

Principios fundamentales de reactividad química basados en la estructura electrónica de las moléculas

Miquel Solà

*Departament de Química i Institut de Química Computacional,
Universitat de Girona, 17071 Girona*

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de principios generales que agrupen y permitan racionalizar el conocimiento es una de las tareas básicas de los científicos, entre ellos los químicos. La gran cantidad de información dispersa sobre las diferentes reacciones químicas sólo puede ser abordada y entendida si disponemos de principios, leyes, teoremas, postulados, reglas o relaciones aplicables a la reactividad química. Algunos de los principios fisicoquímicos que se conocen sobre reactividad química se remontan a finales del siglo XIX. Otros son más recientes, y tienen su base matemática en la formulación moderna de la teoría del funcional de la densidad.¹

Dentro de los más tradicionales se encuentran aquéllos que podríamos agrupar bajo el nombre de principios de reactividad química *basados en las leyes de la termodinámica* como es el caso del segundo principio de la termodinámica.² Este principio, uno de los más sólidos y fundamentales de la ciencia, fue establecido por Kelvin y Clausius a partir del estudio de la transformación de la energía en la máquina de vapor y es de aplicación universal. En una de sus formulaciones establece que cualquier transformación irreversible en un sistema termodinámico aislado supone

un incremento de la entropía del sistema. Otros principios termodinámicos como el principio de mínima energía de Gibbs que nos da la dirección de cambio espontáneo en reacciones a presión y temperatura constantes se pueden demostrar a partir de los principios primero y segundo de la termodinámica.³

En segundo lugar, nos encontramos con los que podríamos denominar principios de reactividad química *basados en la estructura molecular*. En este grupo incluiríamos aquellos principios de reactividad que se fijan en el cambio de geometría al pasar de reactivos a productos a través del estado de transición. Quizá el más conocido en este grupo sea el postulado de Hammond formulado en 1955,⁴ que relaciona la geometría del estado de transición con la exotermicidad o endotermicidad de la reacción. Este postulado establece que si la energía del estado de transición es próxima a una cierta especie adyacente también lo será su estructura geométrica. Junto al postulado de Hammond, el principio de Bell-Evans-Polanyi⁵ representa uno de los conceptos fundamentales en los que se basa la quí-



Miquel Solà

mica-física orgánica para predecir los cambios cinéticos desencadenados por variaciones en los sustituyentes. Una de las consecuencias que se derivan del principio de Bell-Evans-Polanyi es que cuanto más exotérmica sea una reacción más adelantado tendrá su estado de transición. Esta conclusión puede formularse de hecho como una extensión del

postulado de Hammond, aunque históricamente hay que decir que el principio de Bell-Evans-Polanyi precedió al postulado de Hammond. Otro principio que podríamos incluir en el grupo de los principios de reactividad estructurales es el principio de movimiento mínimo (least-motion principle). Este principio formulado a finales de los años treinta por Rice y Teller⁶ establece que las reacciones químicas prefieren los caminos de reacción que impliquen los menores cambios posibles en la estructura molecular de los reactivos.

El último grupo abarcaría todos aquellos principios de reactividad química *basados en la estructura electrónica*. En este caso para predecir la evolución de una determinada reacción química se examina el cam-

bio en alguna de las propiedades electrónicas de reactivos, productos y estados de transición como pueden ser la electronegatividad, la dureza, la polarizabilidad o la naturaleza de los orbitales frontera.

Dada la gran complejidad que poseen las reacciones químicas, es difícil encontrar principios válidos aplicables a cualquier reacción, y de hecho los principios basados en la estructura molecular y electrónica, a diferencia de los basados en las leyes de la termodinámica, son generalmente principios cualitativos que carecen de aplicación universal. Este es el caso del postulado de Hammond o del principio de movimiento mínimo para los que se conocen un buen número de excepciones.⁷⁻¹⁰ Así pues, dada la naturaleza cualitativa de estos principios es muy importante explorar sus límites de validez para establecer claramente las condiciones en las que éstos son aplicables. El objetivo del presente trabajo es exponer los principios de reactividad química más relevantes basados en los cambios de la estructura electrónica de reactivos, productos y estados de transición, y en cada caso detallar su origen y su marco de validez. En opinión del autor, la comprobación y formulación de nuevos principios, postulados, leyes, reglas o relaciones que puedan ser aplicables de forma más o menos general a la predicción de un fenómeno tan complejo como es una reacción química es una labor de gran importancia que ha de ayudar a alcanzar una mejor comprensión de la reactividad química.

PRINCIPIOS DE REACTIVIDAD BASADOS EN LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

La exposición de los principios de reactividad química basados en las variaciones en alguna de las propiedades electrónicas de las especies que intervienen en la reacción se ha dividido en dos partes: en primer lugar, se comentan los principios que podríamos denominar de base teórica

general, en el sentido de que no precisan del marco concreto de la teoría del funcional de la densidad para ser formulados, y en segundo lugar, se comentan aquéllos que tienen su base matemática en la expresión moderna de la teoría del funcional de la densidad.¹

(i) Principios de base teórica general

Es de sobra conocido que los compuestos denominados aromáticos son extraordinariamente estables y presentan una reactividad química muy especial. La aromaticidad de los anillos monocíclicos con dobles enlaces conjugados sigue la bien sabida *regla de Hückel*, según la cual, anillos con $4N+2$ electrones π no están distorsionados (simetría D_{nh}), presentan fuertes corrientes diamagnéticas y son moléculas a capa cerrada particularmente estables. Por su parte los anillos con $4N$ electrones π son antiaromáticos lo que significa que se encuentran desestabilizados respecto a un sistema conjugado no cíclico con el mismo número de electrones. La regla $4N+2$ se aplica rigurosamente a sistemas π monocíclicos y pla-

nos; en sistemas cíclicos no planos se puede producir una inversión de la regla.^{5,11} Aunque la regla $4N+2$ no es estrictamente aplicable en el caso de sistemas heterocíclicos o policíclicos, lo cierto es que para estos sistemas también las estructuras con $4N+2$ electrones suelen tener las características habituales de los sistemas aromáticos. Muy interesante resulta el caso de los fullerenos esféricos, como el C_{60} (Figura 1), para los que es aplicable la *regla $2(N+1)^2$* formulada recientemente por Hirsch y colaboradores.¹² Según esta regla, los compuestos esféricos con $2(N+1)^2$ electrones π son los que poseen el máximo carácter aromático. Así el C_{60}^{10+} ($N=4$) tiene un carácter especialmente aromático tal como demuestran recientes cálculos teóricos.¹² La aplicabilidad de esta regla a fullerenos menos simétricos como el C_{70} parece también garantizada.¹²

Por su simplicidad, elegancia y potencial predictivo, las *reglas de conservación de la simetría o de Woodward-Hoffmann*¹³ representan una de las grandes aportaciones de la química del siglo XX. Su aplicación ha permitido alcanzar una mayor comprensión del fenómeno de la reactivi-

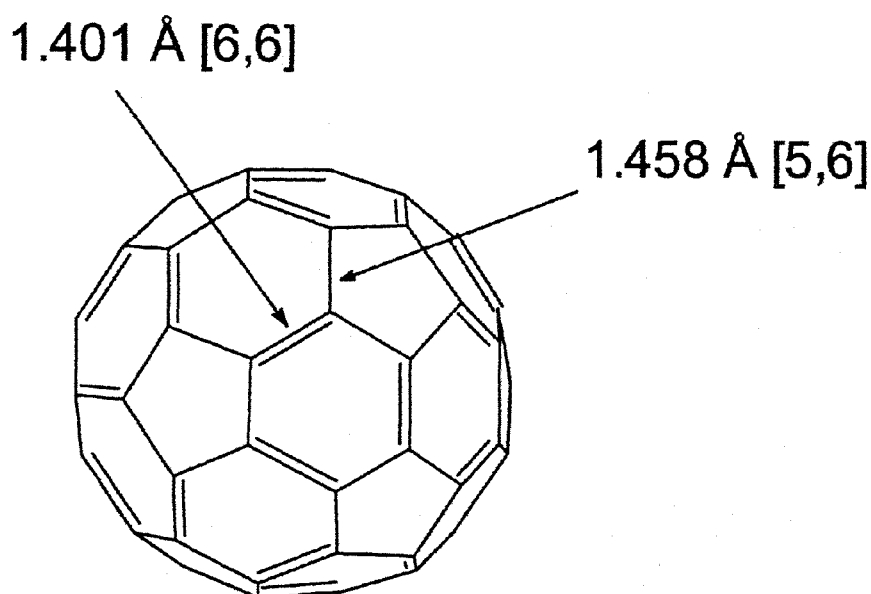


Figura 1. Los enlaces [5,6] y [6,6] del C_{60} están claramente diferenciados en el sistema neutro de la Figura pero tienden a igualarse en el C_{60}^{10+} .

El principio de compensación asegura que los cambios en estas dos componentes de la energía de la superficie de potencial tienen signos opuestos y parecido valor absoluto.

vidad química en reacciones pericíclicas, y de hecho cientos de reacciones han sido interpretadas a partir de estas reglas. Si uno o más elementos de simetría se conservan a lo largo de una reacción química, las características nodales de los orbitales nos permiten separar los orbitales en dos o más grupos según se comporten estos orbitales con respecto a los elementos de simetría existentes. En este caso, la regla de conservación de la simetría establece que si el número de orbitales ocupados de cada simetría no es el mismo en reactivos que en productos la reacción será térmicamente prohibida, como es el caso de la cicloadición [2+2] supra-supra de dos olefinas para formar ciclobutano.¹⁴ Es interesante señalar que según Patterson,¹⁵ la regla de conservación de la simetría no es más que una regla de conservación del momento angular electrónico total (otra propiedad electrónica) a lo largo del camino de reacción. A pesar de su gran poder predictivo, también conviene destacar que se han encontrado un buen número de casos en los que la predicción basada en las reglas de Woodward-Hoffmann no ha resultado ser la correcta.¹⁶

Menos conocido por ser de aplicación más restringida, es el *principio de le Chatelier mecanocuántico* o también llamado *principio de compensación*.¹⁷ Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer es posible definir la llamada energía de la superficie de potencial que contiene toda la energía del sistema excepto la energía cinética de los núcleos. La energía de la superficie de potencial a su vez puede descomponerse en energía de repulsión nuclear (energía electrostática de repulsión entre núcleos) y energía electrónica que contiene la energía cinética de los electrones y la energía potencial

atractiva electrón-núcleo y repulsiva electrón-electrón. Los cambios en la geometría nuclear a lo largo de un camino de reacción inducen lógicamente un cambio en la energía de repulsión nuclear, dado que varían las distancias entre núcleos, y también en la energía electrónica. Pues bien, el principio de compensación asegura que los cambios en estas dos componentes de la energía de la superficie de potencial tienen signos opuestos y parecido valor absoluto. Como consecuencia, la variación en la energía de la superficie de potencial a lo largo del camino de reacción es pequeña comparada con los cambios en las dos componentes. Este principio está demostrado para el estado electrónico fundamental de funciones de onda variacionales, aunque aparentemente es de aplicación general.¹⁷ Por otro lado, y aunque estrictamente este principio sólo es aplicable a la energía de la superficie de potencial, muchas propiedades moleculares lo siguen. Así por ejemplo, si tenemos una molécula con una determinada geometría óptima e introducimos a continuación un campo eléctrico que actúa en la dirección de incrementar su momento dipolar (cambio puramente electrónico), la geometría óptima de esta molécula evoluciona (cambio nuclear) en la dirección de reducir este incremento.

Para terminar este apartado nos ocuparemos del *principio de máxima valencia molecular*. Según este principio a lo largo de una reacción química la valencia molecular es máxima para la especie más estable.¹⁸ La valencia molecular es calculada generalmente a partir de la suma de los órdenes de enlace de la molécula. Dado que el orden de enlace no es un observable mecanocuántico, existen múltiples definiciones de orden de enlace, siendo las más utili-

zadas las debidas a Pauling,¹⁹ Mayer²⁰ y Sannigrahi.²¹ De acuerdo con este principio, en una reacción exotérmica, los productos poseen la mayor valencia molecular y el estado de transición representa un mínimo de valencia molecular. Aunque este principio no ha sido contrastado por un número de trabajos suficientemente significativo, se ha observado en general que efectivamente los sistemas más estables se encuentran asociados a valores máximos de valencia molecular. Sin embargo, los estados de transición no son necesariamente mínimos en la curva de valencia molecular con respecto a la coordenada de reacción intrínseca.²² Va a ser preciso aplicar este principio a un número mayor de reacciones para sacar conclusiones más definitivas.

(ii) Principios que se justifican dentro de la teoría del funcional de la densidad

Para empezar, y aunque no sean estrictamente principios de reactividad química, introduciremos en este apartado dos teoremas que se refieren a la densidad electrónica. El primero, que es la base de la teoría del funcional de la densidad, es el *teorema de Hohenberg-Kohn*.²³ Este teorema señala que cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, esto es, que a partir de la densidad electrónica del estado fundamental uno puede en principio determinar cualquier propiedad física del sistema. Es importante resaltar que el teorema no indica cómo calcular estas propiedades. Para la energía, por ejemplo, no da la expresión $E = E[\rho]$, lo único

que señala el teorema es que esta expresión existe y que la energía de cada molécula puede extraerse de su densidad electrónica. Se dice en este caso que la energía es un funcional de la densidad (un funcional es una expresión matemática que asocia un número a una función, por ejemplo, en la expresión:

$$F[f] = \int_0^{\infty} f(x) dx, \text{ F es un funcional de f.}$$

Otro principio muy relacionado con el de Hohenberg y Kohn, aunque quizás no tan fundamental, es el *teorema holográfico de la densidad electrónica* recientemente establecido y matemáticamente demostrado por Mezey.²⁴ Según este teorema cualquier volumen no nulo de la densidad electrónica contiene la información completa de cada molécula. Es potencialmente posible, por tanto, conocer todas las propiedades de una molécula a partir del conocimiento de una porción infinitesimal de la densidad electrónica de esta molécula.

El potencial externo, $v(\mathbf{r})$, se define como el potencial que actúa sobre un electrón en un punto \mathbf{r} debido a la atracción de los núcleos y a cualquier otro potencial externo que pueda estar presente. Para un determinado sistema, conocidos $v(\mathbf{r})$ y el número de electrones del sistema, N , es posible plantear la ecuación de Schrödinger y de su resolución determinar la función de onda del sistema que nos permite conocer todas las propiedades físicas del mismo. Así pues, cualquier propiedad es un funcional del número de electrones y del potencial externo, y en particular, para la energía tenemos $E = E[N, v]$. Por otro lado, el teorema de Hohenberg-Kohn nos asegura que la energía es un funcional de la densidad, $E = E[\rho]$. Del cálculo del diferencial de la energía a partir de las expresiones $E[N, v]$ y $E[\rho]$,¹ surge la denominada teoría del funcional de la densidad conceptual, que proporciona expresiones matemáticas para una serie de conceptos químicos esenciales en reactividad química como pueden ser

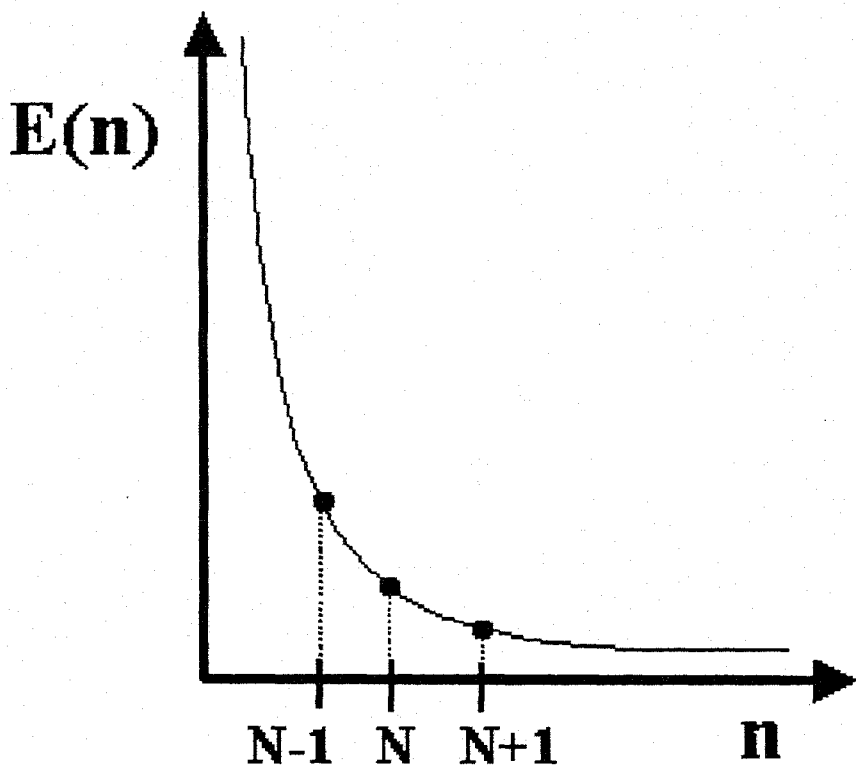


Figura 2. Gráfica de la energía de una determinada molécula a una geometría fija con respecto al número total de electrones.

la electronegatividad (α), la dureza (η) o la suavidad (S) entre otros muchos. En este sentido, la teoría del funcional de la densidad tiende un puente que conecta algunos conceptos de reactividad química empíricos con la mecánica cuántica.

Uno de estos conceptos es el potencial químico electrónico que en la teoría del funcional de la densidad se define como la derivada parcial de la energía con respecto al número de electrones a potencial externo constante:

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

Experimentalmente la curva $E = E(N)$ sólo puede dibujarse para valores enteros de N (ver Figura 2). Si uno conecta los diferentes puntos mediante una curva continua, entonces el potencial químico electrónico es la pendiente de la curva en el punto N . Las diferencias de energía $E(N) - E(N-1)$ y $E(N) - E(N+1)$ son el po-

tencial de ionización (I) y la afinidad electrónica (A) verticales, que se utilizan para calcular de forma aproximada la derivada parcial de la energía con respecto al número de electrones aplicando el método aproximado de las diferencias finitas. En este caso se obtiene:

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

lo que refleja que dentro de la aproximación que representa el cálculo del potencial químico electrónico por diferencias finitas, éste es equivalente a la definición de electronegatividad de Mulliken (χ_M)²⁵ cambiada de signo.

La teoría demuestra que el potencial químico electrónico de una molécula tiene un papel muy parecido al potencial químico termodinámico de un sistema macroscópico. En el potencial químico electrónico N es el número de electrones, mientras que en el termodinámico representa el número de moléculas. Los (Las) elec-

trones (moléculas) fluyen desde el sistema con mayor potencial químico electrónico (termodinámico) al sistema con menor potencial químico para llegar en el equilibrio a una situación de potencial químico constante en cualquier parte del sistema. Así cuando reaccionan dos moléculas A y B con valores del potencial químico electrónico iniciales $\mu_A^0 > \mu_B^0$, se produce un flujo de electrones desde A a B hasta igualar los potenciales, $\mu_A = \mu_B$. Por lo que hemos visto en la Eq. (2) esto significa que los electrones fluyen del sistema más electronegativo al menos electronegativo hasta que en el equilibrio las electronegatividades de A y B se igualan, lo que es una prueba del *principio de igualación de la electronegatividad* inicialmente propuesto por Sanderson²⁶ como postulado. Una prueba concluyente de este principio la dieron Parr y colaboradores en 1978 dentro de la teoría del funcional de la densidad conceptual.²⁷ El principio de igualación de la electronegatividad establece que las electronegatividades de dos o más átomos o moléculas, que inicialmente poseen una electronegatividad diferente, se igualan cuando éstos se unen para formar un compuesto. Sanderson además estableció una regla aproximada para obtener la electronegatividad del compuesto final calculándola como la media geométrica de las electronegatividades asociadas a los átomos o moléculas de partida aislados.²⁶

El concepto de dureza molecular apareció por primera vez a principios de los años 50 como un concepto empírico.¹ La definición analítica de dureza molecular fue establecida en 1983 por Parr y Pearson²⁸ a partir del

desarrollo de la teoría del funcional de la densidad conceptual.¹ Según Parr y Pearson, la dureza es la derivada parcial de segundo orden de la energía con respecto al número de electrones N a potencial externo $v(\mathbf{r})$ constante:

$$\eta = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right]_v \quad (3)$$

El cálculo aproximado de esta derivada parcial mediante el método de las diferencias finitas lleva a:

$$\eta = I - A \quad (4)$$

Mientras que el potencial químico electrónico de una molécula mide su tendencia de ceder o aceptar electrones, la dureza molecular es una medida de la resistencia de esta molécula a cambiar de configuración electrónica. Así, cuanto mayor sea la curvatura de la gráfica E vs. N (ver Figura 2) más costará que la molécula ceda o acepte un electrón. Es interesante constatar que para todos los casos estudiados hasta el momento, la curvatura de la gráfica E vs. N ha sido siempre positiva ($\eta > 0$). El inverso de la dureza es la blandura (S).

Asociados a la dureza existen dos principios de reactividad química. El primero fue enunciado por Pearson y es el denominado *principio HSAB (hard-soft acid-base)*.^{28,29} Según este principio tanto cinética como termodinámicamente los ácidos duros (blandos) prefieren coordinarse con bases duras (blandas). Ácidos duros son átomos o moléculas aceptores de electrones con una carga positiva considerable y pequeño tamaño, mientras que los ácidos blandos se caracterizan por tener una pequeña

carga positiva y gran tamaño. Por su parte, bases duras son átomos o moléculas dadores de electrones poco polarizables, difícilmente oxidables y de baja electronegatividad, todo lo contrario que las bases blandas.

El principio HSAB ha permitido organizar un gran número de reacciones a partir del conocimiento de la estructura molecular y de las propiedades de los átomos constituyentes. Así, por ejemplo, se entiende que la estabilidad de los óxidos de metales divalentes sea superior a la de los sulfuros, dado que el O^{2-} es una base más dura que el S^{2-} y en consecuencia reacciona mejor con ácidos duros como son los cationes con doble carga positiva. De hecho existe abundante evidencia empírica a favor de este principio en química inorgánica, aunque también es cierto que no ha sido demostrado matemáticamente de forma concluyente y general. Eso sí, existen pruebas del principio basadas en modelos químicos simples que implican ciertas restricciones.³⁰

El otro principio de reactividad química basado en la dureza molecular es el *principio de máxima dureza*.^{29,31} Propuesto de forma empírica por Pearson,²⁹ este principio afirma que los sistemas moleculares tienden en el equilibrio a un estado de máxima dureza. Basándose en este principio y en la relación inversa entre dureza y polarizabilidad,³² Chattaraj y Sengupta introdujeron el *principio de mínima polarizabilidad*³³ que asegura que la evolución natural de cualquier sistema es en la dirección de mínima polarizabilidad. Los dos principios han sido aplicados con éxito al estudio de vibraciones moleculares,^{29,34-36} rotaciones internas,³⁷ estados excitados,³⁸ aroma-

Mientras que el potencial químico electrónico de una molécula mide su tendencia de ceder o aceptar electrones, la dureza molecular es una medida de la resistencia de esta molécula a cambiar de configuración electrónica. Así, cuanto mayor sea la curvatura de la gráfica E vs. N más costará que la molécula ceda o acepte un electrón.

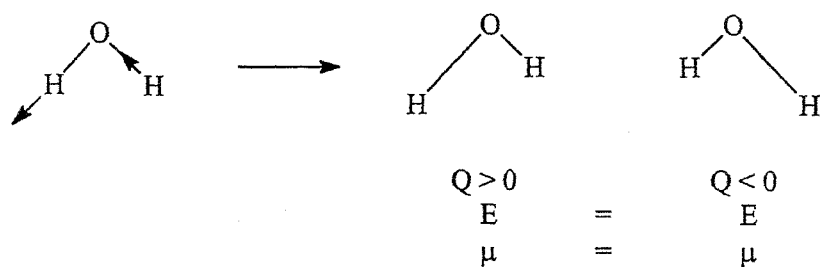


Figura 3. Vibración asimétrica B_2 de la molécula de agua.

tividad³⁹ y a diferentes tipos de reacciones químicas.⁴⁰⁻⁴³ En una reacción exotérmica, el cumplimiento de estos dos principios obliga a que el producto sea el sistema con mayor dureza y mínima polarizabilidad, mientras que el estado de transición tiene que ser la especie con menor dureza y máxima polarizabilidad a lo largo del camino de reacción.

Una prueba formal del principio de máxima dureza fue dada por Parr y Chattaraj⁴⁴ con las restricciones de potencial químico electrónico (μ) y potencial externo ($v(\mathbf{r})$) constantes. Esto significa que el principio está matemáticamente probado para distorsiones moleculares que no modifiquen ni μ ni $v(\mathbf{r})$, unas condiciones que difícilmente se cumplen. Aun así, la relajación de estos requisitos parece posible, y se ha visto que en la mayoría de los casos los principios de máxima dureza y mínima polarizabilidad se respetan a pesar de que μ y $v(\mathbf{r})$ varíen durante la vibración molecular, en la rotación interna o a lo largo del camino de reacción. También es cierto que para algunas reacciones químicas en las que μ y $v(\mathbf{r})$ cambian de forma sustancial, estos principios se incumplen.^{40,41,43}

Un caso muy interesante a analizar son las vibraciones asimétricas que son todas las vibraciones excepto aquéllas que pertenecen a la especie de simetría totalmente simétrica. En la Figura 3 se ha representado la vibración asimétrica B_2 del agua. Si Q representa la coordenada de vibración asimétrica, la Figura 3 mues-

tra que valores positivos y negativos de Q llevan a configuraciones nucleares con la misma energía, potencial químico electrónico, dureza, energía de repulsión nuclear (v_{nn}), etc. Así pues, las derivadas ($\delta\mu/\delta Q$) y ($\delta v_{nn}/\delta Q$) calculadas a la geometría de equilibrio son cero para movimientos a lo largo de una coordenada de vibración asimétrica. En estas condiciones, μ y $v(\mathbf{r})$ se mantienen aproximadamente constantes, y se cumplen de forma aproximada las restricciones de Parr y Chattaraj.⁴⁴

De acuerdo con los principios de máxima dureza y mínima polarizabilidad,^{29,34-36} en la mayoría de casos estudiados la configuración nuclear de equilibrio es un máximo de dureza y un mínimo de polarizabilidad para movimientos a lo largo de una coordenada de vibración asimétrica. Muy recientemente se ha publicado el primer caso de vibración asimétrica que incumple los principios de máxima dureza y mínima polarizabilidad.⁴⁵ La conclusión a la que llegan los autores es que, incluso en el caso más favorable para que se cumplan estos dos principios, esto es, los movimientos a lo largo de coordenadas de vibración asimétricas en los que μ y $v(\mathbf{r})$ se mantienen aproximadamente constantes, los principios de máxima dureza y mínima polarizabilidad pueden infringirse. Aunque la inobservancia de estos principios para vibraciones asimétricas se produce en casos muy particulares,⁴⁵ el hecho de existir algunos ejemplos en los que los principios resultan vulnerados aconseja hacer un uso controlado de

los mismos, y seguir buscando principios que tengan una aplicabilidad tan general como sea posible.

CONCLUSIONES

Sin tratarse de una exposición exhaustiva, en este artículo se han descrito una serie de principios, postulados y reglas basados en cambios que se producen en algunas de las propiedades electrónicas del sistema durante una reacción química. Se ha hecho especial hincapié en los principios que se justifican dentro de la teoría del funcional de la densidad como es el caso de los principios HSAB, el de igualación de la electro-negatividad o el de máxima dureza y mínima polarizabilidad. Dada que la utilidad de estos principios no es universal, es importante determinar posibles excepciones y conocer con la mayor precisión posible bajo qué condiciones son válidos. En este sentido, los químicos tenemos aún campo para explorar. Además, creemos que el estudio completo de todos los parámetros de reactividad que surgen del desarrollo del funcional $E[N, v]$ en serie de potencias de Taylor permitirá descubrir nuevos principios de reactividad química que será necesario verificar. No hay duda, por tanto, que la exploración y comprobación de nuevos principios promete ser en los próximos años un campo de investigación muy activo.

AGRADECIMIENTOS

El autor de este artículo manifiesta su agradecimiento a la DGEs por el apoyo recibido a través de la financiación del proyecto de investigación PB98-0457-C02-01, y al Departament d'Universitats, Recerca i Societat de la Informació de la Generalitat de Catalunya por la concesión de la Distinción para la Promoción de la Investigación Universitaria, 2001. También se quiere hacer constar la gratitud del autor al Prof. Juvencio Robles por sus comentarios y a Miquel Torrent-Sucarrat por una de las Figuras.

REFERENCIAS

- R. G. Parr, W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules". Oxford University Press, New York, 1989.
- P. W. Atkins, "La Segunda Ley". Prensa Científica, Barcelona, 1992.
- J. Claret, F. Mas, F. Sagués, "Termodinámica Química i Electroquímica", Llibres de l'Índex. Barcelona, 1996.
- G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.
- A. Pross, "Theoretical & Physical Principles of Organic Reactivity", Wiley, New York, 1995.
- F. O. Rice, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **1938**, *6*, 489. *ibid*, **1939**, *7*, 199.
- L. Salem, "Electrons in Chemical Reactions", Wiley, New York, 1982, Chapter 2.
- M. J. Colthurst, A. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1493. S. S. Kim, H. R.; Kim, H. B.; Kim, S. J. Youn, C. J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2754.
- M. Solà, J. Mestres, R. Carbó, M. Duran, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5909.
- M. L. Sinnott, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1988**, *24*, 113.
- M. J. Goldstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6193.
- A. Hirsch, Z. Chen, H. J. Jiao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3915. Z. F. Chen, H. J. Jiao, A. Hirsch, W. Thiel, *J. Mol. Model.* **2001**, *7*, 161.
- R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395. R. B. Woodward, R. Hoffmann, "The conservation of orbital symmetry", Verlag Chemie, Weinheim, 1970. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 17.
- A. Rauk, "Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry", Wiley, New York, 1994.
- R. T. Patterson, *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1002.
- T. Yamabe, K. Nakamura, Y. Shiota, K. Yoshizawa, S. Kawauchi, M. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 807. M. P. Schwartz, M. D. Ellison, S. K. Coulter, J. S. Hovis, R. J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8529. S. Kobatake, K. Shibata, K. Uchida, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12135.
- P. G. Mezey, *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *25*, 853.
- P. K. Chattaraj, S. Nath, A. B. Sannigrahi, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 223.
- L. C. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542.
- I. Mayer, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *29*, 477.
- A. B. Sannigrahi, *Adv. Quantum Chem.* **1992**, *23*, 307.
- T. Kar and S. Scheiner, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8121.
- P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- P. G. Mezey, *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 169. P. G. Mezey, *J. Chem. Inf. Comp. Sci.* **1999**, *39*, 224.
- R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782.
- R. T. Sanderson, *Science* **1955**, *121*, 207. R. T. Sanderson, "Chemical Bonds and Bond Energy", Academic Press, New York, 1976.
- R. G. Parr, R. A. Donnelly, N. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3801.
- R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.
- R. G. Pearson, "Chemical Hardness. Applications from Molecules to Solids" Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- Y. Li, J. N. S. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7756. b) P. K. Chattaraj, H. Lee, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1855.
- R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 561. *ibid*, 1999, *76*, 267.
- T. K. Ghanty, S. K. Ghosh, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4951.
- P. K. Chattaraj, S. Sengupta, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16126.
- R. G. Pearson, W. E. Palke, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3283.
- G. Makov, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9337.
- P. K. Chattaraj, P. Fuentealba, P. Jaque, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9307.
- G. I. Cárdenas-Jirón, J. Lahsen, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5325. G. I. Cárdenas-Jirón, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12730. G. I. Cárdenas-Jirón, S. Gutiérrez-Oliva, J. Melin, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4621. G. I. Cárdenas-Jirón, A. Toro-Labbé, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *390*, 79. S. Gutiérrez-Oliva, J. R. Letelier, A. Toro-Labbé, *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 61.
- P. K. Chattaraj, A. Poddar, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1274. P. Fuentealba, Y. Simón-Manso, P. K. Chattaraj, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3185.
- Z. Zhou, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7371.
- M. Solà, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8847.
- T. Kar, S. Scheiner, A. B. Sannigrahi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5967.
- A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4398. P. Jaque, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 995. P. K. Chattaraj, P. Fuentealba, B. Gómez, R. Contreras, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 348. U. Hohm, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8418.
- E. Sicilia, N. Russo, T. Mineva, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 442.
- R. G. Parr, P. K. Chattaraj, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1854.
- M. Torrent-Sucarrat, J. M. Luis, M. Duran, M. Solà, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7951.