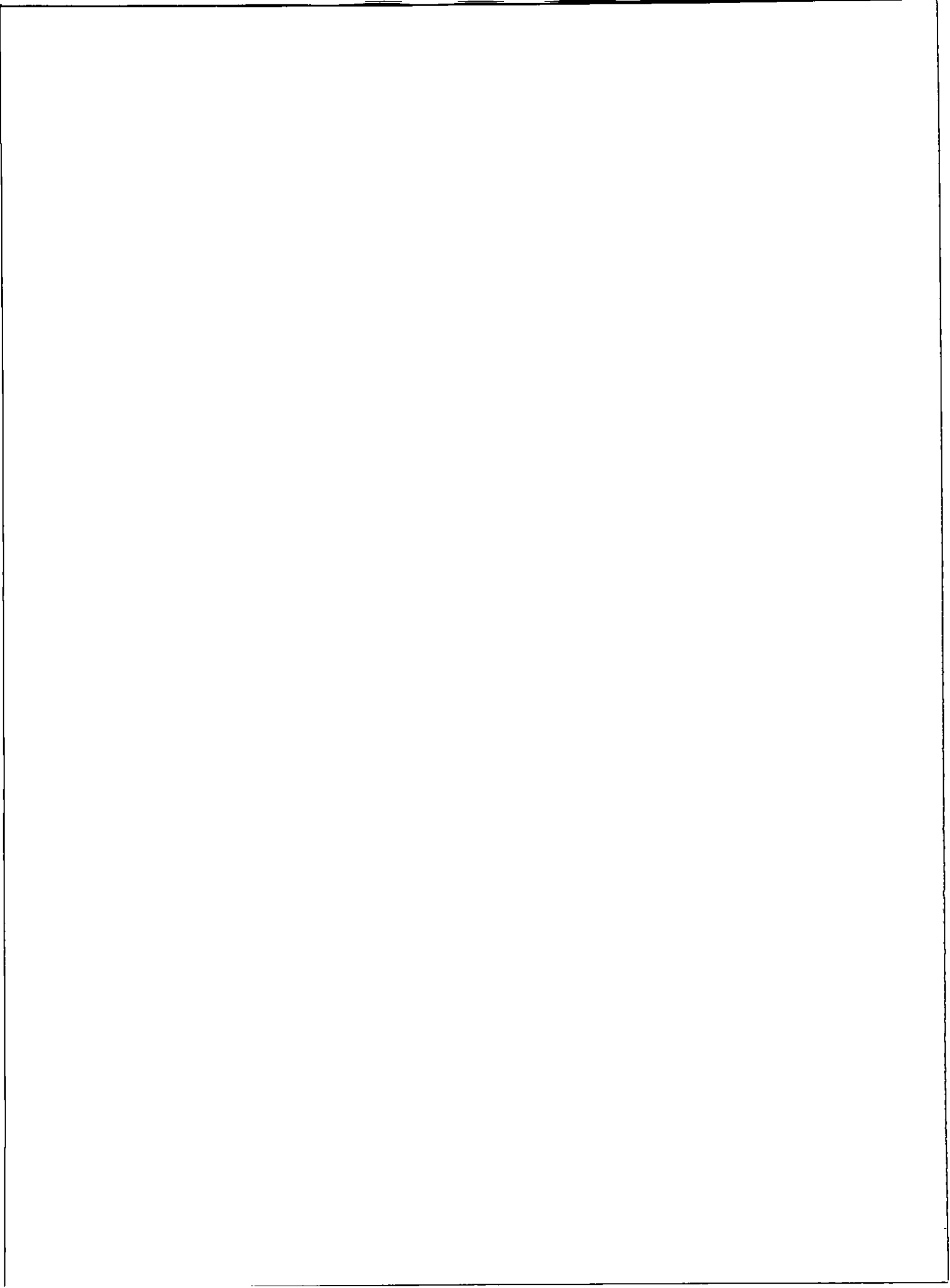
Debe hacerse notar que Komorowski y Ordon habían introducido previamente una función de dureza nuclear  $G_\alpha$  definida como,<sup>5</sup>

$$G_\alpha \equiv \left[ \frac{\partial \eta}{\partial Q_\alpha} \right]_N \quad (8)$$

donde  $Q_\alpha = R_\alpha - R_{\alpha,0}$  es el vector de desplazamiento del átomo  $\alpha$  desde una posición de equilibrio  $R_{\alpha,0}$  y  $\eta$ <sup>12</sup> es la dureza química electrónica global. Puede mostrarse por consiguiente que éste índice está conectado a la función de Fukui nuclear a través de,

$$G_\alpha = -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial N} \right]_{v(r)} \quad (9)$$





Nuevas relaciones matemáticas entre los descriptores nucleares de reactividad en las cuatro representaciones de Legendre para los ensambles principales de la DFT<sup>13-16</sup> fueron deducidas por Geerlings y col.<sup>6</sup> Un kernel local de dureza nuclear  $\eta_{\alpha}^N(\mathbf{r})$  fue también explícitamente introducido,<sup>6</sup>

$$\eta_{\alpha}^N(\mathbf{r}) = - \left[ \frac{\delta u(\mathbf{r})}{\delta F_{\alpha}} \right] \quad (10)$$

Recientemente, Balewander y Geerlings propusieron un esquema computacional para el cálculo de la función de Fukui nuclear a través de ecuaciones de la teoría de perturbaciones en el formalismo de HF en una aproximación de diferencias finitas.<sup>7</sup> En ese contexto, el efecto Jahn-Teller ha sido examinado a la luz de los índices nucleares y electrónicos de reactividad.<sup>8</sup> Ayers y Parr han derivado algunos principios de reactividad química basados en un esquema variacional que involucra índices de reactividad definidos explícitamente en términos de cambios en el potencial externo.<sup>17</sup>

Resulta claro sin embargo que una representación completa de la respuesta química en un esquema perturbativo, debe introducir funciones de respuesta y kernels de órdenes superiores.<sup>18,19</sup> Estas respuestas deben involucrar no solamente índices de naturaleza electrónica, explorados en el Capítulo 2,<sup>1</sup> sino



también descriptores nucleares de reactividad.<sup>2-8</sup> Con el propósito de extender el formalismo de reactividad antes explorado a los descriptores de reactividad nuclear, se abordará aquí la búsqueda de relaciones generales entre los índices electrónicos y las derivadas superiores de la función de Fukui nuclear  $\Phi_\alpha$ . Para ello introduciremos la siguiente definición general,

$$\Phi_\alpha^{(n)} \equiv \left[ \frac{\partial^n F_\alpha}{\partial N^n} \right]_{v(r)}, \quad (11)$$

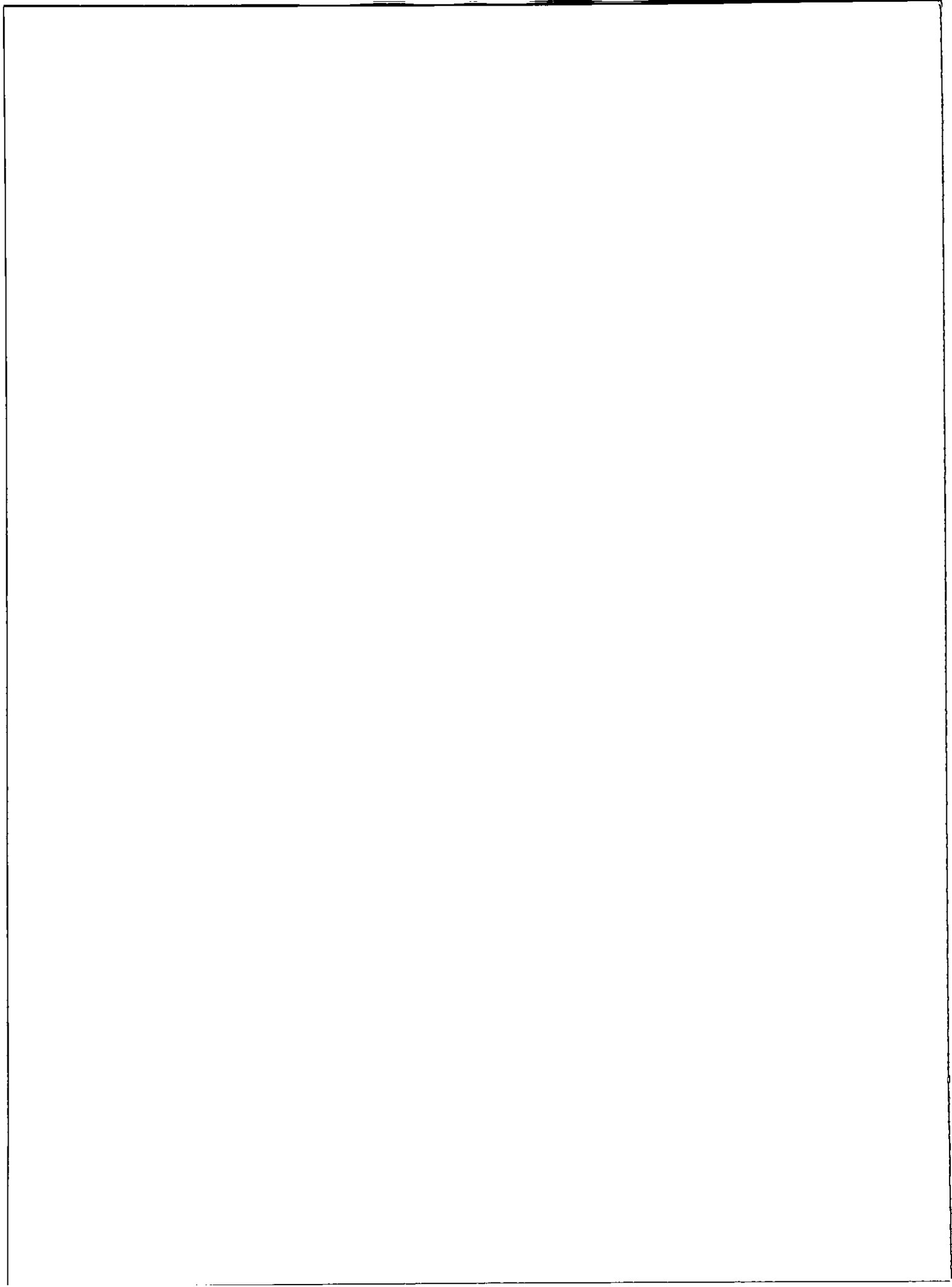
que representa simplemente la derivada de orden  $n$  de la fuerza de Hellmann-Feynman  $F_\alpha$  sobre el núcleo  $\alpha$  con respecto al número de electrones  $N$  a potencial externo  $v(r)$  constante.

## 4.2 Teoría

La fuerza de Hellmann-Feynman puede escribirse como,<sup>11</sup>

$$\mathbf{F}_\alpha = -Z_\alpha \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} d\mathbf{r} + Z_\alpha \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \sum_\beta \frac{Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (12)$$

donde  $\rho(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica.  $Z_\alpha$  y  $\mathbf{R}_\alpha$  definen, como se ha mencionado, la carga y la posición espacial del núcleo  $\alpha$ . Resulta entonces directo probar



que la derivada de orden  $n$  de la función de Fukui nuclear con respecto al número de electrones es la fuerza debida a la función de Fukui electrónica del mismo orden  $f^{(n)}(\mathbf{r})$ ,<sup>1</sup>

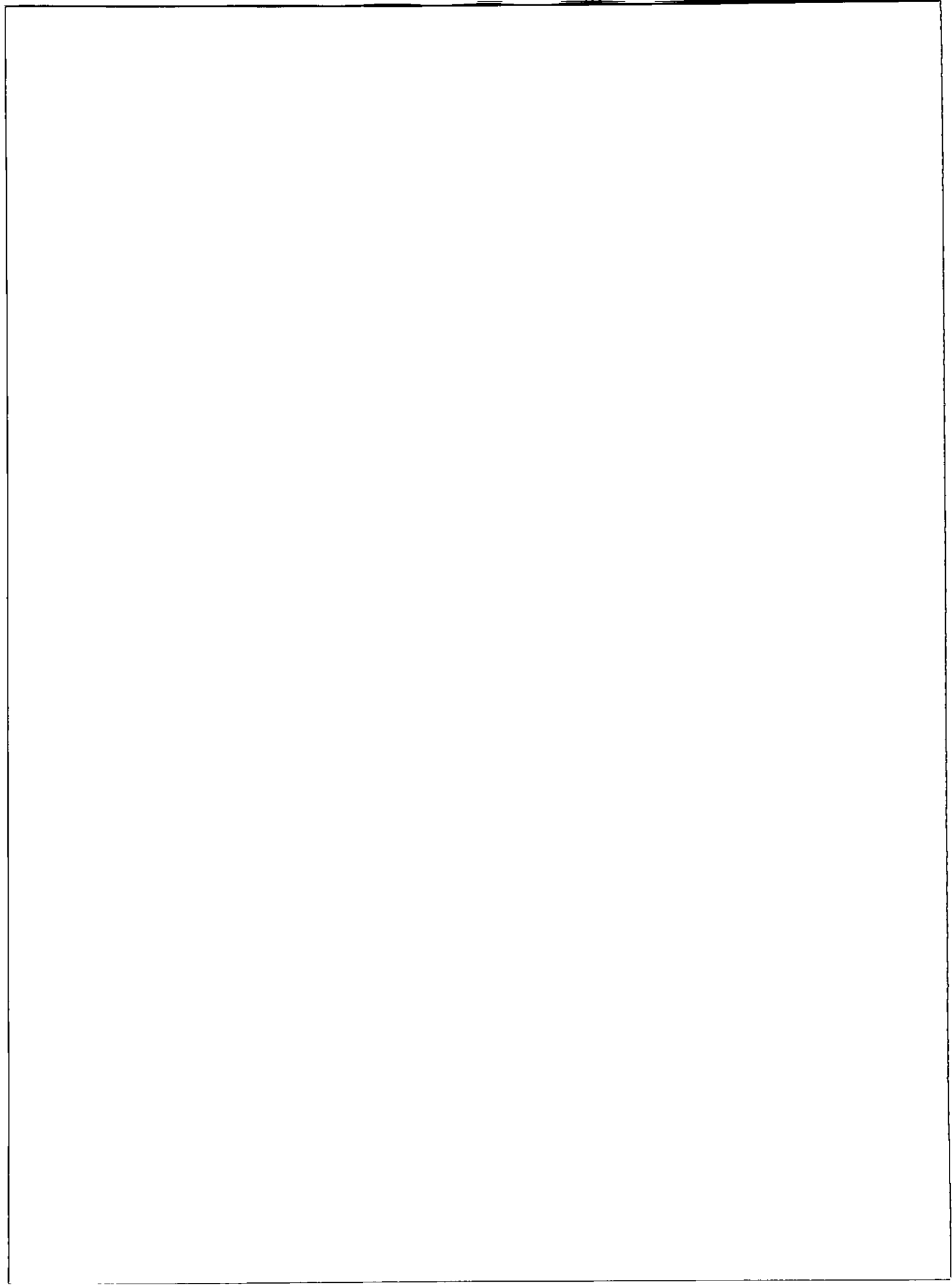
$$\Phi_{\alpha}^{(n)} = -Z_{\alpha} \int \frac{f^{(n)}(\mathbf{r})(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|^3} d\mathbf{r}, \quad (13)$$

Este resultado fue explorado previamente para el caso en que  $n = 1$ .<sup>6</sup> Una relación general entre  $f^{(n)}(\mathbf{r})$  y otros descriptores electrónicos ha sido explorada también en el Capítulo 2 en un marco formal de reactividad no local de pares de sitios,<sup>1</sup>

$$f^{(n+1)}(\mathbf{r}) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \eta^{(n+1-k)} t^{(k)}(\mathbf{r}) \quad (14)$$

donde  $t^{(k)}(\mathbf{r})$  y  $\eta^{(k)}$  representan las derivadas de orden superior de la blandura local electrónica y la dureza química electrónica, respectivamente,

$$t^{(k)}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\partial^k S(\mathbf{r})}{\partial N^k} \right]_{v(\mathbf{r})}, \quad (15)$$



y

$$\eta^{(k)} = \left[ \frac{\partial^{(k)} \eta}{\partial N^{(k)}} \right]_{v(\mathbf{r})}. \quad (16)$$

Ahora bien, expandiendo la diferencial exacta de  $\Phi^{(n)}_{\alpha}$  en el ensamble canónico  $[N, v(\mathbf{r})]$  se tiene que,

$$d\Phi_{\alpha}^{(n)} = \Phi_{\alpha}^{(n+1)} dN + \int \Phi_{\alpha, v}^{(n)}(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (17)$$

en donde la función de respuesta de la función de Fukui nuclear queda definida por,

$$\Phi_{\alpha, v}^{(n)}(\mathbf{r}) \equiv \left[ \frac{\delta \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\delta v(\mathbf{r})} \right]_N. \quad (18)$$

En analogía con el caso electrónico discutido en el Capítulo 2,  $\Phi^{(n)}_{\alpha}$  debe ser también una funcional del potencial generalizado  $u(\mathbf{r})$ , entonces se tiene que la diferencial de primer orden es,

$$d\Phi_{\alpha}^{(n)} = - \int \Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) \delta u(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (19)$$





que involucra el kernel local de la función de Fukui nuclear definido como,

$$\Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) \equiv - \left[ \frac{\delta \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\delta u(\mathbf{r})} \right] \quad (20)$$

Debido a que  $d\Phi_{\alpha}^{(n)}$  no es una diferencial exacta de  $u(\mathbf{r})$  y  $N$ , como consecuencia de la dependencia implícita en la definición del potencial generalizado  $u(\mathbf{r})$ , la cantidad dada en la Ec. (20) no puede relacionarse directamente al kernel de blandura local definido en la Ec. (4),

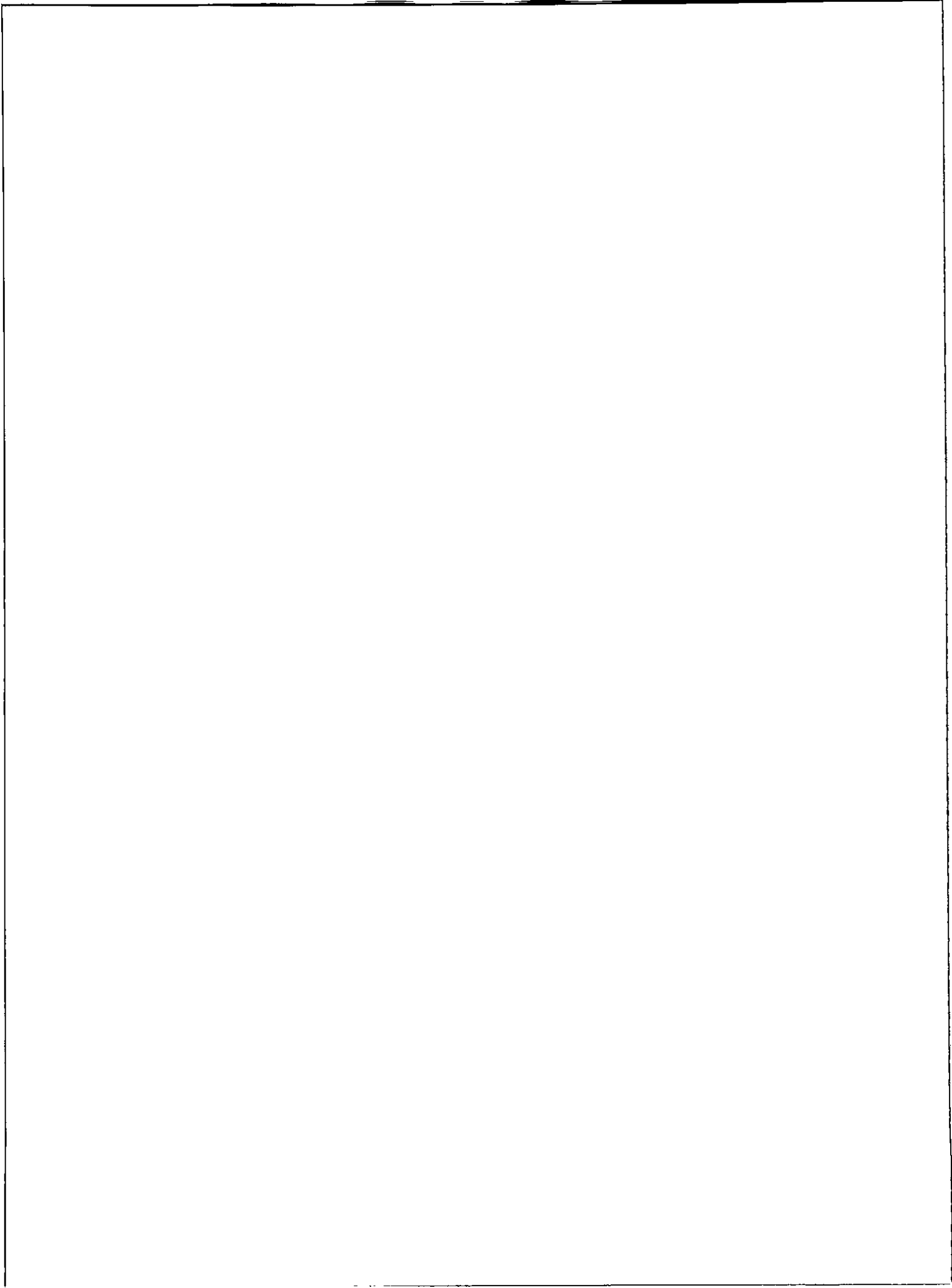
$$\Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) \neq \left[ \frac{\partial^n S_{\alpha}^N(\mathbf{r})}{\partial N^n} \right]_{v(\mathbf{r})} \quad (21)$$

Consecuentemente, la expansión de  $\delta u(\mathbf{r})$  en la Ec. (19) en términos de las variables del ensamble canónico seguido por comparación directa con la Ec. (17) conduce a las siguientes relaciones generales y exactas,

$$\Phi_{\alpha}^{(n+1)} = \Theta_{\alpha,u}^{(n)} \eta, \quad (22)$$

y

$$\Phi_{\alpha,v}^{(n)}(\mathbf{r}) = -\Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) + \Theta_{\alpha,u}^{(n)} f(\mathbf{r}), \quad (23)$$



donde el índice global nuclear  $\Theta_{\alpha,u}^{(n)}$  se obtiene por integración del kernel local de la función de Fukui nuclear,

$$\Theta_{\alpha,u}^{(n)} \equiv \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (24)$$

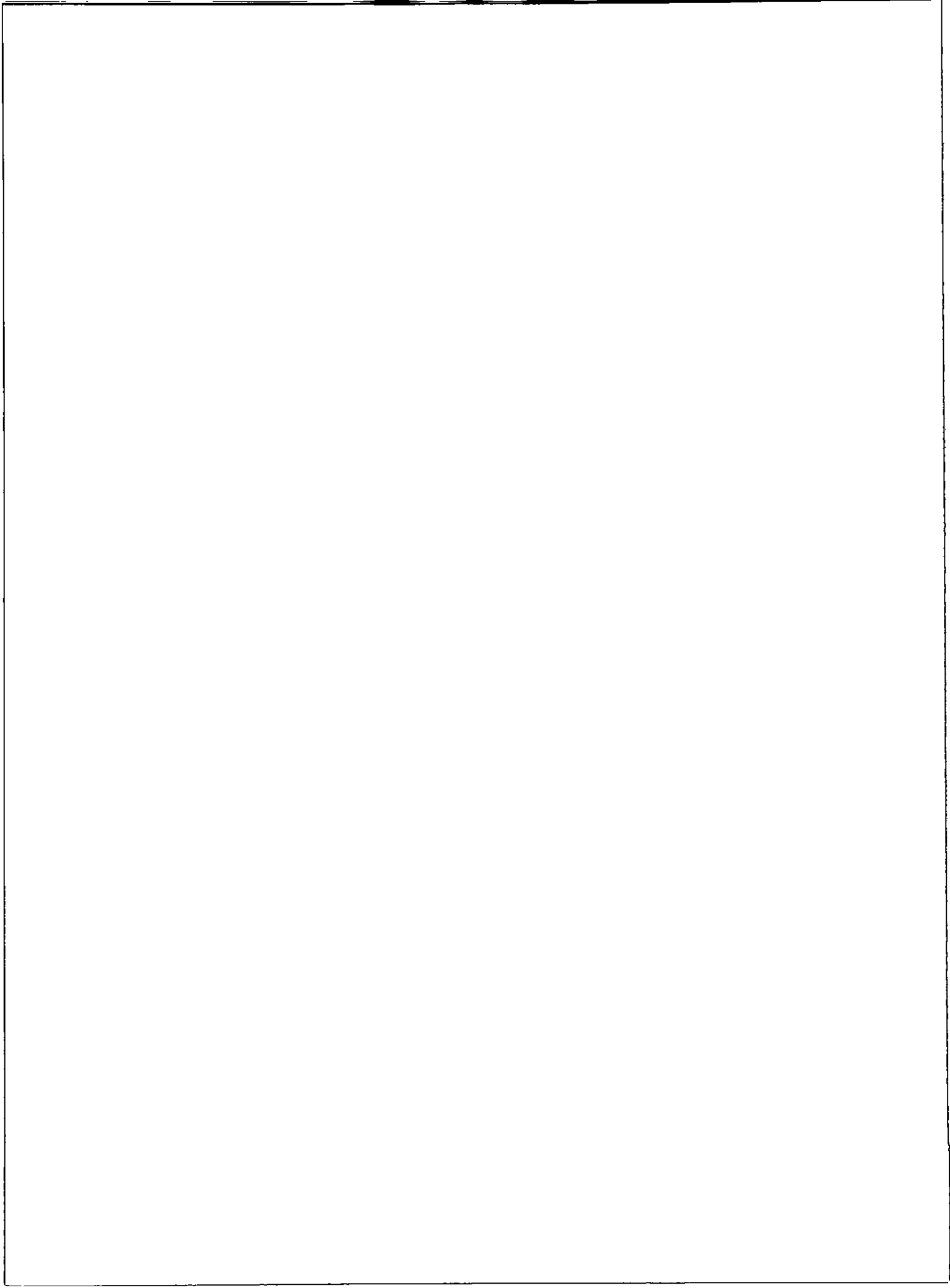
Las expresiones de Geerlings y col.<sup>6</sup> se recuperan naturalmente a orden cero. Resulta claro también que el índice nuclear puede reescribirse en términos de los descriptores  $\eta^{(k)}$  electrónicos de la Ec. (15).

$$\Phi_{\alpha}^{(n+1)} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left[ \frac{\partial^{(n-k)} \Theta_{\alpha,u}^{(0)}}{\partial N^{(n-k)}} \right]_{v(\mathbf{r})} \eta^{(k+1)} \quad (25)$$

cuya validez es completamente general. Entonces tendremos de manera natural que también se puede escribir que,

$$\left[ \frac{\partial^n \Phi_{\alpha,v}^{(0)}(\mathbf{r})}{\partial N^n} \right]_{v(\mathbf{r})} = \Phi_{\alpha,v}^{(n)}(\mathbf{r}) = - \left[ \frac{\partial^n \Phi_{\alpha,u}^{(0)}(\mathbf{r})}{\partial N^n} \right]_{v(\mathbf{r})} + \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left[ \frac{\partial^{(n-k)} \Theta_{\alpha,u}^{(0)}}{\partial N^{(n-k)}} \right]_{v(\mathbf{r})} f^{(k+1)}(\mathbf{r}) \quad (26)$$

introduciendo así explícitamente variaciones de mayor orden en la función de Fukui electrónica en conexión con las funciones de respuesta nuclear y sus kernels asociados.



Estas relaciones establecen las siguientes condiciones adicionales exactas que son de carácter complementario<sup>1</sup> para cualquier modelo aproximado de reactividad,<sup>20-23</sup>

$$\left[ \frac{\partial^n \Phi_{\alpha, v}^{(0)}(\mathbf{r})}{\partial N^n} \right]_{v(\mathbf{r})} = \Phi_{\alpha, v}^{(n)}(\mathbf{r}) = - \left[ \frac{\partial^n \Phi_{\alpha, u}^{(0)}(\mathbf{r})}{\partial N^n} \right]_{u(\mathbf{r})} + \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left[ \frac{\partial^{(n-k)} \Theta_{\alpha, u}^{(0)}}{\partial N^{(n-k)}} \right]_{v(\mathbf{r})} f^{(k+1)}(\mathbf{r}) \quad (27)$$

y

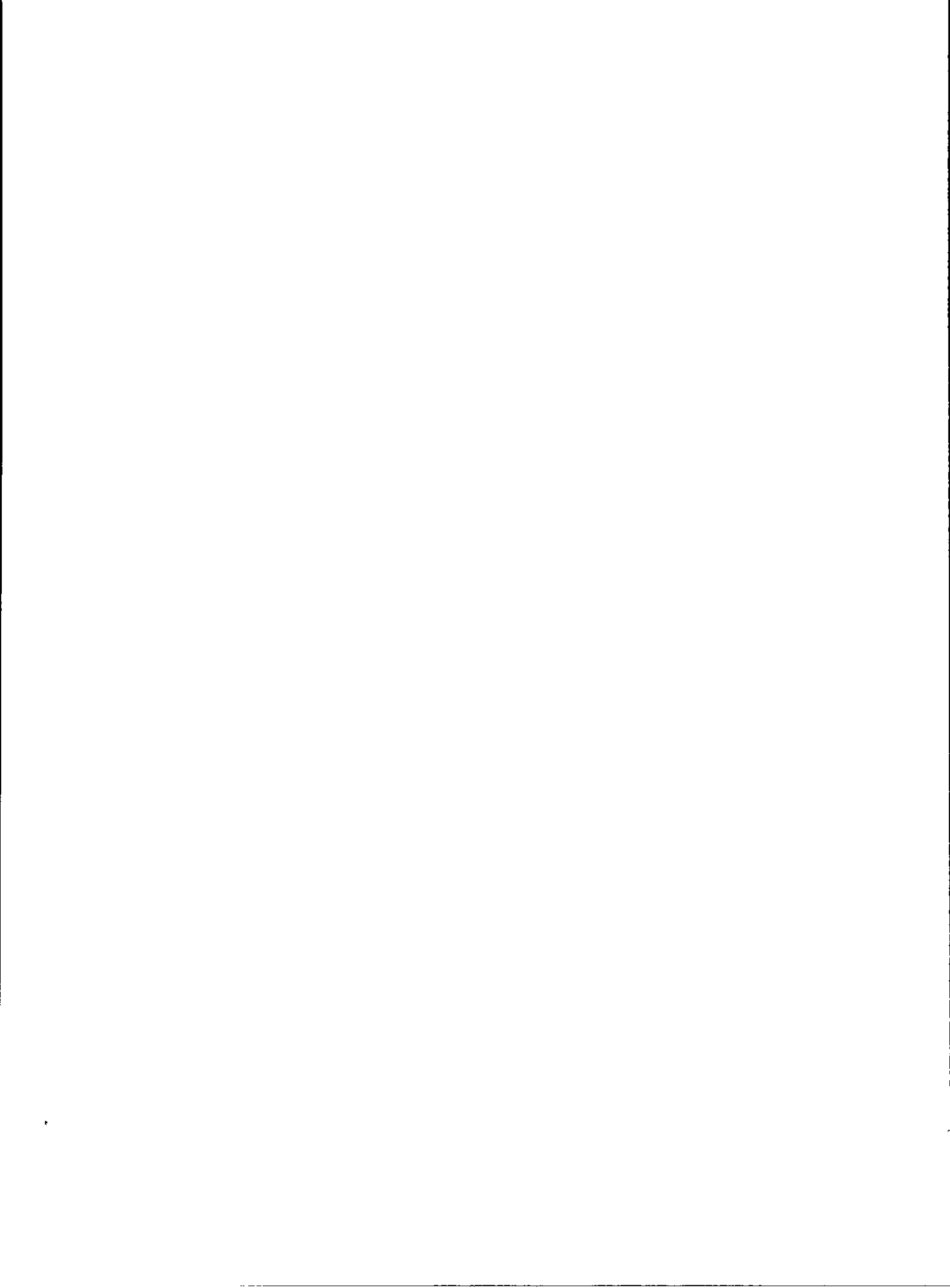
$$-\Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) + \Theta_{\alpha, u}^{(n)} f(\mathbf{r}) = - \left[ \frac{\partial^n \Phi_{\alpha, u}^{(0)}(\mathbf{r})}{\partial N^n} \right]_{v(\mathbf{r})} + \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left[ \frac{\partial^{(n-k)} \Theta_{\alpha, u}^{(0)}}{\partial N^{(n-k)}} \right]_{v(\mathbf{r})} f^{(k+1)}(\mathbf{r}) \quad (28)$$

En el ensamble gran-canónico  $[\mu, v(\mathbf{r})]$ , un procedimiento similar conduce directamente a,

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \mu} \right]_{v(\mathbf{r})} = \Theta_{\alpha, u}^{(n)} \quad (29)$$

y

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial v(\mathbf{r})} \right]_{\mu} = \Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) \quad (30)$$



que definen el kernel general de blandura nuclear y su integral. Estas dos relaciones son obviamente un resultado directo de la definición dada para el potencial generalizado  $u(\mathbf{r})$ .

En el ensamble isomórfico modificado  $[N, \sigma(\mathbf{r})]$ , donde  $\sigma(\mathbf{r})$  define el factor de estructura<sup>24-26</sup> de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , se tiene que,

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial N} \right]_{\sigma(\mathbf{r})} = - \int \Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\delta v(\mathbf{r})}{\delta N} \right]_{\sigma(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \Theta_{\alpha, u}^{(n)} \left[ \frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{\sigma(\mathbf{r})}, \quad (31)$$

y

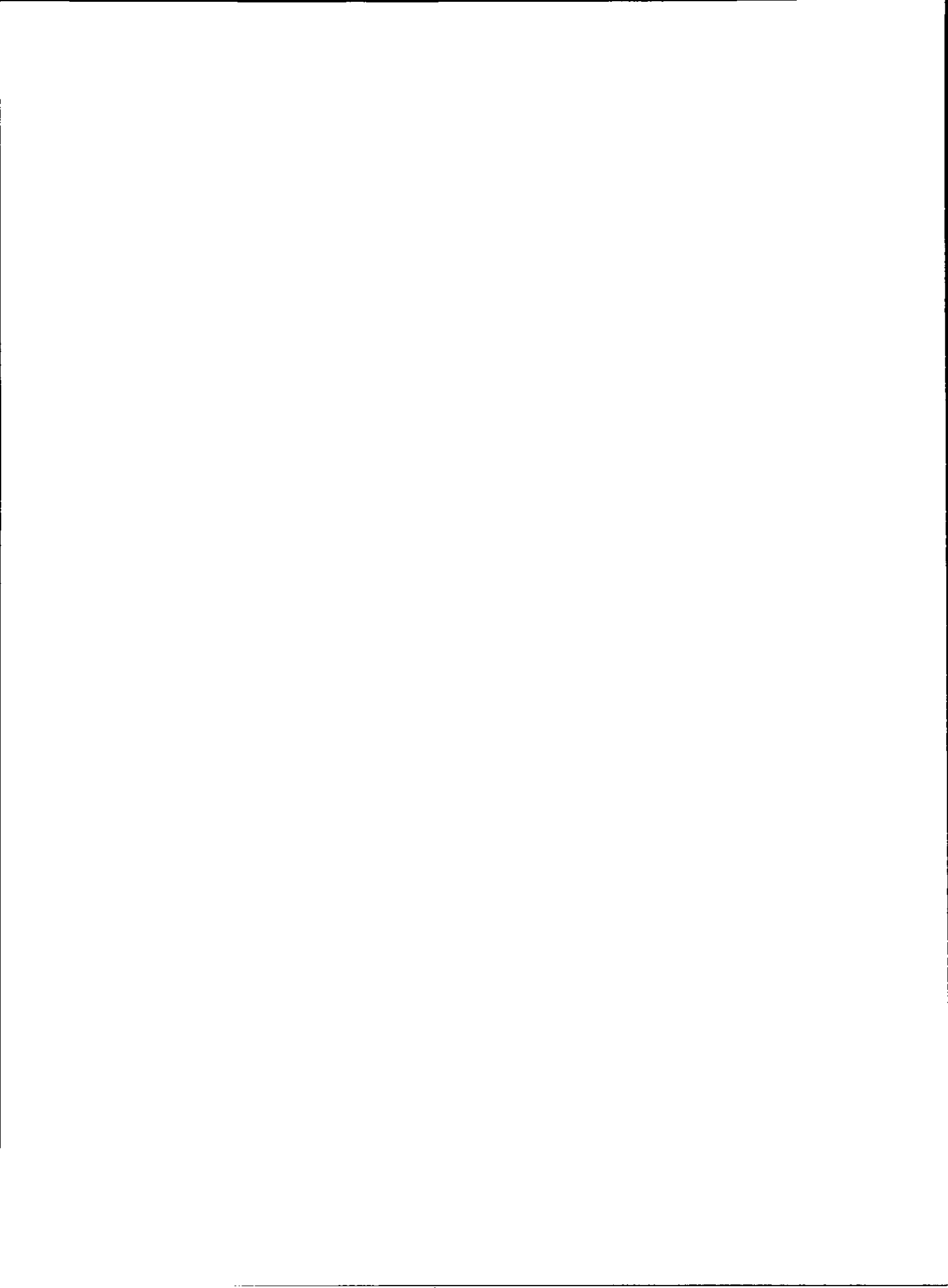
$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \sigma(\mathbf{r}_1)} \right]_N = - \int \Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left\{ \left[ \frac{\delta v(\mathbf{r})}{\delta \sigma(\mathbf{r}_1)} \right]_N - \left[ \frac{\partial \mu}{\partial \sigma(\mathbf{r}_1)} \right]_N \right\} d\mathbf{r}, \quad (32)$$

o en términos del potencial generalizado  $u(\mathbf{r})$ ,

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial N} \right]_{\sigma(\mathbf{r})} = - \int \Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\delta u(\mathbf{r})}{\delta N} \right]_{\sigma(\mathbf{r})} d\mathbf{r}, \quad (33)$$

y





$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \sigma(\mathbf{r}_1)} \right]_N = - \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\delta u(\mathbf{r})}{\delta \sigma(\mathbf{r}_1)} \right]_N d\mathbf{r} \quad (34)$$

Finalmente, en el ensamble grand-isomórfico  $[\mu, v(\mathbf{r})]$  puede escribirse que,

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \mu} \right]_{\rho(\mathbf{r})} = - \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\delta v(\mathbf{r})}{\delta \mu} \right]_{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \Theta_{\alpha,u}^{(n)} \quad (35)$$

y

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \rho(\mathbf{r}_1)} \right]_{\mu} = - \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\delta v(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} \right]_{\mu} d\mathbf{r} \quad (36)$$

Pero de la Ec. (35) se tiene directamente la condición,

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \mu} \right]_{\rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (37)$$

dada la identidad,<sup>27</sup>

$$\left[ \frac{\delta v(\mathbf{r})}{\delta \mu} \right]_{\rho(\mathbf{r})} = 1 \quad (38)$$



Las relaciones anteriores, que pueden resumirse a continuación,

$$[N, v(\mathbf{r})] : \Phi_{\alpha}^{(n+1)} = \Theta_{\alpha, u}^{(n)} \eta = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left[ \frac{\partial^{(n-k)} \Theta_{\alpha, u}^{(0)}}{\partial N^{(n-k)}} \right]_{v(\mathbf{r})} \eta^{(k+1)}$$

$$\Phi_{\alpha, v}^{(n)}(\mathbf{r}) = -\Theta_{\alpha, u}^{(n)} + \Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left[ \frac{\partial^{(n-k)} \Phi_{\alpha, u}^{(0)}(\mathbf{r})}{\partial N^{(n-k)}} \right]_{v(\mathbf{r})} f^{(k+1)}(\mathbf{r})$$

$$[\mu, v(\mathbf{r})] : \left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \mu} \right]_{v(\mathbf{r})} = \Theta_{\alpha, u}^{(n)}$$

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial v(\mathbf{r})} \right]_{\mu} = \Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r})$$
(39)

$$[N, \sigma(\mathbf{r})] : \left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial N} \right]_{\sigma(\mathbf{r})} = - \int \Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\delta u(\mathbf{r})}{\delta N} \right]_{\sigma(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \sigma(\mathbf{r}_1)} \right]_N = - \int \Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\delta u(\mathbf{r})}{\delta \sigma(\mathbf{r}_1)} \right]_N d\mathbf{r}$$

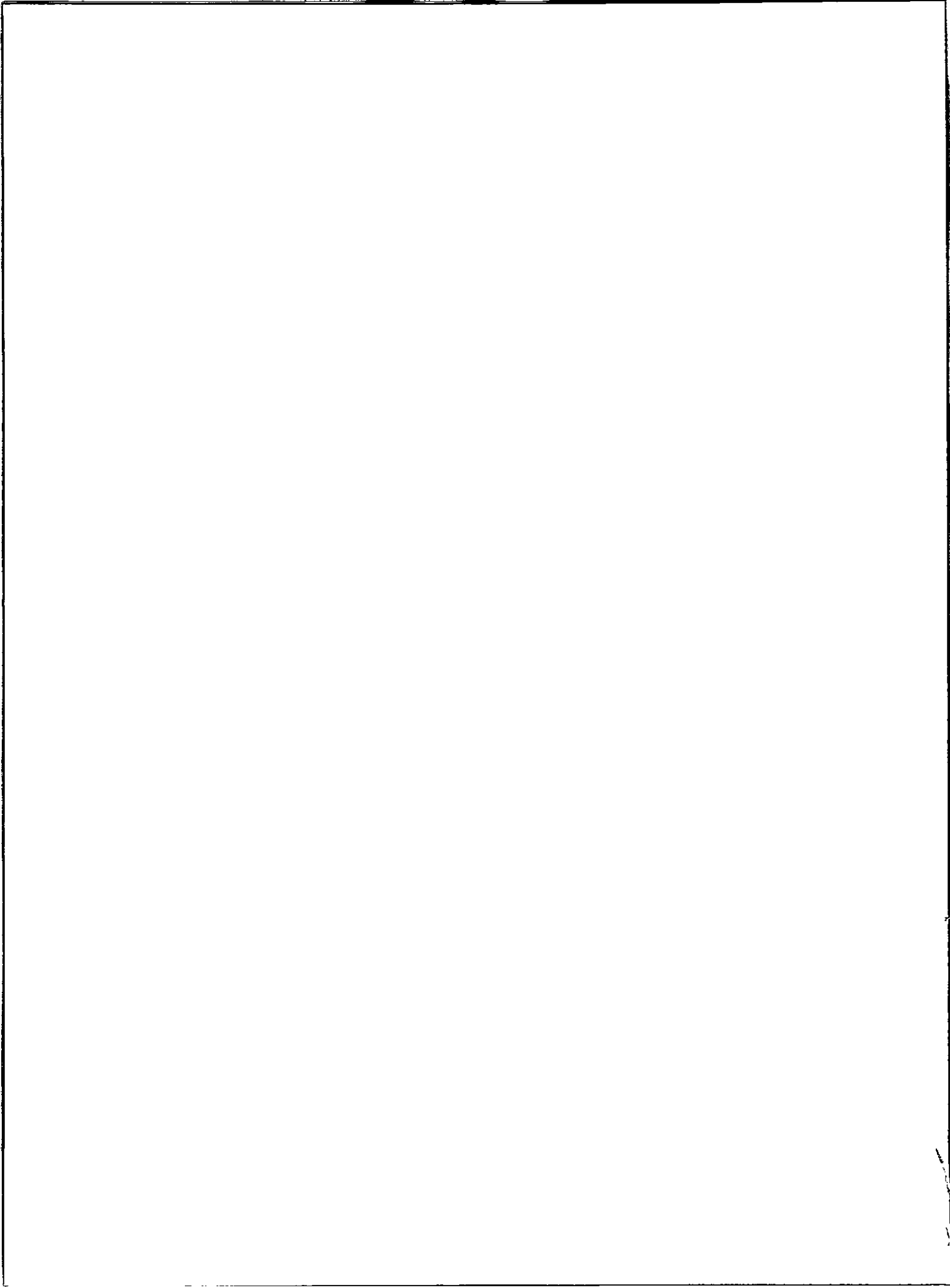
$$[\mu, \rho(\mathbf{r})] : \left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \mu} \right]_{\rho(\mathbf{r})} = - \int \Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\delta v(\mathbf{r})}{\delta \mu} \right]_{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \Theta_{\alpha, u}^{(n)} = 0$$

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \rho(\mathbf{r}_1)} \right]_{\mu} = - \int \Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\delta v(\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} \right]_{\mu} d\mathbf{r}$$

son análogas a las conocidas previamente para la reactividad electrónica entre el kernel no local de blandura y la función de respuesta lineal de primer orden, hallada por Berkowitz y Parr,<sup>28</sup>

$$\chi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = -s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) + s(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}_1),$$
(40)

y sus generalizaciones a mayor orden.



Debe subrayarse que en el esquema de aproximación usado en este Capítulo, donde los núcleos son tratados como partículas clásicas, los índices de reactividad definidos conforman una jerarquía *local* de kernels y funciones de respuesta, mientras que en el caso electrónico, términos no locales aparecen explícitamente como un resultado directo de la naturaleza cuántica de los electrones.

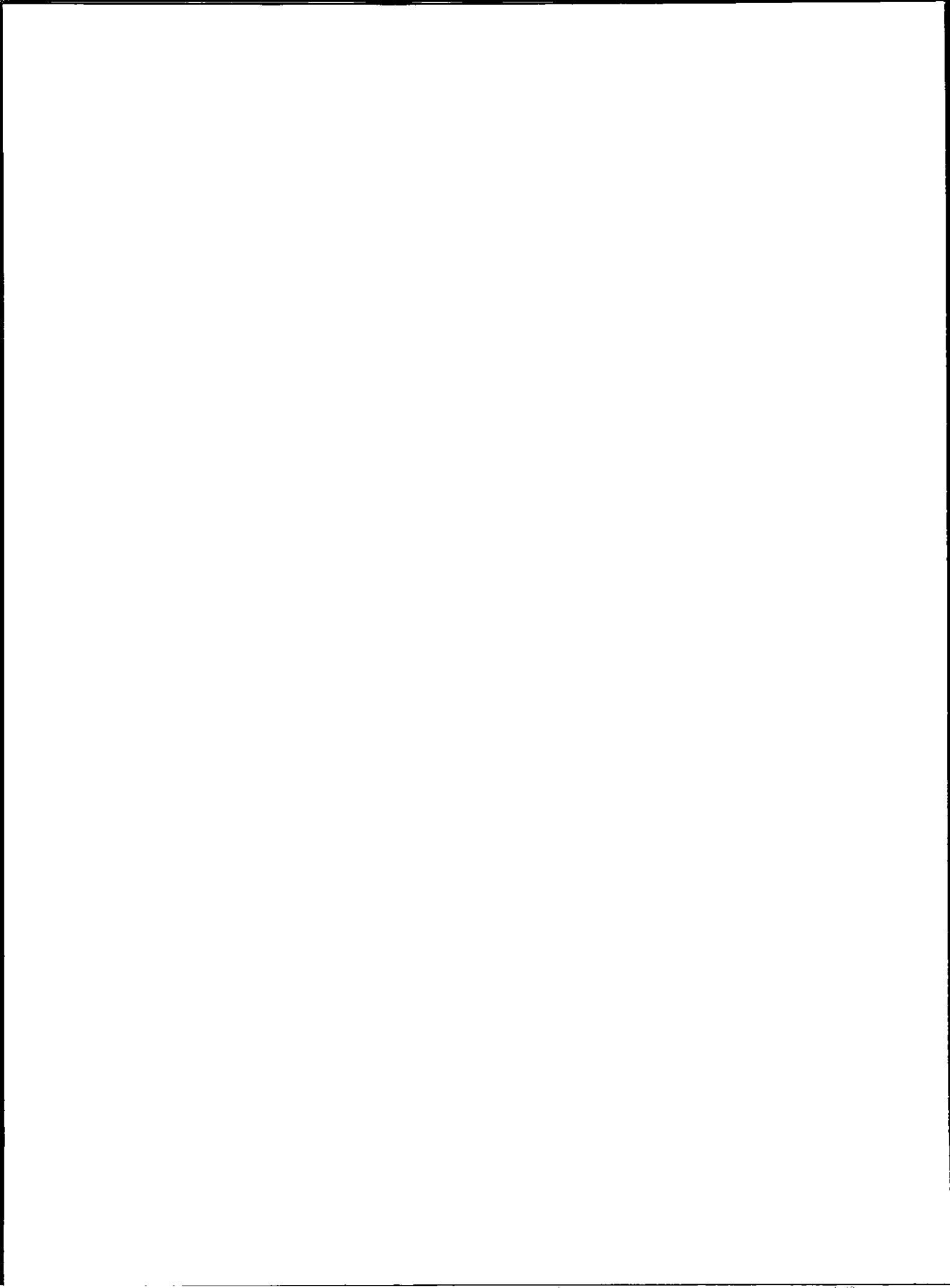
Estas relaciones extienden y generalizan resultados previos tanto en reactividad electrónica, discutidos en el Capítulo 1,<sup>1</sup> como nuclear,<sup>2-8</sup> y pueden reescribirse en forma más compacta como,

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial g} \right]_{l(r)} = - \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(r) \left[ \frac{\delta u(r)}{\delta g} \right]_{l(r)} dr \quad (41)$$

y

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial l(r_1)} \right]_g = - \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(r) \left[ \frac{\delta v(r)}{\delta l(r_1)} \right]_g dr \quad (42)$$

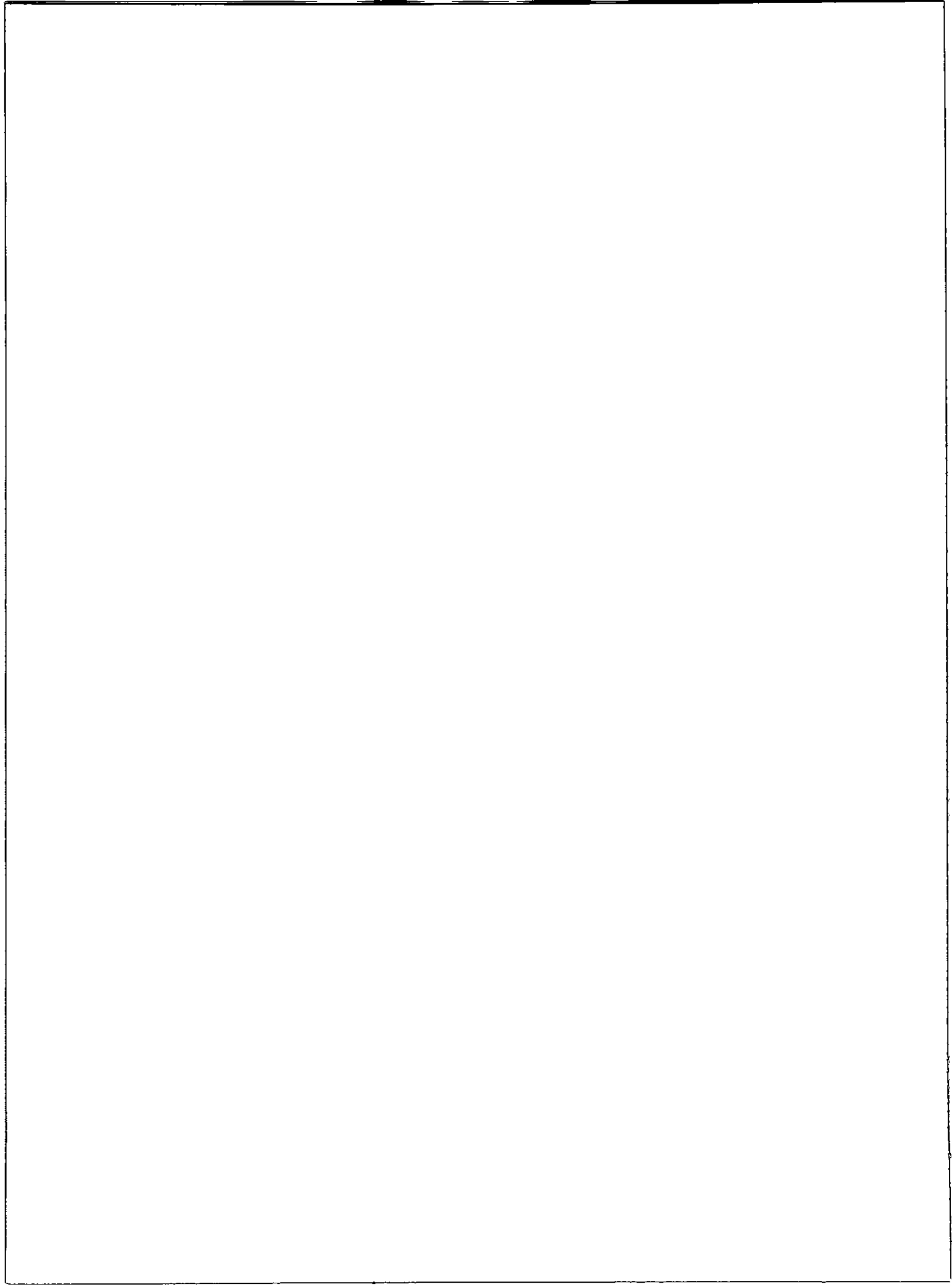
definiendo así una jerarquía completa de relaciones exactas a partir de expansiones funcionales a primer orden del índice nuclear  $\Phi^{(n)}_{\alpha}$  representado en las variables de ensamble  $g$  (global) y  $l(r)$  (local). Estas relaciones constituyen



entonces generalizaciones útiles y restricciones para cualquier modelo de reactividad química en el marco de la teoría de funcionales de la densidad.<sup>29</sup>

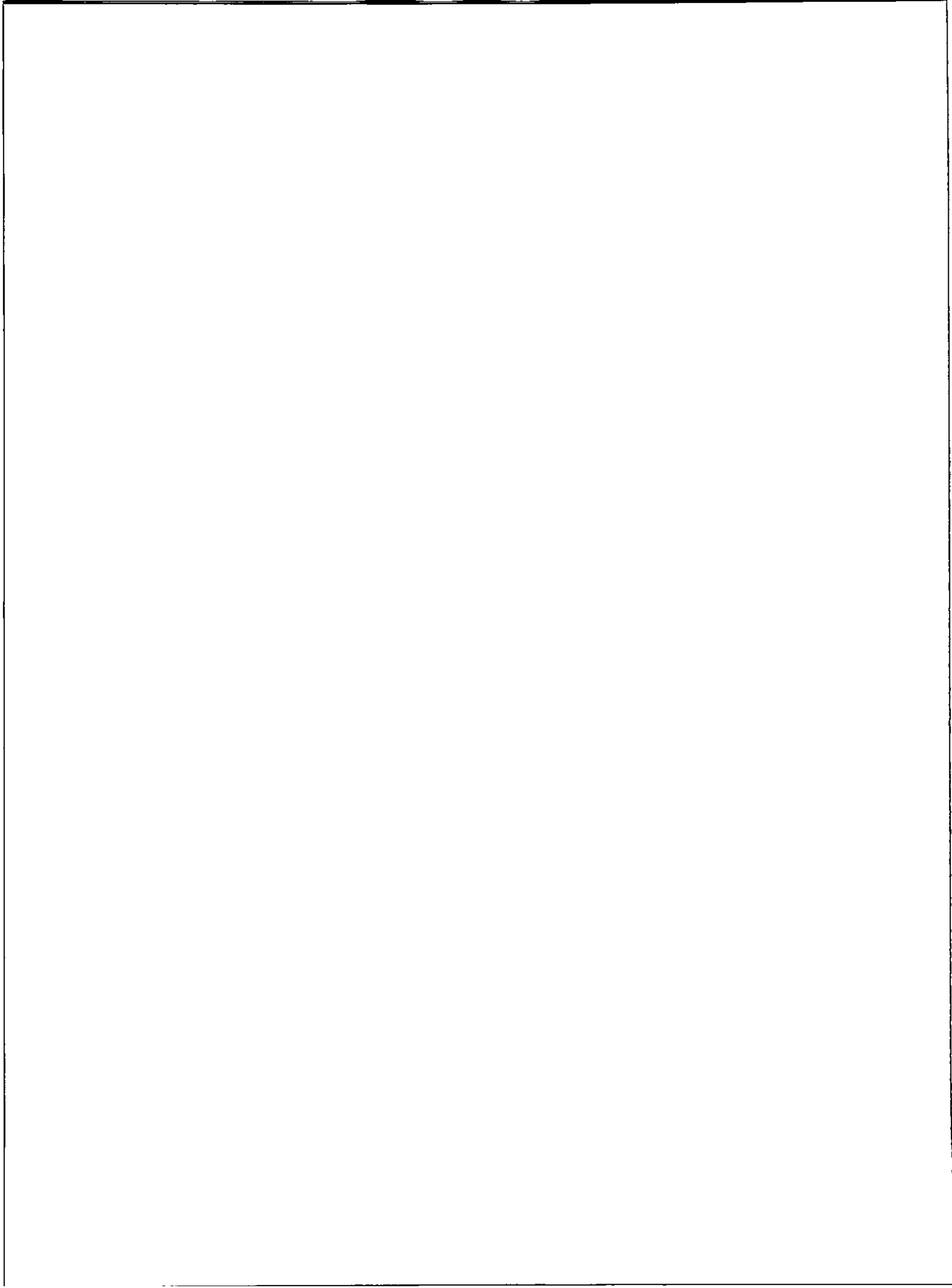
Finalmente, cabe resaltar que la presente formulación puede ser de utilidad directa o complementaria en la descripción del mecanismo de una reacción química donde las moléculas son perturbadas tanto en el número de electrones como en el potencial externo (es decir, debido a los núcleos) a lo largo de alguna coordenada de reacción. Así desde un punto de vista perturbativo de la reactividad (es decir, en las etapas iniciales del acercamiento de las especies), tales respuestas son de especial pertinencia en la determinación del mecanismo de reacción, sus estados de transición y reactividades globales, locales y no locales. En este contexto, tales índices son de valor complementario a ideas clásicas sobre el enlace químico como los conceptos de Berlin<sup>30</sup> y Nakatsuji,<sup>31-34</sup> como ha sido mostrado recientemente para primer orden en las respuestas, para algunas moléculas diatómicas, por Baekelandt,<sup>4</sup> y Geerlings y col.<sup>6</sup>



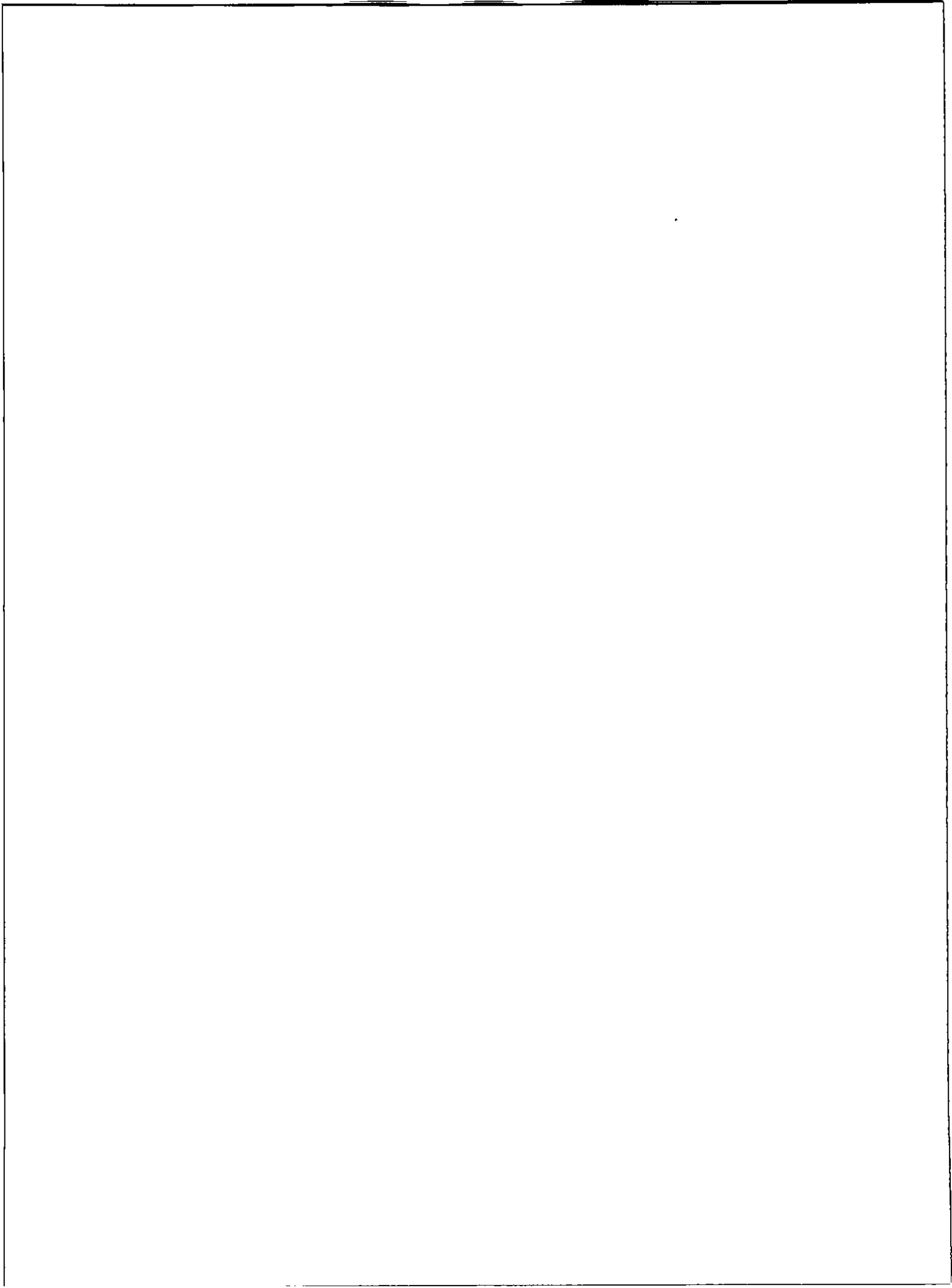


### 4.3 REFERENCIAS

- <sup>1</sup> E. Chamorro, R. Contreras, P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **113**, 10861, (2000).
- <sup>2</sup> M. H. Cohen, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Kudrnovsky, *J. Chem. Phys.* **101**, 8988 (1994).
- <sup>3</sup> M. H. Cohen, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Kudrnovsky, *J. Chem. Phys.* **103**, 3543 (1995).
- <sup>4</sup> B. G. Baekelandt, *J. Chem. Phys.* **105**, 4664 (1996).
- <sup>5</sup> P. Ordon, L. Komorowski, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 22, (1998).
- <sup>6</sup> F. De Proft, S. Liu, P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* **108**, 7549 (1998).
- <sup>7</sup> R. Balawender, P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* **114**, 682 (2001).
- <sup>8</sup> R. Balawender, F. De Proft, P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* **114**, 4441 (2001).
- <sup>9</sup> R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **68**, 3801 (1978).
- <sup>10</sup> J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- <sup>11</sup> R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340, (1939).
- <sup>12</sup> R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983).
- <sup>13</sup> R. F. Nalewajski, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **77**, 399 (1982).
- <sup>14</sup> R. F. Nalewajski, *J. Chem. Phys.* **78**, 6112 (1983).
- <sup>15</sup> A. Cedillo, *Int. J. Quantum Chem.* **28**, 231 (1994).
- <sup>16</sup> B. G. Baekelandt, A. Cedillo, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **103**, 8548 (1995).
- <sup>17</sup> P. W. Ayers, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2007 (2001).

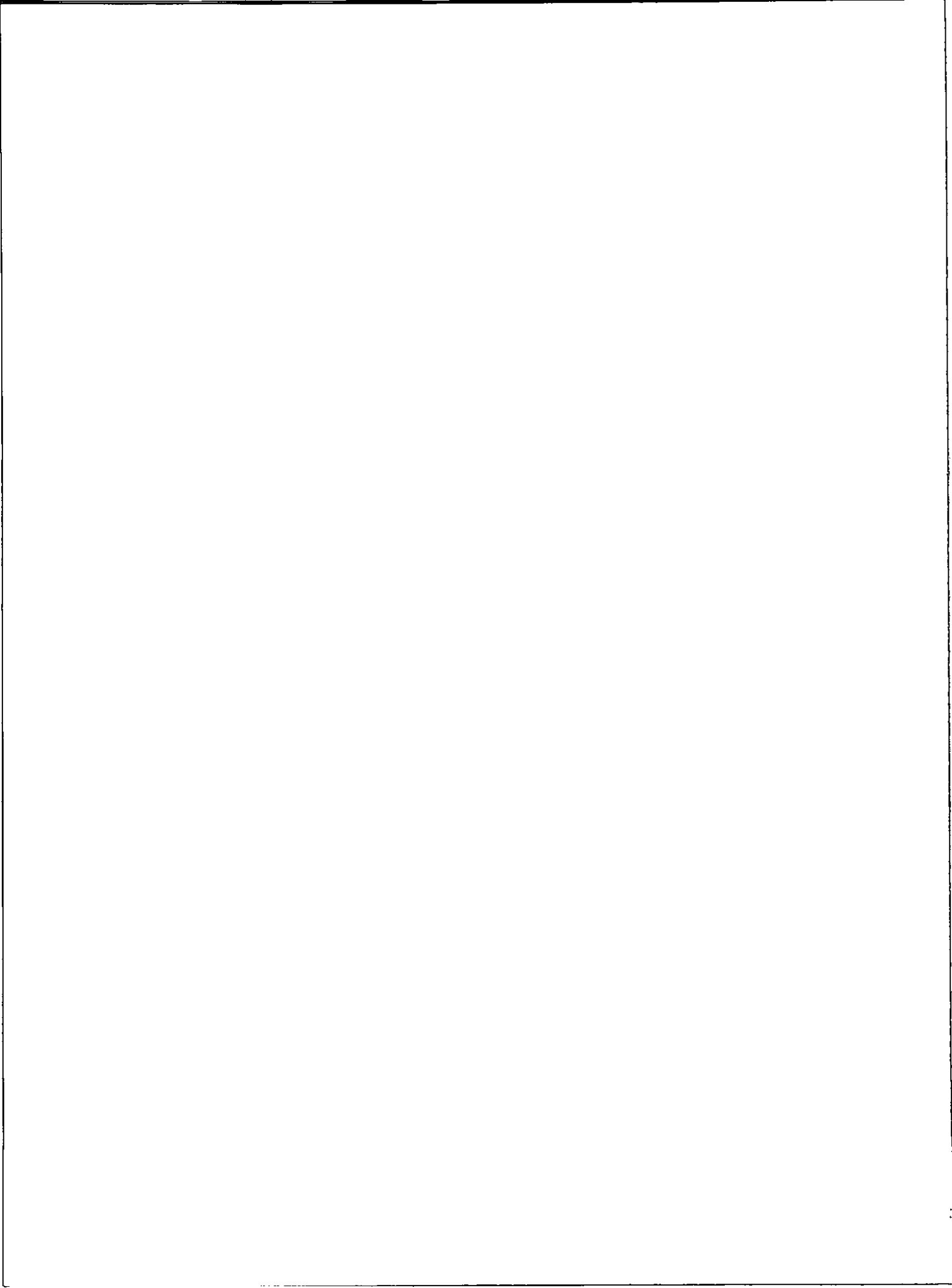


- <sup>18</sup> P. Senet, *J. Chem. Phys.* **105**, 6471 (1996).
- <sup>19</sup> P. Senet, *J. Chem. Phys.* **107**, 2516 (1997).
- <sup>20</sup> R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galván, P. Pérez, *Chem. Phys. Lett.* **304**, 405 (1999).
- <sup>21</sup> P. Fuentealba, P. Pérez, R. Contreras, *J. Chem. Phys.* **113**, 2544 (2000).
- <sup>22</sup> P. Fuentealba, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **433**, 113 (1998).
- <sup>23</sup> P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **103**, 6571, (1995).
- <sup>24</sup> R. G. Parr, L. J. Bartolotti, *J. Chem. Phys.* **87**, 2810 (1983).
- <sup>25</sup> F. De Proft, P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* **101**, 5344, (1997).
- <sup>26</sup> P. Fuentealba, *J. Phys. Chem. A.* **102**, 4747 (1998).
- <sup>27</sup> R. F. Nalewajski, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **77**, 399 (1982).
- <sup>28</sup> M. Berkowitz, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **88**, 2554 (1988).
- <sup>29</sup> E. Chamorro, R. Contreras, P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.*, **115**(11) In Press. (2001).
- <sup>30</sup> T. Berlin, *J. Chem. Phys.* **19**, 208 (1951).
- <sup>31</sup> H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 345 (1973).
- <sup>32</sup> H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 24 (1973).
- <sup>33</sup> H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 30 (1974).
- <sup>34</sup> T. Koga, H. Nakatsuji, T. Yonezawa, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7522 (1978).



#### **4.4. Anexo 3. Publicaciones derivadas**

4.4.1 Reprint de Publicación: "Higher order derivatives for nuclear indexes in the framework of density functional theory", E. Chamorro\*, R. Contreras, P. Fuentealba.



# Higher order derivatives for nuclear indexes in the framework of density functional theory

E. Chamorro<sup>a)</sup> and P. Fuentealba

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile*

R. Contreras

*Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile*

(Received 30 April 2001; accepted 27 June 2001)

General and exact relationships for higher order derivatives of the nuclear Fukui function with respect to the electron number at constant external potential have been explicitly derived in the framework of the four Legendre transformed ensembles of density functional theory. These relationships complement and extend to nuclear reactivities some developments [F. De Proft, S. Liu, and P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* **108**, 7549 (1998)] and recent advances [E. Chamorro, R. Contreras, and P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **113**, 10861 (2000)] found for the high order electron responses introduced in the framework of a nonlocal (pair-site) reactivity formalism. © 2001 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1394755]

## I. INTRODUCTION

Density functional theory (DFT) has become a useful mathematical framework for the development of a chemical reactivity theory.<sup>1</sup> Within a chemical viewpoint, it is clear that electronic and nuclear reactivity indexes provide the formal basis for a deeper understanding of chemical reactivity and chemical reaction processes.<sup>2-9</sup> In this context, global, local and nonlocal hierarchies of the electronic counterparts have been introduced in a theoretical framework based on Taylor expansions of the energy functionals within the four Legendre transformed ensembles formalism of DFT.<sup>10-13</sup>

Global electronic response quantities, such as the electronic chemical potential  $\mu$ ,<sup>14,15</sup> the chemical hardness  $\eta$ ,<sup>16</sup> and the chemical softness  $S$ ,<sup>17</sup> define global responses of the system to global perturbations, as for instance changes with respect to the number of electrons  $N$  or with respect to the chemical potential at constant external potential, namely,

$$\mu = \left[ \frac{\partial E}{\partial N} \right]_{v(\mathbf{r})}, \quad (1)$$

$$\eta = \left[ \frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{v(\mathbf{r})}, \quad (2)$$

$$S = \left[ \frac{\partial N}{\partial \mu} \right]_{v(\mathbf{r})}. \quad (3)$$

These quantities, when used in connection with the Maximum Hardness Principle (MHP),<sup>18-20</sup> and the Hard-Soft-Acid-Basic Principle (HSAB)<sup>21-22</sup> have been found to be useful and complementary tools in the thermodynamic description of global electronic chemical reactivity.<sup>23-27</sup>

Local electronic descriptors such as the electron density  $\rho(\vec{r})$ , the local softness  $s(\vec{r})$ <sup>17</sup> and the Fukui function  $f(\vec{r})$ ,<sup>17</sup> encompass local responses to global (or local) perturbations

on the electronic system. They have been related and used with site selectivity concepts of chemical reactivity,<sup>28-31</sup> and they have been given the following definitions:

$$\rho(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right]_N, \quad (4)$$

$$f(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta N} \right]_{v(\mathbf{r})} = \left[ \frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right]_N, \quad (5)$$

$$s(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \mu} \right]_{v(\vec{r})} = Sf(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Of great interest to the chemistry community has been the Fukui function  $f(\mathbf{r})$ , which, as it was shown by Parr *et al.*,<sup>17,32,33</sup> is a generalization for the frontier orbital based Fukui's theory of chemical reactivity.<sup>34,35</sup>

Nonlocal electronic quantities such as the linear response function,  $\chi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$  or the softness kernel  $s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$ , defined, respectively, by<sup>1,36</sup>

$$\chi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \equiv \left[ \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}_1)} \right]_N, \quad (7)$$

and

$$s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \equiv - \left[ \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta u(\mathbf{r}_1)} \right], \quad (8)$$

have been used in connection with site activation (deactivation) problems in chemistry. For instance, the first order static density response function,  $\chi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$ , measuring the variation of the electron density at point  $\mathbf{r}$  when the system is locally perturbed at  $\mathbf{r}_1$ , by a local rearrangement, chemical substitution or solvation effects,<sup>36-41</sup> qualitatively describes the activation (deactivation) at a given molecular region towards the electrophilic or nucleophilic attack by charged particles, in charge controlled processes. The second order static density response functions (first order Fukui response func-

<sup>a)</sup>Electronic mail: echamorr@ciencias.uchile.cl



tions), on the other hand, correctly assesses the fluctuation in the Fukui function at a given molecular region in a softer interaction with the environment.<sup>38,42</sup> These quantities as well as relationships between them define local responses to local perturbations on the systems in different points of the molecular space.<sup>9,36,43,44</sup>

Nuclear reactivity descriptors, on the other hand, have received increasing attention recently. Consider for instance the introduction of the nuclear Fukui function,  $\Phi_\alpha$ , and its associated global nuclear softness,  $S_\alpha^N$ , proposed by Cohen *et al.*,<sup>2</sup>

$$\Phi_\alpha \equiv \left[ \frac{\partial F_\alpha}{\partial N} \right]_{v(r)}, \quad (9)$$

and

$$S_\alpha^N \equiv \left[ \frac{\partial F_\alpha}{\partial \mu} \right]_{v(r)}, \quad (10)$$

respectively.  $F_\alpha$  is the force acting on nucleus  $\alpha$  in a given molecular system,  $N$  is the number of electrons,  $\mu$  is the electronic chemical potential and  $v(r)$  is the external potential. Using the Hellmann–Feynman theorem, it has been shown that for normal molecules (or systems with a well defined electronic gap) the Kohn–Sham (KS) frontier orbital density drives the nuclear reactivity through the force resulting from the screening of the bare nuclear force by the KS potential response function, and that for gapless systems (metals, etc.), is the local density of states which drives the nuclear softness.

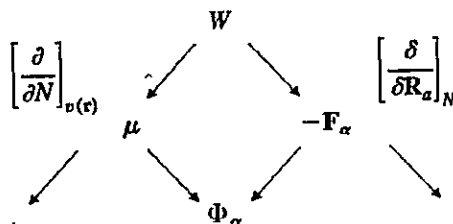
Later, Cohen *et al.* introduced also<sup>3</sup> the nuclear local softness kernel  $S_\alpha^N(\mathbf{r})$  as

$$S_\alpha^N(\mathbf{r}) = - \left[ \frac{\delta F_\alpha}{\delta u(\mathbf{r})} \right], \quad (11)$$

where  $u(\mathbf{r}) = \mu - v(\mathbf{r})$  is a generalized potential. This quantity is an extension for the nuclear softness, analogous to the generalization of the local softness to the softness kernel in the case of electronic reactivity. Indeed, these authors have shown that  $S_\alpha^N(\mathbf{r})$  is linearly related to the electronic softness kernel  $s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$ ,

$$S_\alpha^N(\mathbf{r}) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \int d\mathbf{r}_1 \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_1|} s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1). \quad (12)$$

Starting from the total energy of a system  $W[\rho, v(\mathbf{r})] = E[\rho, v(\mathbf{r})] + V_{nn}[v(\mathbf{r})]$ , Baekelandt<sup>4</sup> identified formally  $\Phi_\alpha$  as a reactivity index of the DFT,



thereby showing that it contains the conformational contribution to a change in the molecular electronic chemical potential  $\mu$ ,

$$d\mu|_N = - \sum_\alpha \Phi_\alpha d\mathbf{R}_\alpha, \quad (13)$$

and

$$\Phi_\alpha = \left[ \frac{\partial F_\alpha}{\partial N} \right]_{v(r)} = - \left[ \frac{\delta \mu}{\delta \mathbf{R}_\alpha} \right]_N, \quad (14)$$

where  $\mathbf{R}_\alpha$  is the nuclear coordinate for the  $\alpha$  nucleus. It was shown<sup>4</sup> that  $\Phi_\alpha$  describes local force fluctuations in the canonical ensemble,

$$\Phi_\alpha = \frac{1}{kT} [\langle F_\alpha \rangle \langle \mu \rangle - \langle F_\alpha \cdot \mu \rangle], \quad (15)$$

with  $k$  and  $T$  the Boltzmann constant and absolute temperature, respectively.

Komorowski and Ordon have introduced<sup>5</sup> a nuclear stiffness  $\mathbf{G}_\alpha$  index defined as

$$\mathbf{G}_\alpha \equiv \left[ \frac{\partial \eta}{\partial \mathbf{Q}_\alpha} \right]_N \quad (16)$$

where  $\mathbf{Q}_\alpha = \mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_{\alpha,0}$  is the displacement vector of atom  $\alpha$  from an equilibrium position  $\mathbf{R}_{\alpha,0}$ , and  $\eta$  is the global chemical hardness defined in Eq. (2). Furthermore, it has been shown that this index is connected to the nuclear Fukui function through

$$\mathbf{G}_\alpha = - \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial N} \right]_{v(r)}. \quad (17)$$

Geerlings *et al.*<sup>6</sup> introduced new mathematical relations among the nuclear reactivity descriptors within the four ensembles of DFT. They also defined a nuclear hardness kernel which can be naturally related to a local nuclear hardness  $\eta_\alpha^N(\mathbf{r})$  quantity,

$$\eta_\alpha^N(\mathbf{r}) \equiv - \left[ \frac{\delta u(\mathbf{r})}{\delta F_\alpha} \right]. \quad (18)$$

Balewander and Geerlings have recently proposed<sup>7</sup> a computational scheme for the calculation of the nuclear Fukui function via a coupled perturbed Hartree–Fock (HF) framework, in the finite difference approximation. Examination of the Jahn–Teller distortion as an example of the usefulness of the electronic and nuclear Fukui functions have also been recently reported.<sup>8</sup> Ayers and Parr<sup>33,45</sup> have recently explicitly explored and derived some general principles for chemical reactivity based on a more complete variational scheme involving reactivity descriptors based on changes in the external potential.

It is clear, however, that a complete representation of the total chemical response within a perturbation theory viewpoint, which introduce response functions and kernels of higher order, must involve not only electronic responses<sup>8,43,44</sup> but nuclear reactivity indexes.<sup>2–8</sup> Recently we have derived<sup>9</sup> some general relationships within the electronic nonlocal (pair-site) chemical reactivity formalism of DFT which complements the electronic formalism to higher order derivatives of Fukui functions. With the aim to extend these treatments to nuclear reactivity descriptors, in this work we have focused on the search of general relationships between

higher order derivatives of a nuclear Fukui function with respect to the electron number at a constant external potential. These relationships have been explicitly derived for the four Legendre transformed ensembles of DFT, and its relations with other electronic indexes in the framework of a DFT-based chemical reactivity theory have been discussed.

## II. THEORY

We start by defining the quantity  $\Phi_\alpha^{(n)}$ , which is simply the  $n$ -th order derivative of the Hellmann–Feynman force on the nucleus  $\alpha$  with respect to the electron number  $N$  at constant external potential  $v(\vec{r})$ ,

$$\Phi_\alpha^{(n)} \equiv \left[ \frac{\partial^n F_\alpha}{\partial N^n} \right]_{v(\vec{r})} \quad (19)$$

The force  $F_\alpha$  can be written as

$$F_\alpha = -Z_\alpha \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} d\mathbf{r} + Z_\alpha \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \sum_\beta \frac{Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (20)$$

where  $\rho(\mathbf{r})$  is the electron density,  $Z_\alpha$  is the nuclear charge on nucleus  $\alpha$  and  $\mathbf{R}_\alpha$  defines its spatial position. It is rather direct to show, that the higher order derivative of the nuclear Fukui function with respect to the electron number is the electrostatic force due to the higher order derivative of the Fukui function with respect to the electron number at constant external potential  $f^{(n)}(\mathbf{r})$ ,

$$\Phi_\alpha^{(n)} = -Z_\alpha \int \frac{f^{(n)}(\mathbf{r})(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|^3} d\mathbf{r}. \quad (21)$$

This result has been previously shown<sup>6</sup> for  $n=1$ . Furthermore, a general relationship between  $f^{(n)}(\mathbf{r})$  and other electronic descriptors have been also explored.<sup>9</sup> In particular we can write that

$$f^{(n+1)}(\mathbf{r}) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \eta^{(n+1-k)} t^{(k)}(\mathbf{r}), \quad (22)$$

where  $t^{(k)}(\mathbf{r})$  and  $\eta^{(k)}$  are the higher order derivatives of the local electronic softness  $s(\mathbf{r})$  and the global chemical hardness  $\eta$ , with respect to the electron number at constant external potential,

$$t^{(k)}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{\partial^k s(\mathbf{r})}{\partial N^k} \right]_{v(\vec{r})}, \quad (23)$$

and

$$\eta^{(k)} = \left[ \frac{\partial^k \eta}{\partial N^k} \right]_{v(\vec{r})}. \quad (24)$$

We can expand the exact differential of  $\Phi_\alpha^{(n)}$  in the canonical ensemble variables  $[N, v(\mathbf{r})]$  as

$$d\Phi_\alpha^{(n)} = \Phi_\alpha^{(n+1)} dN + \int \Phi_{\alpha, v}^{(n)}(\mathbf{r}) \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (25)$$

where

$$\Phi_{\alpha, v}^{(n)}(\mathbf{r}) \equiv \left[ \frac{\delta \Phi_\alpha^{(n)}}{\delta v(\mathbf{r})} \right]_N, \quad (26)$$

is a nuclear local Fukui response function. As  $\Phi_\alpha^{(n)}$  must be a functional of the generalized potential  $u(\mathbf{r})$ , its exact differential up to first order can be also written as

$$d\Phi_\alpha^{(n)} = - \int \Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) \delta u(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (27)$$

where a local nuclear Fukui kernel can be defined as

$$\Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) \equiv - \left[ \frac{\delta \Phi_\alpha^{(n)}}{\delta u(\mathbf{r})} \right]. \quad (28)$$

Because  $d\Phi_\alpha^{(n)}$  is not an exact differential for  $u(\mathbf{r})$  and  $N$ , the quantity in Eq. (28) cannot be directly related to the nuclear softness kernel [Eq. (11)],

$$\Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) \neq \left[ \frac{\partial^n S_\alpha^N(\mathbf{r})}{\partial N^n} \right]_{v(\vec{r})}. \quad (29)$$

The expansion of  $\delta u(\mathbf{r})$  in Eq. (27) in the canonical ensemble variables followed by a direct comparison with Eq. (25) leads to the following exact and general algebraic relations:

$$\Phi_\alpha^{(n+1)} = \Theta_{\alpha, u}^{(n)} \eta, \quad (30)$$

and

$$\Phi_{\alpha, v}^{(n)}(\mathbf{r}) = -\Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) + \Theta_{\alpha, u}^{(n)} f(\mathbf{r}), \quad (31)$$

where the global nuclear index  $\Theta_{\alpha, u}^{(n)}$  is obtained after integrating the nuclear local Fukui kernel  $\Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r})$ ,

$$\Theta_{\alpha, u}^{(n)} \equiv \int \Phi_{\alpha, u}^{(n)}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (32)$$

Equations (30) and (31) may be extended in a straightforward way to any value  $n \geq 0$ . The Geerlings *et al.* relationship<sup>6</sup> is recovered here for  $n=0$  (i.e.,  $\Theta_{\alpha, u}^{(0)} = S_\alpha^N$ ). It is also clear that the  $\Phi_\alpha^{(n+1)}$  nuclear index can be rewritten in terms of the  $\eta^{(k)}$  hardness index in Eq. (24) to give

$$\Phi_\alpha^{(n+1)} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left[ \frac{\partial^{(n-k)} \Theta_{\alpha, u}^{(0)}}{\partial N^{(n-k)}} \right]_{v(\vec{r})} \eta^{(k+1)}, \quad (33)$$

which is completely general.

We also have that Eq. (31) can be rewritten as

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial^n \Phi_{\alpha, v}^{(0)}(\mathbf{r})}{\partial N^n} \right]_{v(\vec{r})} &= \Phi_{\alpha, v}^{(n)}(\mathbf{r}) \\ &= - \left[ \frac{\partial^n \Phi_{\alpha, u}^{(0)}(\mathbf{r})}{\partial N^n} \right]_{v(\vec{r})} \\ &\quad + \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left[ \frac{\partial^{(n-k)} \Theta_{\alpha, u}^{(0)}}{\partial N^{(n-k)}} \right]_{v(\vec{r})} f^{(k+1)}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (34)$$

which explicitly introduce higher order variations of the electronic Fukui function in connection with the general nuclear response function and its associated kernels. Thus, these relationships establish interesting new constraints for any approximate model of chemical reactivity,<sup>46-49</sup>

$$\Theta_{\alpha,u}^{(n)} \eta^{(1)} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left[ \frac{\partial^{(n-k)} \Theta_{\alpha,u}^{(0)}}{\partial N^{(n-k)}} \right]_{v(\mathbf{r})} \eta^{(k+1)}, \quad (35)$$

and

$$-\Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) + \Theta_{\alpha,u}^{(n)} f(\mathbf{r}) = - \left[ \frac{\partial^n \Phi_{\alpha,u}^{(0)}(\mathbf{r})}{\partial N^n} \right]_{v(\mathbf{r})} + \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \times \left[ \frac{\partial^{(n-k)} \Theta_{\alpha,u}^{(0)}}{\partial N^{(n-k)}} \right]_{v(\mathbf{r})} f^{(k+1)}(\mathbf{r}). \quad (36)$$

In the grand canonical ensemble  $[\mu, v(\mathbf{r})]$ , a similar procedure directly leads to the following exact relationships.

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \mu} \right]_{v(\mathbf{r})} = \Theta_{\alpha,u}^{(n)}, \quad (37)$$

and

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial v(\mathbf{r})} \right]_{\mu} = \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}), \quad (38)$$

which define the general softness kernel and its integrated value. They are obviously a direct result of the definition of the generalized potential  $u(\mathbf{r})$ .

For the isomorphic modified ensemble  $[N, \sigma(\mathbf{r})]$ , where  $\sigma(\mathbf{r})$  defines a shape factor<sup>50-52</sup> for the electronic density  $\sigma(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})/N$ , we can write that

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial N} \right]_{\sigma(\mathbf{r})} = - \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_{\sigma(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \Theta_{\alpha,u}^{(n)} \left[ \frac{\partial \mu}{\partial N} \right]_{\sigma(\mathbf{r})}, \quad (39)$$

and

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \sigma(\mathbf{r}_1)} \right]_N = - \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left\{ \left[ \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial \sigma(\mathbf{r}_1)} \right]_N - \left[ \frac{\partial \mu}{\partial \sigma(\mathbf{r}_1)} \right]_N \right\} d\mathbf{r}, \quad (40)$$

which in terms of the generalized potential  $u(\mathbf{r})$  are given by

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial N} \right]_{\sigma(\mathbf{r})} = - \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial N} \right]_{\sigma(\mathbf{r})} d\mathbf{r}, \quad (41)$$

and

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \sigma(\mathbf{r}_1)} \right]_N = - \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial \sigma(\mathbf{r}_1)} \right]_N d\mathbf{r}. \quad (42)$$

Finally, in the grand isomorphic modified ensemble  $[\mu, \rho(\mathbf{r})]$ , we can write

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \mu} \right]_{\rho(\mathbf{r})} = - \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right]_{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \Theta_{\alpha,u}^{(n)}, \quad (43)$$

and

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \rho(\mathbf{r}_1)} \right]_{\mu} = - \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial \rho(\mathbf{r}_1)} \right]_{\mu} d\mathbf{r}. \quad (44)$$

From Eq. (43) we immediately obtain the condition

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial \mu} \right]_{\rho(\mathbf{r})} = 0, \quad (45)$$

because of the identity<sup>6,10</sup>

$$\left[ \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right]_{\rho(\mathbf{r})} = 1. \quad (46)$$

Equations (30), (31), (37), (38), (41), (42), (43), and (44), represent extended mathematical relationships which are analogous to previous known mathematical relations between electronic indexes such as the softness kernel  $s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$  and first order linear response function  $\chi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$  of Berkowitz and Parr,

$$\chi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) = -s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) + s(\mathbf{r})f(\mathbf{r}_1), \quad (47)$$

or its higher order generalizations.<sup>9,39,40</sup> However, it is interesting to remark that in our scheme where the nuclei are treated as classical particles, i.e., the Hellmann-Feynman electrostatic theorem follows from the Born-Oppenheimer approximation, the defined nuclear reactivity indices form a *local* (i.e., depending of only one spatial position  $\mathbf{r}$ ) hierarchy of kernels and response functions, while in the electronic case, *nonlocal* terms (i.e., depending on several points in space  $\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$ ) appear directly as a result of the Pauli exclusion principle. Additionally, we can see that these general and exact equations explicitly show the relationship between nuclear and electronic descriptors in the framework of the four Legendre transformed ensembles of DFT, establishing interesting constraints to any approximate models of local and nonlocal chemical reactivity.

### III. CONCLUDING REMARKS

As indicated previously, nuclear reactivities are very relevant to complete our understanding of any chemical reaction process.<sup>2-8</sup> In this work we have derived some general relationships to the higher order derivative of the Hellmann-Feynman forces at the nucleus with respect to the electron number at a constant external potential. It is worth mentioning that the above general and exact equations can be written in a more compact form as

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial g} \right]_{l(\mathbf{r})} = - \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial g} \right]_{l(\mathbf{r})} d\mathbf{r}, \quad (48)$$

and

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{\alpha}^{(n)}}{\partial l(\mathbf{r}_1)} \right]_g = - \int \Phi_{\alpha,u}^{(n)}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\partial v(\mathbf{r})}{\partial l(\mathbf{r}_1)} \right]_g d\mathbf{r}, \quad (49)$$

which define a complete hierarchy of exact mathematical relationships from a first order functional expansion of the nuclear descriptor  $\Phi_{\alpha}^{(n)}[g, l(\mathbf{r})]$  represented in the global,  $g$ , and local  $l(\mathbf{r})$  ensemble variables.

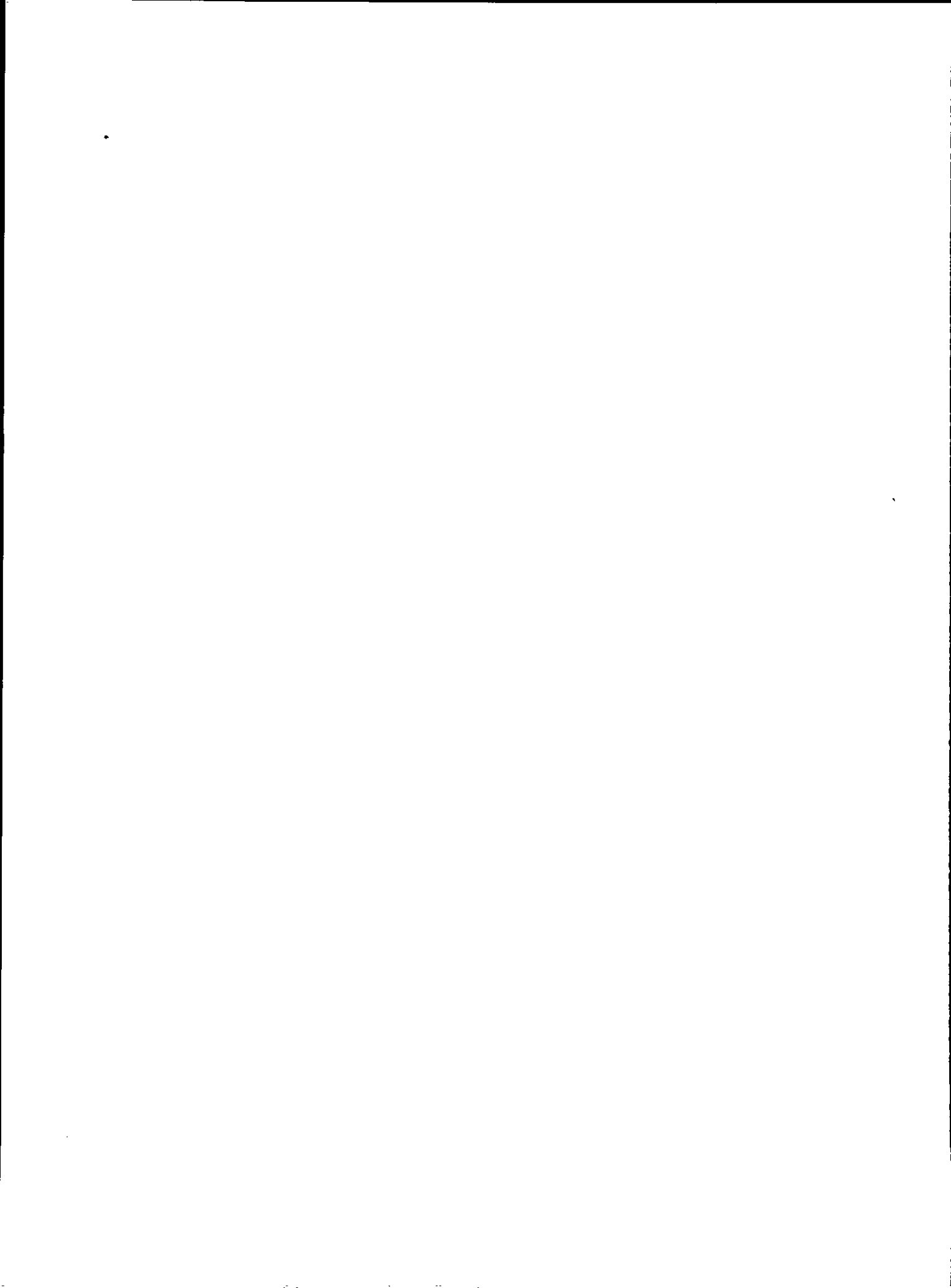
These mathematical relationships extend and complement previous developments both in electronic<sup>9</sup> and nuclear reactivity indexes.<sup>2-8</sup> They are important in order to rationalize and to predict changes in chemical reactivity, selectivity and activation of a given molecular system, within an "electron-cloud preceding" approach, as responses to exter-

nal perturbations such as the presence of reagents or solvation field effects. It is expected that these relationships can be useful expressions to build up a more complete reactivity picture based on global, local and nonlocal electronic and nuclear indexes.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by FONDECYT (Fondo de Desarrollo Científico y Tecnológico, Chile) under Grants No. 2990030, No. 1000816 and No. 1010649. E. C. thanks the DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst, Germany) for a Ph.D. fellowship, and the DID (U. de Chile) under Grants No. PG/05/1999 and No. PG/26/2000.

- <sup>1</sup>R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- <sup>2</sup>M. H. Cohen, M. V. Ganduglia-Pirovano, and J. Kudrnovsky, *J. Chem. Phys.* **101**, 8988 (1994).
- <sup>3</sup>M. H. Cohen, M. V. Ganduglia-Pirovano, and J. Kudrnovsky, *J. Chem. Phys.* **103**, 3543 (1995).
- <sup>4</sup>B. G. Baekelandt, *J. Chem. Phys.* **105**, 4664 (1996).
- <sup>5</sup>P. Ordon and L. Komorowski, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 22 (1998).
- <sup>6</sup>F. De Proft, S. Liu, and P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* **108**, 7549 (1998).
- <sup>7</sup>R. Balawender and P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* **114**, 682 (2001).
- <sup>8</sup>R. Balawender, F. De Proft, and P. Geerlings, *J. Chem. Phys.* **114**, 4441 (2001).
- <sup>9</sup>E. Chamorro, R. Contreras, and P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **113**, 10 861 (2000).
- <sup>10</sup>R. F. Nalewajski and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **77**, 399 (1982).
- <sup>11</sup>R. F. Nalewajski, *J. Chem. Phys.* **78**, 6112 (1983).
- <sup>12</sup>A. Cedillo, *Int. J. Quantum Chem.* **28**, 231 (1994).
- <sup>13</sup>B. G. Baekelandt, A. Cedillo, and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **103**, 8548 (1995).
- <sup>14</sup>R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **68**, 3801 (1978).
- <sup>15</sup>J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982).
- <sup>16</sup>R. G. Parr and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512 (1983).
- <sup>17</sup>W. Yang and R. G. Parr, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **82**, 6723 (1985).
- <sup>18</sup>R. G. Pearson, *Chemical Hardness* (Wiley, Oxford, 1997).
- <sup>19</sup>S. Liu and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **106**, 5578 (1997).
- <sup>20</sup>P. K. Chattaraj, *Proc. Indian Nat. Sci. Acad.* **62**, 513 (1996).
- <sup>21</sup>R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **64**, 561 (1987).
- <sup>22</sup>M. Berkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4823 (1987).
- <sup>23</sup>P. Pérez, Y. Manso-Simón, A. Aizman, P. Fuentealba, and R. Contreras, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4756 (2000).
- <sup>24</sup>S. Damound, G. Van de Woude, F. Méndez, and P. Geerlings, *J. Phys. Chem. A* **101**, 886 (1997).
- <sup>25</sup>A. K. Chandra and M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6181 (1998).
- <sup>26</sup>A. Ponti, *J. Phys. Chem. A* **104**, 8843 (2000).
- <sup>27</sup>P. K. Chattaraj, P. Fuentealba, B. Gómez, and R. Contreras, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 348 (2000).
- <sup>28</sup>P. Pérez, A. Toro-Labbe, and R. Contreras, *J. Phys. Chem. A* **104**, 11 993 (2000).
- <sup>29</sup>P. Pérez, A. Toro-Labbe, and R. Contreras, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1557 (2000).
- <sup>30</sup>P. K. Chattaraj, *J. Phys. Chem. A* **105**, 511 (2001).
- <sup>31</sup>P. K. Chattaraj, E. Chamorro, and P. Fuentealba, *Chem. Phys. Lett.* **314**, 114 (1999).
- <sup>32</sup>P. W. Ayers and M. Levy, *Theor. Chem. Acc.* **103**, 353 (2000).
- <sup>33</sup>P. W. Ayers and R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2010 (2000).
- <sup>34</sup>K. Fukui, T. Yonezawa, and H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **20**, 722 (1952).
- <sup>35</sup>K. Fukui, *Science* **218**, 747 (1982).
- <sup>36</sup>M. Berkowitz and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **88**, 2554 (1988).
- <sup>37</sup>R. Contreras, J. Andres, P. Pérez, A. Aizman, and O. Tapia, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 183 (1998).
- <sup>38</sup>R. Contreras, L. R. Domingo, J. Andres, P. Pérez, and O. Tapia, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1367 (1999).
- <sup>39</sup>P. Pérez, R. Contreras, and A. Aizman, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 236 (1996).
- <sup>40</sup>R. Contreras, P. Pérez, and A. Aizman, in *Solvent Effects and Chemical Reactivity*, edited by O. Tapia and J. Beltrán (Kluwer Academic, The Netherlands, 1996), pp. 81–123.
- <sup>41</sup>P. Fuentealba and A. Cedillo, *J. Chem. Phys.* **110**, 9807 (1999).
- <sup>42</sup>P. Fuentealba and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **94**, 5559 (1991).
- <sup>43</sup>P. Senet, *J. Chem. Phys.* **105**, 6471 (1996).
- <sup>44</sup>P. Senet, *J. Chem. Phys.* **107**, 2516 (1997).
- <sup>45</sup>P. W. Ayers and R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2007 (2001).
- <sup>46</sup>R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galván, and P. Pérez, *Chem. Phys. Lett.* **304**, 405 (1999).
- <sup>47</sup>P. Fuentealba, P. Pérez, and R. Contreras, *J. Chem. Phys.* **113**, 2544 (2000).
- <sup>48</sup>P. Fuentealba, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **433**, 113 (1998).
- <sup>49</sup>P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **103**, 6571 (1995).
- <sup>50</sup>R. G. Parr and L. J. Bartolotti, *J. Chem. Phys.* **87**, 2810 (1983).
- <sup>51</sup>F. De Proft and P. Geerlings, *Journal* **101**, 5344 (1997).
- <sup>52</sup>P. Fuentealba, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4747 (1998).



## Presentaciones a congresos

Se incluyen finalmente en esta sección los resúmenes de trabajos derivados de la presente investigación que fueron defendidos en eventos nacionales e internacionales.

1. **V Conferencia Latinoamericana de Fisicoquímica Orgánica** (1-5 Noviembre 1999. Viña del Mar, Chile).

1.1 E. Chamorro, R. Contreras, P. Fuentealba, B. Gómez *Reordenamiento sigmatrópico [1,3] de flúor en 3-fluor-2-propeno: estudio teórico de la reactividad y el mecanismo de reacción.*

1.2 E. Chamorro, P. Fuentealba, R. Contreras, J. Santos *Aproximación local al kernel de reactividad de la blandura: función de Fukui, blandura y dureza en moléculas.*

1.3 E. Chamorro, J. Quijano, G. Chuchani, *Aromaticidad del estado de transición de la reacción de descomposición térmica de 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanona.*

1.4 B. Gómez, R. Contreras, P. Fuentealba, P. K. Chattaraj, E. Chamorro *Las reglas de Woodward-Hoffmann en el contexto de los principios de máxima dureza y mínima polarizabilidad.*

2. **XXIII Jornadas Chilenas de Química** (24-27 Noviembre 1999. Valdivia, Chile).

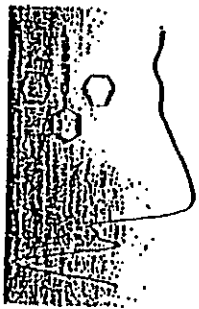
2.1 P. K. Chattaraj, E. Chamorro, P. Fuentealba, R. Contreras *Indices de reactividad locales: temperaturas y entropías electrónicas.*

1  
4  
3

- 2.2 E. Chamorro, R. Contreras, P. Fuentealba *Relaciones entre la función de respuesta lineal de la función de Fukui y el kernel de la función de Fukui.*
- 2.3 B. Gómez, R. Contreras, E. Chamorro *Estudio de las reacciones peptídicas en el contexto de los principios de máxima dureza y mínima polarizabilidad.*
3. **XXVI CONGRESO INTERNACIONAL DE QUÍMICOS TEÓRICOS DE EXPRESIÓN LATINA. (QUITEL) (3-9 Septiembre 2000. Caxambu, Brasil).**
- 3.1 E. Chamorro, J. Santos, B. Gómez, R. Contreras, P. Fuentealba, *Estudio topológico de la función de localización electrónica (ELF) aplicado a la transferencia [1,3] de F en 3-fluorpropeno.*
- 3.2 J. Santos, E. Chamorro, B. Gómez, R. Contreras, *Electrofilicidad relativa como parámetro de acidez de clusters de zeolitas.*
- 3.3 B. Gómez, R. Contreras, E. Chamorro, J. Santos, P. Fuentealba, P. K. Chattaraj, *El reordenamiento Claisen de alil-fenil eter en el marco de la teoría de funcionales de la densidad: perfiles de reactividad y selectividad.*
4. **XXIV CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA (15-19 Octubre 2000. Lima, Perú).**
- 4.1 E. Chamorro, B. Gómez, J. Santos, R. Contreras, P. Fuentealba, *Entropía de Shannon-Boltzman asociada con la función de Fukui como descriptor global de reactividad y selectividad en sistemas químicos.*
- 4.2 J. Santos, E. Chamorro, B. Gómez, R. Contreras, *Estudio teórico de la acidez de bronsted de zeolitas mediante el modelo de cluster.*
- 4.3 B. Gómez, E. Chamorro, J. Santos, P. Fuentealba, *Estudio teórico de los índices de reactividad global y local en el marco de la teoría de funcionales de la densidad en la reacción de hidratación del grupo carbonilo.*







V Conferencia Latinoamericana de Fisiología y Química Orgánica  
1º al 5 de Noviembre de 1999  
Viña del Mar - Chile

## CERTIFICADO

Se confiere el presente certificado a:

**EDUARDO CHAMORRO**

por su participación en la V CLAFQO.

Viña del Mar, Chile, Noviembre de 1999.

Comité Organizador

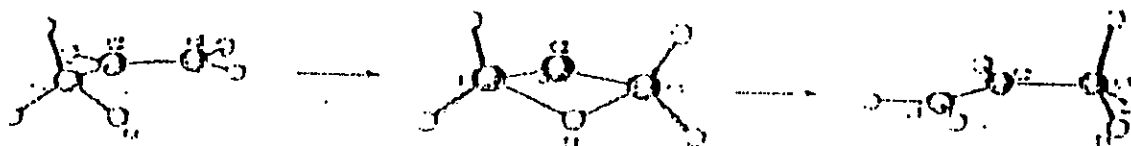
## REORDENAMIENTO SIGMATRÓPICO [1,3] DE FLUOR EN 3-FLUOR TROFENO: ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACTIVIDAD Y EL MECANISMO DE REACCIÓN

Eduardo Chamorro,<sup>(1)</sup> Renato Contreras,<sup>(2)</sup> Patricio Fuentealba,<sup>(1)</sup> Badán Gómez<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Universidad de Chile. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Casilla 653. Santiago-Chile.

<sup>(2)</sup> Universidad de Chile. Facultad de Ciencias. Departamento de Física. Casilla 653. Santiago-Chile.

El mecanismo de reacción del rearrreglo sigmatrópico [1,3] de fluor en 3-fluor trofeno ha sido estudiado al nivel semiemplíico AM1 y a los niveles *ab initio* HF/6-31G\*\* y B3LYP/6-31G\*\*.



Se presenta un análisis de reactividad basado en el cálculo y visualización de los índices locales de dureza, blandura y función de Fukui calculados según la aproximación local al kernel de blandura.<sup>1</sup>

Los resultados energéticos y estructurales obtenidos muestran que los principios de máxima dureza y mínima polarizabilidad<sup>2</sup> se cumplen a lo largo del camino de reacción para la migración suprafacial con inversión de la configuración en el centro migrante, y en acuerdo con un proceso permitido por simetría según las reglas de Woodward y Hoffmann<sup>3</sup> para la estructura de transición de simetría C<sub>1</sub>.

### AGRADECIMIENTOS

E. Ch. expresa sus agradecimientos a FONDECYT por el financiamiento de la tesis doctoral bajo el proyecto 2990030.

<sup>1</sup> T. Fuentealba, *J. Phys. Chem.* 103, 6371 (1999).

<sup>2</sup> P. K. Chattaraj, R. O. Parr, "Density Functional Theory of Chemical Hardness" en *Structure and Bonding*, Vol. 89, p. 11-43, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1993).

<sup>3</sup> R. B. Woodward, R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim (1970).

## AROMATICIDAD DEL ESTADO DE TRANSICIÓN DE LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE 4-HIDROXI-4-METIL-2-PENTANONA

Eduardo E. Chamorro J.,<sup>(1)</sup> Jairo Quijano T.,<sup>(2)</sup> Gabriel Chuchani<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Casilla 653, Santiago-Chile.

<sup>(2)</sup> Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Apartado Aéreo 3840 Medellín-Colombia

<sup>(3)</sup> Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.), Centro de Química, Box 21827, Caracas 1020-A, Venezuela.

La reacción de descomposición térmica de  $\beta$ -hidroxiacetonas produce una mezcla de aldehídos y cetonas consecutivamente vía un estado de transición cíclico de seis miembros. Amplia evidencia experimental reportada a lo largo de los últimos treinta años<sup>1</sup> así como recientes estudios teóricos<sup>2,3</sup> apoyan esta tesis.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio teórico *ab initio* a niveles HF/6-311G\*\* y D3LYP/6-311G\*\* sobre la estructura y propiedades del estado de transición de la reacción de descomposición de 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona:



Además de la evidencia estructural y energética que apoya una reacción pericíclica concertada a través de un estado de transición cíclico aromático, se presentan resultados basados en el cálculo de propiedades magnéticas tales como susceptibilidades anisotrópicas.<sup>4</sup> La aromaticidad del estado de transición de seis miembros propuesto para esta descomposición, se muestra como una consecuencia de la deslocalización cíclica de los electrones.

### AGRADECIMIENTOS

Los resultados obtenidos en la presente investigación se relacionan en parte con el proyecto de tesis doctoral (E.E.C.) financiada por FONDECYT, proyecto No. 2990030 y COLCIENCIAS, proyecto No. 1118-05-606-96.

<sup>1</sup> A. Rodney, G. Chuchani, R. Machado, *Inter. J. Chem. Kinet.*, **24**, 909 (1992).

<sup>2</sup> Feng W., Wang Y., Zhang S., *Inter. J. Quantum Chem.*, **67**, 297-302 (1997).

<sup>3</sup> E. Chamorro, R. Machado, J. Quijano, C. Valencia, G. Chuchani, *J. Phys. Org. Chem.* (en revisión), junio 1999.

<sup>4</sup> H. Iino, P. Schleyer, *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 655 (1998).

## AFROXIMACIÓN LOCAL AL KERNEL DE REACTIVIDAD DE LA BLANDURA: FUNCION DE FUKUI, BLANDURA Y DUREZA EN MOLECULAS

Eduardo Chamorro,<sup>(1)</sup> Patricio Fuentealba,<sup>(2)</sup> Renato Contreras,<sup>(2)</sup> Juan Santos<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Universidad de Chile. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Casilla 653. Santiago-Chile.

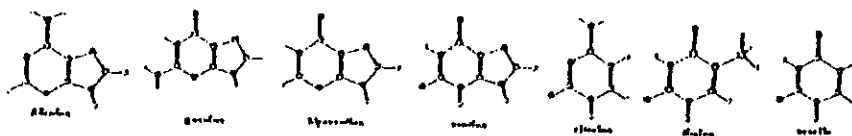
<sup>(2)</sup> Universidad de Chile. Facultad de Ciencias. Departamento de Física. Casilla 653

Expresiones simples y directas para el cálculo de los índices locales de reactividad han sido reportados recientemente<sup>1</sup>. En particular la blandura local  $s(r)$ , la dureza local  $\eta(r)$ , y la función de Fukui  $f(r)$ , vienen dadas en unidades atómicas por las siguientes expresiones:

$$s(r) = -\frac{1}{R(r)} \quad \eta(r) = \frac{1}{2N} \frac{\rho(r)}{S(r)} \quad f(r) = \frac{\rho(r)}{S} \quad R(r) = \frac{10C_F E \rho(r)^{1/2} + 4C}{9\rho(r)^2}$$

donde  $N$  es el número de electrones,  $C_F = 2.8712$  y  $C = 4.966$ .

Algunos resultados sobre átomos muestran la utilidad de dichos conceptos.<sup>1</sup> Como una aplicación y extensión de la metodología, se presentarán aquí los resultados obtenidos en la evaluación tridimensional de los índices locales derivados del mencionado modelo sobre nucleótidos y nucleósidos con el fin de correlacionarlos con los sitios probables de ionización experimental.



Las rutinas de cálculo fueron implementadas en el programa ELF/ToPMoD<sup>2</sup>

### AGRADECIMIENTOS

Los resultados de la presente investigación se relacionan con el trabajo de tesis doctoral (E.Ch.) financiado por FONDECYT, proyecto 2990030. Los autores también expresan su agradecimiento al profesor Dr. Andreas Savin (Université Pierre et Marie Curie, Francia) por la donación e instalación del paquete computacional ELF/ToPMoD.

<sup>1</sup> P. Fuentealba *J. Phys. Chem.* 103, 6371 (1995).

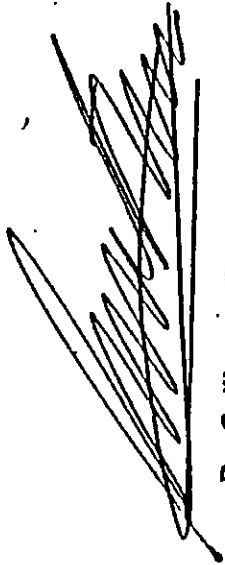
<sup>2</sup> ToPMoD, François Sauter, Stéphane Nouy, Xenophon Krotidis, Frank Fuster, Dennis Sili, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR-CNRS 7616), Université Pierre et Marie Curie, 75252 Paris Cedex, France. Para más información ver [http://www.lct.jussieu.fr/silv/topmoD\\_english.html](http://www.lct.jussieu.fr/silv/topmoD_english.html)

# XXIII JORNADAS CHILENAS DE QUIMICA

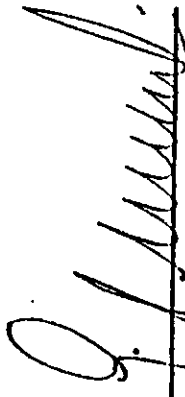
El Comité Organizador de las "XXIII Jornadas Chilenas de Química" otorga el presente certificado a: EDUARDO CHAMORRO

que acredita su participación en esta reunión científica, realizada en la Universidad Austral de Chile (Valdivia), Chile, entre el 24 y 27 de noviembre de 1999.

Valdivia, Noviembre 1999.



Dr. Guillermo Contreras K.  
Presidente Comité Organizador



Dr. Eduardo Delgado  
Secretario Ejecutivo Comité Organizador

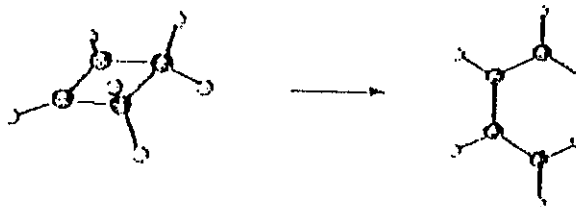
**LAS REGLAS DE WODWARD – HOFMANN EN EL CONTEXTO DE LOS PRINCIPIOS DE MAXIMA DUREZA Y MINIMA POLARIZABILIDAD**

Badrin Gomez<sup>(\*)</sup>, Renato Contreras<sup>(\*)</sup>, Patricio Fuentealba<sup>(\*)</sup>, Pradim K. Chattaraj<sup>(\*\*)</sup>,  
Eduardo Chamorro<sup>(\*)</sup>

<sup>(\*)</sup> Departamento de Química y, <sup>(\*\*)</sup> Departamento de Física, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Chile, Casilla 653-Santiago, Chile.

<sup>(\*\*)</sup> Departamento de Química, Instituto Indio de Tecnología,  
Kharagpur, 721 302, India

La transformación electrocíclica entre el cis-butadieno y ciclobuteno<sup>1</sup> han sido estudiados con HF y DFT con bases 6-311G<sup>2</sup>. El punto estacionario disrotatorio presenta dos frecuencias vibracionales imaginarias que son asociadas con los elevados valores de energía y polarizabilidad así como con bajos valores de la dureza en comparación de aquellos con estados de transición permitidos por simetría<sup>3</sup> para la termólisis de ciclobuteno.



Para el cis-butadieno la actual estructura de mínima energía es de simetría C<sub>2</sub>. Cis-butadieno y ciclobuteno tienen valores de energía y polarizabilidad menores que aquellos de ambos puntos estacionarios y los valores respectivos de la dureza están más elevados que los valores de dureza del punto estacionario esto en plena concordancia con los Principios de Máxima Dureza y Mínima Polarizabilidad<sup>3,4</sup>.

**AGRADECIMIENTO**

El presente trabajo ha sido posible gracias al apoyo de FONDECYT, proyectos 197 0212 y 2990030.

<sup>1</sup> Dreule, J.; Schaefer III, H.F. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 1221.

<sup>2</sup> Woodward, R.B.; Hoffmann, R. *The Conservation of Orbital Symmetry*; Academic Press: New York, 1970; *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 395.

<sup>3</sup> Chattaraj, P.K. *Proc. Indian Natl. Sci. Acad. Part A* 1996, 62, 1133.

<sup>4</sup> Chattaraj, P.K.; Sengupta, S.I. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 16126.

# RELACIONES ENTRE LA FUNCIÓN DE RESPUESTA LINEAL DE LA FUNCIÓN DE FUKUI Y EL KERNEL DE LA FUNCIÓN DE FUKUI

Eduardo E. Chamorro J., Renato Contreras R., Badhin Gómez

Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Casilla 653. Santiago-Chile.

Una expresión general entre el kernel y la función de respuesta lineal asociados con la función de Fukui puede ser encontrada en forma análoga al procedimiento empleado por Berkowitz y Parr<sup>1</sup> al derivar la relación entre el kernel de la blandura  $s(r,r')$ , y la función de respuesta lineal de la densidad electrónica  $\chi(r,r')$ :

$$\chi(r,r') \pi \left[ \frac{\delta \chi(r)}{\delta s(r')} \right]_N = -s(r,r') + \frac{s(r)s(r')}{S}$$

donde  $s(r)$  y  $S$  son los índices de blandura local y global respectivamente.

La relación entre el kernel de la función de Fukui  $F(r,r')$ , y su función de respuesta lineal asociada  $f(r,r')$ , se obtiene partiendo del hecho de que la función de Fukui  $f(r)$ , es una funcional del potencial normalizado  $u(r) = v(r) - \mu$ , así como también del número de electrones  $N$  y el potencial externo  $v(r)$ . En la expansión de la diferencial  $d f(r)$  se obtienen en forma directa las siguientes relaciones exactas:

$$f(r,r') \pi \left[ \frac{\delta f(r)}{\delta F(r')} \right]_N = -F(r,r') + \frac{f(r)f(r')}{S}$$

$$2\eta \Lambda(r) = \left[ \frac{\partial f(r)}{\partial N} \right]_N$$

donde  $\Lambda(r)$  es la integral del kernel de la función de Fukui y  $\eta$  el índice de dureza global. La formulación y aplicación de esta nueva formulación se realiza en la actualidad.

## AGRADECIMIENTOS

Los resultados de la presente investigación se relacionan con el desarrollo de la tesis doctoral financiada por FONDECYT, proyecto No. 2990030.



## INDICES DE REACTIVIDAD LOCALES: TEMPERATURAS Y ENTROPIAS ELECTRÓNICAS

Pratim K. Chattaraj,<sup>(a)</sup> Eduardo E. Chamorro J.,<sup>(b)</sup> Patricio Fuentealba,<sup>(c)</sup> Renato Contreras<sup>(b)</sup>

<sup>(a)</sup>Institute of Technology, Kharagpur 721 302, India.

<sup>(b)</sup>Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Casilla 653. Santiago-Chile.

<sup>(c)</sup>Universidad de Chile, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Casilla 653. Santiago-Chile.

Una descripción termodinámica local puede ser desarrollada en el marco de la teoría de funcionales de la densidad (DFT).<sup>1</sup>

La implementación computacional y utilidad de tales índices locales de reactividad termodinámicos se explora en este trabajo.

Como en el caso de la función de localización electrónica (ELF)<sup>2</sup>, las temperaturas electrónicas locales  $\Theta(r)$ , y sus densidades de energía cinética  $t(r)$  y de entropía  $s(r)$  asociadas<sup>3</sup>, se constituyen en elementos valiosos para la descripción del enlace químico y la reactividad:

$$t(r) = \frac{3}{2} \rho(r) k_B \Theta(r)$$

$$s(r) = \frac{3}{2} \rho(r) k_B \left[ \frac{5}{3} + \ln \left( \frac{4\pi C_F}{3} \right) + \ln \left( \frac{t(r)}{k_B \rho(r)} \right) \right]$$

### AGRADECIMIENTOS

P.K.C agradece el apoyo de la Fundación Andes, Third World Academy of Sciences, (Italy) y al Dr. A. Toro-Labbe (Catedra Presidencial en Ciencias 1999) por su estadía en Santiago. Parte de este trabajo es financiado por FONDECYT, proyectos 1981231 y 2990010. Los autores agradecen al profesor A. Savin Francia por la donación del paquete de software EFL/TopMolD.

<sup>1</sup> Ghosh S. K., Berkowitz M., Parr R. G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 81, 8028 (1984).

<sup>2</sup> Savin A., Jepsen O., Flad J. Preuss H., Schmorling U. *Angew. Chem.*, 104, 107 (1992), Fuentealba P., *Int. J. Quantum Chem.* 69, 559, (1990)

<sup>3</sup> Nagy A., Parr R. G., *Int. J. Quantum Chem.* 50, 32 (1996).

# XXVI CONGRESSO DOS QUÍMICOS TEÓRICOS DE EXPRESSION LATINA

3 a 9 de Setembro de 2000

## CERTIFICADO DE PARTICIPAÇÃO

Certificamos que *Eduardo Enrique Chamorro Jimenez*  
participou do XXVI Congresso dos Químicos Teóricos de Expressão Latina  
(QUETEL)

Caxambu, 09 de setembro de 2000

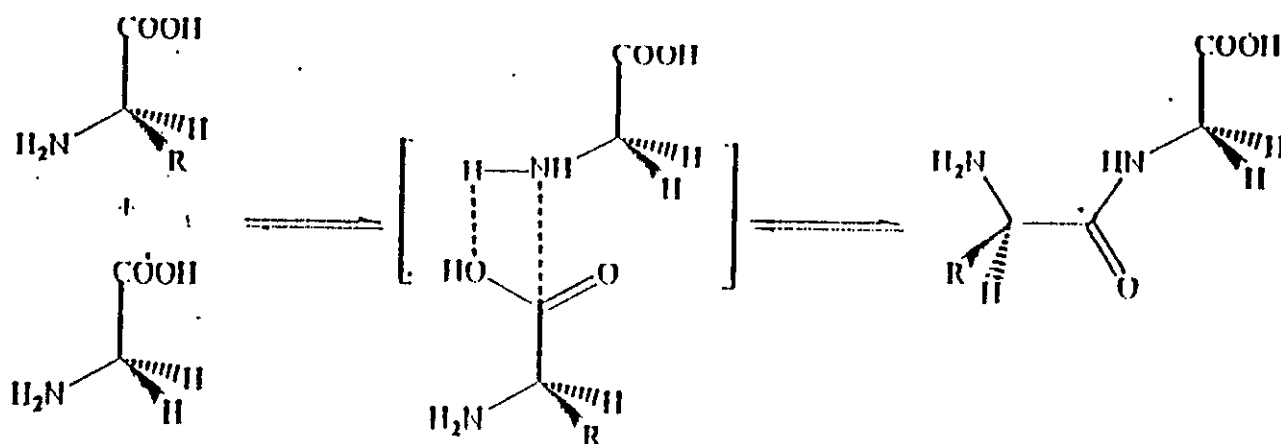
*Marco Antonio Chaer Nascimento*  
Marco Antonio Chaer Nascimento  
p/ Comissão Organizadora

## ESTUDIO DE LAS REACCIONES PEPTIDICAS EN EL CONTEXTO DE LOS PRINCIPIOS DE MÁXIMA DUREZA Y MÍNIMA POLARIZABILIDAD

Badhin Gomez <sup>(a)</sup>, Renato Contreras <sup>(a)</sup>, y Eduardo Chamorro <sup>(a)</sup>

<sup>(a)</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653-Santiago, Chile.

Las reacciones de formación del enlace peptídico que se dan entre los aminoácidos de la familia L han sido estudiadas con HF y DFT con una base 6-311G\*\*. Realizamos el estudio para los aminoácidos no polares.



Todos los aminoácidos fueron dimerizados con <sup>1</sup>glicina, el HOMO presenta blandura local máxima en el carbono carboxílicos y el LUMO tiene su blandura local máxima en el átomo de nitrógeno de la amina.

Los estados de transición presentan una frecuencia vibracional en todos los casos que son congruentes con el tipo de reacciones concertadas y se confirmó por medio de un estudio de las coordenadas intrínsecas de reacción (IRC).

Elevados valores de energía y polarizabilidad así como bajos valores de dureza se observaron para los estados de transición.

Todas las observaciones están en plena concordancia con los Principios de Máxima Dureza y Mínima Polarizabilidad<sup>1,2</sup>.

### AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido posible gracias al apoyo de FONDECYT, proyectos 1970212 y 2990030.

<sup>1</sup> Chattaraj, P.K. Proc Indian Natl. Sci. Acad. Part A 1996, 62, 1133

<sup>2</sup> Chattaraj, P.K.; Sen Gupta, S.J. J. Phys. Chem. 1996, 100, 16126

## ELECTROFILICIDAD RELATIVA COMO PARAMETRO DE ACIDEZ DE CLUSTERS DE ZEOLITAS

Juan Carlos Santos V., Eduardo E. Chamorro, Badhin Gómez y Renato Contreras  
 Grupo de Química Teórica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile,  
 Casilla 653, Santiago, Chile.

Un aspecto importante dentro del desarrollo de nuevos sistemas basados en zeolitas, es poder predecir su estabilidad cuando se realizan sustituciones isomórficas de Si por diferentes metales y como estas modificaciones influirán en su actividad catalítica. Los cálculos teóricos se convierten en una herramienta de gran utilidad en la obtención de información sobre la relación estructura-reactividad en zeolitas. Los modelos de cluster son la primera y más sencilla de las aproximaciones a una zeolita y su utilidad radica en el bajo costo computacional comparado con la celda unitaria de esta.

En este trabajo, se estudió la sustitución isomórfica de Si por B, Al y Ga y su efecto sobre las propiedades de los sitios ácidos de Brønsted (grupo hidroxil puente). La estructura base de los modelos estudiados fue  $H_3Si - O(H) - XH_3$ . El análisis de la acidez se realizó en el marco de la teoría de funcionales de la densidad, mediante descriptores de reactividad local como la función de Fukui  $f(r)$ , la blandura local,  $s(r)$  y la electrofilicidad relativa  $s^+(r) / s^-(r)$ . Estos índices locales se han calculado con base en las densidades electrónicas de los orbitales de frontera.

Los resultados presentados en la Tabla 1, muestran que la función de Fukui y la blandura local no son suficientes para generar la tendencia de acidez obtenida experimentalmente,  $Al > Ga > B$ . Los resultados de electrofilicidad relativa si reproducen en forma correcta esta tendencia, la cual está de acuerdo con las distancias de enlace O-H obtenidas en este trabajo. De esta forma podemos concluir que la electrofilicidad relativa es un buen descriptor en los estudios de reactividad local y que la obtención de la función de Fukui a través de los orbitales de frontera es una forma adecuada y sencilla desde el punto de vista computacional. La sencillez en la obtención de estos parámetros radica en la predicción sobre una sola estructura y no sobre tres modelos con diferente número de electrones, como se ha venido realizando en la aproximación de diferencias finitas.

Tabla 1. Parámetros de reactividad del grupo hidroxil puente para modelos optimizados calculados al nivel de teoría B3LYP/6-311G\*\*

X	$r_{OH} (\text{Å})$	$f_H^+$	$s_H^+$	$s_H^+ / s_H^-$
B	0.96143	0.19291	1.54572	149.66175
Al	0.96251	0.18901	1.72243	814.70259
Ga	0.96185	0.13304	1.15352	317.50597

- Contreras R., Fuentealba P., Galvan M. And Perez P., *Chem. Phys. Lett.* 1999, 304, 405
- Deka R., Vetrivel R. And Pal S., *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 5978

Agradecimientos: DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) y FONDECYT (proyectos 2000085, 2000092 y 2990030)

# ANÁLISIS TOPOLÓGICO DE LA FUNCIÓN DE LOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA (ELF) APLICADO A LA TRANSFERENCIA [1,3] DE F EN 3-FLUOROPROPENO

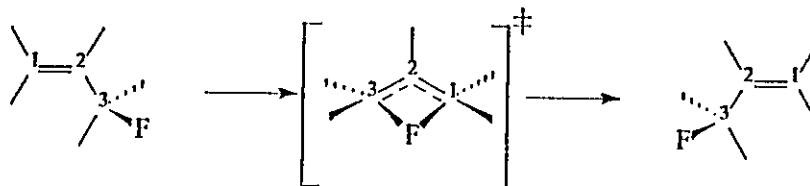
Eduardo E. Chamorro<sup>(a)</sup>, Juan Carlos Santos<sup>(a)</sup>, Badhin Gómez<sup>(a)</sup>, Renato Contreras<sup>(a)</sup> y Patricio Fuentealba<sup>(b)</sup>

Departamento de Química<sup>(a)</sup> y Departamento de Física<sup>(b)</sup>, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile.

La función de localización electrónica (ELF) de Becke y Edgecombe ha llegado a convertirse en una poderosa herramienta para la descripción de las características del enlace químico en sistemas moleculares aislados así como en procesos reactivos [1]. La función ELF,  $\eta(r)$ , viene definida en términos de las densidades de energía cinética del sistema  $T_s(r)$ , la densidad de energía cinética de von-Weizsacker  $T_w(r)$ , y la densidad de energía cinética de un gas electrónico homogéneo  $T_{TF}(r)$ ,

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left[ \frac{D(r)}{D_h(r)} \right]^2} \quad D(r) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \varphi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)} \quad D_h(r) = C_F \rho(r)^{5/3}$$

El análisis topológico de la función ELF permite además el particionamiento del espacio molecular en basines de atractores cuya interpretación química es consistente con la descripción de Lewis.



En este trabajo se presentan los resultados del estudio del mecanismo de reacción del rearrreglo sigmatrópico [1,3] de flúor en 3-fluoropropeno efectuados al nivel de teoría B3PW91/6-311G\*\* empleando el análisis topológico de la función ELF.

Un estado de transición cíclico de simetría  $C_s$  ha sido caracterizado en correspondencia con las reglas de Woodward-Hoffman para este tipo de proceso pericíclico. La evolución de las propiedades topológicas y electrónicas de la función ELF a lo largo de la trayectoria IRC permite estudiar en detalle la naturaleza del par iónico formado en la región del TS.

Los autores expresan su agradecimiento al profesor Andreas Savin por las valiosas discusiones.

1. Savin A., Silvi B., Colonna F., Fassler T. F., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1809.

Agradecimiento: FONDECYT a través de los proyectos, 2990030, 2000085, 2000092. E.C, J. S y B. G agradecen al DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst, Alemania) por el financiamiento de sus estudios de doctorado.



XXIV CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA  
XXI CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

*"La Química hacia una mejor calidad de vida"*

# Libro de Resúmenes

15-19 octubre del 2000

Lima - Perú

# EL REORDENAMIENTO CLAISEN DE ALIL-FENIL ÉTER EN EL MARCO DE LA TEORÍA FUNCIONAL DE LA DENSIDAD: PERFILES DE REACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD

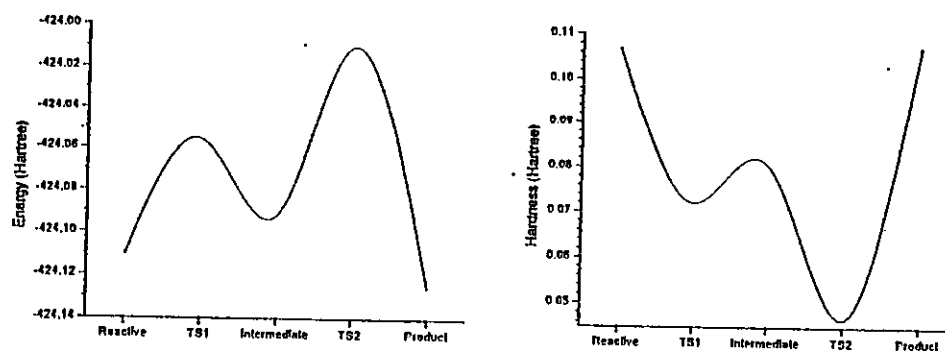
Badhín Gómez<sup>1</sup>, R. Contreras<sup>1</sup>, E. Chamorro<sup>1</sup>, J. Santos<sup>1</sup>, P. Fuentealba<sup>2</sup> y Pratim K. Chattaraj<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química y <sup>2</sup>Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653-Santiago, Chile.

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Kharagpur, 721 302, India.

El reordenamiento Claisen de Alil fenil éter es estudiado en el contexto de la Teoría Funcional de la Densidad usando la funcional híbrida de intercambio y correlación B3LYP y una base 6-311G\*\*. El reactante, intermediario y producto presentan configuraciones de equilibrio (sin frecuencias imaginarias) y los dos estados de transición poseen una frecuencia imaginaria corroborando así el mecanismo propuesto para un reordenamiento sigmatrópico [3,3]<sup>1</sup>.

Los perfiles de energía y dureza a lo largo de la reacción están de acuerdo con el principio de máxima dureza (HMP)<sup>2</sup>.



Los índices de electrofilicidad<sup>3</sup> son máximos en el estado de transición y mínimos en los reactantes y productos. La función de Fukui condensada y las blanduras locales en los centros involucrados en la reacción ayudan a una mejor visualización de la variación de la selectividad de cada átomo para los respectivos ataques electrofílicos, nucleofílicos o radicalarios en el proceso de reacción del reordenamiento Claisen de Alil Fenil éter.

1. Bannett, G. B., *Synthesis* 1977, 589./ Rhoads, S. J. and Raulins, N. R., *Org. React.* 1975, 22, 1.
2. (a) Pearson, R. G. *Hard and Soft Acids and Bases*; Dowden, Hutchinson and Ross: Stroudsburg, PA, 1973; (b) Pearson R.G., *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533.
3. Parr, R.G.; Szentpály, L.; Liu, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1922.

Agradecimientos: BG, ECh, JCS, agradecen el apoyo del DAAD (Duetsches Akademischer Austauschdienst) y a FONDECYT (Fondo de Desarrollo Científico y tecnológico) por medio de los proyectos 2000092, 2000085, 2990030.

"Entropía de Shannon-Boltzman asociada con la función de Fukui como descriptor global de reactividad y selectividad en sistemas químicos".

Chamorro E.<sup>(a)</sup>, Gómez B.<sup>(a)</sup>, Santos J. C.<sup>(a)</sup>, Contreras, R.<sup>(a)</sup> y Fuentealba P.<sup>(b)</sup>

Departamento de Química<sup>(a)</sup> y Física<sup>(b)</sup>, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653-Santiago, Chile.

La función de Fukui  $f(r)$ , se define en el marco de la teoría de funcionales de la densidad como la variación de la densidad electrónica con respecto a cambios en el número de electrones a potencial externo constante,

$$f(r) = \left[ \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_{v(r)}$$

Este índice ha jugado un importante rol dentro de la teoría de reactividad química (1). En este trabajo se introduce una entropía de Shannon-Boltzman asociada con la distribución de la función de Fukui,  $S_f$ ,

$$S_f = - \int f(r) \ln f(r) dr$$

calculada según una aproximación orbital (2). Se ha explorado la utilidad de tal cantidad en la descripción de la reactividad y selectividad global en algunos sistemas químicos.

#### Referencias:

- (1) R. G. Parr, and W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- (2) R. Contreras, P. Fuentealba, M. Galván, and P. Pérez, Chem. Phys. Lett., 1999, 304, 405.

#### AGRADECIMIENTOS

Parte de esta investigación ha sido soportada por FONDECYT, proyectos 2990030, 2000092, 2000085, 19811231 y 1970212. E. C, B. G. y J. S. expresan además su agradecimiento al DAAD (Duetsches Akademischer Austauschdienst) por el financiamiento de sus estudios de doctorado.



## ESTUDIO TEORICO DE LA ACIDEZ DE BRONSTED DE ZEOLITAS MEDIANTE EL MODELO DE CLUSTER

Santos J. C., Chamorro E., Gómez B. y Contreras R.  
Grupo de Química Teórica, Departamento de Química,  
Facultad de Ciencias, Universidad de Chile  
Casilla 653-Santiago, Chile.

En este trabajo se estudió el efecto de la sustitución isomorfica de Si por B, Al y Ga sobre las propiedades de los sitios ácidos de brønsted utilizando un nivel de teoría B3LYP/6-311G\*\*. El análisis de la acidez se realizó en el marco de la teoría de funcionales de la densidad mediante descriptores de reactividad local como la función de Fukui  $f(r)$ , la blandura local,  $s(r)$  y la electrofilicidad relativa  $s^+(r) / s^-(r)$ . La blandura se calculó a través de la función de Fukui, la cual se obtuvo mediante la densidad electrónica de los orbitales de frontera.

Los resultados obtenidos muestran que la función de Fukui y la blandura local no son suficientes para generar la tendencia de acidez obtenida experimentalmente,  $Al > Ga > B$ . Los resultados de electrofilicidad relativa si reproducen en forma correcta esta tendencia, así como las distancias de enlace O-H obtenidas en este trabajo. De esta forma podemos concluir que la electrofilicidad relativa es un buen descriptor en los estudios de reactividad local y que la obtención de la función de Fukui a través de los orbitales de frontera es una forma adecuada y sencilla desde el punto de vista computacional. La sencillez en la obtención de estos parámetros, radica en la utilización de una sola estructura y no de tres modelos con diferente número de electrones, como se realiza en la aproximación de diferencias finitas.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al apoyo y financiación del DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) y FONDECYT a través de los proyectos, 2000085, 2000092 y 2990030.

### Bibliografía

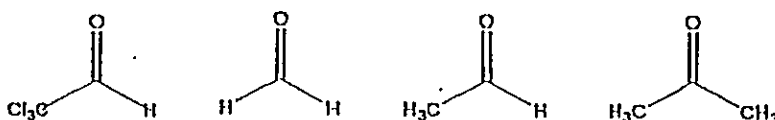
- Contreras R., Fuentealba P., Galvan M. And Perez P., Chem. Phys. Lett., 1999, 304, 405  
Deka R., Vetrivel R. And Pal S., J. Phys. Chem. A 1999, 103, 5978

"Estudio Teórico de los Índices de Reactividad Global y Local en el Marco de la Teoría Funcional de la Densidad en la Reacción de Hidratación del grupo Carbonilo".

Gómez, Badjin; Chamorro, E.; Santos, J.; Fuentealba, P.; Contreras, R.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Chile, Casilla 653-Santiago, Chile.

Los Procesos de Hidratación de los Grupos Carbonílicos fueron estudiados por medio de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), usando funcionales híbridas (B3LYP), y bases 6-311G\*\*. Se realizaron análisis de frecuencia en todas las especies. Se encontró 0 frecuencias negativas lo que confirma los estados básicos y una frecuencia imaginaria en los estados de transición.



Se analizaron los índices de reactividad Global y Local. Obteniendo una adecuada correlación con respecto a la reactividad experimental observada, tanto para un ataque nucleofílico en el carbono carbonílico así como para un ataque electrofílico sobre el oxígeno.

Los perfiles de reacción están de acuerdo con el principio de ácido - base duro - blando (HSAB), principio de máxima dureza (MHP). Las blanduras locales en los centros reactivos describen adecuadamente el proceso de hidratación del carbonilo.

#### AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido posible gracias al apoyo del DAAD (Duetsches Akademischer Austauschdienst) y FONDECYT mediante los proyectos 2000092, 2000085, 2990030, 19811231 y 1970212.

#### Bibliografía

Carey, F.A. and Sundberg, R.J. Advanced Organic Chemistry. Third Edition. 1993, Plenum Press. EE.UU. Part A.

