

UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACCIÓN
DE ADICIÓN DEL RADICAL OH A
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
(TOLUENO Y XILENOS)

TESIS
QUE PRESENTA
VÍCTOR HUGO UC ROSAS
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUÍMICA

México D. F. Mayo 1999

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

TESIS QUE PRESENTA

VICTOR HUGO UC ROSAS

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUIMICA

MAYO DE 1999

ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL
ÁREA DE QUÍMICA CUÁNTICA
DEL
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
DE LA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DE LA
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

Bajo la dirección y asesoría de la:
DRA. ANNIK VIVIER JEGOUX

A mis padres, por todo el apoyo, cariño, confianza y comprensión que me han brindado durante todo este tiempo.

A mis hermanas por su apoyo y paciencia.

A mis latosas sobrinas

AGRADECIMIENTOS

Agradezco con mucho cariño a mi asesora de tesis, la Dra. Annik Vivier Jegoux, por los conocimientos, orientación y experiencia que me ha transmitido, su comprensión y paciencia en los momentos más difíciles, el tiempo que me dedicó para resolver la gran cantidad de problemas que surgieron a lo largo de este trabajo, pero lo más importante la confianza que tuvo en mi y la amistad que me ofreció durante todo este tiempo.

Un especial agradecimiento a la Dra. María Esther Ruíz, al Dr. Alfonso Hernández y al Dr. Rodolfo Esquivel como parte del jurado evaluador de esta tesis.

Agradezco a todos los integrantes del área de Química Cuántica por todas las facilidades que me proporcionaron para el desarrollo de esta tesis, en especial a la Dra. María Villa, al Dr. Marco A. Mora, al Dr. Rodolfo Esquivel, al Dr. Robin P. Sagar y a Mireya Soto.

Un especial agradecimiento al Dr. Pancracio Palting, al Dr. Yves Smeyers, al Dr. Alfonso Hernández, al Dr. Andre Grand y al Dr. Raúl Alvarez por sus valiosos consejos y aportaciones que me dieron para mi mejor desarrollo académico.

Un agradecimiento muy especial al M. en C. Isidoro García, ya que sin el no se hubiese desarrollado este tema de tesis.

También agradezco el apoyo que me ofrecieron mis compañeras y compañeros de área: Virginia de la Garza, Catalina Soriano, Angélica Raya, Elizabeth Escamilla, Rocío Cartas, Irina Díaz, Juan Carlos Ramírez, José Luis Rivera, Gabriel Herrera y Rodolfo Alvarez.

Y agradezco a todos mis amigos del Depto. de Química, de la Cruz Roja, de la revista ContactoS, a toda la gente que he conocido durante todo este tiempo en la UAM-Iztapalapa y me han ofrecido su amistad y apoyo incondicional.

Agradezco al CONACYT y al IMP que a través del programa FIES, me apoyaron económicamente a lo largo de mis estudios correspondiente al programa de Maestría en Química.

Indice

1	Introducción	3
1.1	Ciclo fotoestacionario	3
1.2	Reacciones del radical <i>OH</i> con aromáticos	4
2	Métodos aproximados en química cuántica	14
2.1	Introducción	14
2.2	Integrales	17
2.3	Transformación de integrales	17
2.4	Energías Hartree-Fock	18
2.5	Conjuntos de bases	18
2.6	Energías MP2	20
2.7	Energías MP3 y MP4	21
2.8	Energías HF, MP2, MP3 y MP4 proyectadas	23
2.9	Energías CI, CC y QCI	25
2.10	Energías B3LYP	26
2.11	Gradientes y derivadas segundas de la energía	28
3	Metodología	29
3.1	Optimización	29
3.2	Administración de recursos	31
4	Recursos de computo	33
4.1	Equipo de computo	33
4.2	Programas	34
4.2.1	Gaussian 94	34
4.2.2	SPARTAN	35
5	Resultados y Discusión	36
5.1	Tolueno	36
5.1.1	Aductos	36
5.1.2	Perfil de energía	37
5.1.3	Pre-reactivo	39

5.1.4	Estados de transición	41
5.2	Xilenos	44
5.2.1	Reacción de adición $OH+$ <i>o</i> -xileno	48
5.2.2	Reacción de adición $OH+$ <i>m</i> -xileno	51
5.2.3	Reacción de adición $OH+$ <i>p</i> -xileno	51
6	Conclusiones	56

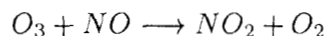
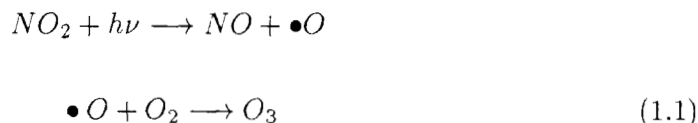
CAPITULO 1

Introducción

1.1 Ciclo fotoestacionario

La formación fotoquímica del ozono es un problema importante en muchas zonas urbanas, en particular en la ciudad de México, donde el límite para una calidad del aire aceptable es sobrepasado casi todos los días del año. El ozono no se emite directamente, sino que se forma en la atmósfera a partir de la interacción fotoquímica de los compuestos orgánicos volátiles (COV's) y los óxidos de nitrógeno (NO_x). Se han desarrollado modelos para relacionar la concentración de los precursores y los niveles de ozono alcanzados en un día determinado, con el fin de evaluar posibles estrategias de control, teniendo en cuenta los fenómenos físicos y químicos involucrados en la difusión, dispersión y transformación de contaminantes. Un aspecto esencial de estos modelos de calidad de aire es un conocimiento de los mecanismos de las reacciones químicas que intervienen en las transformaciones atmosféricas y que se basa en la acumulación de datos cinéticos de reacciones de cientos de compuestos determinados.

El ciclo fotoestacionario del ozono[1, 2, 3] que se lleva a cabo en la tropósfera se puede sintetizar de la siguiente manera:



Aplicando la teoría del estado estacionario a la concentración de oxígeno atómico, la concentración de ozono se puede expresar como:

$$[O_3] = \frac{J_1[NO_2]}{k_3[NO]}\tag{1.2}$$

donde J_1 es la constante de fotodisociación de la primera ecuación y k_3 es la constante cinética de la tercera reacción.

1.2 Reacciones del radical OH con aromáticos

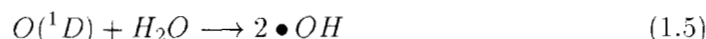
Hace unos treinta años, se descubrió que la clave de las especies reactivas en la tropósfera es el radical OH [1, 2, 3]: a pesar de que su concentración media es de solamente 0.01 ppm, el radical OH es el responsable de iniciar la reacción de degradación de casi todos los COV's. Este radical es producido por la fotólisis ultravioleta del O_3 , con radiación de longitud de onda menor de 320 nm, que genera átomos de oxígeno en un estado electrónicamente excitado.



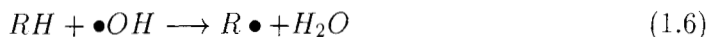
El átomo $O(^1D)$ regresa a su estado basal por la reacción:



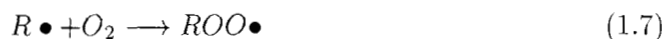
donde M indica las moléculas del medio, en general N_2 , O_2 , Ar y CO_2 , aunque también puede reaccionar con el vapor de agua para formar el radical OH :



Los radicales $\bullet OH$ actúan como oxidantes de los hidrocarburos formando radicales libres orgánicos



los cuales reaccionan con oxígeno formando radicales peroxilo:



que participan activamente en reacciones de otros radicales libres y con NO :

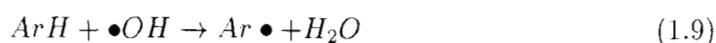


La reacción 1.8 modifica la relación NO_2/NO y aumenta indirectamente la concentración de ozono (reacción 1.2).

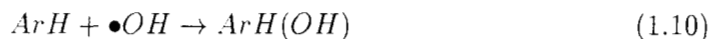
Como ya se mencionó, los COV's son de especial importancia en la tropósfera de las zonas urbanas, y en la gráfica 1 se muestra la reactividad relativa de estos compuestos respecto a dos escalas de reactividad: una, indicada por $[OH]$, está relacionada con la desaparición de OH ; la otra, conocida como MIR (Maximum Incremental Reactivity), tiene que ver con el incremento en la producción de ozono al aumentar la concentración de determinado hidrocarburo en una atmósfera modelo

[6, 7]. Estas evaluaciones difieren en los valores numéricos de los índices, pero las tendencias generales de reactividad en cuanto a la capacidad formadora de ozono de los hidrocarburos son parecidas.

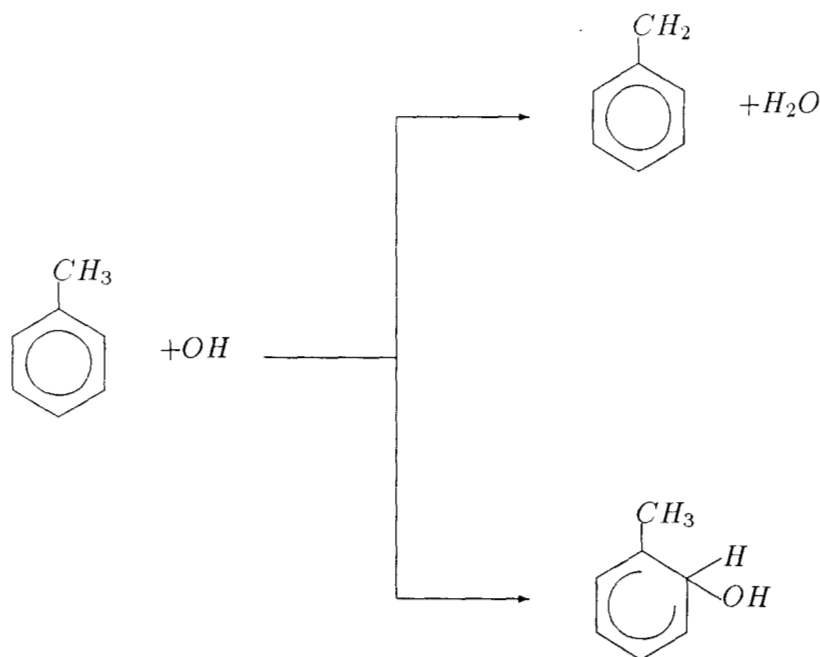
La química de los hidrocarburos aromáticos es una de las fuentes de mayor incertidumbre en la química atmosférica de los COV's [8]. De acuerdo con el reporte de la California Air Resources Board [6, 5], los hidrocarburos más abundantes en la atmósfera urbana son el benceno, tolueno, xilenos y el trimetilbenceno. Para los bencenos metil-sustituídos, las reacciones con el radical OH se llevan a cabo por dos caminos: la abstracción del átomo de H de los enlaces $C - H$ del grupo metilo formando un radical aromático y agua



y la adición del radical OH al anillo aromático:

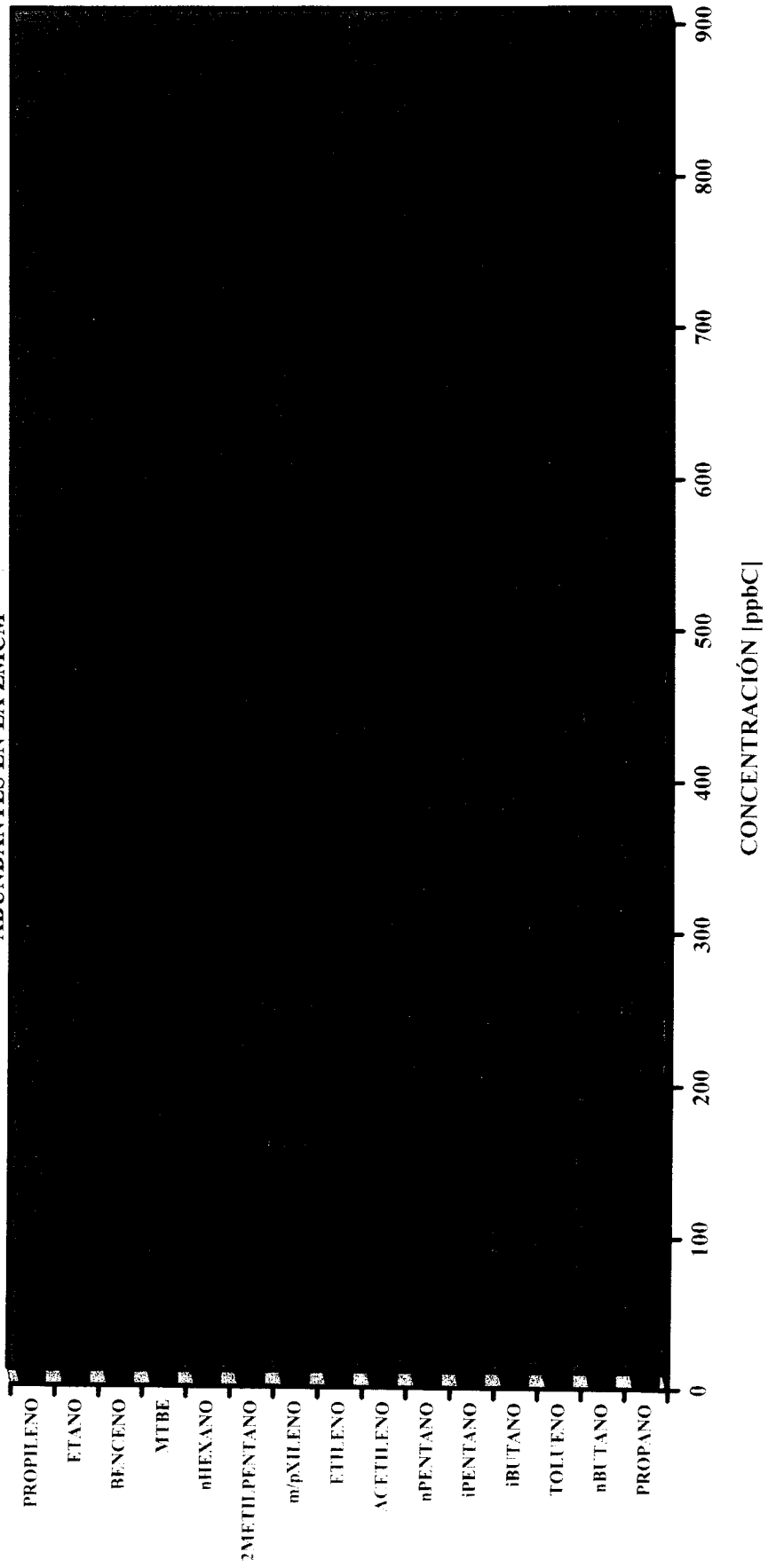


En particular, para el tolueno:

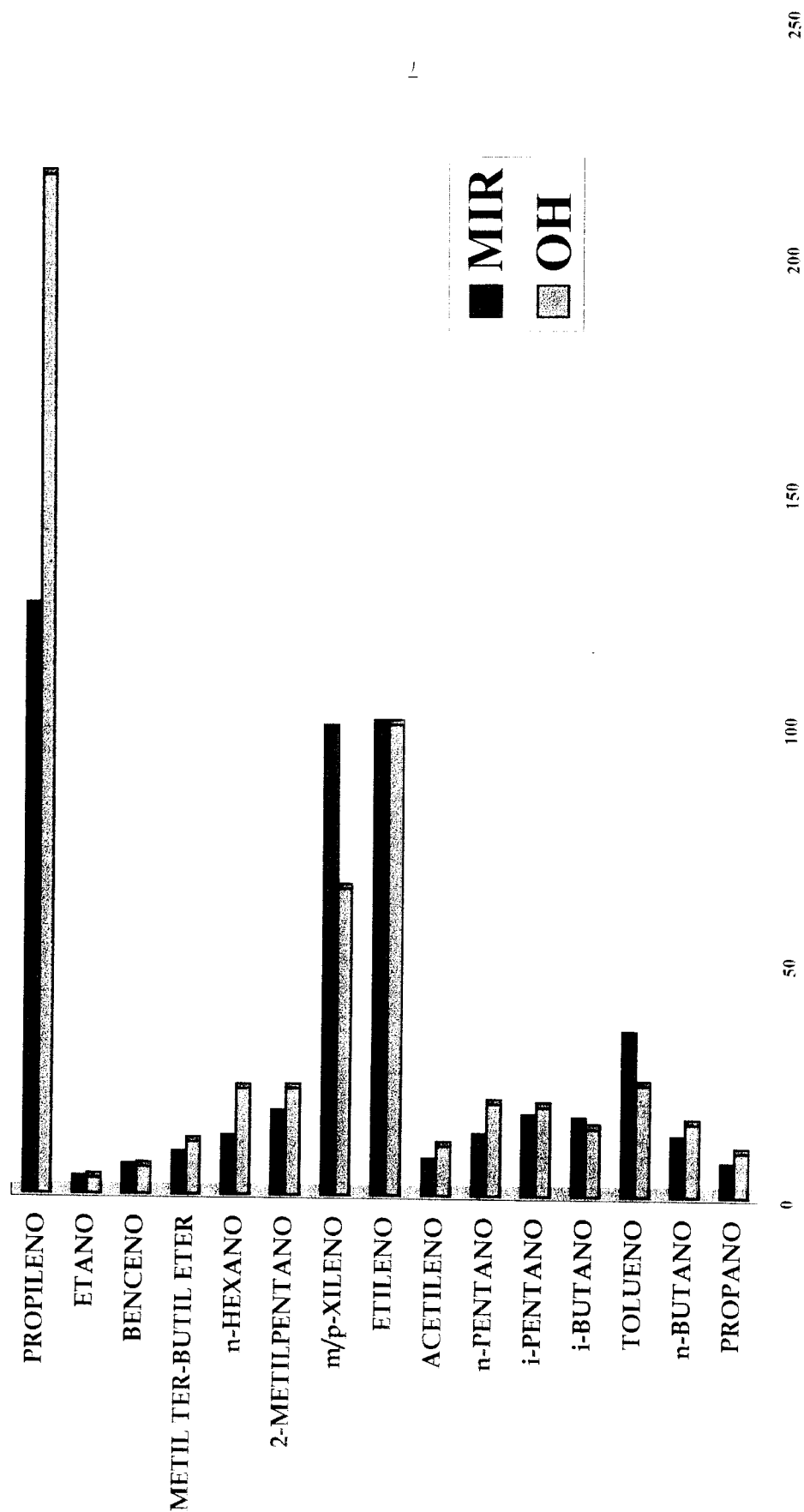


Las constantes de velocidad a 298°K de la reacción global a temperaturas por debajo de 325°K para tolueno y xilenos se resumen en la Tabla 1.1.

HIDROCARBUROS MÁS
ABUNDANTES EN LA ZMCM



ESCALA DE REACTIVIDAD RELATIVA



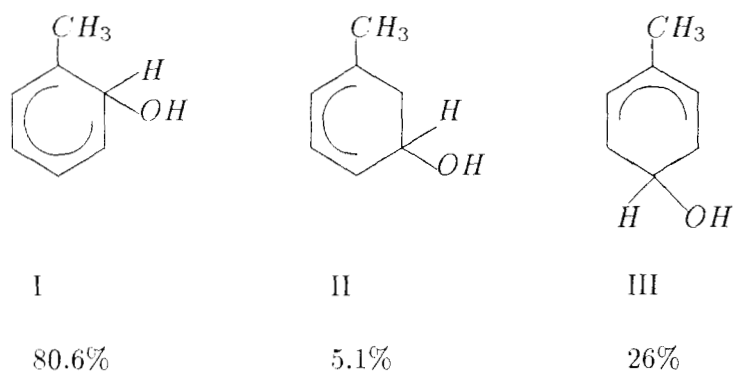
Aromático	$10^{12} \times k(\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1})$
tolueno	5.96
<i>o</i> -xileno	13.7
<i>m</i> -xileno	23.6
<i>p</i> -xileno	14.3

Tabla 1.1: Constantes de velocidad recomendadas para la reacción a temperatura ambiente.

Las variaciones observadas se relacionan con la naturaleza y posición del grupo sustituyente en el anillo aromático. La adición electrofílica al anillo es el camino dominante. Para la reacción (1.9), Finlayson [1] apunta que es más fácil que se de la abstracción de un hidrógeno de un grupo metilo que de uno del anillo, debido a que el enlace $C - H$ es mucho más débil (≈ 85 kcal/mol).

En el caso de la reacción con el tolueno, en el intervalo de temperaturas entre 325 y 380°K las rutas de adición y de abstracción ocurren simultáneamente, pero se ha mostrado [21] que a temperatura ambiente, la abstracción contribuye menos del 20% a la constante de velocidad. En particular se ha determinado [12] que la velocidad de reacción de OH con tolueno deuterado ($CD_3C_6D_5$) a temperatura ambiente es, dentro del error experimental, idéntica a la del tolueno sin deuterar, mientras que a 423°K es aproximadamente dos veces más lenta. Esto es consistente con una reacción de adición a temperatura ambiente, ya que en este proceso no se rompen enlaces $C - H$ ni $C - D$. En cambio a temperaturas altas, predomina la abstracción, y la ruptura de un enlace $C - D$ debe tener una energía de activación mayor que la de $C - H$. A temperaturas altas, el aducto OH -hidrocarburo aromático, producto de la adición del OH al anillo, no alcanza a estabilizarse antes de descomponerse, y regresa a formar los reactivos, de modo que disminuye la constante de velocidad para la adición, y la reacción ocurre preferentemente por abstracción de hidrógeno.

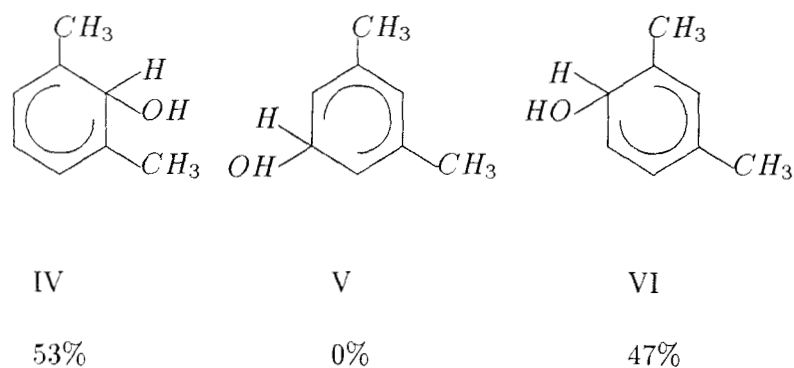
Para la reacción (1.10), se observan varios isómeros de adición. En tolueno, por ejemplo, el radical OH puede atacar, en principio, en las posiciones para, meta y orto. A partir de estudios de los productos finales de la reacción realizados por Kenley et al. en un sistema de flujo continuo a presiones totales de 6 a 12 torr [21], se ha encontrado que el radical OH se adiciona principalmente en la posición orto. En presencia de NO , NO_2 y O_2 los radicales intermediarios son convertidos cuantitativamente en productos estables. Al analizar estos productos de la adición al anillo, Kenley et al. observaron la siguiente selectividad de posición:



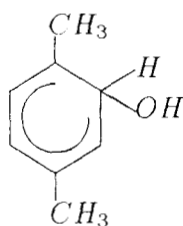
Si bien el efecto inductivo del grupo metilo orienta a orto y a para, la preferencia observada del ataque en *orto* con respecto a *para* es de 5.6, mucho mayor que el factor de 2 que se esperaría de una preferencia estadística [21]. Olah[29] sugiere que esto se puede deber a la formación de un complejo π en la reacción (1.10), que sería un precursor.

Los resultados obtenidos por Atkinson et al. [33] para la formación de productos de la reacción iniciada por el radical OH con *o*-, *m*-, y *p*-xilenos en presencia de NO , a presión atmosférica, y a temperatura ambiente, indican que la distribución de los distintos isómeros es la siguiente:

Para el *m*-xileno:

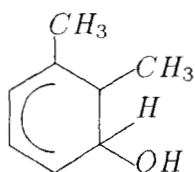


Para el *p*-xileno solo existe un isómero:



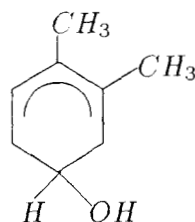
VII

y para el *o*-xileno:



VIII

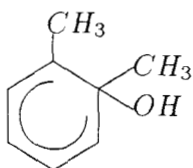
60%



IX

40%

Para este último isomero de xileno se ha reportado [30, 31, 32] un tercer aducto, en el cual el radical *OH* se adiciona en el carbono substituido por uno de los metilos.



X

La adición del radical *OH* es reversible por arriba de 325°K [8]. El radical bencilo formado en la reacción de abstracción reacciona en presencia de *NO*, para formar, en última instancia, aldehidos aromáticos y nitratos orgánicos. El radical generado en la reacción de adición es un aducto que puede reaccionar con *NO*₂ y con *O*₂. Knispel et al. [11] reportan las constantes de velocidad para estas reacciones con benceno y tolueno. La magnitud de las constantes de velocidad implica que, en la tropósfera, la mayor parte de las reacciones se llevan a cabo con el *O*₂. En

estudios de laboratorio de la reacción en fase gaseosa del radical OH con tolueno, o -xileno y 1,2,3-trimetilbenceno [10] se han identificado principalmente compuestos fenólicos (e.g. fenol a partir del benceno, o -, m - y p -cresol a partir del tolueno) y compuestos α -dicarbonílicos (glioxal, metilglioxal, y 2,3-butanodiona) que resultan del rompimiento del anillo aromático. Sin embargo, se desconocen los productos en los que terminan más de la mitad de los carbonos presentes en los reactivos [3].

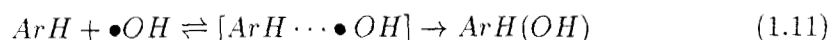
El estudio cinético del mecanismo de la reacción del radical $\bullet OH$ con hidrocarburos aromáticos ha sido realizado por diferentes investigadores [9, 8]. Finlayson [1] describe las gráficas tipo Arrhenius que se obtienen para estas reacciones, y muestra que el comportamiento general no obedece la ecuación de Arrhenius. La velocidad de desaparición del radical $\bullet OH$ con tolueno fue reportada por Perry et al [12] en el rango de temperaturas entre 296 y 473°K y a una presión total de ~ 100 torr de argón. Al incrementar la temperatura a partir de los $\sim 298^\circ\text{K}$, se observa lo siguiente: a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, la concentración del radical hidroxilo decrece en forma exponencial con el tiempo, con una constante de velocidad que disminuye ligeramente conforme la temperatura se incrementa, presentando una pendiente pequeña y positiva en la gráfica de Arrhenius de $\log k$ contra $1/T$. Para temperaturas en el rango de 325- 380 °K, el consumo deja de ser exponencial y aparece un cambio radical tanto en valor como en el signo de la pendiente. Para temperaturas por arriba de 380°K, el consumo de OH vuelve a ser exponencial y la gráfica de Arrhenius tiene una pendiente positiva. Los cambios abruptos en la pendiente de la gráfica de Arrhenius pueden ser explicados por la competencia de los dos posibles caminos de la reacción, la abstracción y la adición, que toman importancia dependiendo de la temperatura. En general la abstracción del átomo de H es relativamente menor en importancia a temperatura ambiente y a presión atmosférica, con $k_1/(k_1 + k_2)$ aproximadamente igual a 0.1-0.20 [12, 21].

Una característica de las reacciones de adición de radicales a dobles enlaces, que se observa en el caso de la adición del radical OH a los hidrocarburos aromáticos a baja temperatura, es la aparición de energías de activación de Arrhenius negativas [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20], excepto para el benceno, como se puede observar en la Tabla 1.2.

Lo que esto significa es que la velocidad de reacción decae cuando la temperatura va en aumento. Si la energía de activación se entiende como la barrera de energía que los reactivos deben franquear para que suceda la reacción, entonces es posible entender que una reacción ocurra con una energía de activación igual a cero, lo cual indica que la reacción ocurre sin barrera y su velocidad debe estar controlada por la difusión. Sin embargo, la aparición de energías de activación negativas requiere de una explicación diferente del camino de reacción. Varios autores [12, 21, 22] sugieren que en la reacción de adición, se forma un complejo π que puede ser el precursor para la formación del aducto σ [29]:

Hidrocarburo aromático	E_a kcal mol ⁻¹
Benceno	0.9±1
Tolueno	-1.6±1
<i>o</i> -xileno	-0.7±2
<i>m</i> -xileno	-0.1±2
<i>p</i> -xileno	-0.6±2

Tabla 1.2: Energías de activación para la adición del radical OH .



En particular Singleton y Cvetanovic [22] proponen la siguiente ecuación derivada del mecanismo (1.11), a altas presiones. Si k_f y k_r son las constantes de velocidad de la etapa reversible y k_b corresponde al último paso de esta reacción, la ecuación para la constante de velocidad para la reacción global se puede escribir de la siguiente forma:

$$k = \frac{k_f k_b}{(k_r + k_b)} \quad (1.12)$$

Si la barrera de energía para la reacción reversible es considerablemente mayor que la de la segunda etapa, k_r es despreciable frente a k_b . Con esta suposición, se obtiene [22]:

$$k = \frac{k_f k_b}{(k_b)} = \left(\frac{A_f A_b}{A_r} e^{-(E_f + E_b - E_r)/RT} \right) \quad (1.13)$$

Puesto que E_f es cero, la energía de activación neta de la reacción global es:

$$E_a = E_b - E_r = (E_{TS} - E_{P-R}) - (E_{reactivos} - E_{P-R}) = E_{TS} - E_{reactivos} \quad (1.14)$$

donde TS es el estado de transición y $P-R$ el complejo pre-reactivo. La expresión final para la E_a resulta ser la expresión usual para el cálculo de cualquier energía de activación, prescindiendo de la energía del complejo pre-reactivo y si la E_{TS} es más pequeña que la $E_{reactivos}$, la energía de activación, en la expresión de Arrhenius es negativa.

Existen relativamente pocos estudios teóricos de las reacciones de oxidación de hidrocarburos aromáticos, probablemente debido al gran tamaño de los sistemas. En un estudio realizado por Tanaka y colaboradores [39] sobre mecanismos de reacción de fenoles con oxidantes se utilizaron cálculos HF con una base STO-3G. Mebel y

Lin [40] calcularon, a nivel PUMP3/UHF/6-31G* catorce isómeros geométricos de $C_6H_5O_2$ a fin de elucidar el mecanismo de la reacción del radical fenilo con O_2 . La estructura y las vibraciones del radical fenoxi y de sus isotopómeros deuterados fueron estudiados por Chipman et al. [41] utilizando el método CAS-SCF/6-311G(2d,p) García et al. [42] obtuvieron la estructura del radical bencilperoxilo y calcularon propiedades de la superficie de energía potencial relativa al giro del grupo peroxilo, con el método de MP2/6-31+G**, optimizando la geometría a nivel HF. Liu et al. [43] utilizaron métodos MPn con optimización de geometrías a nivel HF para el estudio del mecanismo de la descomposición térmica del radical fenoxi. Bartolotti y Edney [36] utilizaron un método de funcionales de la densidad con un funcional local desarrollado por Vosko-Wilk-Nusair[37], y lograron identificar los intermediarios posibles en la fotooxidación atmosférica del tolueno iniciada por la adición del radical OH . Aunque sus resultados energéticos no son precisos, sus cálculos confirman ciertos aspectos de los mecanismos de reacción propuestos [9, 8], y predicen la importancia de los compuestos carbonílicos que contienen estructuras de tipo epóxido. Andino et al. [38] llevaron a cabo un extenso trabajo teórico de la oxidación atmosférica del tolueno, *m*- y *p*-xilenos, 1,2,4-trimetilbenceno y *m*-etiltolueno. Utilizando una combinación de cálculos semiempíricos, DFT y MP2, calcularon las energías y estructuras de los posibles intermediarios y productos a lo largo de los distintos caminos propuestos. Más recientemente, Russo et al. [44] utilizaron cálculos DFT y MP4 a las geometrías optimizadas a nivel MP2 con bases muy grandes(6-311++G**) para encontrar el sitio de protonación más favorable de la anilina en fase gaseosa. En base a estudios comparativos realizados por varios métodos, estos autores encuentran que los resultados más cercanos a los datos experimentales son los obtenidos con G2(MP2), B3LYP y MP4, con bases grandes.

En este trabajo de tesis, se estudiaron los procesos de adición del radical OH a tolueno y xilenos. Se determinaron las estructuras y energías de estados de transición y productos a lo largo de varios posibles caminos de reacción, incluyendo la adición en el carbono del anillo que está substituido por un metilo (C_1), utilizando los métodos MP2 y B3LYP de manera paralela. Para el tolueno, se estudiaron además la estructura, energía mínima y propiedades del complejo pre-reactivo formado al acercarse el radical OH al anillo bencénico a una distancia menor de 3 Å. La existencia de ese pre-reactivo permite explicar la aparición de energías de activación negativas. Se estudió en particular la selectividad de la reacción de adición de OH en tolueno y xilenos.

CAPITULO 2

Métodos aproximados en química cuántica

2.1 Introducción

En la aproximación no relativista, para el caso independiente del tiempo, y utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer para la separación de núcleos y electrones, la función de onda electrónica satisface la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

donde el Hamiltoniano, en unidades atómicas es:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^{\text{núcleos}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B}^{\text{núcleos}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.2)$$

La resolución de la ecuación de Schrödinger se realiza por medio de aproximaciones. Para una aproximación de la función de onda está el *Principio Variacional*, según el cual el valor medio del operador Hamiltoniano calculado con una función de onda aproximada Ψ cumple que:

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E_{var} > E_{exacta} \quad (2.3)$$

Ajustando los parámetros en la función de onda aproximada, se puede minimizar la E_{var} , obteniendo la mejor energía y la mejor función de onda posible para el modelo utilizado.

En el modelo Hartree-Fock (HF)[48], la función de onda de un sistema de n electrones se expresa como un simple determinante de Slater[49] de n espínorbitales ortonormales:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\alpha(1) & \phi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\beta(1) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{\mathbf{r}}_1)\alpha(1) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{\mathbf{r}}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\vec{\mathbf{r}}_2)\alpha(2) & \phi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\beta(2) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{\mathbf{r}}_2)\alpha(2) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{\mathbf{r}}_2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\vec{\mathbf{r}}_n)\alpha(n) & \phi_1(\vec{\mathbf{r}}_n)\beta(n) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{\mathbf{r}}_n)\alpha(n) & \phi_{\frac{n}{2}}(\vec{\mathbf{r}}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

Cada electrón ve solamente el campo promedio de los demás electrones. En realidad, los electrones deben evitar estar en el mismo punto del espacio, debido a la repulsión coulombica entre ellos, por lo tanto su movimiento debe estar correlacionado. En el modelo de Hartree-Fock, efectivamente dos electrones de mismo espín no pueden ocupar el mismo orbital espacial, y el modelo toma entonces en cuenta la correlación entre sus movimientos. Esto no ocurre en el caso de dos electrones de espín diferente. La diferencia entre la energía HF y la energía no relativista exacta se llama *energía de correlación*.

La función de onda HF puede ser mejorada tomando una combinación lineal de determinantes de Slater, y la función de onda obtenida de esta manera se denomina de interacción de configuraciones:

$$\Psi = a_0\Psi_0 + \sum_{ia} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{i<j, a<b} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \cdots \quad (2.5)$$

donde Ψ_i^a , Ψ_{ij}^{ab} , etc., son determinantes de Slater en los cuales los espínorbitales ϕ_i , ϕ_j, \dots ocupados del determinante Ψ_0 son reemplazados por espínorbitales desocupados o virtuales ϕ_a , ϕ_b , etc., (se dice que los determinantes son simple-, doble-, etc. excitados). Los valores de a_i^a , a_{ij}^{ab} , etc., pueden ser determinados, ya sea variacionalmente, o utilizando la teoría de perturbaciones.

En general, los espínorbitales se construyen como combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO):

$$\varphi_p = \sum_{\mu} C_{\mu p} \chi_{\mu} \alpha \quad \text{ó} \quad \varphi_p = \sum_{\mu} C_{\mu p} \chi_{\mu} \beta \quad (2.6)$$

donde α y β son las funciones de espín, y χ_{μ} son funciones de base para la parte espacial. En la práctica la integración sobre los espines reduce la fórmula a expresiones que involucran solo los orbitales espaciales. Las funciones de base χ_{μ} , a su vez, son combinaciones lineales de funciones Gaussianas. El tiempo de cómputo y el espacio de disco duro depende fuertemente del número de funciones de base, por lo que se debe de tomar en cuenta los recursos que se tiene en la computadora.

Para cualquier nivel de cálculo, la energía electrónica total puede ser escrita en términos de integrales sobre los orbitales moleculares:

$$E = \sum_{pq} P_{pq} h_{pq} + \sum_{pqrs} \Gamma_{pqrs}(pq|rs) + V_{nuc} \quad (2.7)$$

o directamente en términos de integrales sobre las funciones de base:

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) + V_{nuc} \quad (2.8)$$

donde P y Γ son las matrices de densidad de una y dos partículas respectivamente y V_{nuc} es la energía de repulsión nuclear. Las integrales *mono-* y *bi-*electrónicas sobre funciones de base son:

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A} \right) \chi_{\nu} d\tau; \quad S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\tau \quad (2.9)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}^*(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.10)$$

Como los orbitales moleculares están expresados como combinación lineal de funciones de base, las integrales sobre los orbitales moleculares pueden ser obtenidas a partir de las anteriores por medio de una transformación lineal:

$$\begin{aligned} h_{pq} &= \int \phi_p^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_A} \right) \phi_q d\tau \\ &= \sum_{\mu\nu} C_{\mu p}^* C_{\nu q} h_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} (pq|rs) &= \int \int \phi_p^*(1) \phi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_r^*(2) \phi_s(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu p}^* C_{\nu q} C_{\lambda r}^* C_{\sigma s} (\mu\nu|\lambda\sigma) \end{aligned} \quad (2.12)$$

La notación que se va a seguir es la siguiente: cuando los subíndices sean letras griegas se refieren a funciones de base. Los índices i, j, k, \dots se refieren a orbitales moleculares ocupados y a, b, c, \dots a orbitales virtuales o desocupados; p, q, r, \dots son también virtuales.

Los recursos de cómputo requeridos para los cálculos dependen del número de funciones en la expansión de la función de onda. Al número de funciones de base se le denotará por N , al número de orbitales ocupados por O , y al número de orbitales virtuales por V (como algunos orbitales pueden estar congelados, $O + V \leq N$). El número de primeras derivadas con respecto a la posición de los átomos es N_a (igual a 3 veces el número de átomos). La notación $\mathcal{O}(n)$ indica un número que es del mismo orden que n . En la Tabla 2.1 se resumen los tamaños formales y reales de varios modelos de cálculos moleculares en función del número de funciones de base y del número de orbitales ocupados y virtuales.

Método	Formal			Actual	
	CPU	Memoria	Disco	CPU	Disco
SCF Convencional	N^4	N^2	N^4	$N^{3.5}$	$N^{3.5}$
SCF In-core	N^4	N^4	—	N^4	N^2
SCF Directo	N^4	N^4	—	$N^{2.7}$	N^2
MP2 Convencional	ON^4	N^2	N^4	ON^4	N^4
MP2 Directo	ON^4	OVN	—	O^2N^3	N^2
MP2 Semi-Directo	ON^4	N^2	VN^2	O^2N^3	VN^2
Grad MP2 Convencional	ON^4	N^2	N^4	ON^4	N^4
Grad MP2 Directo	ON^4	N^3	—	ON^4	N^2
Grad MP2 Semi-Directo	ON^4	N^2	N^3	ON^4	N^3
MP3, CISD, QCISD	O^2N^4	N^2	N^4	O^2N^4	N^4
MP4, QCISD (T)	O^3N^4	N^2	N^4	O^3N^4	N^4
Full CI	$((O + V)!/O!V!)^2$				

Tabla 2.1: Dependencia del tamaño según el método. N = número de funciones de base, O = número de orbitales ocupados, V = número de orbitales virtuales

2.2 Integrales

En todos los cálculos de orbitales moleculares se requiere evaluar integrales sobre las funciones de base. Las integrales *mono*-electrónicas no consumen mucho tiempo, ya que solo hay $\mathcal{O}(N^2)$ de ellas. En cambio el cálculo de las integrales *bi*-electrónicas sí es caro computacionalmente ya que son del $\mathcal{O}(N^4)$. La permutación simétrica reduce el número de integrales por un factor de 8 ($\mu \leftrightarrow \nu$, $\lambda \leftrightarrow \sigma$ y $\mu\nu \leftrightarrow \lambda\sigma$ en $(\mu\nu|\lambda\sigma)$); y cuando existe simetría espacial, también puede reducirse el número de integrales.

2.3 Transformación de integrales

Los cálculos que van más allá de la aproximación HF requieren de transformar las integrales *mono* y *bi*-electrónicas de bases atómicas a integrales de orbitales moleculares. Las integrales *mono*-electrónicas son pocas en número por lo que son fáciles de transformar (ec 2.11, $\mathcal{O}(N^4)$ trabajo y $\mathcal{O}(N^2)$ de almacenamiento). Una transformación completa de las integrales *bi*-electrónicas es más demandante, ya que requiere de $\mathcal{O}(N^5)$ de trabajo si los índices se transforman de a uno.

2.4 Energías Hartree-Fock

La aproximación HF se obtiene utilizando una función de onda en forma de un simple determinante, ec. (2.4), construido con los orbitales moleculares dados en la ec. (2.6). Sustituyendo en la expresión de la energía variacional, ec. (2.3), y minimizando la energía con respecto a los coeficientes de los orbitales moleculares, $C_{\mu i}$:

$$E_{HF} = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}; \quad \frac{\partial E_{HF}}{\partial C_{\mu i}} = 0 \quad (2.13)$$

se obtiene la forma matricial de las ecuaciones Hartree-Fock, i. e. las ecuaciones de Roothaan-Hall:

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} &= \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}; \\ F_{\mu\nu} &= h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)] P_{\lambda\sigma}; \\ P_{\lambda\sigma} &= \sum_i C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$E_{HF} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\sigma} P_{\lambda\nu}] (\mu\nu|\lambda\sigma) + V_{nuc} \quad (2.15)$$

Dada la matriz de Fock $F_{\mu\nu}$, los coeficientes de los OM pueden ser obtenidos a partir de la ec. (2.14) por cualquier método de diagonalización. Puesto que la matriz de Fock, depende de los coeficientes de los OM a través de la matriz de densidad, $P_{\lambda\sigma}$, esta ecuación puede ser resuelta iterativamente con un método autoconsistente. En los cálculos Hartree-Fock restringido (RHF), los coeficientes de los OM alfa y beta son iguales, mientras que en el método no restringido (UHF) los coeficientes son independientes.

2.5 Conjuntos de bases

Un conjunto de bases es una descripción matemática de los orbitales de un sistema. Esta expresión matemática involucra orbitales moleculares formados como combinación lineal de un conjunto predefinido de funciones *mono*-electrónicas, ó funciones de base, generalmente centradas sobre un núcleo atómico.

Un orbital molecular individual está definido por:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.16)$$

Las funciones de base $\chi_1 \dots \chi_N$ están normalizadas, χ_μ .

Se utilizan fundamentalmente dos tipos de funciones de base: las funciones tipo Slater, que tienen la forma general:

$$\phi(r) = cr^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.17)$$

donde ζ es el exponente de Slater.

Y las funciones de tipo Gaussiano:

$$g(r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.18)$$

En ambas ecuaciones, los parámetros α y ζ son constantes que determinan el tamaño (extensión del radio) de la función. La constante c es la constante de normalización y depende de α , l , m y n .

La principal diferencia entre los dos tipos de funciones radica en la parte exponencial, $e^{-\zeta r}$ y $e^{-\alpha r^2}$ respectivamente, que afecta su comportamiento cuando $r = 0$ y a valores de r grandes. Para el caso cuando $r = 0$, la función de Slater tiene una pendiente finita y la función Gaussiana tiene una pendiente igual a cero:

$$\left(\frac{d}{dr} e^{-\zeta r} \right)_{r=0} \neq 0 \quad (2.19)$$

$$\left(\frac{d}{dr} e^{-\alpha r^2} \right)_{r=0} = 0 \quad (2.20)$$

A valores grandes de r , la función Gaussiana cae mucho más rápidamente que la función de Slater.

A pesar de que las funciones base tipo Slater son las que tienen el comportamiento correcto en el núcleo, la evaluación de la integral general de cuatro centros:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^{A*}(\mathbf{r}_1) \phi_\nu^B(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^{C*}(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma^D(\mathbf{r}_2) \quad (2.21)$$

utilizando funciones de Slater es muy complicada e ineficiente en términos de tiempo de cómputo. En cambio, las funciones gaussianas tienen la propiedad de que el producto de dos funciones Gaussianas de tipo $1s$, cada una sobre un centro diferente, es igual, salvo por una constante, a una función gaussiana de tipo $1s$ centrada en un centro intermedio entre los dos primeros. Así, utilizando estas funciones, las integrales de cuatro centros se reducen a integrales de dos centros.

Una solución es utilizar funciones de base en la forma de combinaciones lineales de Gaussianas primitivas (ϕ_p^{FG}). Estas combinaciones lineales son llamadas Gaussianas contraídas:

$$\phi_\mu^{CFG}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{FG}(\alpha_{p\mu}, \vec{\mathbf{r}}) \quad (2.22)$$

Las constantes $d_{p\mu}$'s se ajustan para que la función resultante tenga el comportamiento correcto en el núcleo y a grandes distancias.

Los conjuntos de base mínimos contienen el menor número de funciones necesarias para representar todos los electrones de un átomo y mantener la simetría esférica. El STO-3G es un conjunto de base mínimo que usa tres funciones Gaussianas primitivas para representar cada orbital atómico de tipo Slater.

Los conjuntos de *valencia compartida*, como la 3-21G y 6-31G tienen dos o más funciones de base por cada orbital de valencia. Los conjuntos de base *doble-zeta*, como el Dunning-Huzinaga (*D95*), construyen todos los orbitales moleculares a partir de combinaciones lineales de dos funciones tipo Slater por cada orbital atómico. Similarmente los conjuntos de base *triple-zeta*, como la 6-311G, usan tres funciones tipo Slater para cada tipo de orbital. En ambos casos las funciones tipo Slater se ajustan por medio de una combinación lineal de funciones gaussianas.

Como las funciones de base están restringidas a estar centradas en los núcleos, esto limita su flexibilidad para describir las distribuciones electrónicas internucleares. Los conjuntos de base de valencia compartida dan mayor flexibilidad en el tamaño pero no en la forma del orbital. Los conjuntos de bases *polarizadas* eliminan esta limitación, pues para la descripción de cada átomo adicionan orbitales con momentos angulares mayores que el requerido por el estado basal. Por ejemplo, los conjuntos de base con polarización adicionan funciones tipo *d* a las bases de los átomos de la segunda fila de la tabla periódica, de tipo *f* a los metales de transición (6-31G*, 6-311G*) y de tipo *p* a los átomos de hidrógeno (6-31G**, 6-311G*).

Las funciones difusas son versiones de gran tamaño de las funciones de tipo *s* y de tipo *p*. Estas funciones permiten que los orbitales se extiendan sobre una mayor región del espacio. Los conjuntos bases con funciones difusas son importantes para describir sistemas donde los electrones se encuentran relativamente alejados del núcleo: aniones, sistemas con carga negativa significativa, sistemas en estados excitados, sistemas con potenciales de ionización pequeños, etc. La base 6-31+G(d) es una 6-31G* con funciones difusas agregadas sobre los átomos pesados. La versión doble, 6-31++G*, adiciona además, funciones difusas sobre los átomos de hidrógeno.

También se suelen usar bases mucho más grandes para algunos sistemas pequeños. Estos conjuntos de base agregan múltiples funciones de polarización por cada átomo al conjunto de base triple-zeta. Por ejemplo, la base 6-311++G(3df,3pd) es útil para describir las interacciones entre electrones en los métodos de correlación electrónica.

2.6 Energías MP2

Uno de los métodos más sencillos que incluyen la energía de correlación es la teoría de perturbaciones de segundo orden:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \left(\Psi_0 + \lambda \sum_s a_s \Psi_s \dots \right) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots) \left(\Psi_0 + \lambda \sum_s a_s \Psi_s \dots \right) \quad (2.23)$$

$$\hat{H}_0 \Psi_s = E_s \Psi_s; \quad \hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$$

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 + \hat{V} | \Psi_0 \rangle = E_{HF} \quad (2.24)$$

$$E^{(2)} = \sum_s a_s \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_s \rangle; \quad a_s = \frac{\langle \Psi_s | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_s} \quad (2.25)$$

En el modelo de Moller-Plesset (MP), se elige \hat{H}_0 como el operador de Fock cuyas autofunciones son las funciones de onda Hartree-Fock del nivel fundamental y de niveles excitados derivados de la sustitución de los orbitales ocupados por orbitales virtuales. La expresión para la energía tiene la siguiente forma:

$$E_{MP2} = E_{HF} + E^{(2)} = E_{HF} + \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} (ij||ab); \quad a_{ij}^{ab} = -\frac{(ij||ab)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (2.26)$$

Hay que notar que las excitaciones simples no contribuyen, por el teorema de Brillouin, y tampoco contribuyen las excitaciones triples o mayores debido a que el \hat{V} es solo un operador *bi*-electrónico.

Un cálculo convencional de energía a nivel MP2 consiste en un calculo SCF seguido por una transformación integral y la formación de la suma de las integrales en $E^{(2)}$. En el paso de la transformación de integrales se involucran dos orbitales ocupados y dos orbitales virtuales: el costo computacional es del orden de ON^4 .

2.7 Energías MP3 y MP4

Aunque la teoría de perturbaciones de segundo orden introduce una fracción grande de la energía de correlación, es posible mejorar el resultado utilizando la teoría de perturbaciones de tercero y cuarto orden. Las correspondientes expresiones para las correcciones de tercero y cuarto orden a la energía son las siguientes:

$$E^{(3)} = \sum_{st} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_s \rangle \langle \Psi_s | \hat{V} | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_s)(E_0 - E_t)}; \quad \bar{V} = \hat{V} - \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned}
E^{(4)} &= \sum_{st}^D \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_s \rangle \langle \Psi_s | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_s)(E_0 - E_t)^2} \\
&+ \sum_{su}^D \sum_t^{SDTQ} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_s \rangle \langle \Psi_s | \bar{V} | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | \hat{V} | \Psi_u \rangle \langle \Psi_u | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_s)(E_0 - E_t)(E_0 - E_u)} \quad (2.28)
\end{aligned}$$

Para simplificar las expresiones para $E^{(3)}$ y $E^{(4)}$, se definen los arreglos u , v y Δ , y se les expande en términos de integrales y amplitudes:

$$u_s = \sum_t^D \frac{\langle \Psi_s | \bar{V} | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_t)} \quad (2.29)$$

$$u_i^a = - \sum_{jb} (ja || ib) a_j^b - \frac{1}{2} \sum_{jbc} (ja || bc) a_{ij}^{bc} - \frac{1}{2} \sum_{jkb} (jk || ib) a_{jk}^{ab} \quad (2.30)$$

$$\begin{aligned}
u_{ij}^{ab} &= \sum_c [(ab || cj) a_i^c - (i \leftrightarrow j)] - \sum_k [(kb || ij) a_k^a - (a \leftrightarrow b)] \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{cd} (ab || cd) a_{ij}^{cd} + \frac{1}{2} \sum_{kl} (kl || ij) a_{kl}^{ab} \\
&- \sum_{kc} [(kb || jc) a_{ik}^{ac} - (a \leftrightarrow b) - (i \leftrightarrow j) + (ia \leftrightarrow jb)] \quad (2.31)
\end{aligned}$$

$$u_{ijk}^{abc} = \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned}
&\sum_c [(bc || ck) a_{ij}^{ac} - (a \leftrightarrow b) - (a \leftrightarrow c) - (i \leftrightarrow k) - (j \leftrightarrow k) + (ia \leftrightarrow kb) + (ja \leftrightarrow kb) + (ia \leftrightarrow kc) + (ja \leftrightarrow kc)] + \\
&\sum_m [(cm || jk) a_{im}^{ab} - (a \leftrightarrow c) - (b \leftrightarrow c) - (i \leftrightarrow j) - (j \leftrightarrow k) + (ia \leftrightarrow jc) + (ja \leftrightarrow kc) + (ib \leftrightarrow jc) + (jb \leftrightarrow kc)]
\end{aligned}$$

$$v_s = \sum_t^Q \sum_u^D \frac{\langle \Psi_s | \bar{V} | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | \bar{V} | \Psi_u \rangle \langle \Psi_u | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_t)(E_0 - E_u)} \quad (2.33)$$

$$v_i^a = \frac{1}{2} \sum_{jkb} (jk || bc) [a_i^b a_{jk}^{ca} + a_j^a a_{ik}^{cb} + 2a_j^b a_{ik}^{ac}] \quad (2.34)$$

$$v_{ij}^{ab} = \frac{1}{4} \sum_{jkb} (kl || cd) [a_{ij}^{cd} a_{kl}^{ba} - 2(a_{ij}^{ac} a_{kl}^{bd} + a_{ij}^{bd} a_{kl}^{ac}) - 2(a_{ik}^{ab} a_{jl}^{cd} + a_{ik}^{cd} a_{jl}^{ab}) + 4(a_{ik}^{ac} a_{jl}^{bd} + a_{ik}^{bd} a_{jl}^{ac})] \quad (2.35)$$

$$\Delta_i^a = (\varepsilon_a - \varepsilon_i); \quad \Delta_{ij}^{ab} = (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j); \quad \Delta_{ijk}^{abc} = (\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k); \quad \text{etc.} \quad (2.36)$$

En términos de las definiciones anteriores, las energías MP3 y MP4 se pueden expresar como:

$$E_{MP3} = E_{MP2} + \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} u_{ij}^{ab} \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} E_{MP4} = & E_{MP3} - E^{(2)} \frac{1}{4} \sum_{ijab} |a_{ij}^{ab}|^2 - \sum_{ia} \frac{|u_i^a|^2}{\Delta_i^a} - \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{|u_{ij}^{ab}|^2}{\Delta_{ij}^{ab}} \\ & - \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} \frac{|u_{ijk}^{abc}|^2}{\Delta_{ijk}^{abc}} + \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} v_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (2.38)$$

Los cinco términos en la energía MP4 son la renormalización y las contribuciones de simples, dobles, triples y cuádruples, respectivamente.

2.8 Energías HF, MP2, MP3 y MP4 proyectadas

Debido a que los espínorbitales de tipo α son diferentes de los asociados a los de espín β , la función de onda UHF no es autofunción del operador \hat{S}^2 . Por lo cual, al aplicar el operador \hat{S}^2 sobre la función UHF de un doblete, por ejemplo, en vez de 0.75 se obtiene un valor un poco mayor. Se dice entonces que hay contaminación de espín, i.e., que :

$$\Psi_{UHF} = C_1 \psi_{doblete} + C_2 \psi_{cuartete} + C_3 \psi_{sextete} + \dots \quad (2.39)$$

En general, la máxima contaminación de un estado de espín S proviene de la función con espín $S + 1$. Si Ψ_0 es la función UHF, el operador de aniquilación es:

$$\hat{A}_{s+1} = \frac{\hat{S}^2 - (s+1)(s+2)}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} \quad (2.40)$$

Actuando sobre Ψ_0 , permite eliminar la contaminación correspondiente a $S + 1$ y se obtiene una función de onda de Hartree-Fock no restringido proyectada, Ψ_{PUHF} :

$$\Psi_{PUHF} = \hat{A}_{s+1} \Psi_0 = \Psi_0 + \frac{\sum_{i \neq 0} \psi_j \langle \psi_j | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} = \Psi_0 + \tilde{\Psi}_1 \quad (2.41)$$

con un valor esperado de \hat{S}^2 mucho más cercano a $S(S+1)$.

En la ec. (2.41), el denominador de \hat{A}_{s+1} se encarga de que la función Ψ_{PUHF} esté normalizada y las ψ_j son determinantes correspondientes a excitaciones del determinante Ψ_0 obtenidos utilizando los orbitales virtuales UHF. La suma sobre las ψ_j puede ser restringida a las excitaciones dobles, debido a que \hat{H} contiene solamente operadores *mono*- o *bi*-electrónicos y que la función de onda UHF satisface el teorema de Brillouin, que establece que los determinantes monoexcitados $|\Psi_a^r\rangle >$ no interactúan con el determinante UHF $|\Psi_0\rangle >$:

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = 0 \quad (2.42)$$

La fórmula de la energía de Hartree-Fock proyectada es:

$$\begin{aligned} E_{PUHF} &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \frac{\sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{A}_{s+1} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{A}_{s+1} | \Psi_0 \rangle} \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \frac{\sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} \\ &= E_{UHF} + \Delta E_{PUHF} \end{aligned} \quad (2.43)$$

Es importante hacer notar que esta energía no obedece el principio variacional ya que la proyección se hace después de realizar el SCF. La justificación para utilizar estas energías PUFH es totalmente empírica: muchos autores coinciden en que los resultados que se obtienen para las energías reproducen mucho mejor los resultados experimentales que las energías UHF, sobre todo en el caso de los estados de transición.

Como una primera aproximación a la proyección de espín para energías UMP_n, la corrección de espín $\tilde{\Psi}_1$ puede ser reducida por la suma ya contenida en Ψ_1 , Ψ_2 , etc. Esto conduce a la siguiente aproximación para las energías proyectadas UMP_n:

$$E_{PMP2} = E_{UMP2} + \Delta E_{PUHF} \left[1 - \frac{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 \rangle} \right] \quad (2.44)$$

$$E_{PMP3} = E_{UPM3} + \Delta E_{PUHF} \left[1 - \frac{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 + \Psi_2 \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 \rangle} \right] \quad (2.45)$$

$$E_{PMP4} = E_{UPM4} + \Delta E_{PUHF} \left[1 - \frac{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 + \Psi_2 \Psi_3 \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 \rangle} \right] \quad (2.46)$$

2.9 Energías CI, CC y QCI

En el modelo de interacción de configuraciones, la función de onda se expresa como una combinación de determinantes de Slater Ψ_s :

$$\Psi_{CI} = \sum_s a_s \Psi_s \quad (2.47)$$

y se resuelve la ecuación de autovalores:

$$\sum_t H_{st} a_t = E_{CI} a_s; \quad H_{st} = \langle \Psi_s | \hat{H} | \Psi_t \rangle \quad (2.48)$$

La matriz Hamiltoniana cuyos elementos son los H_{st} es demasiado grande para ser guardada explícitamente, e. g., para una función de onda CI limitada a excitaciones simples y dobles el número de elementos es $O^4 V^4$. Además, la matriz de los H_{st} se caracteriza por ser poco poblada, siendo el número de elementos no cero del $O(O^2 V^2 N^2)$. En este caso conviene resolver las ecuaciones CI por métodos iterativos.

Para simplificar la discusión de los métodos CI, CC, y QCI, es conveniente definir operadores de sustitución simples, dobles, triples, etc.:

$$\hat{T}_1 = \sum_{ia} a_i^a t_i^a; \quad \hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab}; \quad \hat{T}_3 = \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} a_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc}; \quad \text{etc.} \quad (2.49)$$

Con estos operadores, una función de onda que contiene solamente excitaciones dobles se puede expresar como:

$$\Psi_{CID} = (1 + \hat{T}_2) \Psi_0 \quad (2.50)$$

y una que contiene excitaciones simples y dobles es:

$$\Psi_{CISD} = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2) \Psi_0 \quad (2.51)$$

Las ecuaciones para CISD pueden ser expresadas como:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \bar{H} | \hat{T}_2 \Psi_0 \rangle &= E_{corr}; \\ \langle \Psi_i^a | \bar{H} | (\hat{T}_1 + \hat{T}_2) \Psi_0 \rangle &= a_i^a E_{corr}; \\ \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H} | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2) \Psi_0 \rangle &= a_{ij}^{ab} E_{corr} \end{aligned} \quad (2.52)$$

donde $\bar{H} = \hat{H} - E_{HF}$. Aprovechando la definición del arreglo de u que se dio en la sección anterior, estas ecuaciones pueden ser escritas de la siguiente manera:

$$E_{corr} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} (ij||ab); \quad (2.53)$$

$$(\Delta_i^a - E_{corr})a_i^a + u_i^a = 0; \quad (2.54)$$

$$(ab||ij) + (\Delta_{ij}^{ab} - E_{corr})a_{ij}^{ab} + u_{ij}^{ab} = 0 \quad (2.55)$$

Estas ecuaciones se resuelven iterativamente para obtener E_{corr} y las amplitudes. En este proceso, el tiempo de trabajo está dominado por el requerido para la formación de u en cada iteración, que es del $O(O^2N^4)$ de cpu.

Aunque la energía CI es variacional, tiene el problema de que no es consistente en tamaño (en inglés, *size - consistent*), lo que significa que E_{CI} para X y Y a grandes distancias no es igual a la suma de E_{CI} para X y Y calculadas individualmente. Esto constituye una desventaja severa cuando se trata de calcular energías de reacción. Las energías MP_n , en cambio, son consistentes en tamaño, pero sería deseable disponer de un método tipo CI que sí sea consistente en tamaño. Los métodos Coupled-cluster (CC) y QCI (Quadratic CI) cumplen con esa condición.

Las expresiones para la E_{corr} de acuerdo a estos dos métodos se pueden escribir como:

$$E_{corr} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} (ij||ab); a_i^a = 0; (ab||ij) + \Delta_{ij}^{ab} a_{ij}^{ab} + u_{ij}^{ab} + v_{ij}^{ab} = 0 \quad (2.56)$$

y

$$E_{corr} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} (ij||ab); \Delta_i^a a_i^a + u_i^a + v_i^a = 0; (ab||ij) + \Delta_{ij}^{ab} a_{ij}^{ab} + u_{ij}^{ab} + v_{ij}^{ab} = 0 \quad (2.57)$$

2.10 Energías B3LYP

La aproximación de la teoría de los funcionales de la densidad *DFT*, se basa en la estrategia del modelado de la correlación electrónica por medio de funcionales de la densidad electrónica.

El teorema de Hohenberg-Kohn demuestra la existencia de un funcional único de la densidad, que determina la energía del estado basal de un sistema y su densidad exacta. El teorema no indica la forma del funcional a utilizar.

Siguiendo el trabajo de Kohn y Sham, un funcional aproximado empleado comúnmente por los métodos DFT, es la energía electrónica dividida en varios términos:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.58)$$

donde E^T es el término de la energía cinética, E^V incluye los términos que describen la energía potencial de la atracción núcleo-electrón y la repulsión entre núcleos, E^J es el término de repulsión electrón-electrón, y E^{XC} es un término de intercambio y correlación que incluye parte de las interacciones electrón-electrón.

Todos los términos son, excepto la repulsión núcleo-núcleo, funciones de la densidad electrónica, ρ . E^J está dado por la siguiente expresión:

$$E^J = \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.59)$$

La suma $E^T + E^V + E^J$ corresponde a la energía clásica de la distribución de carga ρ . El término E^{XC} de la ec. (2.58) calcula el resto de los términos de la energía:

- la energía de intercambio, que resulta de la antisimetría de la función de onda de la mecánica cuántica.
- La correlación dinámica entre los movimientos de los electrones individualmente.

Hohenberg y Kohn demostraron que E^{XC} es determinado completamente por la densidad electrónica. En la práctica, E^{XC} es aproximada por una integral que involucra solo las densidades de espín y sus posible gradientes:

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d^3(\vec{r}) \quad (2.60)$$

donde ρ_α es la densidad de espín α , ρ_β es la densidad de espín β y ρ es la densidad electrónica total ($\rho_\alpha + \rho_\beta$).

E^{XC} se puede separar en dos partes, una se refiere al *intercambio* y otra a la *correlación*: corresponden a las interacciones entre electrones del mismo espín y de espines diferentes, respectivamente:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E_C(\rho) \quad (2.61)$$

Todos los términos en la ecuación anterior son funcionales de la densidad electrónica. Ambos componentes pueden ser de dos tipos diferentes: funcionales *locales*, que dependen solamente de la densidad electrónica ρ , o funcionales *gradiente-correctados*, que dependen tanto de la ρ como de su gradiente $\nabla\rho$.

Los cálculos DFT son ejecutados con el método iterativo *self-consistent Kohn-Sham DFT*, el cual es análogo al SCF.

Becke [51, 52] formuló un funcional híbrido, en el cual se incluye la combinación de las expresiones de intercambio Hartree-Fock y DFT con la correlación DFT:

$$E_{\text{híbrido}}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.62)$$

donde las c 's son constantes. El funcional *B3LYP*, desarrollado por Becke es el funcional que mejores resultados ha proporcionado para el estudio de reacciones.

2.11 Gradientes y derivadas segundas de la energía

El cálculo de gradientes analíticos, o primeras derivadas de la energía con respecto a las posiciones de los átomos, pueden mejorar la eficiencia en la optimización de geometrías en la búsqueda de estados estacionarios y estados de transición, hasta en un orden de magnitud. El cálculo de las segundas derivadas es, además, necesario para calcular el espectro vibracional.

CAPITULO 4

Recursos de computo

4.1 Equipo de computo

Por el tipo de programas y recursos que se necesitaban para llevar a cabo los cálculos, se utilizaron estaciones de trabajo. El equipo utilizado fué el siguiente:

1. Equipo ubicado en el laboratorio de supercómputo de la UAM-Iztapalapa:

- Servidor Power Challenge / Silicon Graphics
 - Modelo XL
 - 18 procesadores R8000
 - 47 Gigabytes en disco
 - 2 Gigabytes en RAM

2. Equipo ubicado en el área de Química Cuántica:

- (a) Estación de trabajo IBM
 - Modelo 355
 - 1 Procesador RS/6000
 - 2 Gigabytes en disco
 - 32 Megabytes de RAM
- (b) Estación de trabajo Power Indigo 2 / Silicon Graphics
 - 1 Procesador R8000
 - 4 Gigabytes en disco
 - 64 Megabytes en RAM
- (c) Estación de trabajo Indy / Silicon Graphics
 - 1 Procesador R4000
 - 3 Gigabytes en disco

- 32 Megabytes en RAM
- (d) Estación de trabajo O2 / Silicon Graphics
- 1 Procesador R5000
 - 2 Gigabytes en disco
 - 32 Megabytes en RAM
- (e) Servidor Origin 200 / Silicon Graphics
- 2 Procesadores R10000
 - 40 Gigabytes en disco
 - 256 Megabytes en RAM
3. También se tuvo acceso a las facilidades del equipo de cómputo de la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico (DGSCA) de la UNAM:
- (a) CRAY-YMP 4/464
- 4 Procesadores
 - 38.4 Gigabytes en disco
 - SSD (Dispositivo de Almacenamiento de Estado Slido) ste es un banco de memoria auxiliar RAM de 128 MW (1 GB)
- (b) Origin 2000 Silicon Graphics
- 32 Procesadores R10000
 - 65 Gigabytes en disco
 - 10 Gigabytes en RAM

4.2 Programas

4.2.1 Gaussian 94

Es un sistema de programas para llevar a cabo una variedad de cálculos *semiempíricos*, *ab-initio* y *de la teoría de los funcionales de la densidad*. Gaussian 94[54] es capaz de predecir varias propiedades de moléculas y reacciones, incluyendo:

- Energías y estructuras moleculares.
- Energías y estructuras de estados de transición
- Frecuencias vibracionales
- Espectros IR y Raman
- Propiedades termodinámicas
- Energías de reacción y de enlace

- Caminos de reacción
- Orbitales moleculares
- Cargas atómicas
- Potenciales electrostáticos y densidades electrónicas

El Gaussian 94 es una herramienta poderosa para explorar áreas de interés químico, como son mecanismos de reacción y superficies de energía potencial.

4.2.2 SPARTAN

SPARTAN [55] es un programa que consiste en los siguientes módulos: *interfase gráfica, ab-initio, DFT, semiempíricos, mecánica molecular, propiedades y gráficos*. SPARTAN puede ejecutar y extraer datos de programas externos como son el G94.

Entre las características del SPARTAN se encuentran:

1. La construcción y edición de moléculas.
2. La preparación de datos para obtener la energía y las propiedades de la molécula con el nivel de cálculo que se requiera.
3. A partir de la interfase gráfica se pueden representar los orbitales moleculares, las densidades electrónicas, de espín, los potenciales electrostáticos, tanto en volumen como en contornos.
4. También se pueden manipular las estructuras obtenidas de la optimización.
5. Se puede seguir un mecanismo de reacción.
6. Ver el movimiento de la molécula a lo largo de una o varias coordenadas de reacción.
7. Calcular las frecuencias IR, y ver el movimiento de los modos normales de vibración.
8. Calcular la energía y la función de onda de la molécula
9. Determinar la geometría de equilibrio de la molécula o el estado de transición.

Cabe resaltar que el programa que más se utilizó fue el Gaussian 94, debido a que en su formato, la descripción de la molécula es con la matriz Z a diferencia de SPARTAN que lo hace en coordenadas cartesianas. Además de que se puede tener un poco más de control sobre esta entrada, ya que se puede modificar la geometría dependiendo de lo que se quiera estudiar, como puede ser el movimiento de un enlace o de un ángulo. También ayuda a darse cuenta en que parte de la molécula no puede converger y de esta forma cambiar los átomos de referencia que se tomaron. El SPARTAN principalmente fue utilizado como interfase gráfica.

CAPITULO 5

Resultados y Discusión

En este trabajo, se estudió el camino de reacción (1.10) para el inicio de la oxidación troposférica de tolueno y xilenos. Se determinaron las estructuras y energías de los reactivos, productos y estados de transición, y, en el caso del tolueno, también del complejo pre-reactivo.

5.1 Tolueno

5.1.1 Aductos

Los primeros cálculos se realizaron con el método semiempírico PM3 para tener una idea de las geometrías de los sistemas involucrados, obteniéndose distancias, ángulos de valencia, ángulos diedros aproximados, los cuales fueron posteriormente utilizados como punto de partida en optimizaciones de geometrías por métodos más complejos. Para el método PM3 la estructura más estable del aducto de adición corresponde a la adición del radical OH en posición *para*, lo cual se puede explicar por el hecho de que, en esa posición, no se encuentra el problema del impedimento estérico. Sin embargo, experimentalmente la adición ocurre preferentemente en la posición *orto*.

Las geometrías PM3 se volvieron a optimizar a nivel Hartree-Fock con la base 6-31G**, dando por resultado que el aducto más estable corresponde a la adición en posición *orto*, confirmando lo reportado experimentalmente.

De nueva cuenta, las geometrías HF se reoptimizaron con el método de correlación MP2, obteniéndose la misma selectividad que a nivel HF. Tomando estos nuevos resultados se calcularon puntos simples a nivel MP4 y CC. También con el funcional B3LYP, se hizo un punto simple y además se optimizó partiendo de la geometría MP2, coincidiendo con los resultados de selectividad obtenidos anteriormente.

Inicialmente, por las consideraciones experimentales y tomando en cuenta el efecto estérico que podría tener el grupo metilo sobre el radical OH para la adición,

Tolueno	PMP2 6-31G*	PMP2 6-31G**	PMP4 6-31G**	MP2 6-31G**	MP4 6-31G**	MP2 (full) 6-31G**
orto	0	0	0	0	0	0
C1	-0.48	-0.62	-0.5	-0.49	-0.4	-0.55
meta	1.844	1.902	1.809	1.803	1.756	1.826
para	1.603	1.66	1.53	1.675	1.544	1.7
Tolueno	BLYP	B3LYP 6-31G**	CC//MP2 6-31G**	CC//B3LYP 6-31G**	PM3	
orto	0	0	0	0	0	
C1	1.646	1.443	-0.25	-0.28	5.124	
meta	1.783	1.697	1.514	1.518	0.291	
para	1.026	1.081	1.366	1.327	-0.7	

Tabla 5.1: Energías relativas de los productos de la adición del radical *OH* en tolueno, con distintos métodos

solo se investigaron las posiciones *orto*, *meta* y *para* del tolueno. Pero al ver que este efecto pasó a segundo plano al ser más relevante la adición en posición *orto*, se decidió calcular el aducto formado por la adición del radical *OH* en la posición del C_1 . Se continuó con la misma metodología que para obtener los aductos anteriores, comenzando con el método semiempírico PM3: la energía obtenida es más alta, del orden de 5 kcal/mol con respecto a la adición en posición *orto*. El resultado MP2, sin embargo, da una energía más negativa que la del aducto en posición *orto*, aunque solamente por aproximadamente 0.5 kcal/mol. Se calcularon puntos simples a nivel MP4 y CC, confirmando los resultados obtenidos con MP2. Los cálculos se repitieron utilizando el método B3LYP, tanto como punto simple a la geometría MP2 como con optimización total, encontrándose, en ambos casos, que la energía del aducto en el Carbono C_1 es bastante mayor que la del aducto en *orto* y, aún, que en *para*. A fin de tratar de confirmar estos resultados se tomaron las geometrías optimizadas de todos los aductos con B3LYP y se calcularon puntos simples a nivel CC, dando resultados que concuerdan con MP2, es decir, que la adición en C_1 conduce al aducto más estable, como se puede ver en la tabla (5.1). Desgraciadamente no hay datos experimentales de productos que pudieran provenir, de manera directa, de este aducto, como es el caso de los cresoles que se identifican claramente entre los productos finales y que permiten estimar la proporción de aductos de adición en las posiciones *orto*, *meta* y *para*.

5.1.2 Perfil de energía

Para obtener el perfil de energía se realizó el cálculo a nivel semiempírico PM3, para saber cual sería la ruta que seguiría el radical *OH* al adicionarse en el anillo. Se

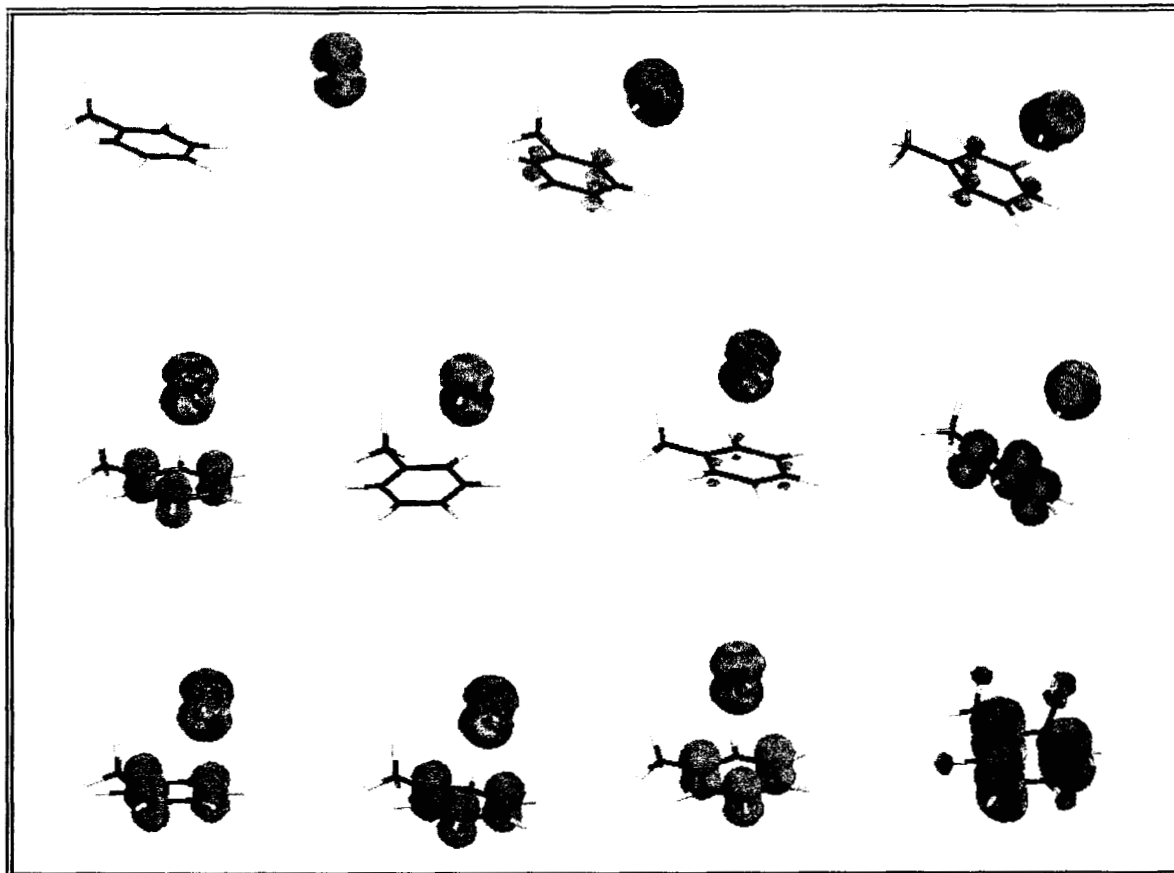


Figura 5.1: Representación de la densidad de espín de la adición del radical OH al tolueno.

estudiaron dos caminos:

1. Partiendo del producto más estable experimentalmente, el aducto en posición *orto*, se comenzó por aumentar la distancia $O-C$, para de esta forma observar qué camino tomaría el radical OH . El radical OH se separó del anillo y fue pasando de la posición *orto* a la *meta* para salir del dominio del anillo en el carbono en posición *para*, siempre manteniéndose a cierta distancia del anillo, sin formar enlace alguno con otro carbono. Lo que se observa en este camino, es que en ciertos puntos la densidad de espín del radical OH se distribuye en el anillo, y va disminuyendo hasta que, en cierta posición, el radical OH recupera toda la densidad de espín. en el siguiente punto se vuelve a distribuir la densidad, pero cambiando de signo y de posición en el anillo, como se puede observar en la figura (5.1).
2. En el otro camino que se consideró se colocó el radical OH a cierta distancia sobre el centro del anillo aromático, con el oxígeno apuntando hacia éste, y así ver hacia donde tenía preferencia el radical para adicionarse, pero la estructura que se obtuvo tiene una conformación diferente, ya que el radical OH se acomoda perpendicularmente al anillo aromático y con el átomo de hidrógeno apuntando hacia ese plano. Este sistema, que corresponde a un

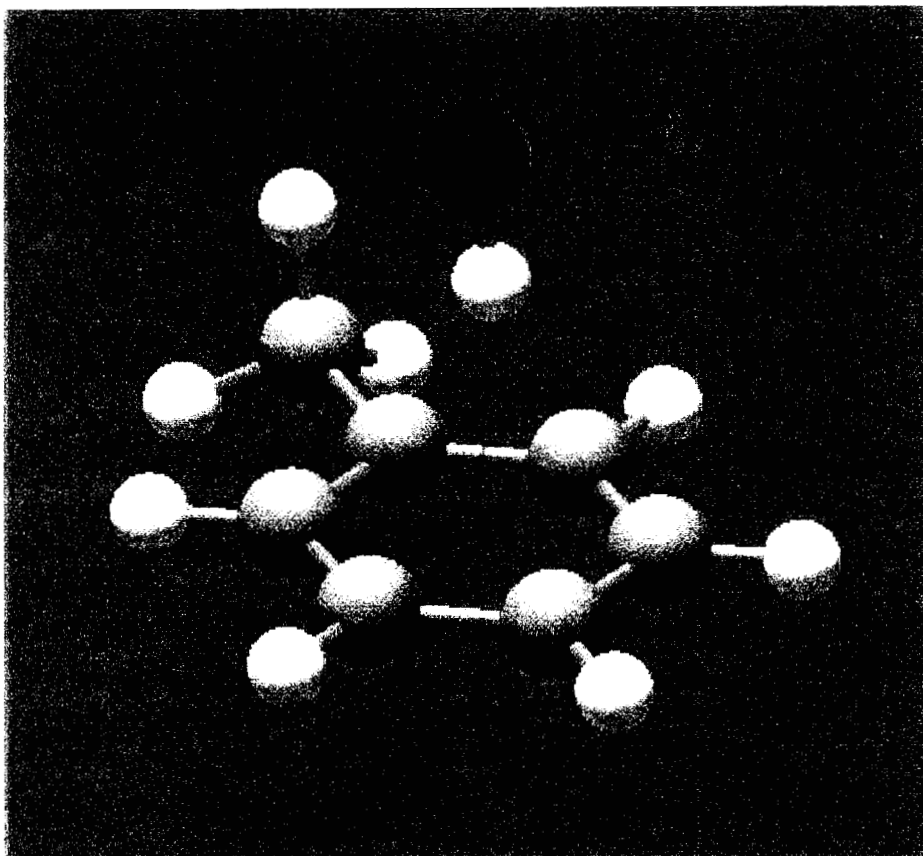


Figura 5.2: Estructura del complejo pre-reactivo.

estado estacionario, y al cual se le denominó complejo π pre-reactivo tiene una energía menor que la de los reactivos. Con este método PM3, la barrera que se obtiene para la formación de los aductos a partir del complejo pre-reactivo tiene una energía mayor que la de los reactivos, no pudiendo explicarse la observación experimental de las energías de activación negativas.

Las barreras para la adición en las posiciones C_1 , *orto*, *meta* y *para* son muy parecidas, todas del orden de una kcal/mol. Con este método la selectividad no es la observada, ya que favorece la adición en la posición *para*.

5.1.3 Pre-reactivo

El complejo pre-reactivo solamente se estudió en el caso del tolueno. La optimización de su geometría fue especialmente difícil debido a la gran flexibilidad del sistema. Después de múltiples intentos se llegó a la conclusión de que este sistema debía ser totalmente simétrico con respecto a un plano que divide en dos al ciclo. Con una matriz Z específicamente diseñada para tomar en cuenta esta simetría, se obtuvo, efectivamente, un mínimo, cuya energía es la más baja que hemos logrado obtener. El complejo pre-reactivo para el tolueno + OH está representado en la figura 5.2.

En este sistema, cuya simetría es C_s , el radical OH se aproxima al centro del anillo aromático, pero con el H apuntando hacia el anillo, a una distancia de 2.22 Å,

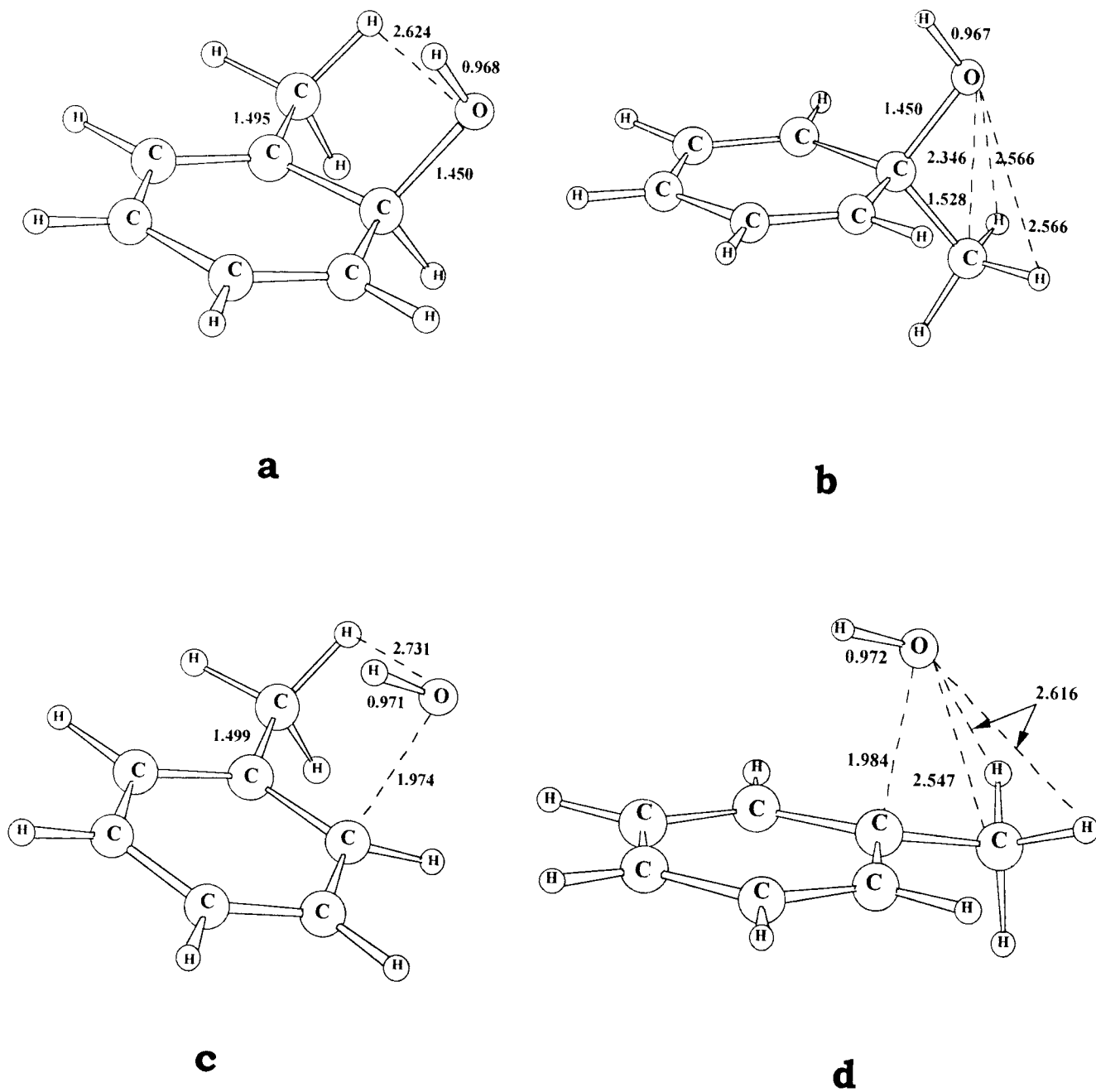


Figura 5.3: Geometrías de los aductos principales de la adición del radical OH al tolueno en posición orto (a) y C1 (b) con sus respectivos estados de transición (c y d).

a nivel MP2/6-31G** y el O está inclinado en la dirección del C_1 . La distancia del átomo de hidrógeno a los carbonos en posición 1, orto, meta y para es aproximadamente de 2.62 Å, mientras que la distancia $O - C$ es de 3.43, 3.45, 3.51 y 3.54 respectivamente.

El encontrar este sistema pre-reactivo es de suma importancia, como ya ha sido mencionado por otros autores para sistemas más pequeños [57, 58], ya que permite explicar la observación de energías de activación negativas, como las observadas en los perfiles de muchas reacciones de adición de radicales a dobles enlaces. En el caso específico del tolueno nos ayuda a explicar también la selectividad experimental, ya que la interacción del O del radical OH con los hidrógenos del grupo metilo le sirven de guía para, a partir del complejo pre-reactivo, adicionarse en la posición donde más cerca se encuentre de éstos. Por la posición en que se encuentra el radical, que es perpendicular al anillo y con el H apuntando hacia éste, se observa que lo que sucede es que el radical puede girar hacia cualquier carbono del anillo, pero como el O está levemente inclinado hacia el grupo metilo, y con ayuda de los hidrógenos de este grupo, tiende a preferir los carbonos que están más cerca del oxígeno, que son los carbonos que se encuentran en la posición 1 y en posición *orto*. Lo anterior explica porqué el aducto en C_1 es tan estable, lo que se ve en la figura 5.3. Al discutir, más adelante, lo que ocurre en el caso de los xilenos, se verá que en los aductos de los xilenos en C_1 también se observa esta interacción. Este efecto es característico de este tipo de adición: tal es el caso del sistema propeno-OH, en el cual se observa también esta misma interacción [59], ya que la conformación que toma es similar a la del aducto en C_1 .

También es interesante observar que a partir del complejo pre-reactivo se obtiene una superficie de energía potencial con varios estados de transición posibles, correspondientes a la adición en cualquiera de los carbonos de anillo; superficie que ya se comenzaba a vislumbrar cuando se comenzó a buscar el perfil de energía potencial con el primer método, en el que se separaba el radical a partir del producto.

En el caso de los xilenos, se hicieron algunos cálculos a nivel PM3 para confirmar la existencia de los complejos pre-reactivos.

5.1.4 Estados de transición

En la figura 5.3 se presentan los estados de transición correspondientes a la adición en las posiciones *orto* y C_1 del anillo aromático. Las distancias $C - O$ en las posiciones C_1 , *orto*, *meta* y *para* son 1.984, 1.974, 1.962 y 1.966 Å respectivamente. Los isómeros más estables, que son los de C_1 y *orto* son los que tienen más posibilidades, debido a la interacción del átomo de oxígeno con los hidrógenos del metilo. De hecho, para las dos adiciones se observa una rotación de este grupo, para el caso de la preferencia en *orto*, con una distancia corta de 2.73 Å entre $O \cdots H$ del grupo metilo y para C_1 la distancia es 2.62 Å. Esta interacción puede ser la responsable por la preferencia de la adición del OH en estas posiciones.

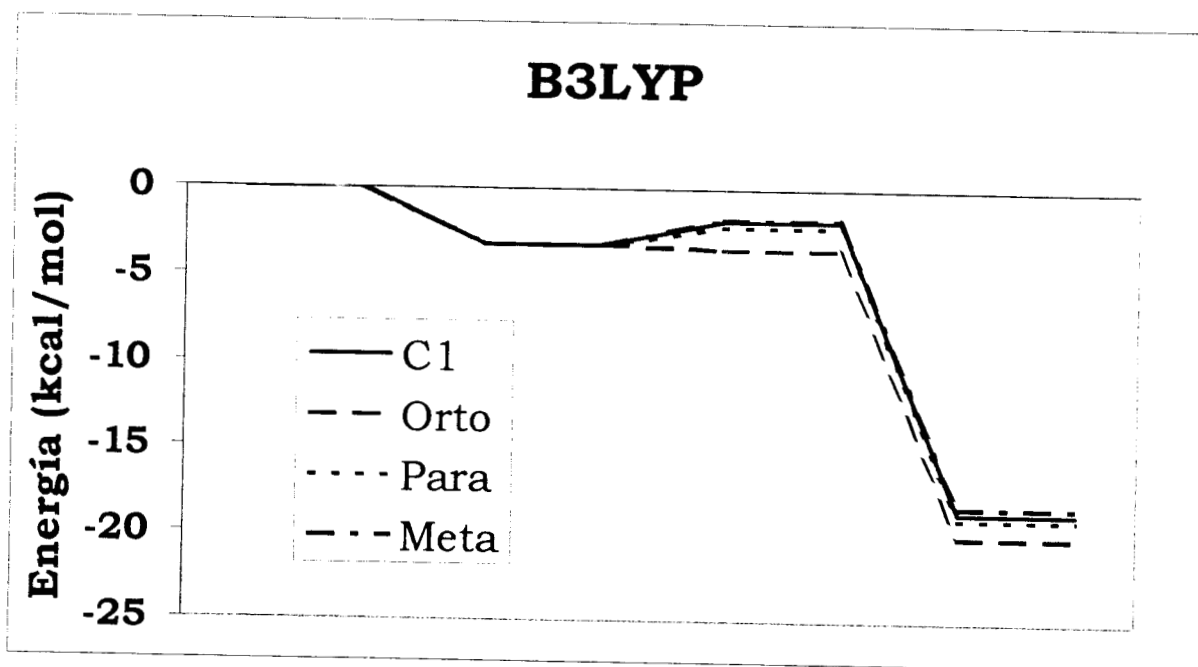
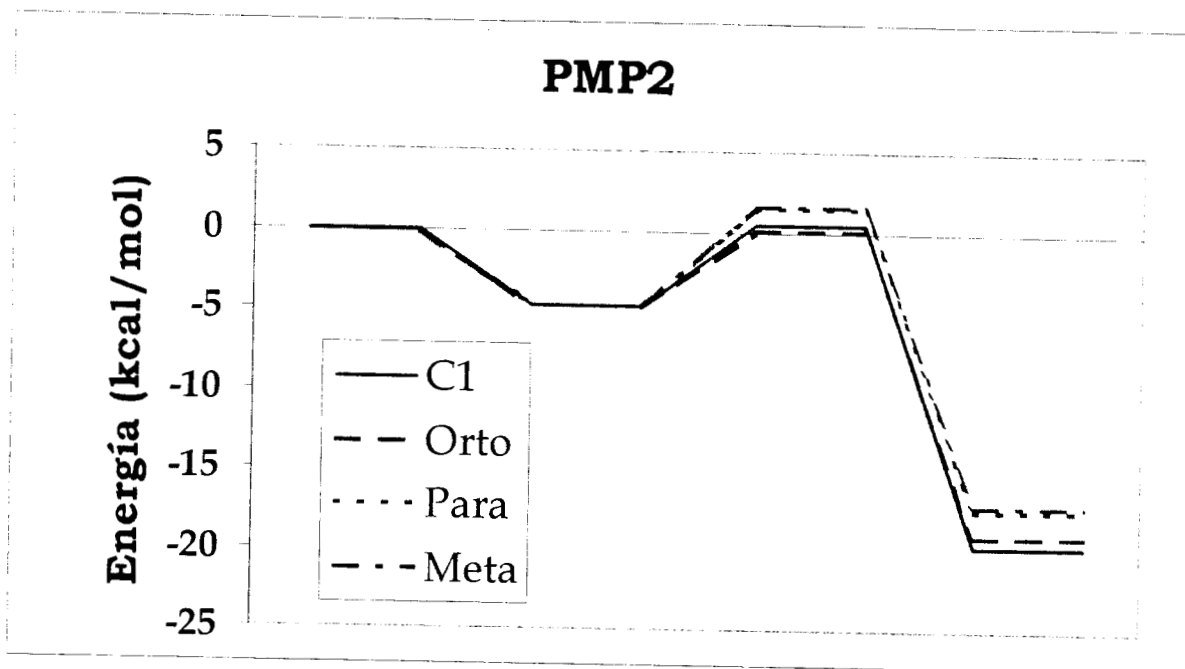


Figura 5.4: Perfil de reacción de la adición del radical *OH* al tolueno, con los métodos PMP2 y B3LYP.

Sistema	PMP2	PMP4 (SDTQ)	ZPE (HF)	TE (HF)	S ² (antes)	S ² (despues)	ν_i (HF)
OH	-75.533571	-75.548378	0.008706 (0.008753)	0.011067 (0.011113)	0.755	0.750	
toluene	-270.692288	-270.784646	0.135824 (0.12959)	0.141274 (0.135931)	0.0	0.0	
Complejo P-R	-346.233604		0.147945	0.155935	0.761	0.750	
Estados de transición							
C ₁ -TS	-346.225056						
o-TS	-346.225670	-346.328349	0.148420 (0.144896)	0.155647 (0.152583)	1.330	1.05	-352 (-649)
m-TS	-346.223377		0.148120	0.155442	1.342	1.06	-375
p-TS	-346.223620		0.148206	0.155523	1.338	1.06	-369
Aductos							
C ₁	-346.257167	-346.361711					
o-OH (I)	-346.256185	-346.360915	0.151047	0.157999	1.137	0.846	
m-OH (II)	-346.253164	-346.358032	0.150712	0.157742	1.134	0.845	
p-OH (III)	-346.253540	-346.358477	0.150814	0.157892	1.138	0.847	

Tabla 5.2: Energías totales (en hartrees) PMP2/6-31G** y PMP4//MP26-31G** y valores del $\langle S^2 \rangle$ a nivel MP2, antes y después de la proyección, de todos los sistemas involucrados en la reacción de adición tolueno + OH. La corrección vibracional al punto cero (ZPE), las energías térmicas (TE) y las frecuencias imaginarias (en cm⁻¹) en los estados de transición fueron calculados a nivel HF. Los valores indicados entre paréntesis fueron obtenidos con el método MP2. TS indica estado de transición, P-R complejo pre-reactivo, y los aductos-OH son los radicales hidroximetilciclohexadienil con el OH en orto, meta o para. Los números romanos en paréntesis se refieren a las fórmulas indicadas en el texto.

Los resultados MP2 y MP4 se muestran en la tabla (5.2). Las energías relativas PMP2 y B3LYP, están graficadas en la figura 5.4. Todas la energías de activación obtenidas con PMP2 son muy pequeñas, aunque levemente positivas. La que corresponde al aducto en *orto* es casi cero (0.12 kcal/mol). Le sigue la del aducto en C_1 (0.50 kcal/mol), la del *para* (1.40 kcal/mol) y finalmente la del *meta* (1.56 kcal/mol).

5.2 Xilenos

Las energías totales de las geometrías optimizadas a nivel MP2 y con la base 6-31G* están dadas en la Tabla 5.3, las correcciones térmicas fueron calculadas a nivel HF. De igual manera se muestran las $\langle S^2 \rangle$ antes y después de la proyección y las frecuencias imaginarias (ν_i), características de los estados de transición. La contaminación de espín es especialmente importante en los estados de transición y en los aductos, en los que hay una contribución considerable del cuadruplete. En la última columna de la Tabla 5.3 se presentan las energías de los productos calculadas con B3LYP/6-31G*/MP2/6-31G*. Los correspondientes valores de $\langle S^2 \rangle$ no se reportan ya que, en todos los casos, el valor antes de la proyección es de 0.78 y después de la proyección es de 0.75.

Las energías relativas, con las correcciones térmicas a las energías relativas calculadas a nivel HF se reportan con respecto a las de los reactivos, que están dadas en las tablas 5.4, 5.5 y 5.6 para todos los xilenos, junto con los datos experimentales. Se observa que las correcciones térmicas de los isómeros del mismo sistema son muy parecidas, con diferencias de alrededor de 0.0005 hartrees (0.3 kcal/mol).

Las energías de reacción obtenidas con ambos métodos están básicamente de acuerdo con lo reportado experimentalmente, aunque con el método PMP2 no se obtienen los valores negativos de la energía de activación que se observan en los datos experimentales, excepto con un aducto del *m*-xileno. Al sumarles las correcciones térmicas, las energías de activación siguen siendo positivas. Por otro lado, los resultados obtenidos con DFT dan energías de activación negativas incluso al sumarles las correcciones térmicas. Pero es sabido que este método tiende a subestimar la altura de las barreras de activación, y que aún en condiciones en que estas barreras deben ser claramente positivas, como es el caso en reacciones de abstracción de un átomo de hidrógeno de un alcano, el método B3LYP puede dar resultados inversos [56].

Las geometrías de los aductos de aductos de *m*-xileno, obtenidas con MP2, se reoptimizaron a nivel DFT para ver si se observaban diferencias importantes en las geometrías de los cuatro isómeros. Todas las diferencias de energía fueron muy pequeñas y casi del mismo valor, de 0.0014 a 0.0016 hartrees, indicando que las geometrías generadas por MP2 y DFT son muy parecidas.

A partir de las energías relativas de los aductos de los xilenos se pueden predecir estadísticamente los rendimientos esperados de los diferentes isómeros, utilizando la

Sistema	PMP2	ZPE(HF)	TE(HF)	S ² (antes)	S ² (despues)	ν_i (HF)	B3LYP
OH	-75.522571	0.008482	0.010842	0.755	0.750		-75.728473
<i>o</i>-XILENO + OH							
<i>o</i> -xileno	-309.799465	0.166211	0.172663	0.0	0.0		-310.898703
Estados de transición							
1-TS	-385.322026	0.178871	0.186979	1.331	1.051	-332	-386.631869
3-TS	-385.320348	0.178617	0.186949	1.339	1.061	-368	-386.631039
4-TS	-385.319225	0.178560	0.186878	1.339	1.062	-367	-386.630672
Aductos							
1-OH	-385.354096	0.181064	0.188968	1.134	0.846		-386.658480
3-OH (IV)	-385.349248	0.181282	0.189345	1.148	0.851		-386.656643
4-OH (V)	-385.348825	0.181273	0.189324	1.132	0.845		-386.657129
<i>m</i>-XILENO + OH							
<i>m</i> -xileno	-309.799202	0.165820	0.172440	0.0	0.0		-310.899199
Estados de transición							
1-TS	-385.320483	0.178234	0.186549	1.343	1.197	-347	-386.630789
2-TS	-385.323202	0.178556	0.186946	1.322	1.041	-318	-386.635973
4-TS	-385.321400	0.178405	0.186843	1.328	1.048	-338	-386.634222
5-TS	-385.318975	0.178049	0.186571	1.347	1.071	-366	-386.630536
Aductos							
1-OH	-385.352365	0.180538	0.188561	1.132	0.844		-386.657627
2-OH(VI)	-385.354420	0.181335	0.189405	1.131	0.844		-386.662373
4-OH (VII)	-385.352053	0.181159	0.189318	1.131	0.844		-386.660869
5-OH (VIII)	-385.348753	0.180758	0.188944	1.129	0.844		-386.657254
<i>p</i>-XILENO + OH							
<i>p</i> -xileno	-309.799132	0.165790	0.172463	0.0	0.0		-310.899143
Estados de transición							
1-TS	-385.320543	0.178289	0.186606	1.342	1.064	-341	-386.631573
2-TS	-385.321006	0.178308	0.186751	1.336	1.057	-337	-386.633461
Aductos							
1-OH	-385.352774	0.180642	0.188687	1.134	0.845		-386.658835
2-OH (IX)	-385.351613	0.181046	0.189187	1.024	0.842		-386.659899

Tabla 5.3: Se muestran las energías totales (en hartrees) PMP2/6-31G* y valores del $\langle S^2 \rangle$ a nivel MP2 antes y despues de la proyección de todos los sistemas involucrados en la reacción de adición de xilenos + OH. En la última columna se reportan las energías B3LYP//6-31G*. La corrección vibracional al punto cero (ZPE), las energías térmicas (TE) y las frecuencias imaginarias (en cm⁻¹) en los estados de transición fueron calculados a nivel HF. Los valores indicados entre parentesis fueron obtenidos con el método MP2. TS indica estado de transición, P-R complejo pre-reactivo, y los aductos-OH son los radicales hidroxi-ciclohexadienil con el OH en el carbon del anillo indicado. Los números romanos en pareéntesis se refieren a las fórmulas indicadas en el texto.

Sistema	PMP2	B3LYP	CT Relativo	Experimental
<i>o</i>-XILENO + OH				
Estados de transición				-0.7 ± 2
1-TS	<u>0.01</u>	<u>-2.95</u>	2.17	
3-TS	1.06	-2.42	2.16	
4-TS	1.76	-2.19	2.12	
Aductos				-18.4 ± 2
1-OH	<u>-20.12</u>	<u>-19.64</u>	3.43	
3-OH (IV)	-17.07	-18.49	3.66	
4-OH (V)	-16.81	-18.79	3.65	

Tabla 5.4: Energías de reacción y energías de activación PMP2/6-31G* y B3LYP/6-31G*//MP2/6-31G* (en kcal/mol) relativas a los reactantes, para el sistema *OH-o*-xileno. Los valores de las CT relativas dadas en la cuarta columna, han sido determinadas a nivel HF. Las energías de las estructuras más estables están subrayadas.

Sistema	PMP2	B3LYP	CT Relativo	Experimental
<i>m</i>-XILENO + OH				
Estado de transición				-0.1 ± 2
1-TS	0.81	-1.96	2.05	
2-TS	<u>-0.90</u>	<u>-5.20</u>	2.30	
4-TS	0.23	-4.11	2.23	
5-TS	1.76	-1.80	2.06	
Aductos				-17.9 ± 2
1-OH	-19.20	-18.80	3.31	
2-OH (VI)	<u>-20.49</u>	<u>-21.77</u>	3.84	
4-OH (VII)	-19.00	-20.83	3.79	
5-OH (VIII)	-16.93	-18.57	3.55	

Tabla 5.5: Energías de reacción y energías de activación PMP2/6-31G* y B3LYP/6-31G*//MP2/6-31G* (en kcal/mol) relativas a los reactantes, para el sistema *OH-m*-xileno. Los valores de las CT relativas dadas en la cuarta columna, han sido determinadas a nivel HF. Las energías de las estructuras más estables están subrayadas.

Sistema	PMP2	B3LYP	CT Relativo	Experimental
<i>p</i>-XILENO + OH				
Estados de transición				-0.6± 1.0
1-TS	0.73	-2.48	2.07	
2-TS	<u>0.44</u>	<u>-3.67</u>	2.16	
Aductos				-18.7± 2
1-OH	<u>-19.50</u>	-19.59	3.38	
2-OH (IX)	<u>-18.77</u>	<u>-20.26</u>	3.69	

Tabla 5.6: Energías de reacción y energías de activación PMP2/6-31G* y B3LYP/6-31G*//MP2/6-31G* (en kcal/mol) relativas a los reactivos, para el sistema *OH-p*-xileno. Los valores de las CT relativas dadas en la cuarta columna han sido determinadas a nivel HF. Las energías de las estructuras más estables están subrayadas.

Sistema	PMP2	B3LYP
<i>o</i>-XILENO + OH		
1-OH	99.6%	79%
3-OH (IV)	0.2%	7.5%
4-OH (V)	0.1%	13.2%
<i>m</i>-XILENO + OH		
1-OH	30.2%	1.5%
2-OH (VI)	60.8%	68.5%
4-OH (VII)	8.8%	29.7%
5-OH (VIII)	0.2%	0.4%
<i>p</i>-XILENO + OH		
1-OH	77.2%	19.0%
2-OH (IX)	22.8%	81.0%

Tabla 5.7: Porcentajes estimados del rendimiento estadístico de los isómeros de los aductos de *OH*-xileno con las geometrías PMP2/6-31G* y B3LYP/6-31G**//MP2/6-31G*.

siguiente expresión:

$$\%k = \frac{\omega_k e^{E_k/RT}}{\sum_i \omega_i e^{E_i/RT}} \quad (5.1)$$

Los porcentajes obtenidos, calculados a partir de las energías relativas dadas en las tablas 5.4, 5.5 y 5.6 se dan en la tabla 5.7. Las pequeñas diferencias en las energías relativas se magnifican al calcular los porcentajes, pero las principales tendencias siguen siendo las mismas en ambos métodos, excepto en el caso del *p*-xileno, donde los porcentajes de los isómeros se invierten.

Los parámetros geométricos relevantes están indicados en las figuras 5.5, 5.7 y 5.9. En donde se representan, para cada caso, el aducto más estable de la adición de *OH* así como el que corresponde a la adición en el C_1 y sus correspondientes estados de transición.

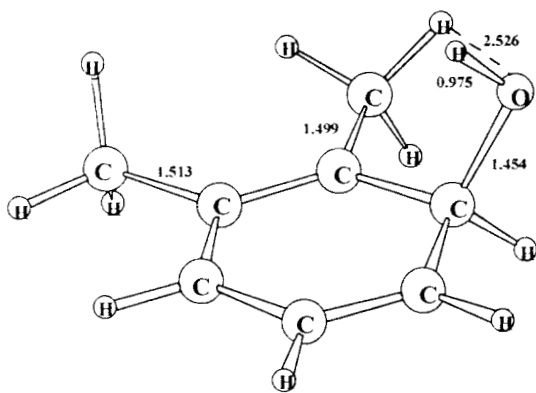
Las tres interacciones específicas que parecen ser responsables de la estabilidad de ciertos isómeros con respecto a los demás, son las siguientes:

- La interacción de los pares solitarios sobre el átomo de oxígeno con los átomos de hidrógeno del grupo metilo más cercano, tal como se observó con el tolueno: se nota una pequeña rotación del metilo a fin de minimizar la distancia $C \cdots H$.
- La interacción del átomo de oxígeno con el átomo de carbono del grupo metilo, cuando el primero se encuentra en el C_1 . Esta interacción depende de la distancia $C \cdots O$.
- La interacción entre los dos pares solitarios del oxígeno y los hidrógenos del grupo metilo; la distancia entre estos átomos es de 2.57Å.

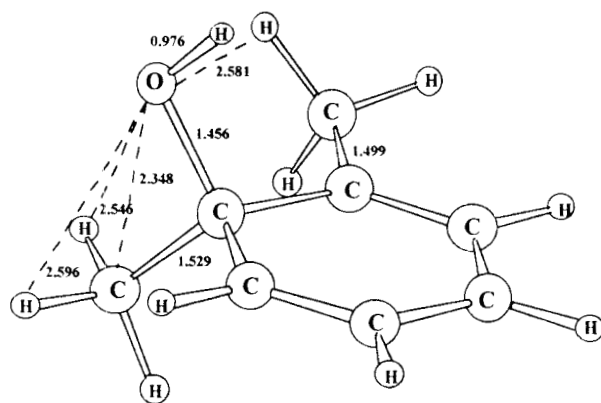
En las figuras 5.6, 5.8 y 5.10 se representan los perfiles de reacción de adición de los tres xilenos en términos de las energías de los métodos PMP2 y B3LYP incluyendo las correcciones térmicas.

5.2.1 Reacción de adición *OH*+ *o*-xileno

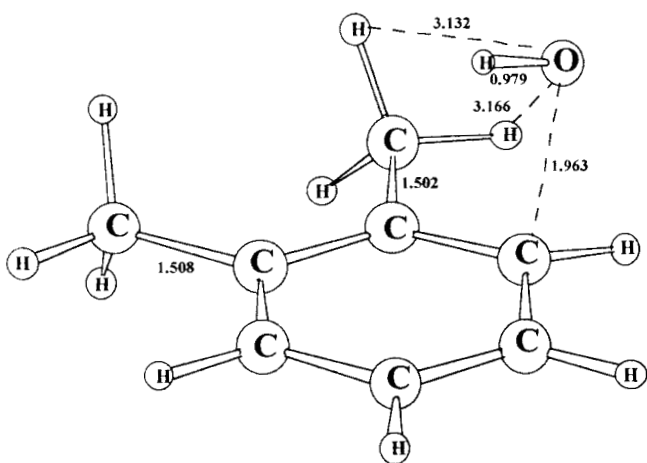
En el caso del *o*-xileno, la posibilidad de la adición sobre el C_1 ha sido considerada también en trabajos experimentales para explicar la formación del producto final biacetil. En los dos métodos utilizados en este trabajo se observa la preferencia por la adición en esta posición: en el resultado PMP2, el aducto en C_1 es 3 kcal/mol más estable que los otros tres isómeros, mientras que con B3LYP es 1 kcal/mol más estable que el aducto 3 - *OH*. La estabilidad de este isómero puede ser atribuida a que todas las interacciones descritas anteriormente se pueden dar. En las figuras (5.5), es fácil observar que en la adición sobre el C_3 solo aparece la interacción del *H* del grupo metilo, y que en la adición sobre el C_4 ninguna de las interacciones estabilizantes puede ocurrir. Es extraño que los resultados con B3LYP no reflejan estos efectos.



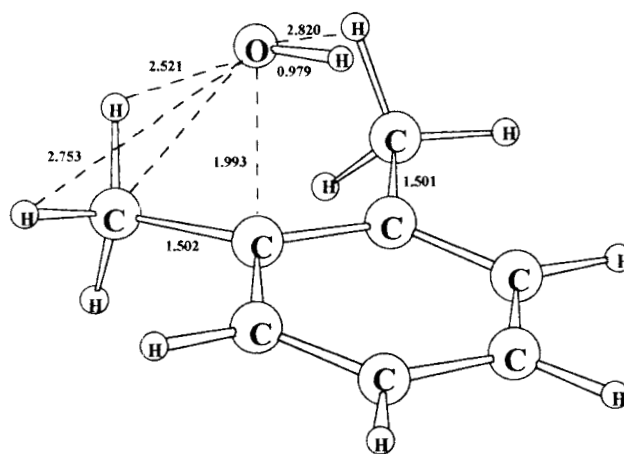
a



b



c



d

Figura 5.5: Geometrías de los aductos principales de la adición del radical OH al *o*-xileno en la posición más relevante (a) y en la posición C_1 (b) con sus respectivos estados de transición (c y d).

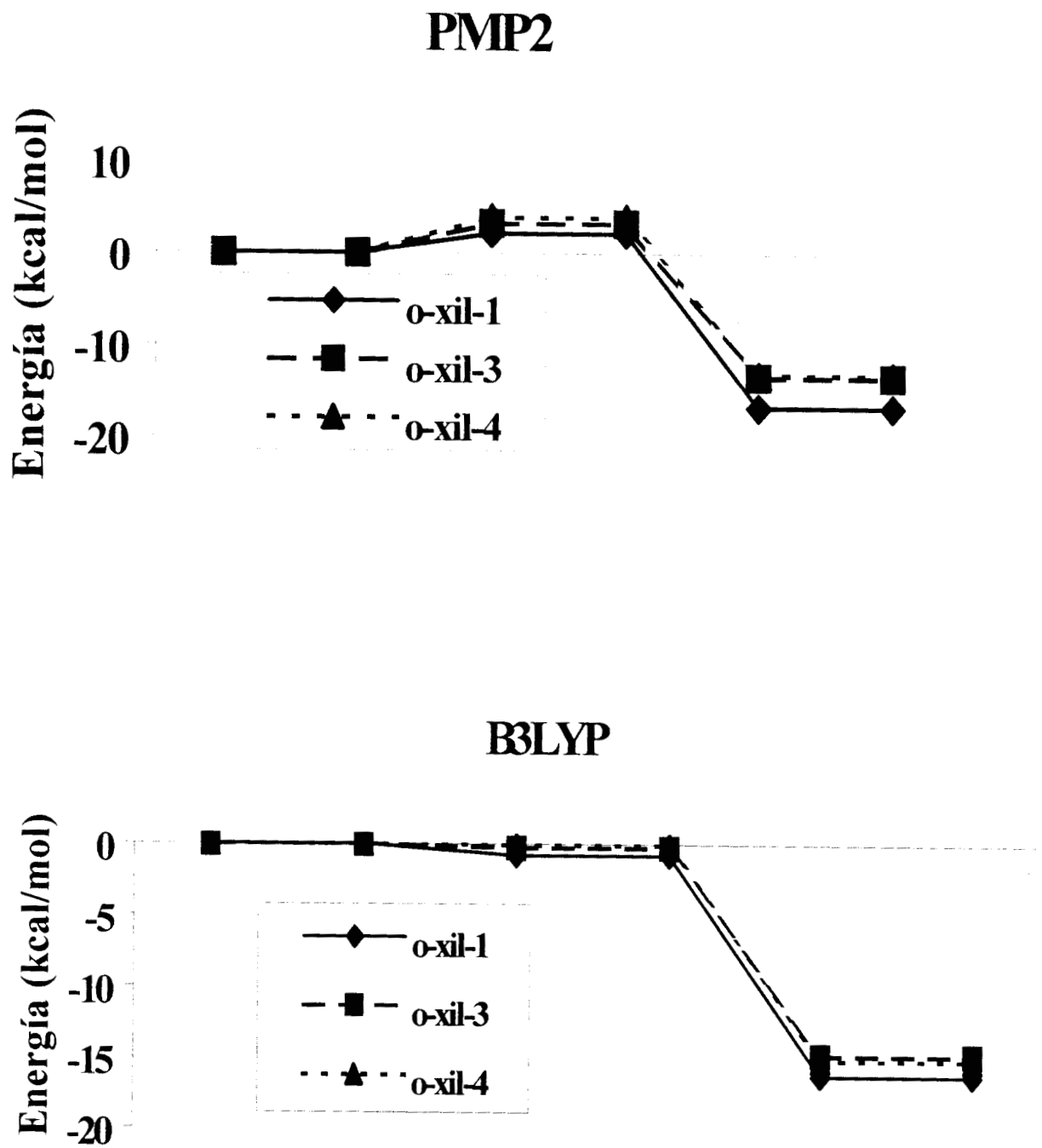


Figura 5.6: Perfil de reacción para *o*-xileno, con el método PMP2 y B3LYP.

El estado de transición para la adición en C_1 también presenta una energía menor que la de los demás isómeros. En la figura (5.5) se muestran las interacciones de estabilización correspondientes. En este sistema, se nota claramente como rotan los grupos metilo para favorecer la interacción con el radical OH .

5.2.2 Reacción de adición $OH + m$ -xileno

Se consideraron cuatro isómeros resultantes de la adición del OH al m -xileno. La estructura de más baja energía y el isómero en C_1 están representados en la figura (5.7). Los cálculos muestran que el isómero en C_2 es claramente favorecido, de acuerdo con los resultados experimentales (Figura (5.7)). Los resultados PMP2 y B3LYP no concuerdan con respecto a cuál es el siguiente isómero más estable. En el isómero de adición en el C_1 aparecen las interacciones ya mencionadas, mientras que en la adición en C_4 la interacción con el grupo metilo adyacente es posible. En el método B3LYP, el más favorecido es el isómero en $4-OH$, y las energías para los isómeros en $1-OH$ y $5-OH$ son prácticamente iguales, a pesar de que en este último no hay ninguna interacción posible.

El estado de transición correspondiente a la formación del aducto $2-OH$ es 1 kcal/mol más bajo que el de la adición en C_4 , y su energía de activación es la única que es negativa a nivel PMP2. Estas estructuras se observan en la figura (5.7). La barrera de formación para el aducto $1-OH$ es un poco más alta.

5.2.3 Reacción de adición $OH + p$ -xileno

Solo hay dos posiciones disponibles en la adición del radical OH al p -xileno. Los aductos están representados en la figura (5.9). En cualquiera de estas posiciones diferentes interacciones estabilizantes son posibles: las características de la adición en C_1 para el aducto $1-OH$, y la que involucra al radical OH con cualquiera de los dos grupos metilo en el aducto $2-OH$. Por esta razón los dos métodos utilizados, PMP2 y B3LYP, no concuerdan. Las geometrías de los estados de transición se muestran en la figura (5.9)

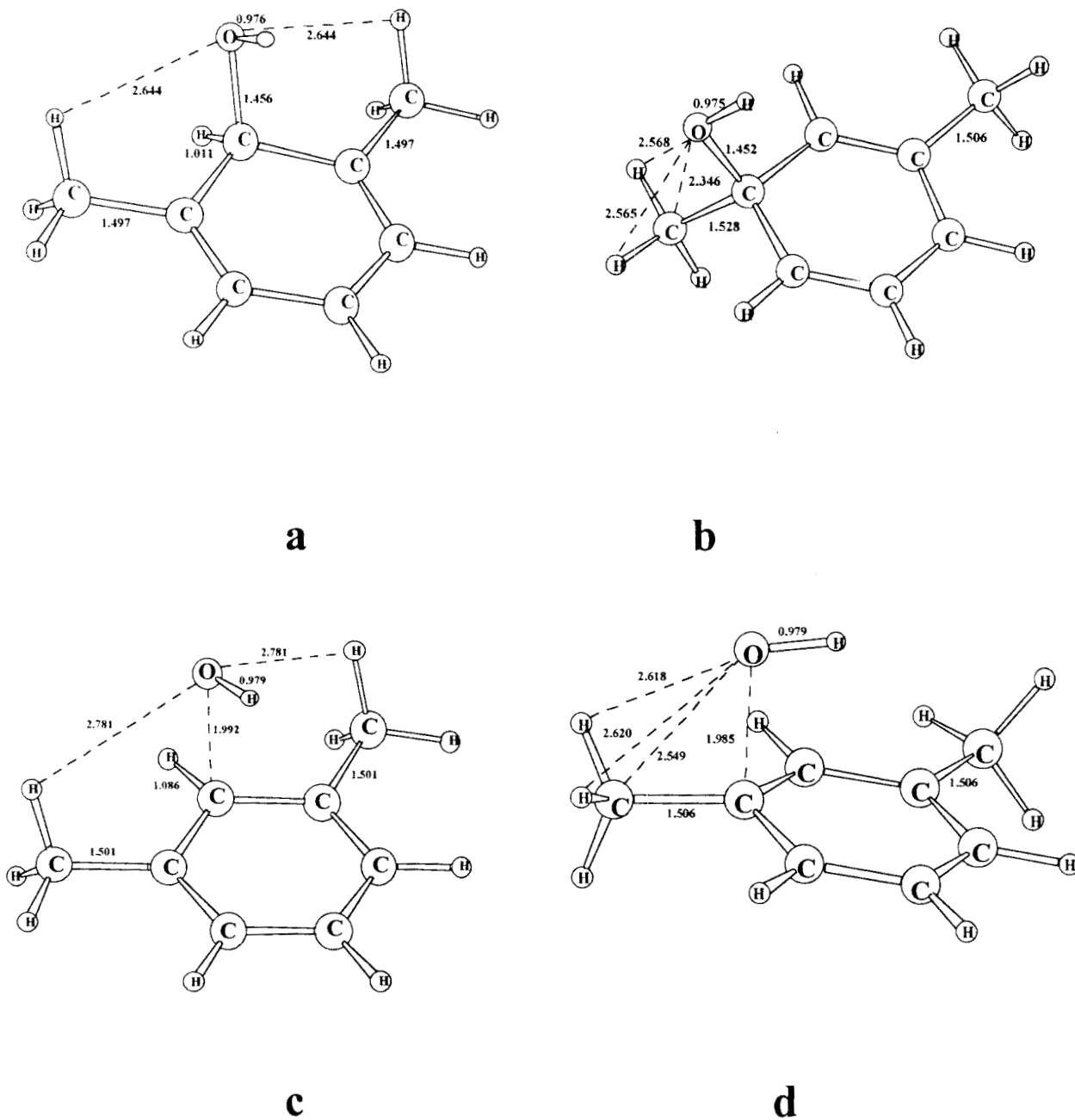


Figura 5.7: Geometrías de los aductos principales de la adición del radical OH al *m*-xileno en la posición más relevante (a) y en la posición C_1 (b) con sus respectivos estados de transición (c y d).

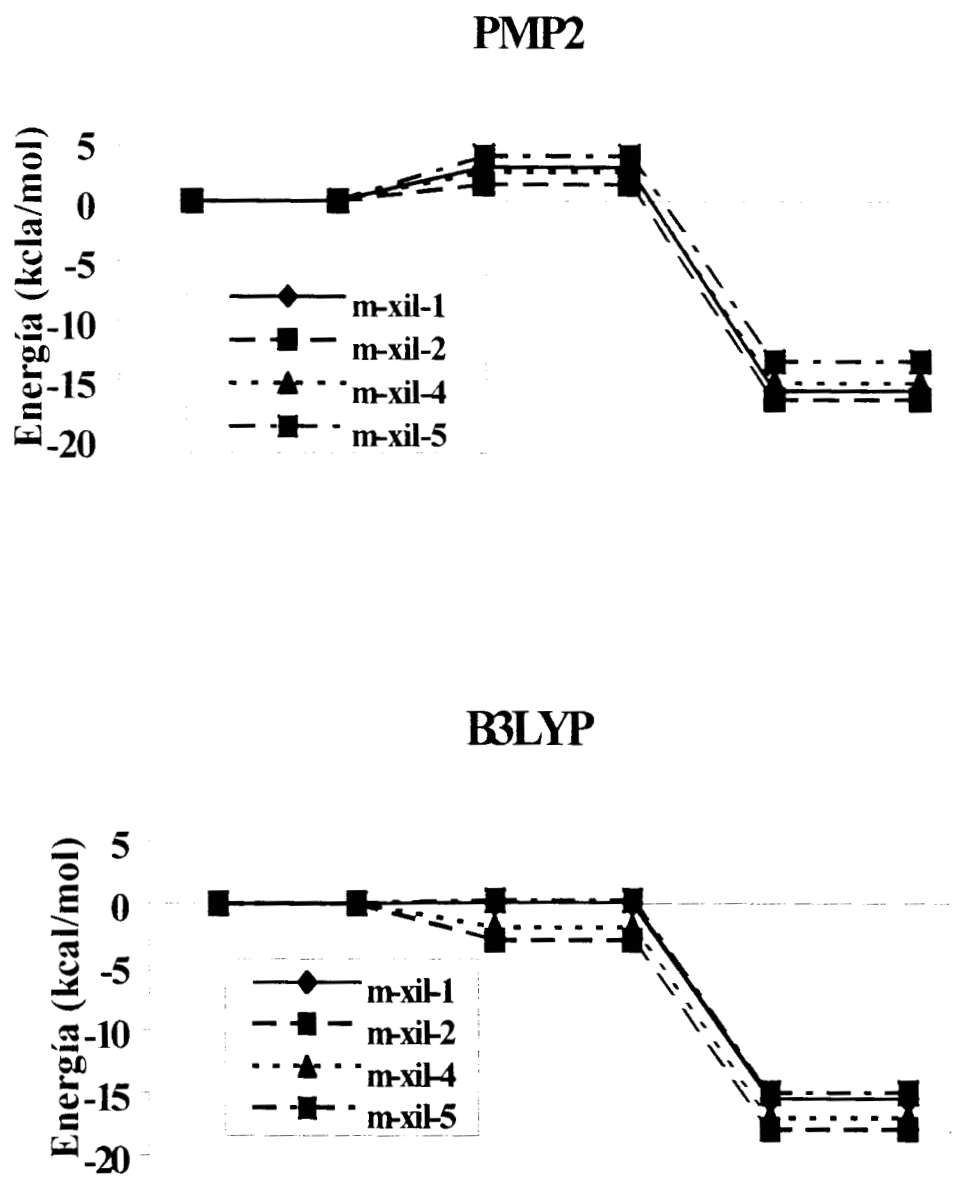
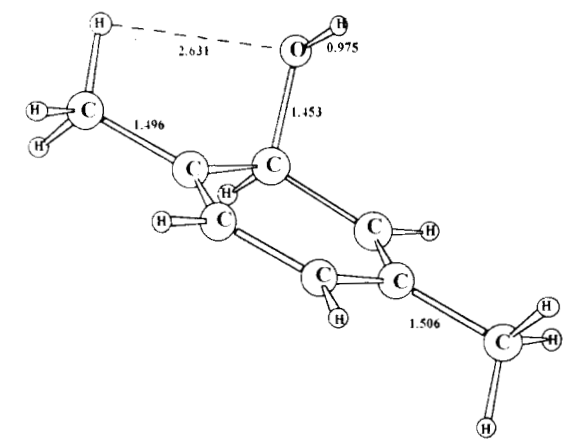
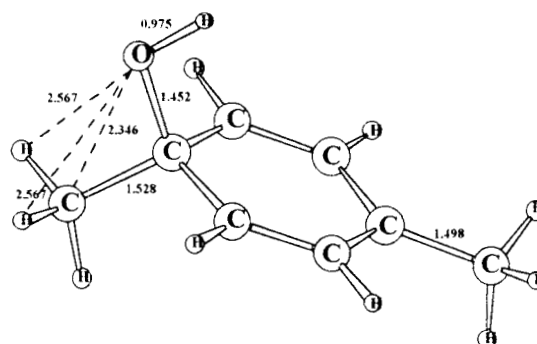


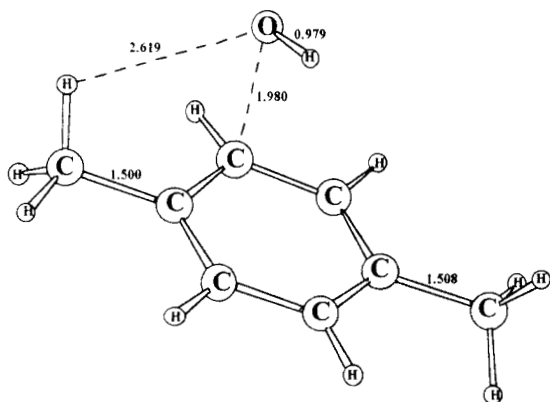
Figura 5.8: Perfil de reacción para *m*-xileno, con el método PMP2 y B3LYP.



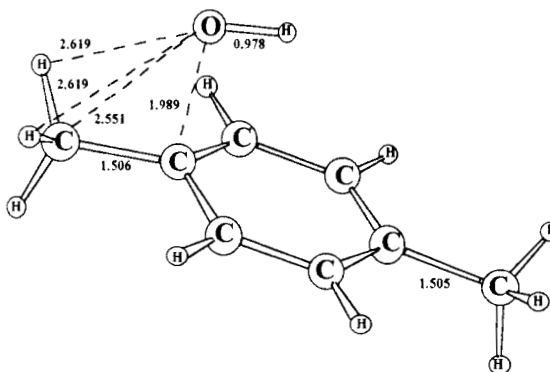
a



b



c



d

Figura 5.9: Geometrías de los aductos principales de la adición del radical OH al p -xileno en la posición más relevante (a) y en la posición C_1 (b) con sus respectivos estados de transición (c y d).

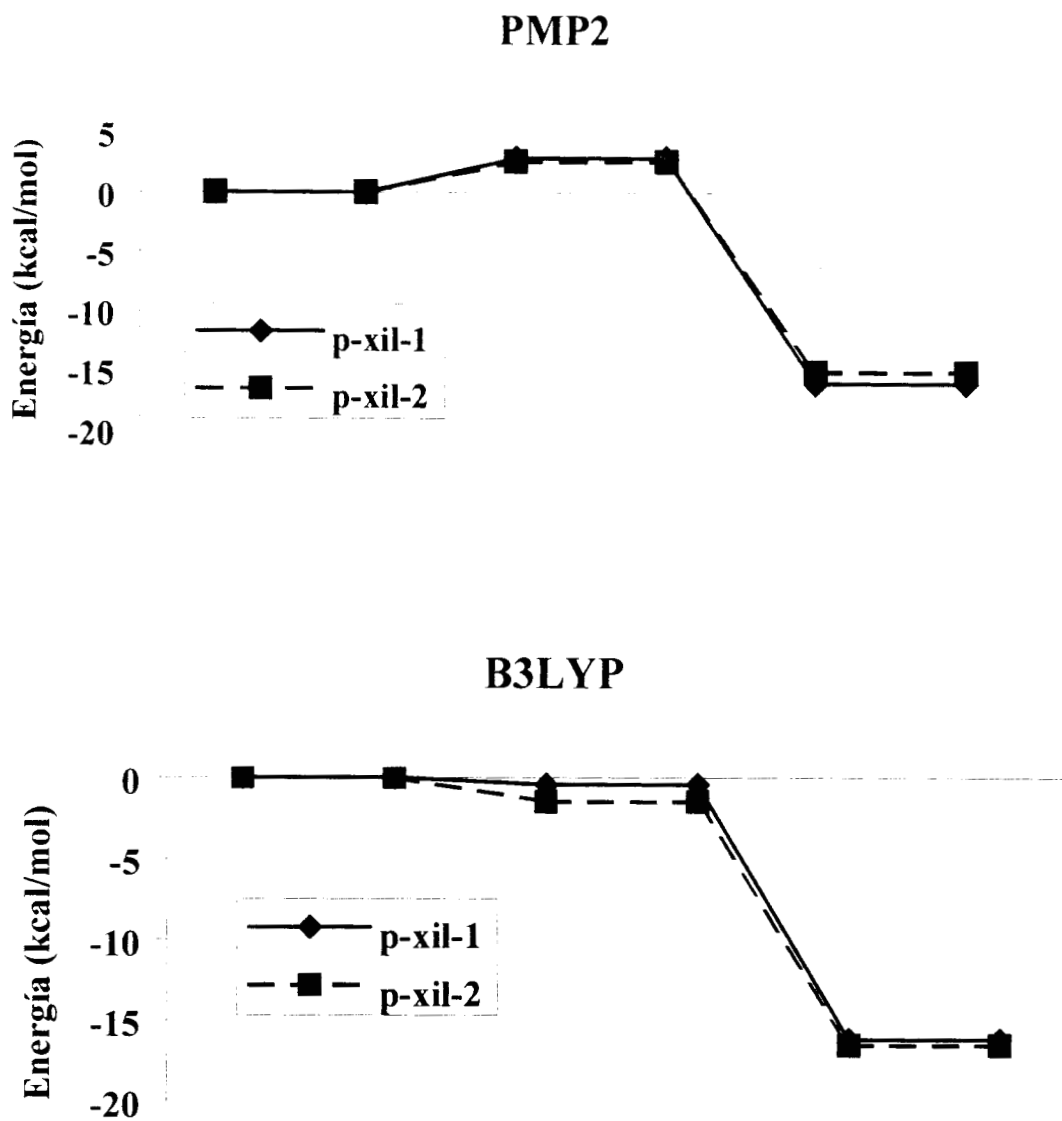


Figura 5.10: Perfil de reacción para *p*-xileno, con el método PMP2 y B3LYP.

CAPITULO 6

Conclusiones

En este trabajo se han obtenido nuevos resultados respecto, en particular, a la estabilidad de los aductos-*OH* en tolueno y xilenos correspondientes a la adición en el C_1 . Estos aductos no se habían considerado ni teórica ni experimentalmente, a excepción del caso del *o*-xileno. Y no se habían considerado por el posible impedimento estérico, y también porque estos aductos no pueden dar fenoles. Los resultados obtenidos muestran que el impedimento estérico no es importante, y que aparecen interacciones estabilizantes. Al encontrar estos aductos, es posible que se puedan proponer nuevos mecanismos que ayudarían a la identificación de nuevos productos que actualmente no se registran experimentalmente. Además, se sugiere que la formación de cantidades relativamente grandes de benzaldehído observadas entre los productos podría iniciarse, no con la abstracción de hidrógeno, sino a partir del aducto en el C_1 , a través de algún mecanismo complejo que podría involucrar la formación de un epóxido entre el C_1 y el átomo de carbono del grupo metilo.

Para el *m*-xileno, el aducto más estable es el que corresponde a la adición en el C_2 . Esta posición es muy favorecida por efectos electrónicos. De acuerdo con los resultados PMP2, la adición en C_1 es la que le sigue, siendo solamente 1.2 kcal/mol menos estable. Con el método B3LYP, el que ocupa el segundo lugar es el isómero en el carbono 4. En el caso del *p*-xileno, el isómero favorecido es el adicionado en C_1 , pero con una diferencia de solo 0.6 kcal/mol con respecto al siguiente: con B3LYP se invierten estos resultados. Para el *o*-xileno, la estabilidad del isómero en C_1 es muy marcada en ambos métodos, siendo de 3 kcal/mol sobre los demás aductos, confirmando los datos experimentales reportados.

Comparando los dos métodos empleados, observamos que en todos los casos, PMP2 atribuye una especial estabilidad a los aductos en C_1 , a diferencia de B3LYP. La contaminación de espín observada en los cálculos MP2 es un problema, y las energías de activación obtenidas no son negativas, como se espera. Ninguno de estos problemas ocurre con B3LYP. Sin embargo, con este método las barreras son demasiado bajas, siempre, y las geometrías sistemáticamente dan peores resultados que

MP2 cuando se las utiliza para calcular energías con métodos más sofisticados como CC. La utilización de los dos métodos simultáneamente permite sacar conclusiones ponderadas proponer nuevos experimentos y nuevos mecanismos.

Con la demostración de la existencia del complejo pre-reactivo, se puede explicar la observación experimental de energías de activación negativas en el sentido de Arrhenius. También, la estructura de este complejo pre-reactivo permite explicar porqué, en el caso del tolueno, la adición en el carbono C_1 y el carbono en posición *orto* son las favorecidas energéticamente. Otro factor importante es la interacción del oxígeno con los hidrógenos del grupo metilo que estabiliza el estado de transición y el producto. El impedimento estérico resulta no ser tan relevante.

La importancia de la adición en el C_1 en todos los compuestos aromáticos estudiados abre nuevos campos de exploración que no se tenían contemplados. Lo cual es respaldado por datos experimentales en el caso del *o*-xileno y trabajos teóricos hechos anteriormente [60].

Bibliografía

- [1] B. J. Finleyson-Pitts y J. N. Pitts, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley Interscience, New York, 1986.
- [2] J. H. Seinfeld, *Science*, **1989**, *243*, 745.
- [3] *Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants*, National Service Center for Environmental Publications, Cincinnati, **1997**.
- [4] *California Air Resources Board*, final report, **1992**, Sacramento, Cal. contract no. A8320-130.
- [5] R. Grosjean, y K. Fung, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **1984**, *34*, 537.
- [6] W. P. L. Carter, *Air & Waste*, **1994**, *44*, 881.
- [7] A. Rusell, J. Milford, M. S. Bergin, S. McBride, L. McNair, Y. Yang, W. R. Stockwell y B. Croes, *Science*, **1995**, *269*, 491.
- [8] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 2*, **1994**, 1.
- [9] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1*, **1989**, 1.
- [10] R. Atkinson, S. M. Aschmann, *Int. J. Chem. Kin.*, **1994**, *26*, 929.
- [11] R. Knispel, R. Koch, M. Siese, C. Zetzch, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 1375.
- [12] R. A. Perry, R. Atkinson y J. N. Pitts, Jr., *J. Phys. Chem.*, **1977**, *81*, 296.
- [13] N. R. Greiner, *J. Phys. Chem.*, **1970**, *53*, 1284.
- [14] R. Atkinson, R. A. Perry, J. N. Pitts, Jr., *J. Phys. Chem.* **1977**, *66*, 1197.
- [15] C. Sosa, H. B. Schlegel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1986**, *109*, 14.
- [16] Ch. Kuo, Y. Lee, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 3.

- [17] J. V. Michel, D. F. Nava, R. P. Borkowski, W. A. Payne, I. J. Stief, *J. Phys. Chem.*, **1980**, *73*, 6108.
- [18] G. P. Smith, P. W. Fairchild, D. R. Crosley, *J. Phys. Chem.*, **1980**, *81*, 2667.
- [19] F. P. Tully, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, *96*, 148.
- [20] R. Zellner, K. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 5.
- [21] R. A. Kenley, J. E. Davenport y D. H. Hendry, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 2740.
- [22] D. L. Singleton y R. J. Cvetanovic, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 6812.
- [23] D. D. Davis, W. Bollinger y S. Fischer, *J. Phys. Chem.*, **1975**, *79*, 293.
- [24] D. A. Hansen, R. Atkinson y J. N. Pitts Jr., *J. Phys. Chem.*, **1975**, *79*, 1763.
- [25] F. P. Tully, A. R. Ravishankana, R. L. Thompson, J. M. Nicovich, R. C. Shah, N. M.
- [26] M. Mozurkewich y S. W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 6429.
- [27] M. Mozurkewich, J. J. Lamb y S. W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 6435.
- [28] J. J. Lamb, M. Mozurkewich y S. W. Benson, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 6441.
- [29] G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, *4*, 240.
- [30] K. R. Darnall, R. Atkinson y J. N. Pitts, Jr., *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 1943.
- [31] R. Atkinson, W. P. L. Carter y A. M. Winer, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 1605.
- [32] P. B. Shepson, E. O. Edney y E. W. Corse, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 4122.
- [33] R. Atkinson, S. M. Aschmann y J. Arey, *Int. J. Chem. Kin.*, **1991**, *23*, 77.
- [34] E. Grovenstein, Jr, y A. J. Mosher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 3810.
- [35] J. S. Gaffney, R. Atkinson y J. N. Pitts, Jr. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 1828.
- [36] L. J. Bartolotti, E. O. Edney, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *245*, 119.
- [37] S. J. Vosko, L. Wilk y M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200.
- [38] J. M. Andino, J. N. Smith, R. C. Flagan, W. A. goddard, III, y J. H. Seinfeld, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 10967.
- [39] K. Tanaka, S. Sakai, S. Tomiyama, T. Nishiyama y F. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64*, 2677.

- [40] A. M. Mebel y M. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9577.
- [41] D. M. Chipman, R. Liu, X. Zhou y P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5023.
- [42] I. Garcia, V. Uc, M. E. Ruiz, Y. G. Smeyers y A. Vivier, *THEOCHEM*, **1995**, *340*, 149.
- [43] R. Liu, K. Morokuma, A. M. Mebel y M. C. Lin, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 9314.
- [44] N. Russo, M. Toscano, A. Grand y T. Mineva, enviado.
- [45] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.
- [46] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, Harper Collins Publishers, New York, 1987.
- [47] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **1927**, *84*, 457.
- [48] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1928**, *24*, 89, 11, 426; V. Z. Fock, *Phys.*, **1930**, *61*, 126; **1930**, *62*, 795; **1930**, *75*, 622.
- [49] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **1939?**, *35*, 509.
- [50] Foresman, J. B. and Frisch, Æ, *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1996.
- [51] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.*, **1988**, *38*, 3098.
- [52] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1372.
- [53] Shaik, S. S and Schlegel, H. B., *Theoretical aspects of physical organic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
- [54] Gaussian 94, Revision D.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, 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. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [55] SPARTAN , Wavefunction, Inc., Spring (1993)
- [56] I. García-Cruz, M. E. Ruiz-Santoyo, J. R. Alvarez-Idaboy, A. Vivier-Bunge, *J. Comp. Chem.*, **1999**, *20*, 845.
- [57] C. Sosa, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 4193.

- [58] I. Díaz, *Tesis de maestría*, Universidad Autónoma Metropolitana, México, **1997**.
- [59] R. Cartas, E. Escamilla, A. Vivier, comunicación privada.
- [60] M. A. Garcia y V. H. Uc, *Memorias IX simposio de estudiantes de posgrado en química*, **1995**, 143.

C1RWF

C

C GAUSSIAN READ-WRITE FILES.

C

C READ-WRITE FILES ARE ONE OF THE WAYS THROUGH WHICH THE
C PROGRAMS IN GAUSSIAN CAN COMMUNICATE WITH EACH OTHER.
C TYPICALLY, ONE PROGRAM WILL WRITE ITS RESULTS INTO ONE OF
C THESE FILES, AND A SUBSEQUENT PROGRAM WILL READ THIS DATA AND
C USE IT TO PERFORM THE NEXT STEP OF THE CALCULATION. THE READ-
C WRITE FILES ARE MAINTAINED BY THE ROUTINES 'XRead' AND 'XWrite'
C (SEE 'GHELP' AVAILABLE), ALTHOUGH THESE ROUTINES, IN TURN,
C CALL A ROUTINE 'FILEIO'. DEPENDING UPON YOUR NEEDS, YOU CAN
C READ AND WRITE DATA WITH 'XRead' AND 'XWrite', OR CALL 'FILEIO'
C DIRECTLY.

C

C READ-WRITE FILE NUMBERS MUST BE SUCH THAT MOD(NUM,1000)
C IS GREATER THAN 500. THIS IS BECAUSE THERE IS ANOTHER SET OF
C DATA, THE 'BUCKETS', WHICH ARE ALSO MAINTAINED BY 'FILEIO', AND
C THESE HAVE NUMBERS SUCH THAT MOD(NUM,1000) IS LESS THAN 500.

C

C2NUMBERS

C

C NR. CONTENTS

C (P=Permanently on checkpoint file, T=Temporarily on checkpoint file)

C

C 1-21 SINGLE AND DOUBLE BAR INTEGRALS ... SEE LINK 913.

C 22-31 WAVEFUNCTION AND CORRECTIONS ... SEE LINK 913.

C 40 <AB|+|CD> for RHF.

C 51-71 SINGLE-BAR INTEGRALS ... SEE LINK 801.

C 100 One electron integral derivatives from L307.

C 101-106 H*aI (WTilda,DD1)

C 107-111 z (aa,ab,bb,a,b)

C 201-204 Merged double-bar integral buckets.

C P 501 /GEN/

C P 502 TITLE AND ATOMIC ORBITAL LABELS

C 503 ERROR FUNCTION INTERPOLATION TABLE

C 504 Dipole derivative matrices (NTT,3,NA+3).

C P 505 Array of copies of /Gen/ from potential surface scan.

C P 506 Basis set information (Common/B/).

C P 507 /ZMAT/, THE Z-MATRIX

C P 508 /IBF/ INTEGRAL BUFFER FORMAT

```

C      509  INCOMPLETE INTEGRAL BUFFER
C T    510  /FPINFO/ FLETCHER-POWELL OPTIMIZATION PROGRAM DATA
C P    511  /GRDNT/ ENERGY, FIRST AND SECOND DERIVATIVES OVER
C          VARIABLES, NVAR
C P    512  PSEUDO-POTENTIAL INFORMATION
C P    513  /DIBF/ INTEGRAL DERIVATIVE BUFFER FORMAT
C      514  Overlap matrix, optionally followed by absolute overlap
C          and absolute overlap over primitives.
C      515  Core-Hamiltonian. There are four matrices here:
C          H(alpha) ... alpha core Hamiltonian.
C          H(beta) ... beta core Hamiltonian.
C          G'(alpha) ... alpha G' contribution to Fock matrix.
C          G'(beta) ... beta G' contribution to Fock matrix.
C          H(alpha) and H(beta) differ only if Fermi contact integrals
C          have been added. The G' matrices are for perturbations
C          which are really quadratic in the density (and hence have
C          a factor of 1/2 in their contribution to the energy as
C          compared to the true one-electron terms) but which are
C          computed externally to the SCF.
C      516  Kinetic energy integrals
C      517  Fermi contact integrals
C      518  Multipole integrals, in the order X,Y,Z,XX,YY,ZZ,XY,XZ,
C          YZ,XXX,YYY,ZZZ,XYY,XXY,XXZ,XZZ,YZZ,YYZ,XYZ,XXXX,YYYY,ZZZZ,
C          XXXY,XXXZ,YYYX,YYYZ,ZZZX,ZZZY,XXYY,XXZZ,YYZZ,XXYZ,YYXZ,ZZXY
C T    519  Common /OptEn/ -- optimization control for link 109.
C T    520  Electronic state: count and packed string (1+9 integers).
C P    521  Finite field components for numerical differentiation:
C          S,X,Y...ZZZZ.
C P    522  EIGENVALUES, ALPHA AND IF NECESSARY, BETA
C      523  SYMMETRY ASSIGNMENTS
C P    524  M. O. COEFFICIENTS, REAL ALPHA
C P    525  M. O. COEFFICIENTS, IMAGINARY ALPHA
C P    526  M. O. COEFFICIENTS, REAL BETA
C P    527  M. O. COEFFICIENTS, IMAGINARY BETA
C T    528  SCF DENSITY MATRIX, REAL ALPHA
C T    529  SCF DENSITY MATRIX, IMAGINARY ALPHA
C T    530  SCF DENSITY MATRIX, REAL BETA
C T    531  SCF DENSITY MATRIX, IMAGINARY BETA
C T    532  SCF DENSITY MATRIX, REAL TOTAL
C T    533  SCF DENSITY MATRIX, IMAGINARY TOTAL
C T    534  SCF DENSITY MATRIX, REAL SPIN
C T    535  SCF DENSITY MATRIX, IMAGINARY SPIN

```


C 536 FOCK MATRIX, REAL ALPHA
 C 537 FOCK MATRIX, IMAGINARY ALPHA
 C 538 FOCK MATRIX, REAL BETA
 C 539 FOCK MATRIX, IMAGINARY BETA
 C 540 MOLECULAR ALPHA-BETA OVERLAP (U), REAL
 C 541 MOLECULAR ALPHA-BETA OVERLAP (U), IMAGINARY
 C T 542 PSEUDO-POTENTIAL INFORMATION
 C T 543 PSEUDO-POTENTIAL INFORMATION
 C T 544 PSEUDO-POTENTIAL INFORMATION
 C P 545 /ORB/ - WINDOW INFORMATION
 C 546 BUCKET ENTRY POINTS
 C 547 EIGENVALUES (DOUBLE PRECISION WITH WINDOW: ALWAYS ALPHA
 C AND BETA, EVEN IN RHF CASE)
 C 548 M. O. coefficients (double precision with window, real
 C alpha, and if necessary real beta or imaginary alpha or
 C real beta followed by imaginary alpha and imaginary beta.
 C 549 Molecular orbital alpha-beta overlap, double precision with
 C window (not implemented for uhf complex).
 C T 550 Potential surface scan common block.
 C T 551 SYMMETRY OPERATION INFO (PERMUTATIONS, TRANSFORMATION
 C MATRICES, ETC.)
 C T 552 CHARACTER STRINGS CONTAINING THE STOICHIOMETRIC FORMULA
 C AND FRAMEWORK GROUP DESIGNATION.
 C T 553 TEMPORARY STORAGE OF COMMON/GEN/ DURING FP OPTIMIZATIONS.
 C T 554 ALTERNATE STARTING M.O. COEFFICIENTS, FROM L918
 C TO L503, REAL ALPHA. Also MO coefficients in S**-1/2
 C basis for L509 and rotation angles from L914 to L508.
 C 555 ALTERNATE STARTING M.O. COEFFICIENTS, FROM L918
 C TO L503, IMAGINARY ALPHA.
 C T 556 ALTERNATE STARTING M.O. COEFFICIENTS, FROM L918
 C TO L503, REAL BETA. Also MO coefficients in S**-1/2
 C basis for L509 and rotation angles from L914 to L508.
 C 557 ALTERNATE STARTING M.O. COEFFICIENTS, FROM L918
 C TO L503, IMAGINARY BETA.
 C 558 Saved HF 2nd derivative information for G1, G2, etc.
 C 559 Common /Map/.
 C 560 Core-Hamiltonian (a. o. basis) with 2 j - k part
 C of deleted orbitals added in. (i.e. frozen core).
 C P 561 External point charges/density basis functions.
 C T 562 SYMMETRY OPERATIONS FOR ORBITAL SYMMETRY ASSIGNMENTS.
 C T 563 INTEGER SYMMETRY ASSIGNMENTS (ALPHA).
 C T 564 INTEGER SYMMETRY ASSIGNMENTS (BETA).

C T 565 LISTS OF SYMMETRY EQUIVALENT SHELLS AND BASIS FUNCTIONS
C T 566 NDDO parameters.
C T 567 GVB pair information (currently dimensioned for 100
C paired orbitals).
C P 568 Saved hamiltonian information from L504 and L506.
C P 569 Saved read-in window.
C P 570 /ZSUBST/
C 571 ENERGY WEIGHTED DENSITY MATRIX.
C 572 Dipole-velocity integrals $\langle \Phi | \text{Del} | \Phi' \rangle$, X, Y, and Z,
C followed by R x Del integrals (R x X, R x Y, R x Z).
C 573 SCI-PCM information.
C T 574 /MSINFO/ MURTAUGH-SARGENT PROGRAM DATA
C T 575 /OPTGRD/ GRADIENT OPTIMIZATION PROGRAM DATA for L103, L115,
C and L509.
C T 576 /TESTS/ CONTROL CONSTANTS IN L105
C T 577 SYMMETRY ADAPTED BASIS FUNCTION DATA.
C T 578 A LOGICAL VECTOR INDICATING WHICH MO'S ARE OCCUPIED.
C T 579 NEQATM (NATOMS*NOP2) FOR SYMMETRY.
C T 580 NEQBAS (NBASIS*NOP2+NBAS6D*NOp2) FOR SYMMETRY.
C T 581 NSABF (NBASIS*NOP2) FOR SYMMETRY., Followed by matching
C integer character table, always (8,8).
C T 582 MAPROT (3*NBASIS) FOR SYMMETRY.
C T 583 MAPPER (NATOMS) FOR SYMMETRY.
C P 584 FXYZ (3*NATOMS) CARTESIAN FORCES. During PSCF gradient
C runs, there will be two arrays here: first the PSCF
C gradient, then the HF only component (needed for PSCF with
C HF 2nd deriv).
C P 585 FFXYZ (NAT3TT) CARTESIAN FORCE CONSTANTS (LOWER TRIANGLE).
C T 586 Info for L106, L110, and L111.
C T 587 L107 (LST) DATA.
C 588 Sx over cartesian in the ao basis.
C 589 Hx over cartesian in the ao basis.
C 590 F(x) over cartesian in the ao basis (all alpha, followed
C by all beta for UHF) (without CPHF terms).
C 591 U1(A,I) -- MO coefficient derivatives with respect
C to electric field and nuclear coordinates.
C 592 Electric field and nuclear P1 (AO basis).
C 593 Electric field and nuclear W1 (AO basis).
C 594 Electric field and nuclear S1 (MO basis).
C 595 Magnetic field U1(A,I) -- Del(X,Y,Z) then R x (X,Y,Z),
C 6 alpha followed by 6 beta.
C 596 Electric field and nuclear F1 (AO basis), including CPHF

C terms.
 C T 597 CONFIGURATION CHANGES FOR GUESS=ALTER.
 C 598 USER NAME.
 C 599 Density basis set info: NDBFn, NVar, UO, DenBfn(4,NDBfn),
 C ITypDB(NDBfn), Var(NVar), IJAnDB(NDBfn), IVar(4,NDBfn).
 C 600 New format basis set information, not put to use.
 C P 601 Saved structures, and possibly forces and force constants
 C along reaction path. All structures, then all forces, then
 C all force constants.
 C 602 Post-SCF two-particle density matrix.
 C P 603 Density Matrices at various levels of theory
 C T 604 common /drt1/ from drt program ... misc integer ci stuff,
 C followed by variable dimension drt arrays.
 C P 605 Atomic charges from Mulliken Populations.
 C 606 SCF orbital symmetries in Abelian point group.
 C (alpha and if necessary, beta), full set followed by
 C windowed set.
 C 607 Window'd orbital symmetries like rw 606.
 C (always alpha and beta).
 C 608 IBF for sorted integrals (normally on SAO unit).
 C 609 Bit map for sorted integrals (normally on SAO unit).
 C 610 Sorted AO integrals (normally on SAO unit).
 C 611 NTT maps for sorted integrals (normally on SAO unit).
 C 612 Some 1E generators for direct CI matrix element generation
 C 613 Some more 1E generators for direct CI matrix element generation
 C 614 Configuration information for CAS-MP2.
 C 615-616 Used for CAS-MP2.
 C 617 Spin-orbit integrals
 C P 618 Nuclear coordinate third derivatives.
 C P 619 Electric field derivatives: 1 WP word bit map,
 C dipole, dipole derivative, polarizability,
 C dipole 2nd derivatives, polarizability derivatives,
 C Hyperpolarizability.
 C 620 Magnetic field derivatives for GIAOs
 C 621 Susceptibility and chemical shift tensors.
 C 622 Partial overlap derivatives (<Mu|dNu/da>,
 C NBasis*NBasis*NA3).
 C P 623 Born-Oppenheimer wavefunction derivatives
 C (<Phi|d2Phi/dadb> for electronic Phi and a,b nuclear,
 C NA3TT)
 C 624 MO integral file for CISort and SDGuga.
 C 625 Expansion vectors and AY products from CPHF, in the

C order Y alpha, AY alpha, Y beta, AY beta.
 C 626 MCSCF MO 1PDM (NTT).
 C 627 MCSCF MO Lagrangian (NTT)
 C 628 MCSCF MO 2PDM (NTT,NTT) or NVTTTT.
 C 629 AO 2PDM (shell order).
 C T 630 MCSCF information.
 C 631 Post-SCF Lagrangian (TA, then TB if UHF).
 C 632 $0 * V * 3 * N A t o m s$, followed by $0 * V * N V a r d 2 E / d (V , 0) d (X Y Z , A t o m)$
 C P 633 Excited-state CI densities.
 C T 634 SCF Restart information (alpha, them possibly beta MOs).
 C P 635 CIS amplitudes.
 C 636 NBO analysis information.
 C 637 Natural orbitals generated by link 601.
 C 640 MCSCF data or CIS AO Tx's for 2nd derivatives
 C 641 MCSCF data for 2nd derivatives.
 C 642 MCSCF data for 2nd derivatives.
 C 643 MCSCF data for 2nd derivatives.
 C 644 MCSCF data for 2nd derivatives.
 C 645 MCSCF data for 2nd derivatives.
 C 646 MCSCF data for 2nd derivatives.
 C 647 MCSCF data for 2nd derivatives.
 C 648 MCSCF data for 2nd derivatives.
 C 649 Eigenvalue derivatives (non-canonical form even if done
 C canonically).
 C 650 2PDM derivatives, (LenTQ,NDeriv,ShellQuartet) order.
 C 651 Full U's, canonical or non-canonical as requested.
 C 652 Generalized density derivatives for the current method
 C (NTT,NDeriv,IOPCl+1).
 C 653 Lagrangian derivatives for the current method
 C (NTT,NDeriv,IOPCl+1).
 C 654 $G x (\Gamma)$.
 C 655 $G (\Gamma)$.
 C 656 Non-symmetric S1 and S2 parts of Lagrangian (temporary).
 C 657 $t * I x$ and $t * I x / D$ matrices from L811 for L1112.
 C 658 $L (x)$ from L1111.
 C 659 MO correlated W for correlated frequencies.
 C 660 2nd order CPHF results: $P i a , x y$, $S x y$, $F x y$ (complete)
 C all in MO basis, PSF alpha then PSF beta if UHF.
 C 661 Computed electric field from L602
 C 662 Points for electrostatic evaluation.
 C 663 Saved information for L117.
 C 664 Spin projection data.

C P 665 Redundent coordinate information.
C 666 Saved MP2 amplitudes for spin projection.
C 667 CIS A0 Fock matrix.
C 668 CIS Gx(T) matrices.
C 669 Saved /ZMat/ and /ZSubst/ during redundant optimzations.
C 989 Multi-step job information (1000 reals and 2000 integers).
C 990 KJob info in some implementations.
C 991 HOLDS FILE NAMES, ID'S AND SAVE FLAGS.
C 992 USED FOR LINK SUBSTITUTION INFORMATION IN SOME
C IMPLEMENTATIONS.
C 993 COMMON /INFO/
C 994 COMMON /PHYCON/
C 995 COMMON /MUNITS/
C 996 COMMON /IOP/
C P 997 COMMON /MOL/
C P 998 COMMON /ILSW/
C 999 OVERLAY DATA
C

Geometría del producto de la adición del radical *OH* en posición *C*₁ del anillo.

C						
C	1	B1				
C	2	B2	1	A1		
C	2	B3	1	A2	3	D1
C	2	B4	1	A3	4	D2
C	5	B5	2	A4	1	D3
C	4	B6	2	A5	1	D4
H	4	B7	2	A6	1	D5
H	5	B8	2	A7	1	D6
H	6	B9	5	A8	2	D7
H	7	B10	4	A9	2	D8
H	3	B11	2	A10	1	D9
H	1	B12	2	A11	4	D10
H	1	B13	2	A12	4	D11
H	1	B14	2	A13	4	D12
O	2	B15	1	A14	5	D13
H	16	B16	2	A15	1	D14

B1	1.505268
B2	2.796034
B3	1.406597
B4	1.406597
B5	1.367275
B6	1.367274
B7	1.082035
B8	1.082035
B9	1.081855
B10	1.081855
B11	1.081297
B12	1.086867
B13	1.090122
B14	1.086867
B15	1.983740
B16	0.971669
A1	167.019661
A2	120.017618
A3	120.017610
A4	121.253948
A5	121.253950
A6	118.319567
A7	118.319570
A8	119.780019
A9	119.780019
A10	178.728300
A11	110.285487

A12	109.854565
A13	110.285487
A14	92.736686
A15	99.151185
D1	79.945789
D2	-159.891544
D3	166.792543
D4	-166.792527
D5	16.576724
D6	-16.576699
D7	177.965477
D8	-177.965483
D9	179.999974
D10	-159.908210
D11	79.945726
D12	-40.200334
D13	-100.054280
D14	179.999228

Geometría del estado de transición de la adición del radical *OH* en posición *C*₁ del anillo.

C						
C	1	B1				
C	2	B2	1	A1		
C	2	B3	1	A2	3	D1
C	2	B4	1	A3	4	D2
C	5	B5	2	A4	1	D3
C	4	B6	2	A5	1	D4
H	4	B7	2	A6	1	D5
H	5	B8	2	A7	1	D6
H	6	B9	5	A8	2	D7
H	7	B10	4	A9	2	D8
H	3	B11	6	A10	5	D9
H	1	B12	2	A11	4	D10
H	1	B13	2	A12	4	D11
H	1	B14	2	A13	4	D12
O	2	B15	1	A14	5	D13
H	16	B16	2	A15	1	D14

B1	1.527572
B2	2.896947
B3	1.500164
B4	1.500164
B5	1.343365
B6	1.343365
B7	1.082955
B8	1.082955
B9	1.082621
B10	1.082621
B11	1.079938
B12	1.089483
B13	1.088111
B14	1.089483
B15	1.450125
B16	0.967456
A1	128.200570
A2	110.837156
A3	110.837130
A4	123.164745
A5	123.164739
A6	115.610339
A7	115.610326
A8	119.929339
A9	119.929335
A10	120.282174
A11	109.427961

A12	110.364934
A13	109.427978
A14	103.932775
A15	105.654327
D1	62.504932
D2	-125.009840
D3	122.895029
D4	-122.895010
D5	58.086219
D6	-58.086245
D7	179.677509
D8	-179.677535
D9	-179.967220
D10	-177.001396
D11	62.505046
D12	-57.988519
D13	-117.495055
D14	-179.999591

Geometría del producto de la adición del radical *OH* en posición *orto* del anillo.

C						
C	1	B1				
C	1	B2	2	A1		
H	1	B3	2	A2	3	D1
C	2	B4	1	A3	3	D2
C	3	B5	1	A4	2	D3
H	2	B6	1	A5	3	D4
H	3	B7	1	A6	2	D5
C	5	B8	2	A7	1	D6
H	5	B9	2	A8	1	D7
H	6	B10	3	A9	1	D8
O	5	B11	2	A10	1	D9
C	9	B12	5	A11	2	D10
H	12	B13	5	A12	2	D11
H	13	B14	9	A13	5	D12
H	13	B15	9	A14	5	D13
H	13	B16	9	A15	5	D14

B1	1.344107
B2	1.415906
B3	1.082519
B4	1.495595
B5	1.417047
B6	1.081965
B7	1.080076
B8	1.505763
B9	1.096760
B10	1.083962
B11	1.450303
B12	1.495436
B13	0.967825
B14	1.092780
B15	1.089648
B16	1.088415
A1	120.896075
A2	120.009870
A3	122.417788
A4	119.726433
A5	121.275518
A6	120.213738
A7	113.731151
A8	110.224776
A9	118.629038
A10	110.168271
A11	115.729351

A12	104.995046
A13	110.428260
A14	110.226295
A15	111.488749
D1	178.841544
D2	3.617819
D3	-0.971940
D4	179.601468
D5	179.954582
D6	-5.627300
D7	-128.600586
D8	179.539149
D9	118.848554
D10	-176.836117
D11	-58.716350
D12	63.240484
D13	-54.590139
D14	-176.124661

Geometría del estado de transición de la adición del radical *OH* en posición *orto* del anillo.

C						
C	1	B1				
C	1	B2	2	A1		
H	1	B3	2	A2	3	D1
C	2	B4	1	A3	3	D2
C	3	B5	1	A4	2	D3
H	2	B6	1	A5	3	D4
H	3	B7	1	A6	2	D5
C	6	B8	3	A7	1	D6
H	5	B9	2	A8	1	D7
H	6	B10	3	A9	1	D8
O	5	B11	2	A10	1	D9
C	9	B12	6	A11	3	D10
H	12	B13	5	A12	2	D11
H	13	B14	9	A13	6	D12
H	13	B15	9	A14	6	D13
H	13	B16	9	A15	6	D14

B1	1.369542
B2	1.381817
B3	1.081461
B4	1.399298
B5	1.386105
B6	1.080960
B7	1.081706
B8	1.369274
B9	1.080441
B10	1.082914
B11	1.974548
B12	1.499356
B13	0.971377
B14	1.090158
B15	1.089498
B16	1.088104
A1	119.613257
A2	120.205140
A3	120.329022
A4	120.346177
A5	120.669388
A6	119.988609
A7	121.070725
A8	119.039055
A9	119.527286
A10	100.979584

A11	122.317839
A12	97.113244
A13	111.041247
A14	108.903248
A15	111.416086
D1	177.682888
D2	4.608304
D3	-1.149196
D4	-179.379285
D5	179.299320
D6	0.941055
D7	-169.028311
D8	179.077393
D9	98.552845
D10	-179.194441
D11	-55.069499
D12	-127.629669
D13	113.798893
D14	-6.651713

Geometría del producto de la adición del radical *OH* en posición *para* del anillo.

C						
C	1	B1				
H	1	B2	2	A1		
H	1	B3	2	A2	3	D1
H	1	B4	2	A3	4	D2
C	2	B5	1	A4	5	D3
C	2	B6	1	A5	6	D4
C	7	B7	2	A6	1	D5
C	6	B8	2	A7	1	D6
H	6	B9	2	A8	1	D7
H	7	B10	2	A9	1	D8
C	9	B11	6	A10	2	D9
H	8	B12	7	A11	2	D10
H	9	B13	6	A12	2	D11
H	12	B14	9	A13	6	D12
O	12	B15	9	A14	6	D13
H	16	B16	12	A15	9	D14

B1	1.497488
B2	1.093351
B3	1.089485
B4	1.089485
B5	1.421758
B6	1.421758
B7	1.342505
B8	1.342505
B9	1.084139
B10	1.084139
B11	1.496681
B12	1.082026
B13	1.082026
B14	1.095840
B15	1.447295
B16	0.967315
A1	111.254992
A2	111.220641
A3	111.220641
A4	121.007348
A5	121.007348
A6	122.079921
A7	122.079921
A8	118.262254
A9	118.262254
A10	122.721736
A11	120.959822

A12	120.959822
A13	110.047893
A14	110.636859
A15	105.100828
D1	-119.637290
D2	-120.725420
D3	30.676389
D4	177.921802
D5	-176.716020
D6	176.716020
D7	-2.857180
D8	2.857180
D9	2.485415
D10	-179.110321
D11	179.110321
D12	-126.282724
D13	120.899638
D14	-62.580780

Geometría del estado de transición de la adición del radical *OH* en posición *para* del anillo.

C						
C	1	B1				
H	1	B2	2	A1		
H	1	B3	2	A2	3	D1
H	1	B4	2	A3	4	D2
C	2	B5	1	A4	3	D3
C	2	B6	1	A5	6	D4
C	7	B7	2	A6	1	D5
C	6	B8	2	A7	1	D6
H	6	B9	2	A8	1	D7
H	7	B10	2	A9	1	D8
C	8	B11	7	A10	2	D9
H	8	B12	7	A11	2	D10
H	9	B13	6	A12	2	D11
H	12	B14	8	A13	7	D12
O	12	B15	8	A14	7	D13
H	16	B16	12	A15	8	D14

B1	1.503974
B2	1.088785
B3	1.088785
B4	1.091108
B5	1.389007
B6	1.389006
B7	1.366453
B8	1.366452
B9	1.083166
B10	1.083166
B11	1.402597
B12	1.080859
B13	1.080860
B14	1.078692
B15	1.965702
B16	0.971439
A1	111.053545
A2	111.053507
A3	110.940267
A4	120.761153
A5	120.761255
A6	121.099735
A7	121.099739
A8	119.194694
A9	119.194707
A10	120.495519

A11	120.379936
A12	120.379951
A13	119.551591
A14	100.316262
A15	97.042460
D1	-120.617890
D2	-119.691007
D3	151.142027
D4	178.337627
D5	-179.142501
D6	179.142483
D7	-3.192918
D8	3.192926
D9	4.499940
D10	-179.401167
D11	179.401220
D12	-168.175985
D13	99.605061
D14	-60.526558

Geometría del producto de la adición del radical *OH* en posición *meta* del anillo.

C						
C	1	B1				
C	1	B2	2	A1		
H	1	B3	2	A2	3	D1
C	2	B4	1	A3	3	D2
C	3	B5	1	A4	2	D3
H	2	B6	1	A5	3	D4
H	3	B7	1	A6	2	D5
O	2	B8	1	A7	3	D6
C	5	B9	2	A8	1	D7
H	5	B10	2	A9	1	D8
H	6	B11	3	A10	1	D9
H	9	B12	2	A11	1	D10
C	10	B13	5	A12	2	D11
H	14	B14	10	A13	5	D12
H	14	B15	10	A14	5	D13
H	14	B16	10	A15	5	D14

B1	1.496307
B2	1.347505
B3	1.081676
B4	1.497059
B5	1.411178
B6	1.096238
B7	1.082669
B8	1.447005
B9	1.339984
B10	1.083419
B11	1.081524
B12	0.967231
B13	1.504985
B14	1.088048
B15	1.090339
B16	1.090420
A1	122.215038
A2	116.444997
A3	112.893231
A4	121.153554
A5	109.666599
A6	119.943647
A7	110.633653
A8	123.670278
A9	115.697166
A10	120.081088
A11	105.103729

A12	122.092967
A13	111.116745
A14	110.692791
A15	110.791724
D1	177.190438
D2	2.324215
D3	-2.245556
D4	125.009579
D5	178.418577
D6	-122.361594
D7	-2.293483
D8	-179.692803
D9	-179.954146
D10	64.069195
D11	-178.353207
D12	0.229853
D13	-120.174043
D14	120.739550

Geometría del estado de transición de la adición del radical *OH* en posición *meta* del anillo.

C						
C	1	B1				
H	1	B2	2	A1		
H	1	B3	2	A2	3	D1
H	1	B4	2	A3	3	D2
C	2	B5	1	A4	5	D3
C	2	B6	1	A5	6	D4
C	7	B7	2	A6	1	D5
C	6	B8	2	A7	1	D6
H	6	B9	2	A8	1	D7
H	7	B10	2	A9	1	D8
C	8	B11	7	A10	2	D9
H	8	B12	7	A11	2	D10
H	9	B13	6	A12	2	D11
H	12	B14	8	A13	7	D12
O	9	B15	6	A14	2	D13
H	16	B16	9	A15	6	D14

B1	1.506526
B2	1.090253
B3	1.089417
B4	1.088237
B5	1.367646
B6	1.392691
B7	1.381708
B8	1.405491
B9	1.082006
B10	1.083133
B11	1.370043
B12	1.081912
B13	1.079068
B14	1.080336
B15	1.962036
B16	0.971601
A1	110.920491
A2	110.981100
A3	111.020694
A4	121.298434
A5	120.149329
A6	121.033615
A7	121.284937
A8	120.043431
A9	119.299933
A10	120.347838

A11	119.649215
A12	119.050689
A13	120.872444
A14	100.849223
A15	97.272090
D1	-119.576421
D2	120.013657
D3	9.723147
D4	-179.075095
D5	179.713554
D6	176.697288
D7	0.675900
D8	-0.444758
D9	-0.775094
D10	-178.662579
D11	168.272734
D12	-179.674255
D13	-99.403432
D14	62.333843

Geometría del complejo prereactivo.

C						
C	1	B1				
C	1	B2	2	A1		
C	2	B3	1	A2	3	D1
C	3	B4	1	A3	2	D2
C	4	B5	2	A4	1	D3
H	6	B6	4	A5	2	D4
H	5	B7	3	A6	1	D5
H	4	B8	2	A7	1	D6
H	3	B9	1	A8	2	D7
H	2	B10	1	A9	3	D8
C	1	B11	2	A10	4	D9
H	12	B12	1	A11	2	D10
H	12	B13	1	A12	2	D11
H	12	B14	1	A13	2	D12
H	6	B15	4	A14	2	D13
O	1	B16	2	A15	4	D14

B1	1.401483
B2	1.401481
B3	1.396446
B4	1.396451
B5	1.397405
B6	1.082391
B7	1.082615
B8	1.082613
B9	1.083884
B10	1.083885
B11	1.505641
B12	1.090911
B13	1.089079
B14	1.089077
B15	2.595039
B16	3.426323
A1	118.354115
A2	120.980829
A3	120.979852
A4	120.073052
A5	120.230073
A6	119.842344
A7	119.842877
A8	119.371104
A9	119.370112
A10	120.807201
A11	110.965029

A12	111.018132
A13	111.018247
A14	75.362079
A15	79.087078
D1	-0.082208
D2	0.078063
D3	0.198993
D4	-179.913800
D5	179.945291
D6	-179.946650
D7	-179.972446
D8	179.976276
D9	-177.994968
D10	88.957258
D11	-151.219178
D12	-30.867729
D13	62.960390
D14	-71.163766