

Aplicación del Nuevo Índice de Dureza Local a Sustratos Presentes en Reacciones de Adición Electrofílica tipo Markovnikov

F. Pilaquinga, A. Araya, L. Meneses
Escuela de Química
Pontificia Universidad Católica del Ecuador
Casilla 17-01-2184, Quito, Ecuador
mfpilaquinga@puce.edu.ec, afaraya@puce.edu.ec, lmmemeses@puce.edu.ec

Resumen

En el presente trabajo se ha revisado la reacción de adición electrofílica de cloruro de hidrógeno a etilenos sustituidos usando el índice de dureza local como un descriptor de selectividad. La regioselectividad mostrada por los valores de la dureza local está en total concordancia con la regla empírica de Markovnikov, así como también con el principio de ácidos y bases duros y blandos (HSAB, por sus siglas en inglés). Los efectos que ejercen los sustituyentes donantes de electrones y aceptores de electrones en las reacciones de adición han sido estudiados en detalle mediante el cálculo de la energía de reacción de adición, y la energía de activación para los estados de transición. Se ha encontrado que los sustituyentes que atraen fuertemente electrones prefieren llevar a la formación de productos tipo anti-Markovnikov, mientras que los grupos sustituyentes que donan electrones y los que atraen débilmente electrones prefieren formar productos tipo Markovnikov.

Palabras Claves: efecto de sustituyentes, dureza local, regla de Markovnikov, selectividad.

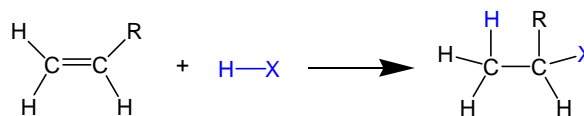
Abstract

The electrophilic addition of hydrogen chloride in substituted ethylenes has been revised by using the local hardness as a descriptor of selectivity. The regioselectivity shown by the local hardness values is in agreement with the empirical Markovnikov's rule. The effects of the electron-donating and electron-withdrawing substituents in the addition reactions have been studied in detail by calculating the energy of addition reaction and the activation energy for the transition states. It has been found that the strong electron-withdrawing substituents prefer to lead anti-Markovnikov products, while the electron-donating and weak electron-withdrawing groups prefer to form Markovnikov products.

Keywords: substituent effects, local hardness, Markovnikov's rule, selectivity.

1. Introducción

Las reacciones de adición electrofílica de haluros de hidrógeno H-X a olefinas asimétricas CH₂=CHR, regularmente ocurren regioespecíficamente, llevando a la formación predominante de CH₃-CHRX. A esto se conoce como la regla de adición de Markovnikov [1], que ha sido considerada como uno de los descubrimientos más importantes para tener una visión moderna de los mecanismos de reacción orgánica. Esta regla establece que *en la adición de un haluro de hidrógeno al doble enlace de una olefina asimétrica, el hidrógeno del ácido se une al átomo de carbono que ya tiene el mayor número de átomos de hidrógeno* [2-4].



Esquema 1. Adición Markovnikov de reacciones de adición de haluro de hidrógeno a olefinas

Existen numerosos ejemplos simples de las reacciones de adición de Markovnikov en los libros de texto [2-4], que usualmente describen un mecanismo que está centrado en la estabilidad de un carbocatión (catión formado sobre el carbono) generado por la adición de un protón a la olefina, este carbocatión también se ve estabilizado por grupos electrón-donantes antes que por grupos electrón-aceptores.

Varios estudios teóricos sobre la adición de haluros de hidrógeno a etileno [5,6] se han realizado. Estos estudios, así como los trabajos experimentales, muestran la formación de un débil complejo enlazado en forma de T entre el etileno y el haluro de hidrógeno durante la reacción [7,8]. Este complejo ha sido posteriormente explorado para estudiar las características de la superficie de energía potencial de la reacción de adición [9]. La teoría de orbitales moleculares de frontera ha sido también usada para explicar la regioselectividad de las reacciones de adición a olefinas [10]. En un trabajo más reciente, Hessley ha demostrado la importancia del potencial electrostático así como de la distribución de la densidad electrónica en moléculas, para un mejor entendimiento e interpretación de la regioespecificidad de las reacciones de Markovnikov [11].

La predicción teórica de la selectividad intramolecular de reacciones de adición electrofílica a olefinas se ha hecho usando conceptos como el potencial electrostático molecular [12], donde se ha concentrado la atención en la región π de varios etilenos sustituidos, caracterizando la localización del punto con el valor más negativo del potencial electrostático molecular en esa región. Se han realizado numerosos estudios teóricos de selectividad para comprobar la regla empírica de Markovnikov, encontrándose solo ligeras desviaciones [13].

La teoría del funcional de la densidad (DFT) [14] ha tenido éxito en proporcionar un conjunto de índices de reactividad global y local para el análisis de reactividad y selectividad química en varios sistemas [15,16]. El modelo descrito dentro de la teoría de la DFT ha sido desarrollado en términos de parámetros de reactividad global tales como el potencial químico, μ ; dureza química, η y blandura global, S ; y, descriptores de selectividad como la Función de Fukui, $f(\mathbf{r})$ y la blandura local, $s(\mathbf{r})$ [14,17]. Una amplia revisión sobre este tema se ha publicado en los últimos años [18].

El recientemente definido índice de dureza local [19], por otro lado, nos permite entender la selectividad y predecir la orientación para algunos procesos químicos clasificados como reacciones duras. Estos procesos incluyen, por ejemplo, la sustitución electrofílica aromática, las reacciones de alquilación y acilación de enolatos de litio y las adiciones electrofílicas. El objetivo central de este trabajo es la aplicación del concepto de dureza local a etilenos sustituidos que sufren adiciones tipo Markovnikov, lo que permitiría validar su definición como índice de selectividad, y además permitiría corroborar la utilidad de la regla empírica de Markovnikov.

Además, la selectividad molecular se ha relacionado al principio de ácidos y bases duros y blandos (HSAB) [20-22]. Un objetivo adicional de este

artículo, es entonces hacer un estudio comparativo de selectividad para explorar la eficiencia del índice propuesto con respecto a la regla de selectividad de Li—Evans [20] basada en el criterio de mínima función de Fukui para reacciones duras, y el índice de “*filia*” propuesto por Chattaraj *et.al* [21,22] basado en la función de Fukui nucleofílica. Cabe mencionar, además, que el análisis de selectividad realizado sobre la base del índice de dureza local permanece dentro del contexto del principio HSAB.

Para realizar un análisis completo de las reacciones de adición y de la regla empírica de Markovnikov, hemos obtenido las energías de reacción para cada adición de cloruro de hidrógeno a los etilenos asimétricos en las posiciones Markovnikov y anti-Markovnikov. Hemos obtenido también las energías de activación para los estados de transición tipo Markovnikov y para los estados de transición tipo anti-markovnikov.

Por lo tanto, el análisis de selectividad de las reacciones de adición a etilenos asimétricos se ha realizado en términos de índices electrónicos mediante el uso del índice de dureza local (η_k), de parámetros cinéticos a través de la energía de activación (E_{act}), y de parámetros termodinámicos por medio de la energía de reacción (ΔE).

El presente, es un trabajo enmarcado dentro de las ciencias básicas, sin embargo, estudios dentro del área de la Química Teórica y Computacional, nueva en nuestro país, contribuyen al mejoramiento y al aprovechamiento de recursos en múltiples procesos industriales, especialmente dentro de las áreas de la Química Farmacéutica, la Química de Polímeros y derivados de petróleo, Química de nuevos materiales, la Nanotecnología, y más recientemente en procesos Bioquímicos para describir sitios reactivos de enzimas, fármacos, biomoléculas, etc. Este tipo de estudios permiten conocer de antemano los sitios de reacción más probables, y clasificar los reactivos dentro de escalas, para poder discernir entre ellos en una reacción específica.

2. Metodología

2.1. Aspectos Teóricos

En la aproximación de diferencia finita, la dureza global está dada por [23]

$$\eta = I - A \quad (1)$$

donde I es el potencial de ionización vertical, y A es la electroafinidad. Una propiedad de la dureza local es que debe integrar a la dureza global de la Eq. (1). Por lo tanto, una definición razonable de dureza local es:

$$\eta(\mathbf{r}) = If^-(\mathbf{r}) - Af^+(\mathbf{r}) \quad (2)$$

donde $f^-(\mathbf{r})$ y $f^+(\mathbf{r})$ son las funciones de Fukui para un ataque electrofílico y nucleofílico respectivamente.

La implementación operacional de la ecuación (2) introduce la función de Fukui condensada a un átomo,

basada en la aproximación de orbital rígido y el análisis de población de Mulliken propuesto en la referencia [24]. En esta aproximación, la función de Fukui condensada al átomo k está dada por:

$$f_k^\alpha = \sum_{v \in k}^{AO} |c_{v\alpha}|^2 + \sum_{\chi \neq v}^{AO} c_{\chi\alpha} c_{v\alpha} S_{\chi v} \quad (3)$$

en términos de los coeficientes del orbital molecular de frontera $c_{v\alpha}$ y de los elementos de matriz de recubrimiento de los orbitales atómicos $S_{\chi v}$. Mientras el índice $\alpha = +$ tiene significado para la función de Fukui asociada con el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO), el índice $\alpha = -$ está asociado con el orbital molecular más alto ocupado (HOMO).

Para que el análisis de selectividad resulte usando solo información de la molécula neutra, se puede usar el teorema de Koopmans' [25]. Entonces, la ecuación de trabajo para la dureza local condensada en el átomo k es:

$$\eta_k = \varepsilon_L f_k^+ - \varepsilon_H f_k^- \quad (4)$$

donde ε_L y ε_H son las energías del orbital de frontera LUMO y HOMO, respectivamente.

Bajo la validez del principio HSAB, se debe esperar que un reactivo duro ataque el sitio con el valor más grande de dureza local. Por lo tanto, la dureza local condensada de la ecuación (4) ha sido evaluada como un índice de orientación en reacciones de adición electrofílica.

Para evaluar la eficiencia del índice de dureza local, hemos evaluado la energía de la reacción de adición y la energía de activación de los estados de transición en reacciones entre cloruro de hidrógeno y alquenos sustituidos. Con estas dos cantidades, ha sido posible describir los efectos electrónicos que producen los sustituyentes sobre el doble enlace de los alquenos, y compararlos con los resultados de selectividad obtenidos con la dureza local.

2.2. Aspectos computacionales

Todos los cálculos fueron realizados en el Laboratorio de Química Teórica y Computacional de la Escuela de Química, de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito. Los cálculos se realizaron en el estado fundamental optimizado de las moléculas al nivel de teoría B3LYP/6-311G** implementado en el paquete GAUSSIAN 03 [26]. Las energías de los orbitales de frontera y las funciones de Fukui se obtuvieron con el método Hartree-Fock (HF) y el conjunto de bases 6-31g* de acuerdo a la sugerencia de Vargas *et.al* [27] a fin de obtener índices de reactividad bien descritos. Todos los valores de función de Fukui incluidos en este estudio fueron calculados a partir de la ecuación (3). La dureza local ha sido evaluada por medio de la ecuación (4). Las energías de reacción de adición y de activación fueron calculadas como se describe en la literatura [28]

3. Resultados y Discusión

Los valores de dureza local, η_k , para varios alquenos monosustituidos de fórmula general CH_2CHR que contienen enlace π y participan en reacciones de adición, se muestran en la Tabla 1. También en esta tabla están incluidos los correspondientes valores de la función de Fukui condensada (corresponde al promedio entre la función de Fukui electrofílica y nucleofílica $f^-(\mathbf{r})$ y $f^+(\mathbf{r})$, respectivamente) y la función de Fukui nucleofílica, la energía de reacción de adición ΔE , y la energía de activación E_{act} .

La regla original de Markovnikov [1] establece que la adición de un protón ácido al doble enlace de un alqueno, genera un producto donde el protón está enlazado al átomo de carbono que contiene el mayor número de átomos de hidrógeno, o más generalmente hablando, en una reacción de adición electrofílica a alquenos, el electrófilo se adiciona de manera que lleve a la formación del carbocatión más estable. Siguiendo esta regla, las moléculas estudiadas en este trabajo deben presentar el valor más grande de dureza local, η_k , sobre el carbono C_1 , el menos sustituido. En la Tabla 1 se puede ver que los valores de η_k reproducen esta tendencia, tanto con grupos sustituyentes electrón-donantes como con grupos electrón-aceptores. Claramente se puede ver que el carbono activado para un ataque electrofílico es el carbono C_1 , presentando diferencias de la dureza local entre los carbonos C_1 y C_2 , con valores de energía que van desde 0.14 a 2.00 electronvoltios (eV).

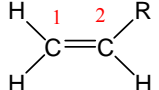
Únicamente en el caso de las moléculas CH_2CHCOF y CH_2CHNO_2 , con grupos sustituyentes fuertemente electrón-aceptores esta tendencia no se cumple, presentando el valor más grande de η_k en el carbono C_2 . Esto puede ser entendido desde el punto de vista de la gran atracción de electrones generado por estos sustituyentes, lo que hace que la nube π se distorsione y aparezca más condensada sobre el carbono C_2 que sobre el C_1 , haciendo este sitio más reactivo para un ataque electrofílico sugiriendo un mecanismo anti-Markovnikov. Sin embargo, las diferencias energéticas entre la dureza local del carbono C_2 y el carbono C_1 en estas moléculas es baja, con valores de 0.12 y 0.70 eV, respectivamente. Este efecto se puede observar al analizar la isosuperficie del HOMO para las moléculas $\text{CH}_2\text{CHNHCH}_3$, CH_2CH_2 y CH_2CHNO_2 , en la Figura 1, donde se puede observar que en el eteno sin sustituir, la nube electrónica π se encuentra simétricamente distribuida sobre los carbonos C_1 y C_2 , en el eteno con el sustituyente electrón-donante metilamino ($-\text{NHCH}_3$), la nube electrónica está distorsionada hacia el carbono C_1 , el sitio de preferencia para un ataque electrofílico, mientras que el eteno con el sustituyente electrón-aceptor nitro ($-\text{NO}_2$), la nube electrónica π está ligeramente distorsionada hacia el carbono C_2 ,

explicando de esta manera la preferencia de este sitio para un ataque electrofílico.

La comparación entre la aproximación de dureza local, con el modelo HSAB de Li-Evans y con el modelo de Chattaraj basado en el concepto de "filia" a través de la función de Fukui nucleofílica calculada a

partir de la ecuación (3), revela que el índice de dureza local funciona mejor como un descriptor de selectividad que las otras dos aproximaciones, en vista de que asigna bien los sitios reactivos de los alquenos monosustituídos y está en concordancia con la regla empírica de selectividad de Markovnikov.

Tabla 1. Dureza local (η_k), Energías de activación y de reacción para sistemas CH_2CHR

						
R	Posición (k)	η_k (eV)	f_k^a	f_k^{-b}	ΔE (kcal/mol)	E_{act} (kcal/mol)
N(CH ₃) ₂	1	5.56	0.401	0.443	-19.0	1.3
	2	3.67	0.295	0.149	-8.9	45.4
NHCH ₃	1	5.99	0.427	0.468	-20.8	06
	2	4.18	0.330	0.182	-9.9	44.3
NH ₂	1	6.25	0.428	0.501	-19.9	6.0
	2	4.25	0.320	0.219	-10.5	44.7
NHNH ₂	1	5.68	0.391	0.484	-21.2	1.0
	2	3.70	0.284	0.207	-9.8	44.8
OH	1	7.33	0.487	0.525	-19.9	18.3
	2	5.78	0.417	0.315	-11.9	43.2
NHOH	1	6.05	0.420	0.462	-19.5	10.8
	2	4.18	0.323	0.240	-12.0	42.9
OCH ₃	1	6.84	0.464	0.503	-20.7	13.6
	2	5.20	0.384	0.290	-13.0	42.7
CH ₃	1	7.31	0.489	0.505	-18.8	30.1
	2	6.43	0.441	0.417	-16.4	37.8
CH ₂ CH ₃	1	7.06	0.472	0.500	-17.6	28.6
	2	6.15	0.422	0.412	-15.3	37.5
CHCH ₂	1	3.96	0.324	0.330	-13.4	29.0
	2	2.10	0.176	0.170	-10.9	42.6
H	1	7.53	0.500	0.500	-20.0	36.1
	2	7.53	0.500	0.500	-20.0	36.1
CCH	1	4.39	0.372	0.322	-12.6	33.5
	2	2.76	0.234	0.202	-12.3	41.8
F	1	7.79	0.499	0.528	-19.2	32.4
	2	6.60	0.452	0.393	-14.8	45.7
CHO	1	5.62	0.408	0.433	-12.8	38.4
	2	5.00	0.302	0.422	-11.7	39.0
COOH	1	5.83	0.430	0.427	-15.1	41.6
	2	5.69	0.345	0.469	-13.0	44.5
COCH ₃	1	5.70	0.403	0.445	-14.2	37.7
	2	5.03	0.309	0.425	-13.3	38.2
OCN	1	6.32	0.450	0.403	-17.8	34.9
	2	5.09	0.384	0.298	-15.0	47.4
NO	1	5.24	0.373	0.426	-20.4	52.3
	2	4.88	0.263	0.430	-20.2	54.1
COF	1	5.68	0.427	0.415	-10.9	44.8
	2	5.80	0.339	0.473	-13.1	41.2
NO ₂	1	5.47	0.371	0.422	-13.5	47.0
	2	6.17	0.312	0.508	-15.4	42.6

^a Modelo de selectividad de Li-Evans [20]

^b Modelo de selectividad basado en la función de Fukui nucleofílica [21,22]

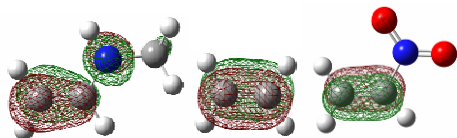


Figura 1. Isosuperficie del HOMO de los sistemas $\text{CH}_2\text{CHNHCH}_3$, CH_2CH_2 y CH_2CHNO_2

El análisis termodinámico de las energías de reacción involucradas en procesos de adición tipo Markovnikov y tipo anti-Markovnikov se muestran en la Tabla 1, se puede ver claramente que los grupos electrón-donantes y los grupos electrón-aceptores débiles prefieren formar productos Markovnikov, mientras que los grupos electrón-aceptores fuertes prefieren formar productos anti-Markovnikov. Se puede notar, sin embargo, que las diferencias entre la energía de reacción Markovnikov y la energía de reacción anti-Markovnikov en los etilenos con grupos electrón-donantes es más grande que en los etilenos con grupos electrón-aceptores. Nuevamente, las moléculas CH_2CHCOF y CH_2CHNO_2 siguen la regla anti-Markovnikov.

El efecto electrónico de los sustituyentes ha sido observado mediante el estudio de los estados de transición de los sustratos con cloruro de hidrógeno. Sus energías de activación se muestran en la Tabla 1.

La geometría de algunos sistemas escogidos con $\text{R} = \text{H}$, CH_3 , y NO_2 se muestran en la Figura 2. Se ha encontrado que el sistema CH_2CHR presenta una reacción de adición preferiblemente del tipo Markovnikov cuando R es un grupo activador o electrón-donante. Este resultado está en concordancia con trabajos previos en este tema [12].

Se puede ver que las diferencias entre las energías de activación Markovnikov y anti-Markovnikov en etilenos con grupos electrón-donantes son más grandes que en los etilenos con grupos electrón-aceptores.

Esto se explica debido a la estabilización del carbocatión intermediario que se produce por grupos electrón-donantes en el alqueno, mientras que los grupos electrón-aceptores desestabilizan en carbocatión formado, y prefieren formar un carbocatión primario [2-4]. Note, que las energías de activación para los etilenos con grupos electrón-donantes son menores que la energía de activación para la adición de HCl a etileno, mientras que las energías de activación de etilenos con grupos electrón-aceptores son más grandes que para el etileno.

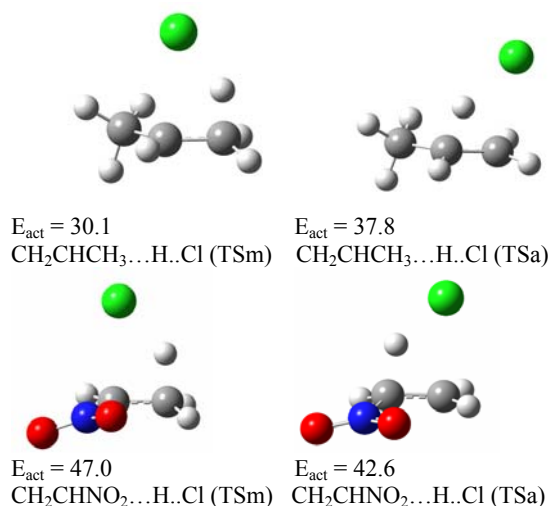
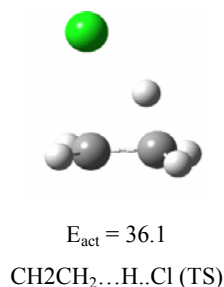


Figura 2. Geometrías de los estados de transición para la adición de cloruro de hidrógeno a sistemas CH_2CHR , mediante el mecanismo Markovnikov (TSM) y anti-Markovnikov (TSA). Las energías de activación (E_{act}) están en kcal/mol

Se han reportado energías de activación experimentales para la adición de cloruro de hidrógeno a sistemas CH_2CHR [29]. Los valores para la adición de HCl a etileno es de 39.7kcal/mol, para la adición Markovnikov de HCl a propeno es de 34.5kcal/mol, y para la adición anti-Markovnikov es de 41.3kcal/mol.

Los valores experimentales han sido correctamente predichos por la teoría, y los valores teóricos de E_{act} son alrededor de 3.0kcal/mol menores que los valores experimentales.

4. Conclusión

El índice de dureza local recientemente definido ha sido validado como un buen descriptor de selectividad en reacciones de adición electrofílica a alquenos, demostrando su utilidad en reacciones duras.

La orientación de la adición electrofílica a alquenos monosustituídos ha sido correctamente predicha por el índice de dureza local. Se ha demostrado que en olefinas con sustituyentes electrón-donantes, la regla empírica de Markovnikov se lleva a cabo completamente, mientras que para sustituyentes electrón-aceptores, esta regla se cumple solo en los casos en que la atracción electrónica no es muy fuerte.

Esta predicción ha sido confirmada por las energías de reacción y de activación de la adición de cloruro de hidrógeno a olefinas.

La aplicación del índice de Dureza Local, así como también otros índices de reactividad y selectividad

desarrollados dentro del marco de la DFT, a sustratos presentes en diferentes reacciones orgánicas de interés comercial y biológico, son el objeto de estudio de nuestro grupo de investigación, lo que nos ha permitido acceder a software de última generación, y en un futuro cercano, aspiramos mantener una estrecha relación con la industria.

5. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la DGA-PUCE mediante el proyecto C13039. El núcleo Milenio de Mecánica Cuántica Aplicada financió parte de este trabajo mediante proyecto P-02-004-F. Agradecemos a los Profesores Patricio Fuentealba y Renato Contreras, de la Universidad de Chile, por su gran aporte y colaboración en el desarrollo de este proyecto.

6. Referencias

- [1] Markovnikov, V. *Liebigs Ann. Chem.* **1870**, 153, 228
- [2] March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 4a ed.; Wiley: New York, **1992**
- [3] Morrison, R.T., Boyd, R.N. *Organic Chemistry*, 6a ed.; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, N.J., **1992**
- [4] Carey, F.A. *Organic Chemistry*, 3a ed.; McGraw-Hill: United States of America, **1996**
- [5] Pople, J.A., Frisch, M.J., Del Bene, J.E. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 91, 185
- [6] Bickelhaupt, F.M., Baerends, E.J., Nibbering, N.M.M., Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9160
- [7] Read, W.G., Flygare, W.H. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 2238
- [8] McDonald, S.A., Johnson, G.L., Keelan, B.W., Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2892
- [9] Minyaev, R.M., Wales, D.J. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 218, 413
- [10] Rauk, A. *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*, Wiley: New York, **1994**
- [11] Hessley, R.K. *J. Chem. Educ.* **2000**, 77, 794
- [12] Suresh, C.H., Koga, N., Gadre, S.R. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6883
- [13] Aizman, A.; Contreras, R.; Galván, M.; Cedillo, A.; Santos, J.C.; Chamorro, E. *J. Phys. Chem. A.* **2002**, 106, 7844
- [14] Parr, R.G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: Oxford, **1989**
- [15] Pearson, R.G. *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*; Wiley-VHC: Weinheim, **1997**
- [16] Berkowitz, M.; Ghosh, S.K.; Parr, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6811
- [17] Parr, R.G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4049
- [18] Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793
- [19] Meneses, L., Tiznado, W., Contreras, R., Fuentealba, P. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 383, 181
- [20] Li, Y.; Evans, J.N.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7756
- [21] Chattaraj, P.K. *J. Phys. Chem. A.* **2001**, 105, 511
- [22] Chattaraj, P.K.; Maiti, B.; Sarkar, U. *J. Phys. Chem. A.* **2003**, 107, 4973
- [23] Ayers, P.W.; Parr, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2010
- [24] Fuentealba, P.; Pérez, P.; Contreras, R. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 2544
- [25] Koopmans, T. *Physica.* **1934**, 1, 104
- [26] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, 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, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**
- [27] Vargas, R.; Garza, J.; Cedillo, A. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, 109, 8880
- [28] Carey, F.; Sundberg, R. *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, 3a ed.; Plenum Press: New York, **1990**
- [29] Saetre, L.J.; Thomas, T.D.; Svensson, S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1997**, 2, 749