

Capítulo 3

Estudio de la basicidad relativa de los oxígenos externos de polioxometalatos

3.1. Introducción

En este capítulo se aborda el estudio de la basicidad de los oxígenos en las estructuras más sencillas de los polioxometalatos, denominadas hexametalatos de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$, en concreto en un derivado con mezcla de metales $[M_xM'_{6-x}O_{19}]^{n-}$, en el que podemos encontrar varios tipos de oxígenos puente y terminales.

La estructura de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$ se caracteriza por un cluster de simetría octaédrica con un átomo de oxígeno central, y en la que cada metal adopta una estructura pseudooctaédrica MO_6 ; otra forma de definirlo sería el resultado de la fusión de seis metales octaédricos MO_6 , dando como resultado un cluster de simetría octaédrica con un átomo de oxígeno en su centro, enlazado a los centros metálicos (figura 3.1).

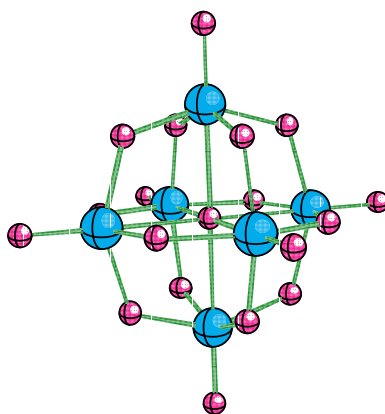


Figura 3.1. Estructura de los hexametalatos de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$.

Cuatro isopolianiones tienen la estructura M_6O_{19} : $[Nb_6O_{19}]^{8-}$,¹ $[Ta_6O_{19}]^{8-}$,² $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ ³ y $[W_6O_{19}]^{2-}$.⁴ Además de estos isopolianiones múltiples, han sido caracterizados aniones mixtos de fórmula empírica $[M_xM'_{6-x}O_{19}]^{n-}$: $[V_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$ $x=1,2,3$,⁵ $[Nb_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$ $x=1-4$,⁶ $[VMo_5O_{19}]^{3-}$ ⁷ y $[Mo_xW_{6-x}O_{19}]^{2-}$ $x=1-5$.⁸

El grupo de Kemplerer⁹ investiga experimentalmente la reactividad de los niobiowolframatos $[Nb_xW_{6-x}O_{19}]^{(2+x)-}$, en particular los iones $[M_2W_4O_{19}]^{4-}$, donde M puede ser Nb o V. En la figura 3.2 podemos ver una representación y la dodeca- μ -oxo-hexaaxo(5,6-diniobio- isómero cis- $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$ es μ_6 -oxo- oxígeno ONb₂ es el más básico, y con experimentos ¹⁷O N titificado como el más apto para la protonación.

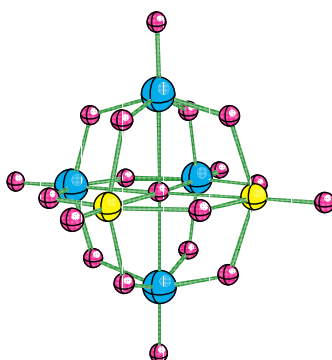


Figura 3.2. Estructura de los polioxometalatos cis-[M₂W₄O₁₉]ⁿ⁻.

El estudio "ab initio" de la protonación de los aniones [Nb₂W₄O₁₉]⁴⁻ y [V₂W₄O₁₉]⁴⁻ permitirá comparar la basicidad relativa de los oxígenos puente OV₂, ONb₂ y OW₂, y la de éstos con los terminales OV, ONb y OW. En este estudio, en primer lugar se determinó la estabilidad relativa de las formas cis y trans. Posteriormente se construyó una escala de basicidades de los oxígenos externos, mediante la determinación energética, basándose en el cálculo de la energía relativa de la protonación del anión correspondiente. Estos datos se complementaron con los potenciales electrostáticos PEM, con el análisis de la densidad de carga por integración Bader y en algunos casos puntuales con la laplaciana de la densidad de carga.

Con anterioridad Bénard, Poblet¹⁰ y colaboradores estudiaron con detalle la basicidad del ion decavanadato [V₁₀O₂₈]⁶⁻. Este ion puede considerarse como resultado de la fusión de dos estructuras de Lindqvist, teniendo en común dos átomos de vanadio y cuatro de oxígeno (figura 3.3).

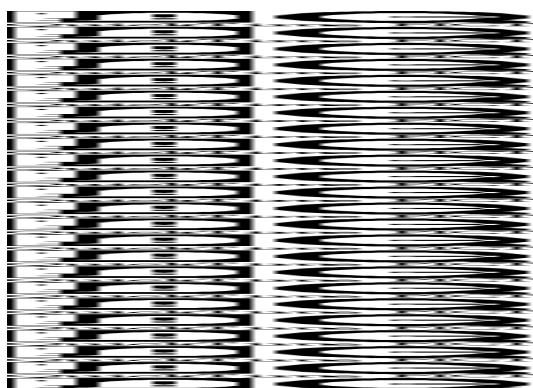


Figura 3.3. Estructura del anión [V₁₀O₂₈]⁶⁻ (puede verse la representación poliédrica en la fig. 2.5).

Podemos encontrar siete clases distintas de oxígeno, representadas en la figura por A, B, C, D, E, F y G. Es interesante mencionar que la clase de oxígeno B posee una posición no equivalente en la estructura simple de Lindqvist. En concreto es un oxígeno triplemente enlazado a tres átomos de vanadio. Para comparar presentamos en la figura 3.4 la estructura de Lindqvist del ion [M₆O₁₉]ⁿ⁻ con los átomos de oxígeno identificados con análoga denominación en sus posiciones. La posición A' obtiene su réplica, F' y G' quedan reducidas a O terminal, C', D' y E' son O puente y en particular la posición B' desaparece. Kemplerer¹¹ estudia las protonaciones de los decavanadatos y por espectros de ¹⁷O NMR observa el lugar idóneo en la posición B citada, afectándose también algo el lugar C.

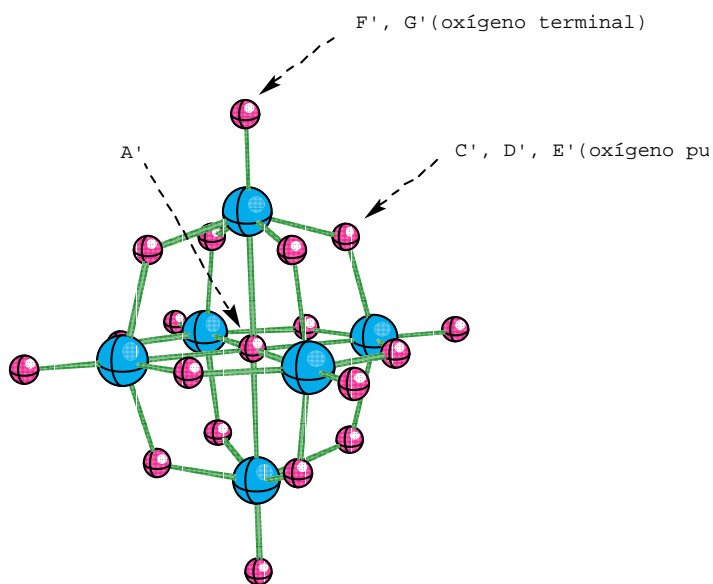


Figura 3.4. Estructura del ion $[M_6O_{19}]^{n-}$ con los átomos de oxígeno identificados con análoga denominación en sus posiciones a la del anión $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

El objetivo de la colaboración mencionada anteriormente fue caracterizar la basicidad relativa de las seis clases de oxígenos externos presentes en el anión, y poder determinar los centros de protonación preferidos. El estudio se basó en el análisis topológico del potencial electrostático y la determinación de la concentración de carga por medio de la función laplaciana de la densidad en las proximidades de los oxígenos, a partir de una función de onda calculada a nivel Hartree-Fock. Fundamentalmente, los resultados mostraron que la basicidad relativa de los oxígenos en el anión estaba directamente relacionada con el tipo de oxígeno (triplemente enlazado, doblemente u oxígeno terminal), obteniendo la siguiente escala de basicidades relativas:

$$OV_3 \text{ (triplemente enlazado)} > OV_2 \text{ (doblemente enlazado)} > OV \text{ (terminal)}$$

La distribución de PEM fue calculada en las proximidades de los veintiseis átomos de oxígeno externos del ion, resultando una topología compleja caracterizada por veinte mínimos locales. Todos los átomos de oxígeno (ver tabla 3.1), excepto los denominados E y F, podían asociarse con un mínimo específico localizado en su esfera de van der Waals.

Tabla 3.1. Mínimos de PEM en los oxígenos del polioxoanión $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

Tipo	Potencial electrostático	$-\nabla^2\rho$
------	--------------------------	-----------------

	(hartree)	(Kcal mol ⁻¹) ^{a)}	(u.a.)
O _B	-0.7201	0.0	3.09
O _C	-0.7040	10.1	2.83
O _D	-0.6829	23.3	2.84
O _G	-0.6315	55.6	2.61

a) Valores relativos al oxígeno más básico O_B.

El menor mínimo de PEM se obtuvo en las proximidades del O_B, que se encuentra enlazado a tres vanadios. El segundo mínimo se localizó en el O_C (enlazado a dos). Este orden confirma la interpretación propuesta por Klemperer y Shum basándose en los espectros RMN con ¹⁷O. Así mismo, las orientaciones de estos mínimos con respecto a sus átomos vecinos eran similares en unos pocos grados a la de los hidrógenos, localizados uno en B y dos en C en el anión [H₃V₁₀O₂₆]³⁻.

El análisis de la laplaciana de la densidad de carga en la proximidad de los oxígenos sirvió para ver que estaba correlacionada con los mínimos de los potenciales electrostáticos cuando existían, y correspondían a los puntos críticos (3,-3) de la laplaciana. El mayor máximo en $-\nabla^2\rho$ y el menor mínimo PEM estaban ambos asociados al oxígeno O_B, caracterizando a éste como el lugar más atractivo para los protones o pequeños grupos catiónicos.

En lo referente a las cargas, se encontraron alejadas del modelo puramente iónico V⁵⁺O²⁻; para los oxígenos su valor se incrementaba con el número de átomos metálicos conectados, y para las tres clases de vanadios se obtuvo un valor promedio de +2.4 e. Como contrapartida no se pudo comparar las basicidades del mismo tipo de oxígeno.

En nuestro trabajo, con el estudio de los polioxoaniones [M₂W₄O₁₉]⁴⁻ se podrán comparar basicidades de oxígenos distintos dentro de una misma clase (oxígenos puente y oxígenos terminales), que probablemente tendrán basicidades parecidas. Por ello, además del análisis indirecto a través de los potenciales electrostáticos, se determinarán las energías relativas de las diferentes formas protonadas [HM₂W₄O₁₉]³⁻.

3.2. Detalles computacionales

Método

En este capítulo las geometrías y energías fueron determinadas a nivel de cálculo Hartree-Fock, por medio del programa TURBOMOLE.¹²

Ya que los átomos son formalmente d^0 , asignando el estado de valencia V,VI y -II al Nb, W y O respectivamente, los efectos de la correlación electrónica no tendrán mucha importancia y la aproximación H-F podrá considerarse apropiada.

Este mismo nivel de cálculo fue utilizado en la determinación de la basicidad relativa de los oxígenos en el ion decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, artículo comentado anteriormente. Posteriormente Benard y colaboradores estudian de idéntica forma¹³ los complejos de inclusión $R-CN\mathbb{S}[V_{12}O_{32}]^{4-}$.

En los cálculos se utilizaron dos tipos de bases:

Un conjunto de bases I, utilizadas para optimizar las geometrías, en las que para los electrones inertes de los átomos metálicos V, Nb y W se hicieron servir potenciales efectivos de core de Hay y Wadt.¹⁴ Los trece electrones de valencia del V y Nb fueron descritos por el conjunto de gaussianas (8s, 5p, 5d) y (8s, 6p, 4d) respectivamente, contraídas en la forma (3s, 3p, 2d). Los catorce electrones de valencia del W con el conjunto (8s, 6p, 3d) contraídas a (3s, 3p, 2d). Para los átomos O e H bases tipo doble- ζ Huzinaga,¹⁵ concretamente (8s, 4p//4s, 2p) para el oxígeno y (4s//2s) para el átomo de hidrógeno.

El número total de electrones resultantes fueron 238 para los polioxometalatos $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$ y $[V_2W_4O_{19}]^{4-}$. Las funciones gaussianas primitivas fueron 656 y 662 respectivamente, contraídas a 334. El conjunto de vectores u orbitales moleculares fue de 322.

Cálculos puntuales simples sobre las geometrías optimizadas con el conjunto I fueron llevadas a cabo utilizando el conjunto de bases II, donde todos los átomos tienen la misma base excepto el oxígeno, formalmente O^{2-} , en el que su capa de valencia se completó con una base difusa Hyla-Kryspin y colaboradores¹⁶ (12s, 7p//6s, 4p) añadiéndole dos funciones de polarización d con exponentes 1.2 y 0.4.

Este nuevo conjunto de bases II, nos generará 664 orbitales moleculares para ambos aniones, dotándose de 1073 y 1137 funciones gaussianas primitivas contraídas a 714.

Bases similares han sido utilizadas por Benard^{10, 13 y 17} y colaboradores en el estudio de los polioxometalatos $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ y $[V_{18}O_{42}]^{12-}$.

Potencial electrostático PEM

Un método indirecto de estudiar la actividad nucleófila de los oxígenos de un polioxometalato, es decir su basicidad, es poder calcular la distribución de los potenciales electrostáticos en las inmediaciones del cluster. Desde otro punto de vista, con esta herramienta podemos concluir en que puntos o zonas se verá favorecido el ataque de un protón o de un grupo catiónico, condicionado por la atracción electrostática de los oxígenos externos del anión, y posteriormente evaluar la distorsión ocasionada por la fijación del protón en la estructura del polioxometalato.

EL PEM en un punto dado r de los alrededores moleculares, se define como la energía adquirida por la carga positiva localizada en dicho punto y bajo el campo generado por la molécula:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' \quad (3.1)$$

donde Z_A representa la carga nuclear del átomo A, y $\rho(r')$ corresponde a la densidad electrónica molecular.

A partir de la función de onda Hartree-Fock obtenida, se genera una función de R^3 para poder estudiar el PEM. La topología de la distribución del PEM en la región accesible de la molécula, nos dará información privilegiada concerniente a la aproximación de un reactivo electrófilo, dipolar o algunas veces nucleófilo. Las caras externas de un polioxometalato generan un gran número de mínimos, generalmente asociados con un oxígeno específico, o con una zona de varios de la misma clase.

El PEM ha sido usado como un índice de reactividad a lo largo de numerosos campos de la química, tales como reactividad molecular,¹⁸ en particular en el estudio de interacciones no covalentes,¹⁹ interacciones biológicas,²⁰ fenómenos de solvatación²¹ y estudios de densidades electrónicas.²² Trabajos pioneros y relevantes fueron realizados por Politzer y colaboradores.²³ Luque y colaboradores,²⁴ demostraron que la correlación electrónica tiene un efecto importante en la distribución del potencial electrostático en moléculas cerca del núcleo, pero el potencial electrostático calculado a partir de la función de onda SCF es correcto a partir de la esfera de van der Waals, y las características del mínimo de PEM hallado con la función SCF sufre tan sólo un pequeño cambio cuando se consideran los efectos de la correlación. La influencia de la calidad de la base, a la hora de modular el PEM, es más relevante que el efecto de la correlación electrónica.

Benard y colaboradores²⁵ utilizan el PEM como instrumento fundamental en el estudio de polioxometalatos, ion tipo decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, complejos de inclusión y de encapsulación $RCN\bar{S}[V_{12}O_{32}]^{4-}$ y estabilización de sistemas electrónicamente inversos $[V_{18}O_{42}]^{12-}$.

En esta tesis se ha utilizado para el cálculo de la distribución de potenciales electrostáticos una adaptación del programa original de Tomasi y Cimiraglia. El único requisito para la determinación de los potenciales electrostáticos es el conocimiento de la función de onda, que se expresa mediante los orbitales moleculares y su ocupación electrónica. El procedimiento que se sigue consiste en:

- construcción de una red de puntos, según el plano que se desea estudiar.
- obtención del valor del potencial en cada uno de los puntos de la red.
- localización de un mínimo de potencial, desde un punto de partida, por un procedimiento de gradiente.
- representación gráfica.

Debido al tamaño de los polioxometalatos, se llevó a cabo la redimensión del programa, dotándole de 750 capas (inicial 250), 2250 gaussianas (750) y 900 orbitales atómicos (300).

Análisis topológico de la densidad electrónica e integración

a) Topología de la función densidad

Bader y colaboradores²⁶ presentan en 1979 una teoría de la estructura molecular denominada topología cuántica. Proponen una definición rigurosa de átomo y enlace químico a partir de la función de onda multielectrónica. Su formalismo permite definir los conceptos de átomo en una molécula, enlace químico, estructura molecular, estabilidad molecular y cambio estructural, y además describe diferentes tipos de enlace y diferentes interacciones atómicas comparables con las ideas de la química descriptiva. Dichos conceptos se han desarrollado en tratados más extensos.²⁷

Puntos fundamentales de esta teoría son que los conceptos como átomo o enlace molecular se pueden definir a partir de las propiedades topológicas de la función densidad monoelectrónica $\rho(r)$, y que las propiedades topológicas de $\rho(r)$ determinan también la definición de las propiedades medias mecanocuánticas de los átomos en las moléculas, es decir, las características topológicas de $\rho(r)$ tienen sentido físico.

Un átomo se identifica como una región particular del espacio real determinada por las propiedades topológicas de la distribución de carga. Los átomos así definidos poseen un conjunto único de propiedades, basándose en el principio variacional de la mecánica cuántica.²⁸ La teoría muestra que el valor promedio de cada propiedad mecánica, a la que se le asocia un operador expresado en función de las coordenadas y, o momentos, del sistema total puede ser expresado como la suma de las correspondientes contribuciones atómicas.

Más tarde en 1981 y 1982, Bader y colaboradores²⁹ presentan en dos artículos sucesivos la metodología y el algoritmo empleados en el cálculo de las propiedades promedio de los átomos en las moléculas. A continuación esquematizamos su definición topológica de un átomo:

Se denomina $\psi(\chi_1, \chi_2, \dots, X)$ la función de onda del estado fundamental de un sistema molecular no relativista e independiente del tiempo. El sistema posee n electrones caracterizados por los vectores posición $\chi_i(x_i, y_i, z_i)$ y N núcleos descritos por las coordenadas $X(X_1, X_2, \dots, X_N)$.

Se define la función distribución de carga electrónica por la expresión:

$$\rho(\chi, X) = n \int ds_1 \dots ds_n \int dx_2 dx_3 \dots dx_n \psi^* \psi \quad (3.2)$$

donde s_i especifica el estado del espín del electrón i , y ψ es antisimétrica respecto a la permutación de las coordenadas electrónicas. Esta función $\rho(\chi, X)$ presenta las características de ser real, no negativa, y describe la densidad de probabilidad de encontrar cualquier electrón en el punto $x \in \mathbb{R}^3$ y los núcleos en la configuración $X \in \mathbb{R}^{3N}$.

Al fijar una configuración nuclear X , la función distribución de carga electrónica $\rho(\chi, X)$ puede ser analizada por su vector gradiente $\nabla \rho$. Estas trayectorias generadas por este vector se denominan caminos o "paths":

$$\text{si } x_m \in \mathbb{R}^3 \quad g(x_m) = \left\{ x(s) \in \mathbb{R}^3, \frac{dx(s)}{ds} = \nabla \rho(x(s), X); x(0) = x_m \right\} \quad (3.3)$$

Los autores demuestran que las propiedades topológicas fundamentales de ρ pueden resumirse en la especificación de sus puntos críticos, en los que $\nabla \rho = 0$. Tales puntos críticos pueden ser de dos formas:

- 1) un punto crítico, x_c , no degenerado o de rango tres, en el que la matriz del hesiano de ρ , $H(\rho) = H_{ij}(\rho)$ es de rango máximo:

$$\det[H(\rho)]_{x=x_c} \neq 0 \quad H_{ij}(\rho) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j} \quad (3.4)$$

2) un punto crítico degenerado, donde $\det H(\rho)$ se disipa, ya que $H(\rho)$ es de rango menor que tres.

Los puntos críticos no degenerados podemos además caracterizarlos por su signo σ , definidos por el exceso de los valores propios positivos sobre los negativos de $H(\rho)_{x=x_c}$. Por consiguiente los puntos críticos no degenerados se caracterizan por $(3,\sigma)$, donde $\sigma = -3, -1, +1, +3$.

Las líneas de gradiente son soluciones de la ecuación $\frac{dx(s)}{ds} = \nabla\rho(x(s), X)$, y tienen los límites que corresponden a un origen y a un final. Estos límites resultan coincidir con los puntos críticos de ρ . De esta forma, los puntos críticos reflejan la organización espacial de las líneas de gradiente.

En el formulismo de Bader, un átomo es una región del espacio real que contiene un simple atractor nuclear y una superficie de flujo cero que lo rodea. Los puntos críticos de la distribución de la densidad de carga, puntos en los que $\nabla\rho=0$, juegan un papel fundamental en la definición del enlace de un átomo. El máximo local de $\rho(x, X)$ ocurre en las posiciones de los núcleos $x_c = X_i, i=1, \dots, N$.

Los dominios son la partición en tres dimensiones del espacio de un sistema en regiones diferentes y surgen como resultado de identificar los núcleos con los atractores del campo $\nabla\rho$. De esta forma, cada dominio contiene uno y sólo un atractor. Por eso, un átomo, libre o enlazado, se define como la unión de un atractor con su dominio asociado. Este es un punto fundamental en la teoría de Bader, ya que permite realizar particiones únicas del espacio total en subespacios, y demuestra que el teorema del virial se cumple en los subespacios de la misma forma que se cumple en el espacio total.

Por otra parte, también el átomo puede ser definido en términos de sus enlaces. El dominio de un simple núcleo atractor en un átomo aislado cubre el espacio entero tridimensional R^3 . Para un átomo en una molécula el dominio atómico es un subespacio abierto de R^3 . Está separado de sus átomos vecinos por superficies interatómicas. La existencia de una superficie interatómica S_{AB} denota la presencia de un punto crítico $(3,-1)$: la superficie S_{AB} consta de todos los caminos de gradiente que terminan en el punto crítico $(3,-1)\rho$. Las superficies interatómicas, así como las superficies halladas hasta el infinito son superficies S de R^3 que satisfacen la ecuación: $\nabla\rho(x) \bullet n(x) = 0, \forall x \in S$ donde \vec{n} es el vector normal unitario a la superficie.

Los puntos críticos $(3,+1)$ y $(3,+3)$ en densidad aparecen como consecuencia de las geometrías particulares del sistema y definen los elementos “anillos” y “cajas” de la estructura molecular.

Basándose en estos conceptos, Bader recupera el concepto de forma de un átomo en una molécula, y como cambia al cambiar el entorno molecular. Todo el estudio posterior del análisis de las propiedades de un átomo (densidad electrónica, momento dipolar, cuadrupolar, energía cinética,

energía potencial núcleo-electrón, energía potencial electrón-electrón, etc.), sumergido en una molécula estará basado en las particiones únicas. El valor promedio de una propiedad mecánica del sistema total será expresado por la suma de sus contribuciones atómicas.

b) Integración y cálculo de propiedades atómicas:

La población atómica promedio $N(\Omega)$, que es el número de electrones en el dominio de un átomo Ω , viene dada por la expresión:

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(x) dx \quad (3.5)$$

donde, expresando la densidad en función de términos orbitarios obtenemos

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) d\tau \quad \rho(r) = \sum_i \lambda_i \phi_i(r) \phi_i(r) \quad (3.6)$$

siendo λ_i los números de ocupación y ϕ_i pueden ser espín-orbitales, orbitales espaciales u orbitales naturales.

La carga topológica o carga de Bader viene dada por la expresión:

$$q_A = Z_A - \int_{\Omega_A} \rho(r) d\tau \quad (3.7)$$

Para poder verificar la precisión del método de integración se puede calcular la energía cinética promedio, obtenida mediante las expresiones $K(x)$ o $G(x)$, que definen la densidad de energía cinética.

$$K(x) = -\frac{1}{2} \nabla \cdot \nabla \Gamma(x, x') \Big|_{x=x'} \quad (3.8)$$

$$G(x) = -\frac{1}{2} \nabla \cdot \nabla' \Gamma(x, x') \Big|_{x=x'} \quad (3.9)$$

donde $\Gamma(x, x')$ es la matriz densidad de primer orden:

$$\Gamma(x, x') = n \int ds_1 \dots ds_n \int dx_2 dx_3 \dots dx_n \psi^*(x, x_2, \dots, x_n) \psi(x', x_2, \dots, x_n) \quad (3.10)$$

Definiendo $L(x) = K(x) - G(x) = -\frac{1}{4}\nabla^2 \rho(x)$, y calculando la integral de la densidad $L(x)$ sobre el dominio atómico, debe de ser igual a cero, como una consecuencia directa de la condición de flujo cero en la frontera. Alternativamente, las expresiones utilizadas en términos de orbitales son:

$$G(\Omega) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} (\sum \lambda_i \nabla \phi_i \cdot \nabla \phi_i) d\tau \quad (3.11)$$

$$K(\Omega) = -\frac{1}{2} \int_{\Omega} (\sum \lambda_i \phi_i \nabla^2 \phi_i) d\tau \quad (3.12)$$

$$L(\Omega) = -\frac{1}{4} \int_{\Omega} \nabla^2 \rho d\tau \quad (3.13)$$

$L(\Omega)$ se denomina lagrangiano atómico, y su error, generalmente 10^{-4} a 10^{-6} au, es una medida de la precisión en la integración numérica.

En el apéndice 3 se describe la técnica aplicada en la caracterización de los puntos críticos necesarios para llevar a cabo el proceso de integración atómica en el anión $\text{cis-}[\text{Nb}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$, describiéndose en grado de complejidad.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Lindqvist, I. *Ark. Kemi.* **1952**, 5, 247.
- ² Lindqvist, I. Aronsson, B. *Ark. Kemi.* **1954**, 7, 49.
- ³ (a) Allcock, H. R.; Bisell, E. C.; Shawl, E. T. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2963. (b) Clegg, W.; Sheldrick, G. M.; Garner, C. D.; Walton, I. B. *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 2906.
- ⁴ Fuchs, J.; Freiwald, W; Hartl, H. *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 1764. Ming-Quin, C.; Si-San, Z; Yi-Dong, G. *J. Struct. Chem.* **1990**, 9, 26.
- ⁵ Flynn, C.M., Jr.; Pope, M. T. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2524. Rosenheim, A.; Pieck, M. Z. *Anorg. Chem.* **1916**, 98, 230. Takezhanova, D. F.; *Dokl. Chem.* **1974**, 215, 250(1139).
- ⁶ Dabbabi, M.; Boyer, M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38, 1011.
- ⁷ Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 60.
- ⁸ Courtin, P.; Lefebvre, J. *Bull. Soc. Chim. France* **1975**, 1983. Jeannin, Y.; Launay, J. P.; Sanchez, C.; Livage, J.; Fournier, M. *Nouv. J. Chim.* **1980**, 4, 587. Sanchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P; Fournier, M.; Jeannin, Y. *J. A. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3194.
- ⁹ Day, V. W.; Klemperer, W. G.; Schwartz, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6030. Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4891.
- ¹⁰ Kempf, J. Y.; Rohmer, M.-M.; Poblet, J. M.; Bo, C.; Bénard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1136.
- ¹¹ Klemperer, W. G., Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3544.
- ¹² TURBOMOLE: un programa SCF del grupo de Química Cuántica de la Universidad de Karlsruhe bajo la dirección del Prof. R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
- ¹³ Rohmer, M.-M.; Benard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6959. Rohmer, M.-M.; Devémy, J.; Roland, W.; Benard, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 13007.
- ¹⁴ Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
- ¹⁵ Huzinaga, S: *Approximate Atomic Functions, Technical Report, University of Alberta: Canada*, 1971.
- ¹⁶ Hyla-Kryspin, Y.; Demuyneck, J.; Strich, A.; Benard, M. *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 3954.
- ¹⁷ Rohmer, M.-M.; Benard, M.; Blaudeau, J.-P.; Maestre, J. M.; Poblet, J.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1019.
- ¹⁸ (a) Scrocco, E.; Tomasi, J. *Top. Curr. Chem.* **1973**, 42, 95. (b) Politzer, P.; Daiker, K. C. *In The Force Constant in Chemistry*; Deb, B. M., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York, 1981; p 294. (c) *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*; Politzer, P., Truhlar, D. G., Eds.; Plenum Press: New York, 1981. (d) Näray-Szabö, G.; Surján, P. R. *In Theoretical Chemistry of Biological Systems*; Näray-Szabö, G., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1986; p 1.

¹⁹ (a) Kollman, P.; McKelvey, J.; Johansson, A.; Rothenberg, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 955. (b) Kollman, P.; Rothenberg, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1333. (c) Kollman, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4875. (d) Scrocco, E.; Tomasi, J. *Adv. Quantum Chem.* **1978**, *11*, 115. (e) Näray-Szabö, G. *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.* **1981**, *51*, 65. (f) Politzer, P.; Landry, S. J.; Warnheim, T. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4767. (g) Politzer, P.; Abrahamse, L.; Sjöberg, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 855.

²⁰ (a) Hayes, D. M.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3335. (b) Hayes, D. M.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7811. (c) Petrongolo, C. *Gazz. Chim. Ital.* **1978**, *108*, 445. (d) Weiner, P. K.; Langridge, R.; Blaney, J. M.; Schaefer, R.; Kollman, P. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1982**, *79*, 3754. (e) Komatsu, K.; Nakamura, H.; Nakagawa, S.; Umeyama, H. *Chem. Pharma. Bull.* **1984**, *32*, 3313. (f) Näray-Szabö, G. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1986**, *138*, 197. (g) Luque, F. J.; Illas, F.; Pouplana, R. *Mol. Pharmacol.* **1987**, *32*, 557. (h) Näray-Szabö, G.; Nagy, P. *Int. J. Quantum Chem.* **1989**, *35*, 215. (i) Orozco, M.; Canela, E. I.; Franco, R. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2630. (j) Orozco, M.; Canela, E. I.; Franco, R. *Eur. J. Biochem.* **1990**, *188*, 155.

²¹ (a) Oliveira Neto, M. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 617. (b) Oliveira Neto, M. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 629. (c) Bonaccorsi, R.; Cimraglia, K.; Tomasi, J. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 567. (d) Davis, M. E.; McCammon, J. A. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 509. (e) Langlet, J.; Claverie, P.; Caillet, J.; Pullman, A. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1617.

²² (a) Politzer, P. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 3027. (b) Gadre, S. R.; Bendale, R. D. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 515. (c) Arteca, G. A.; Jammal, U. B.; Mezey, P. G. *J. Comput. Chem.* **1988**, *9*, 608.

²³ *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*. Politzer, P.; Truhlar, D. G. Eds; Plenum Press: New York, 1981. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3959. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6715.

²⁴ Luque, F. J.; Orozco, M.; Illas, F.; Rubio, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5203.

²⁵ Ref. 10; ref 13. Blaudeau, J. P.; Rohmer, M.-M.; Benard, M.; Ghermani, N. E. *Comptes-Rendus de l'academie des sciences. Serie II. Fascicule C-Chimie*, May-Jun. **1998**, *1(5-6)*, 319.

²⁶ Bader, R. F. W.; Anderson, S. G.; Duke, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1389. Bader, R. F. W.; Nguyen-Dang, T. T.; Tal, Y. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4316.

²⁷ Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press. Oxford, 1990. "Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems". E. S. Kryachko and E. V. Ludeña, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990. Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1992**, *91*, 893.

²⁸ Bader, R. F. W. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2871. Bader, R. F. W.; Nguyen-Dang, T. T. *Adv. Quantum. Chem.* **1981**, *14*.

²⁹ Biegler-König, F. W.; Nguyen-Dang, T. T.; Tal, Y.; Bader, R. F. W.; Duke, A. J. *J. Phys. B*, **1981**, *14*, 2739. Biegler-König, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T.-H. *J. Comp. Chem.* **1982**, *3*, 317.