

ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACCIÓN  
DE ADICIÓN DE RADICALES A  
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS  
(TOLUENO Y XILENOS)

TESIS  
QUE PRESENTA  
**VÍCTOR HUGO UC ROSAS**  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**  
JUNIO, 2003

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD: **IZTAPALAPA**

DIVISIÓN: **CBI**

GRADO: **DOCTOR EN CIENCIAS**

TITULO: **ESTUDIO TEÓRICO DE LA  
REACCIÓN DE ADICIÓN DE  
RADICALES A HIDROCARBUROS  
AROMÁTICOS  
(TOLUENO Y XILENOS)**

NOMBRE: **VÍCTOR HUGO UC ROSAS**

ASESORA: **DRA. ANNIK VIVIER JÉGOUX**

LUGAR: **MÉXICO, D. F.**

FECHA: **19 DE JUNIO DEL 2003**

UNIDAD IZTAPALAPA

Av. San Rafael Atlixco186, Col. Vicentina, Iztapalapa 09340 México, D.F.;

Tels.: 5804-4675 Fax: 5804-4666

11/26

ESTUDIO TEÓRICO DE LA REACCIÓN  
DE ADICIÓN DE RADICALES A  
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS  
(TOLUENO Y XILENOS)

TESIS  
QUE PRESENTA  
**VÍCTOR HUGO UC ROSAS**  
PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**  
JUNIO, 2003

Jurado:

Dr. André Grand  
Université de Joseph Fourier, Grenoble, Francia

Dra. Annik Vivier Jegoux  
UAM-I, México

Dra. Rosa María Velasco Belmont  
UAM-I, México

Dra. Rubicelia Vargas Fosada  
UAM-I, México

Dr. Jean Pierre Daudey  
Université Paul Sabatier, Toulouse, Francia

Dr. Alfonso Hernández Laguna  
Estación Experimental del Zaidín (CSIC), Granada, España

Este trabajo de tesis se desarrolló en el Área de Química Cuántica del Departamento de Química de la UAM Iztapalapa, bajo la dirección de la Dra. Annik Vivier, en coordinación con el Dr. André Grand de la Université Joseph Fourier y el CEA-Grenoble, Francia.

*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 queridas y latosas sobrinas*

*A mi abuelita, tias, tios, primas y primos por el apoyo dado en los momentos difíciles.*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco con mucho cariño a la Dra. Annik Vivier Jégoux 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, por lo que le debo el haber obtenido esta posición.

Agradezco al Dr. André Grand, por todas las facilidades y asesorías que me dió durante mi estancia en Grenoble, Francia, por hacerme sentir como si estuviera en casa, por preocuparse de mí como si fuera parte de su familia, gracias.

Un especial agradecimiento a la Dra. Rosa María Velazco Belmont, a la Dra. Rubicelia Vargas Fosada, al Dr. Jean Pierre Daudey y al Dr. Alfonso Hernández Laguna 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.

Un especial agradecimiento al Dr. Alfonso Hernández Laguna por sus valiosos consejos y aportaciones que me dió para mi mejor desarrollo académico.

Al M. en Q. Miguel Angel García por sus apreciables recomendaciones.

También agradezco el apoyo que me ofrecieron mis compañeras de Área: Catalina Soriano, Angélica Raya, Rocío Cartas y Misaela Francisco.

Un agradecimiento a mis amigos que me ayudaron en Grenoble, Francia: Zohra Termache, Nicole Frery, Christophe Morell, Marciano, Tere, Raul, Alfonso, Caty, Salvador, Juan y Norma.

Y agradezco a todos mis amigos del Depto. de Química, de la Cruz Roja en especial a Emma Elena Zarate Ibañez, a mis amigos del curso de Dale Carnegie y a toda la gente que he conocido durante todo este tiempo en la UAM-Iztapalapa y que me han ofrecido su amistad y apoyo incondicional.

Agradezco al CONACYT, por el apoyo económico otorgado a lo largo de mis estudios correspondientes al programa de Posgrado en Química.

Agradezco a la UAM-Iztapalapa y al CEA-Granoble por las facilidades de cómputo que me otorgaron.

# Contenido

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Descripción del problema químico</b>	<b>9</b>
2.1	Los radicales libres . . . . .	10
2.2	La formación de ozono troposférico . . . . .	11
2.3	Reacciones de los hidrocarburos aromáticos en la tropósfera . . . . .	13
2.4	Energías de activación negativas en la adición de radicales a dobles enlaces . . . . .	20
2.5	La adición en la posición <i>ipso</i> . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>24</b>
3.1	Reacciones con el radical $OH$ . . . . .	25
3.2	Reacciones con el radical $H$ . . . . .	26
3.3	Reacciones con el radical $O(^3P)$ . . . . .	27
3.4	Reacciones con el radical $F$ . . . . .	28
3.5	Reacciones con el radical $Cl$ . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Métodos aproximados en química cuántica</b>	<b>31</b>
4.1	Introducción . . . . .	32
4.2	Energías Hartree–Fock . . . . .	35
4.3	UHF . . . . .	35
4.4	Contaminación de espín . . . . .	37
4.5	Conjuntos de bases . . . . .	41
4.6	Recursos de cómputo . . . . .	44
4.7	Energías MP2 . . . . .	45
4.8	Energías MP3 y MP4 . . . . .	46
4.9	Energías HF, MP2, MP3 y MP4 proyectadas . . . . .	48
4.10	Energías CI, CC y QCI . . . . .	49
4.11	Energías TFD . . . . .	50
4.12	Análisis vibracional . . . . .	53
4.13	Funciones de partición . . . . .	55

<b>5</b>	<b>Metodología</b>	<b>59</b>
5.1	Optimización de geometrías y determinación de energías . . . . .	60
5.2	Obtención de calores de reacción utilizando las reglas de aditividad de Benson . . . . .	62
5.3	Determinación de calores de reacción utilizando el método de reacciones isodésmicas . . . . .	65
5.4	Cálculo de constantes de acoplamiento hiperfino . . . . .	66
5.4.1	Calibración del método de cálculo de las constantes de acoplamiento hiperfino . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Estudio de la adición del radical OH a tolueno</b>	<b>71</b>
6.1	Introducción . . . . .	72
6.2	El complejo pre-reactivo . . . . .	72
6.3	Geometrías de los estados de transición y aductos de adición . . . . .	75
6.4	Energías . . . . .	78
6.5	Nuevos caminos en el mecanismo de la oxidación troposférica del tolueno	85
6.6	Conclusiones . . . . .	86
<b>7</b>	<b>Predicción teórica de constantes de acoplamiento hiperfino de los aductos del radical OH con tolueno</b>	<b>88</b>
7.1	Introducción . . . . .	89
7.2	Densidades de espín sobre los átomos de los aductos . . . . .	89
7.3	Constantes de acoplamiento hiperfino . . . . .	91
7.4	Conclusiones . . . . .	95
<b>8</b>	<b>Xilenos + OH</b>	<b>97</b>
8.1	Introducción . . . . .	98
8.2	Resultados . . . . .	100
8.3	Reacción de adición de OH + <i>o</i> -xileno . . . . .	106
8.4	Reacción de adición de OH + <i>m</i> -xileno . . . . .	107
8.5	Reacción de adición de OH + <i>p</i> -xileno . . . . .	108
8.6	Conclusiones . . . . .	109
<b>9</b>	<b>Estabilidad de los isómeros de adición de radicales atómicos al tolueno: H, O(<sup>3</sup>P), F y Cl</b>	<b>110</b>
9.1	Introducción . . . . .	111
9.2	Geometrías . . . . .	111
9.3	Energías y entropías . . . . .	115
9.3.1	Constantes de acoplamiento hiperfino para los aductos X-tolueno (X= H, O( <sup>3</sup> P), F and Cl) . . . . .	122
9.4	Conclusiones . . . . .	127



<b>10 Estabilidad y selectividad en la adición de radicales atómicos a xilenos</b>	<b>128</b>
10.1 Introducción . . . . .	129
10.2 Geometrías . . . . .	130
10.3 Energías . . . . .	133
10.4 Análisis de correlaciones . . . . .	138
10.5 Conclusiones . . . . .	139
<b>11 Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>144</b>
11.1 Conclusiones . . . . .	145
11.2 Perspectivas . . . . .	147
<b>A</b>	<b>158</b>
<b>B</b>	<b>164</b>
<b>C</b>	<b>173</b>
<b>D</b>	<b>189</b>

# Capítulo 1

## Introducción

La contaminación del aire está presente en la mayoría de las grandes ciudades del mundo y constituye un grave problema que requiere de atención principalmente por el riesgo que representa para la salud de la población.

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) es un buen ejemplo de las megaciudades. La ZMCM está localizada en el suroeste de la cuenca de México, a una altitud de 2240m sobre el nivel del mar. Su situación topográfica no permite, la mayor parte del tiempo, la libre circulación del viento, y por lo tanto no hay buena ventilación. El área industrial comprende más del 30 por ciento de la industria nacional y está localizada principalmente al norte de la ZMCM [1].

La población presente en la ZMCM excede los 20 millones de habitantes, lo cual representa aproximadamente la quinta parte de la población total de México, y tiene un crecimiento continuo. Dentro de la cuenca se localizan más de 30000 fábricas, y hay cerca de 3 millones de vehículos automotores que queman más de 20 millones de litros de gasolina diarios. Recientemente se está incrementando el uso de diesel y de gas LP en la ZMCM [1].

El problema de la contaminación del aire en la ZMCM comenzó varias décadas atrás, y se ha incrementado drásticamente a partir de mediados de los años 80. Durante los años 60, 70 y la primera mitad de los 80, los principales contaminantes eran el dióxido de azufre, las partículas suspendidas y el plomo. Fue en 1986 cuando se detectó en la troposfera un incremento dramático en la concentración de ozono. A partir de la segunda mitad de los 80, el ozono pasó a ser el contaminante más importante [1]. Esto se atribuye a que las gasolinas que se distribuyen en México tienen un alto contenido de hidrocarburos no saturados, y se agregan hidrocarburos aromáticos en sustitución del tetraetilplomo a fin de obtener un buen octanaje. La presencia de hidrocarburos altera, indirectamente, el equilibrio del ozono en la troposfera de tal manera que aumenta la concentración de este contaminante. Los hidrocarburos no saturados resultan ser especialmente formadores de ozono .

En estudios hechos en ambientes cerrados (por ejemplo, en estacionamientos) y abiertos de la ZMCM se han encontrado fracciones importantes de hidrocarburos aromáticos, sobre todo benceno, tolueno y xilenos [2, 3]. Además, recientemente, se han detectado concentraciones apreciables de estos hidrocarburos en terrenos ubicados sobre antiguos depósitos de desechos orgánicos [4]. De acuerdo con el reporte de la California Air Resources Board [5, 6], los hidrocarburos aromáticos constituyen el 40% de los hidrocarburos no metánicos en la atmósfera de la ZMCM, siendo el benceno, el tolueno, los xilenos y el trimetilbenceno los más abundantes. Así, los mecanismos de la fotooxidación atmosférica de estos hidrocarburos son de importancia fundamental en la química troposférica de zonas urbanas [7]. Sin un conocimiento completo de estos mecanismos es imposible explicar la aparición de toda la gama de

productos de oxidación que se observan. Sin embargo, aún se desconoce el destino de aproximadamente el 50% de los carbonos de las moléculas que están inicialmente presentes en el medio ambiente.

La química de la troposfera está regida por reacciones en las que intervienen radicales libres. En los años sesenta se descubrió [7] que la principal reacción responsable del inicio de la oxidación diurna de todos los hidrocarburos y otros compuestos orgánicos volátiles es la reacción con el radical  $OH$ . De noche la concentración de radical  $OH$  es muy baja, pero en cambio aumenta la del radical  $NO_3$ , el cual toma el lugar del  $OH$  como iniciador de la oxidación. Así, el objetivo de esta tesis es estudiar las reacciones de ciertos hidrocarburos aromáticos con una serie de radicales libres presentes en diferentes ambientes en la troposfera.

Para este propósito, la química cuántica es especialmente útil ya que las reacciones de la química troposférica se prestan bien para cálculos precisos. Esto es debido a que se trata de moléculas que son relativamente pequeñas y que se encuentran en fase gaseosa a presiones que permiten trabajar como si los sistemas se encontraran aislados. Se utilizarán métodos de la química cuántica ab-initio para estudiar el mecanismo de la etapa inicial en la adición de diferentes radicales a tolueno y xilenos, las estabildades de los aductos formados, y la selectividad de posición en reacciones radical-molécula.

En el capítulo 2 se presenta una vista de conjunto del problema troposférico y, las reacciones fundamentales en las que intervienen los hidrocarburos aromáticos. También se explica el concepto de energía de activación negativa y la importancia de la adición a la posición *ipso* en hidrocarburos aromáticos metil-sustituídos.

En el capítulo 3 se resumen los antecedentes teóricos y experimentales reportados para las reacciones entre radicales e hidrocarburos aromáticos.

En el capítulo 4 se describen aspectos generales de los métodos de la química cuántica que se utilizan en esta tesis.

En el capítulo 5 se describe la metodología utilizada para determinar todas las geometrías y las energías de los aductos, estados de transición y del pre-reactivo. Además se detalla la forma en que se utilizó y validó el método de aditividad de grupos de Benson [8] para calcular los calores de formación de los diferentes aductos.

El capítulo 6 trata de la reacción del tolueno con el radical  $OH$ , y corresponde al trabajo publicado en la referencia [9]. En este trabajo se reporta por primera vez la existencia de un complejo pre-reactivo muy estable, formado por la atracción entre el átomo de hidrógeno del radical y la nube  $\pi$  del anillo aromático, capaz de orientar

la adición subsiguiente del radical en diferentes posiciones del anillo. Además, se discute la importancia de la adición del radical a la posición *ipso*, es decir, en el carbono más sustituido.

En el capítulo 7, que corresponde al trabajo publicado en la referencia [10], se reportan los cálculos de acoplamientos de resonancia paramagnética electrónica (EPR por sus siglas en inglés) de los aductos de adición tolueno- $OH$ , y se proponen formas de identificar experimentalmente a los diferentes isómeros de los aductos. Se describen las constantes de acoplamiento hiperfino características del isómero *ipso*.

El capítulo 8 describe el estudio de las reacciones del radical  $OH$  con los isómeros de xilenos (*orto*, *meta* y *para*), que es el tema de la referencia [11]. Se obtuvieron los estados de transición y los aductos correspondientes a la adición a todas las posiciones posibles del anillo aromático. Para el *o*-xileno el isómero *ipso* es claramente el más favorecido. Para el *m*-xileno en cambio, todos los métodos de cálculo indican que la posición más favorable para la adición de  $OH$  es el  $C$  que se encuentra en el anillo y en medio de los grupos metilo. Finalmente, para el *p*-xileno, las posiciones *ipso* y *orto* son aproximadamente equivalentes en cuanto a selectividad.

En el capítulo 9 se compara la reactividad aditiva de los radicales atómicos,  $H$ ,  $O(^3P)$ ,  $F$  y  $Cl$  al tolueno. A partir de las estabilidades relativas de los aductos formados se ha podido establecer que el  $F$  se adiciona preferentemente en el carbono *ipso*, el oxígeno lo hace en las posiciones *orto* e *ipso*, mientras que el átomo de  $H$  muestra una preferencia marcada por la posición *orto*. En cuanto al cloro, no se adiciona, sino que la reacción ocurre por abstracción de un átomo de  $H$  del grupo metilo. Estos resultados han sido publicados en la referencia [12].

La adición de los radicales atómicos  $H$ ,  $O(^3P)$ ,  $F$  y  $Cl$  a los xilenos es el tema del capítulo 10. Se han reportado muy pocos datos experimentales de calores de formación de los aductos de xilenos con radicales atómicos. Con el fin de tener valores basados en datos experimentales con los cuales comparar los resultados obtenidos con los métodos cuánticos, se procedió a estimarlos utilizando las reglas de aditividad de Benson [8]. Dichas reglas no están definidas inequívocamente en el caso de radicales de compuestos aromáticos, por lo que fue necesario implementar una metodología coherente, la cual fue validada por comparación con los pocos datos experimentales existentes. Se encontró una correlación excelente entre los resultados teóricos y los obtenidos por el método de Benson [8], y también un resultado novedoso en cuanto a la correlación entre la estabilidad de los aductos y el radio atómico. El artículo correspondiente a este trabajo está en proceso de escritura.

En las conclusiones, se enfatizan los resultados obtenidos y se detallan las perspectivas para la continuación del trabajo.

Finalmente en los Apéndices, se reportan en detalle todas las geometrías y algunas tablas de energías totales de las estructuras estudiadas. También se presentan tablas de densidades electrónicas y de constantes de acoplamiento para todos los isómeros de los aductos de tolueno con radicales atómicos.

## Capítulo 2

# Descripción del problema químico

## 2.1 Los radicales libres

Un radical libre es cualquier átomo o molécula que posee uno o más electrones desapareados. La característica común de casi todos ellos es una elevada reactividad química, relacionada con la tendencia de los electrones a encontrarse en forma de pares. La química de los radicales libres fué prácticamente despreciada durante el primer tercio del siglo XX, pudiéndose encontrar comentarios como los siguientes: “La suposición de la existencia de especies radicales capaces de existir aisladas y de jugar un papel importante en las reacciones químicas ha sido totalmente abandonada” [13]. O también, “Los resultados negativos obtenidos establecieron gradualmente la doctrina de que un carbono radical libre es incapaz de existir independientemente” [14]. Esto se debió parcialmente a la creencia errónea de que si existían tales especies, serían demasiado inestables para ser observadas o aisladas. Actualmente existen métodos experimentales para detectar radicales de vida corta, en particular el EPR. Alternativamente, se puede recurrir a la química cuántica para predecir las propiedades de algún posible radical.

Las reacciones con radicales intervienen en varios campos de la química: Son una herramienta invaluable del químico orgánico para obtener moléculas complejas. Además son esenciales en las reacciones de la química troposférica ya que los radicales  $OH$  y  $NO_3$  son los principales iniciadores de la oxidación de los hidrocarburos de día y de noche, respectivamente. Otros radicales son más importantes en la química de la estratosfera, por ejemplo el  $Cl$  proveniente de la fotodisociación de los freones. También son importantes los radicales  $H$  formados por la radiólisis del agua con rayos  $\gamma$ . Los radicales  $H$  producidos de esa manera por la radiactividad reaccionan con segmentos de ADN produciendo daños irreversibles en las células.

Algunos de los radicales libres que intervienen en la química de la troposfera y sus concentraciones promedio se indican en la Tabla 2.1. Se indican también las concentraciones promedio de otros contaminantes para fines de comparación. El radical  $Cl$  solo se encuentra en concentraciones pequeñas, en la troposfera marina.

La selectividad de adición a hidrocarburos aromáticos no parece obedecer reglas sencillas como las de los reactivos electrofílicos o nucleofílicos [15]. En general, se supone que los radicales se comportan más bien como reactivos electrofílicos. Sin embargo, existen excepciones como el radical metilo que puede considerarse como nucleofílico y cuya constante de velocidad aumenta si se sustituyen hidrógenos de la olefina por átomos electronegativos [16]. Algunos de los criterios que se han utilizado para explicar la regioselectividad y las constantes de velocidad de reacción relativas en las reacciones de adición de radicales son los siguientes: efectos estéricos [15], la polaridad en el estado de transición [16], la distribución de la densidad de espín en el primer estado triplete del sustrato, la fuerza del enlace formado [17], la polaridad



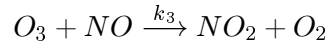
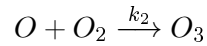
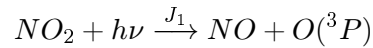
Tabla 2.1. Concentraciones (en millones de moléculas por  $\text{cm}^3$ ) de algunas moléculas libres en la troposfera.

Molécula	Concentración
$OH\bullet$	1
$Cl\bullet$	0.0001
$HO_2\bullet$	10
$NO_3\bullet$	1000
$NH_3$	$10^4$
$O_3$	$10^6$
$CO$	$10^8$
$SO_2$	$10^8$

del radical y la entalpía de la reacción, [18].

## 2.2 La formación de ozono troposférico

El ozono se forma por medio de un ciclo fotoestacionario [7, 19, 20] que se inicia con la acción de la luz ultravioleta sobre el dióxido de nitrógeno, de acuerdo a las siguientes reacciones:



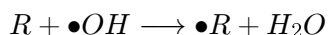
$h\nu$  representa la energía de los fotones que emite el sol, donde  $\nu$  es la frecuencia asociada con un fotón en particular y  $h$  es la constante de Planck. Como la longitud de onda de la luz es inversamente proporcional a su frecuencia ( $\lambda = c/\nu$ ), un fotón con una energía relativamente grande tendrá una corta longitud de onda.

Utilizando la aproximación del estado estacionario [21] aplicada a la concentración del oxígeno atómico, la concentración de equilibrio del ozono se puede expresar de la siguiente manera:

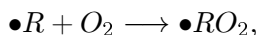
$$[O_3] = \frac{J_1[NO_2]}{k_3[NO]}$$

donde  $J_1$  es la constante de fotodisociación de  $NO_2$ , y  $k_3$  es la constante cinética de la reacción de ozono con  $NO$ . La concentración de ozono en el equilibrio depende, pues, de la relación entre las concentraciones de los óxidos de nitrógeno, la cual es afectada por la presencia de hidrocarburos y de otros compuestos orgánicos volátiles (COV).

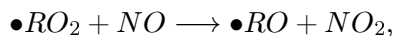
En efecto, en la troposfera diurna, los hidrocarburos son convertidos en radicales  $R$  principalmente a través de su reacción con radicales  $OH$ :



Esto es válido tanto en una atmósfera limpia como en una contaminada. Posteriormente los radicales de los hidrocarburos reaccionan rápidamente con oxígeno molecular para formar radicales peroxilo,



los cuales oxidan a  $NO$  formando radicales alcoxi y  $NO_2$ ,



alterando de esta forma el cociente entre óxidos de nitrógeno y, por consiguiente, también la concentración de ozono en el equilibrio.

Los diferentes tipos de compuestos orgánicos presentes en la atmósfera tienen diferentes constantes de velocidad de reacción con los radicales y por lo tanto difieren en su potencial para formar ozono [22, 23]. Definimos un escenario como un modelo de atmósfera. La reactividad de un COV se puede definir como la fracción del COV que sufre una reacción química durante un experimento en el que se simula un escenario. Generalmente esta actividad depende de las constantes de velocidad de las reacciones involucradas y de las condiciones mismas del escenario, tales como la intensidad de la radiación y los niveles de concentración de los radicales libres  $OH$ ,  $R$  y  $NO_3$  y de los demás COV. No obstante, como los COV reaccionan fundamentalmente con el radical  $OH$ , la reactividad cinética se expresa en función solamente de las constantes de velocidad para la reacción del COV con  $OH$ ,  $k_{OH}$ .

Se utilizan diferentes escalas de reactividad de COV para formar ozono. Entre las escalas más importantes obtenidas a partir de escenarios de contaminación ambiental y experimentos en cámaras de esmog o de radiación, se pueden mencionar la escala de reactividad basada en la constante de velocidad  $k_{OH}$ , y la escala de

reactividad incremental máxima o MIR [25].

La escala  $OH$  se define a través de la siguiente relación [22, 23, 25]:

$$R_{OH}(k_{OH}) = \left(1 - \exp(-k_{OH})^{INTOH}\right) \quad (2.1)$$

donde  $R_{OH}$  es la reactividad y  $INTOH$  es un parámetro que depende solamente del escenario y refleja principalmente el nivel de concentración total del radical OH durante un tiempo  $t$ :

$$INTOH = \int_0^t [OH] d\tau \quad (2.2)$$

La escala MIR [22, 24, 25, 26, 27] se define como el cambio en la máxima cantidad de ozono formado y de NO consumido, una vez que se adiciona o modifica la concentración de un COV determinado. Se calcula por medio de la relación,

$$MIR_{COV} = \lim_{\Delta[COV] \rightarrow 0} \left\{ \frac{R(\Delta[COV]) - R(0)}{\Delta[COV]} \right\} = \frac{dR}{d[COV]}, \quad (2.3)$$

donde MIR es la máxima reactividad de los COV bajo las condiciones del escenario,  $R(0)$  es la máxima concentración de ( $[O_3]$ -NO) calculada en la simulación de referencia,  $R(\Delta[COV])$  es la máxima concentración de ( $[O_3]$ -NO) calculada con la adición de un COV determinado al escenario de referencia, y  $\Delta[COV]$  es la concentración (en partes por millón de carbono) del COV estudiado que estaría presente si no hubiera reaccionado. Ambas escalas son adimensionales.

La figura 2.1 muestra el potencial de cada molécula para formar ozono. De los alcanos, el etano es el compuesto que menos forma ozono y la reactividad se va incrementando conforme va aumentando el número de átomos de carbono. A excepción del benceno, los compuestos aromáticos son altamente reactivos.

### 2.3 Reacciones de los hidrocarburos aromáticos en la tropósfera

La figura 2.2 ilustra la importancia de los hidrocarburos en la troposfera, en partes por billón de átomos de carbono (ppbC). Se puede ver que el tolueno es el más abundante de los hidrocarburos aromáticos, seguido por los *meta* y *para* xilenos. La cantidad de estos últimos se reporta siempre en conjunto, pues son difíciles de

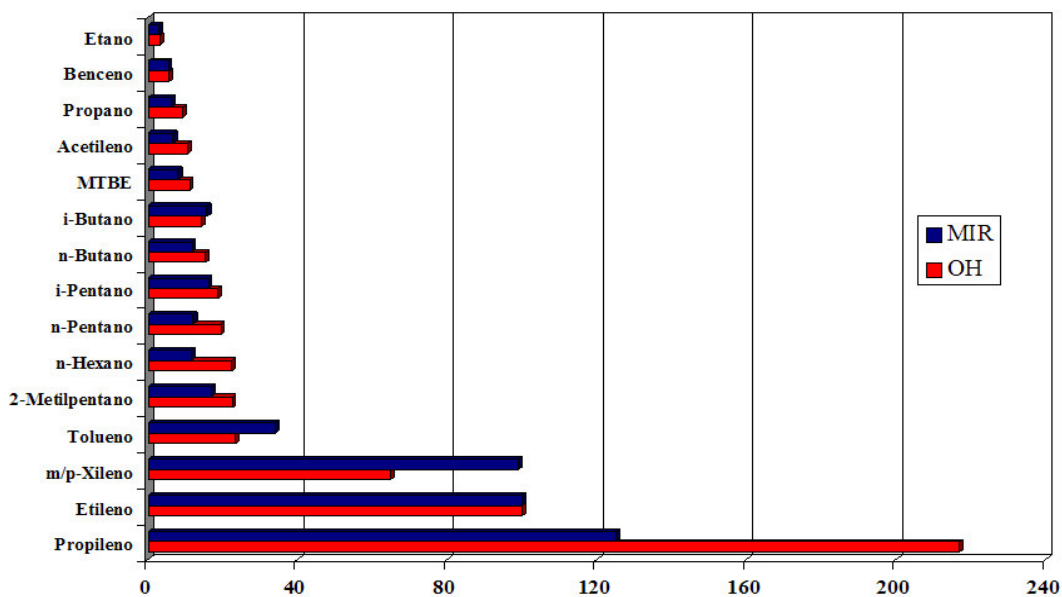


Figura 2.1. Escalas de Reactividad Relativa. Los números son adimensionales.

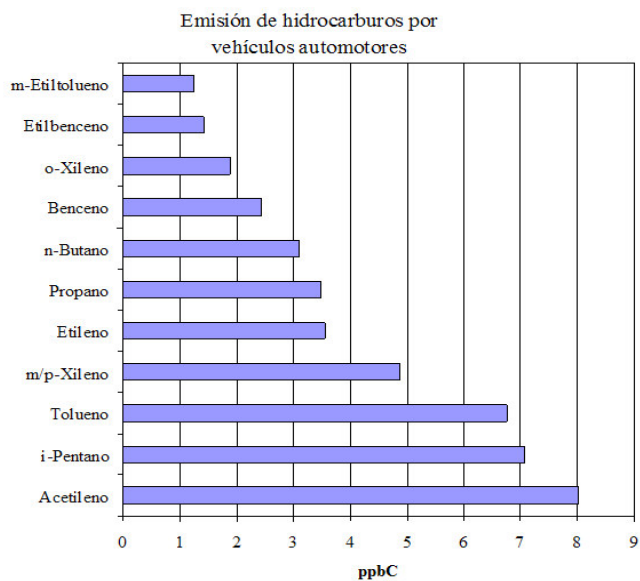


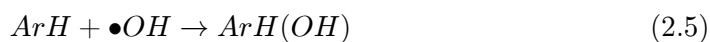
Figura 2.2. Cantidad de hidrocarburos emitidos por vehículos automotores en partes por billón de átomos de C (ppbC) por  $\text{cm}^3$ .

separar experimentalmente.

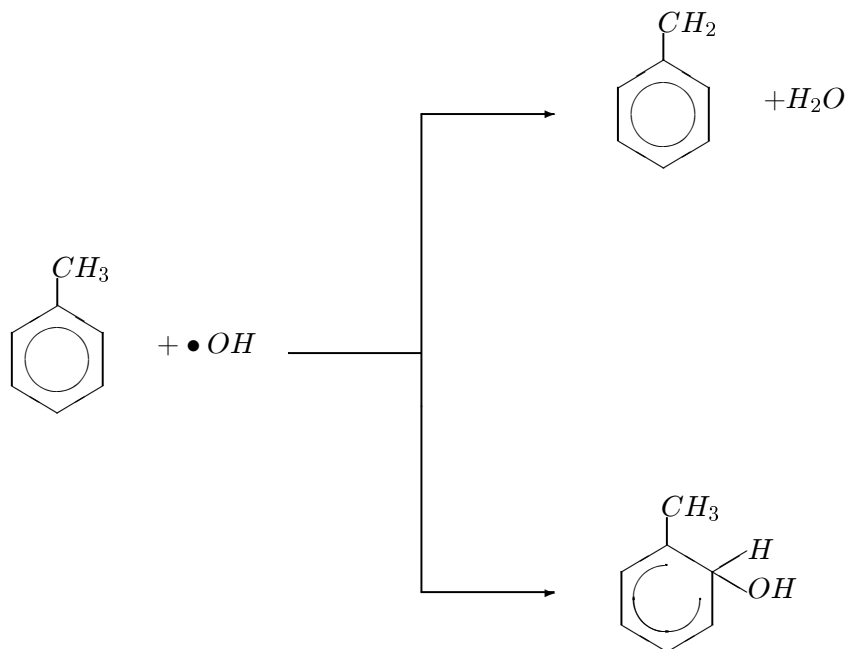
En la tropósfera diurna, los hidrocarburos aromáticos monocíclicos reaccionan principalmente con el radical  $OH$  mediante dos posibles caminos. El primero, involucra [28] la abstracción de un átomo de  $H$  de un enlace  $C - H$  del grupo metilo para formar un radical aromático y agua [28].



El segundo implica la adición del radical  $OH$  al anillo aromático:



En particular, para el tolueno:

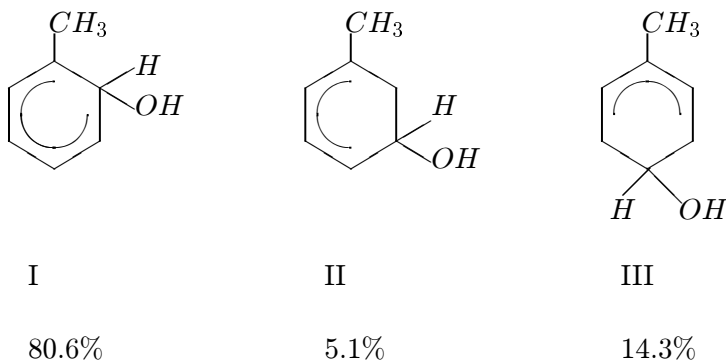


En el caso de la reacción con el tolueno, en el intervalo de temperaturas entre 325 y 380°K las rutas de adición y de abstracción ocurren simultáneamente, pero se ha mostrado que a temperatura ambiente, la abstracción contribuye menos del 20% a la constante de velocidad [29]. En particular se ha determinado que la velocidad de reacción del radical  $OH$  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 [30]. 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.

El radical bencilo formado en la reacción de abstracción reacciona en presencia de  $NO$  para formar aldehídos aromáticos y nitratos orgánicos. La adición del radical  $OH$  es reversible por arriba de  $325^\circ K$  [31]. El radical generado en la reacción de adición es un aducto que puede reaccionar con  $NO_2$  y con  $O_2$ . Knispel et al. [32] reportan las constantes de velocidad para estas reacciones con benceno y tolueno. La magnitud de las constantes de velocidad implica que en la troposfera, 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 [33] se han identificado principalmente compuestos fenólicos (e.g. fenol a partir del benceno, *o*-, *m*- y *p*-cresol a partir del tolueno) y compuestos  $\alpha$ -dicarbonílicos (glioxal, metilglioxal, y 2,3-butadiona) que resultan del rompimiento del anillo aromático.

Para la reacción de la Eq. (2.5), se pueden formar varios isómeros de adición. En tolueno por ejemplo, el radical  $OH$  puede atacar en principio, en las posiciones *ipso*, *orto*, *meta* o *para*. En presencia de  $NO$ ,  $NO_2$  y  $O_2$  los radicales intermediarios son convertidos cuantitativamente en productos estables. A partir de estudios de los productos finales de la reacción, realizados por Kenley et al. [29] en un sistema de flujo continuo a presiones totales de 6 a 12 torr, se dedujo la siguiente selectividad de posición:

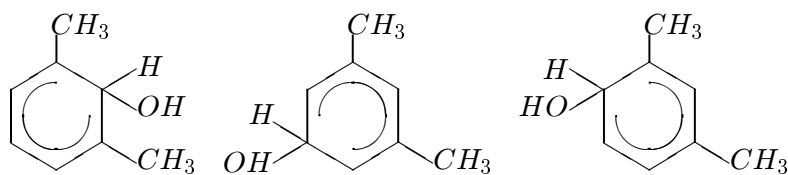


Si bien el efecto inductivo del grupo metilo orienta a *orto* y a *para*, la preferencia observada para el ataque en *orto* con respecto a *para* es de 5.6, mucho mayor que el factor de 2 que se esperaría de una preferencia estadística [29]. La adición del

radical  $OH$  a la posición *ipso* no está incluida porque no produce cresol.

En el caso de los xilenos, los resultados obtenidos por Atkinson et al. [34] 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, sugieren la siguiente distribución de los distintos isómeros:

Para el *m*-xileno:



IV

V

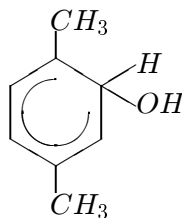
VI

53%

0%

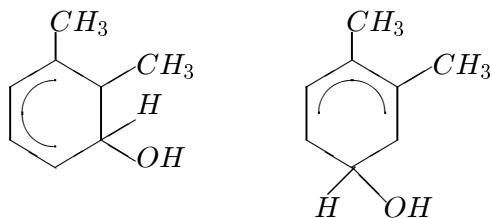
47%

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



VII

y para el *o*-xileno:



VIII

IX

60%

40%

Para este último isómero de xileno se ha postulado la formación del aducto *ipso* a fin de explicar la obtención de biacetilo [35, 36, 37].

Los productos que han sido identificados y sus rendimientos en distintas condiciones, para la fotooxidación de distintos compuestos aromáticos, han sido recopiladas en las tablas de Atkinson [31]:

Productos de la fotooxidación del tolueno.	
compuesto	rendimiento molar
glioxal	0.105 ± 0.019
	0.098
	0.150±0.040
metilglioxal	0.080
	0.146±0.006
	0.075
<i>o</i> -cresol	0.146±0.014
	0.204±0.027
<i>m</i> - y <i>p</i> -cresol <sup>a</sup>	(0.048±0.0029)
<i>m</i> -nitrotolueno	(0.0135)+(1.90) × 10 <sup>-16</sup> [NO <sub>2</sub> ] <sup>b</sup>
Benzaldehído	0.12
	0.073±0.022
	0.054
	0.11±0.01
	0.104±0.029
	0.0645±0.0080

<sup>a</sup> *m*-cresol:*p*-cresol ~ 1:10

<sup>b</sup> concentración de NO<sub>2</sub> en moléculas cm<sup>-3</sup>

Productos de la fotooxidación del <i>m</i> -xileno.	
compuesto	rendimiento molar
glioxal	0.13 ± 0.03
	0.086±0.011
metilglioxal	0.42±0.05
	0.319±0.009
2,4-dimetilfenol	0.099±0.023
2,6-dimetilfenol	0.111±0.033
4-nitro- <i>m</i> -xileno	0.0018±0.0009
5-nitro- <i>m</i> -xileno	0.032+1.6 × 10 <sup>-17</sup> [NO <sub>2</sub> ]
<i>m</i> -tolualdehído	0.04±0.01
	0.122±0.059
	0.0331 ± 0.0041



Productos de la fotooxidación del *p*-xileno.

compuesto	rendimiento molar
glioxal	0.24 ± 0.02
	0.225±0.039
metilglioxal	0.12±0.02
	0.105±0.034
2,5-dimetilfenol	0.188±0.038
2-nitro- <i>p</i> -xileno	0.0120+2.8×10 <sup>-17</sup> [NO <sub>2</sub> ]
<i>p</i> -tolualdehído	0.08±0.01
	0.10
	0.0701±0.0103

Productos de la fotooxidación del *o*-xileno.

compuesto	rendimiento molar
Biacetilo	0.18±0.04
	0.260±0.102
	0.137±0.016
	0.085
Glioxal	0.34
	0.08±0.04
	0.087±0.012
Metilglioxal	0.116
	0.23±0.03
	0.246±0.020
2,3-dimetilfenol	0.097±0.024
3,4-dimetilfenol	0.064±0.015
4-nitro- <i>o</i> -xileno	0.0111+9.9×10 <sup>-17</sup> [NO <sub>2</sub> ]
<i>o</i> -tolualdehído	0.073±0.036
	0.047
	0.05±0.01
	0.172±0.070
	0.0453±0.0059

Es interesante señalar que, en estudios de laboratorio del proceso de fragmentación del anillo, el rendimiento total de los productos de la oxidación de hidrocarburos aromáticos es del 20% para la reacción *OH*-tolueno y del 50% de la reacción con el *m*-xileno. Se ignora en qué productos termina el resto de los carbonos inicialmente presentes en los hidrocarburos. Así, la química de los hidrocarburos aromáticos es una de las fuentes de mayor incertidumbre en la química atmosférica de los COV's [31].

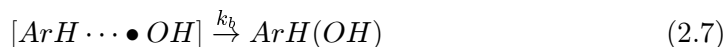
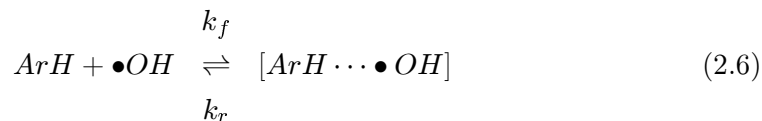
## 2.4 Energías de activación negativas en la adición de radicales a dobles enlaces

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 negativas de activación de Arrhenius [38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45] como se puede observar en la Tabla 2.2, excepto para el benceno.

Hidrocarburo aromático	$E_a$ kcal mol <sup>-1</sup>
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 2.2. Energías de activación en la adición de radicales a hidrocarburos aromáticos

Lo que esto significa es que la velocidad de reacción disminuye cuando la temperatura va en aumento. Si la energía de activación es 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 sugieren que, en la reacción de adición, se forma un complejo  $\pi$  que puede ser el precursor para la formación del aducto  $\sigma$  [29, 30, 46, 47]:



En particular Singleton y Cvetanovic [46] proponen la siguiente ecuación derivada del mecanismo (2.7), 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:

$$k = \frac{k_f k_b}{(k_r + k_b)} \quad (2.8)$$

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 [46]:

$$k = \frac{k_f k_b}{(k_b)} = \left( \frac{A_f A_b}{A_r} e^{-(E_f + E_b - E_r)/RT} \right) \quad (2.9)$$

donde  $A$  es el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius. Puesto que  $E_f$  es cero, la energía de activación neta de la reacción global es:

$$E_a = E_b - E_r = (E_{TS} - E_{P-R}) - (E_{reactivos} - E_{P-R}) = E_{TS} - E_{reactivos} \quad (2.10)$$

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.

## 2.5 La adición en la posición *ipso*

En trabajos realizados en el grupo de investigación en la UAM [9, 11, 48] y en la tesis de Maestría [49] se enfatizó la importancia de los aductos en posición *ipso* que

en algunos casos podían ser los más favorecidos energéticamente. Esta posibilidad ya había sido mencionada en los años 70, pero en la mayoría de los trabajos posteriores no se tomó en cuenta. En 1973 Eberhard y Yoshida [50] hicieron cálculos con el método semiempírico CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap Approximation) de la adición del radical OH en clorobenceno, nitrobenceno y tolueno, y encontraron que, en clorobenceno, el aducto más estable era el *ipso*. Un poco más tarde, en 1979 Traynham [51] describió numerosos ejemplos en los que la sustitución de un radical en *ipso* es posible, y destacó la importancia de la posición *ipso* en reacciones de radicales libres en hidrocarburos aromáticos.

Las posibles reacciones subsiguientes de los isómeros *ipso* no fueron investigadas. Diversos estudios en otros tipos de mecanismos en los cuales un grupo electrófilo desplaza al grupo sustituyente mostraron que, si éste no es un buen grupo saliente, el nuevo grupo migra hacia el carbono aromático no sustituido más cercano [51, 52, 53, 54]. En la referencia [9] propusimos que, en el caso del OH-tolueno, una migración *ipso*  $\rightarrow$  *orto* del radical OH podría explicar la anormalmente alta concentración de *o*-cresol obtenida.

Experimentalmente se ha propuesto la adición del radical OH a la posición *ipso* del *o*-xileno para explicar la formación de uno de los productos finales, el biacetilo [37, 55] (figura 2.3).

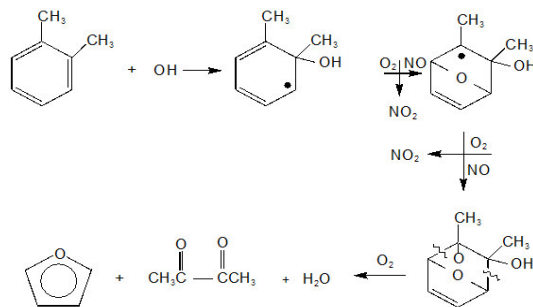


Figura 2.3. Mecanismo de reacción para la formación de biacetilo a partir del isómero *ipso* del *o*-xileno

La timina puede ser considerada como un análogo biológico del tolueno para el cual se conocen muchos datos acerca de la adición de radicales, en particular  $H$  y  $OH$ . El principal centro de ataque es el enlace insaturado  $C = C$  (figura 2.4). Los resultados experimentales indican que la adición del radical  $OH$  se da en un 60% en el carbono unido al grupo metilo (equivalente a la posición *ipso*) y un 35% en el carbono no sustituido (equivalente a la posición *orto* del tolueno) [56, 57, 58]. Los resultados teóricos obtenidos por Jolibois [59] utilizando el método de perturbaciones Møller–Plesset a segundo orden (MP2), concuerdan con los experimentales.

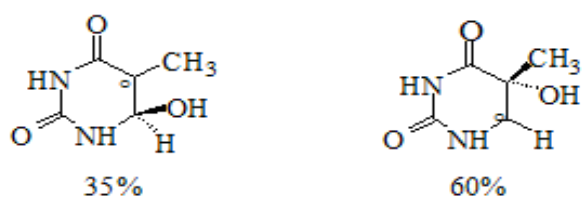


Figura 2.4. Rendimiento experimental reportado de aductos de OH–timina.

## Capítulo 3

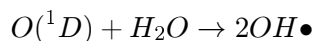
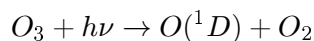
# Antecedentes

En este capítulo se presenta una revisión de los antecedentes teóricos y experimentales más relevantes para las reacciones de adición del radical  $OH$  y de los radicales atómicos  $H$ ,  $O(^3P)$ ,  $F$  y  $Cl$  a tolueno y xilenos.

### 3.1 Reacciones con el radical $OH$

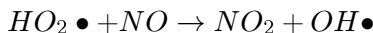
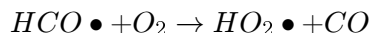
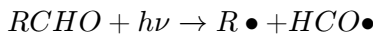
Las tres formas principales por las que se genera el radical  $OH$  en una atmósfera urbana son las siguientes:

1. disociación fotoquímica del ozono.



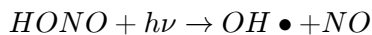
con fotones de longitud de onda entre 280 y 310 nm.

2. la disociación fotoquímica de compuestos carbonilo



con fotones de longitud de onda entre 280 y 360 nm.

3. la disociación fotoquímica del ácido nitroso



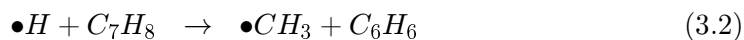
A nivel experimental, las reacciones de los COV con el radical  $OH$  han sido ampliamente estudiadas [7]. Sin embargo, existen relativamente pocos estudios teóricos de las reacciones de oxidación de hidrocarburos aromáticos con  $OH$ , probablemente debido al gran tamaño de los sistemas. En un estudio realizado por Tanaka y colaboradores [60] sobre mecanismos de reacción de fenoles con oxidantes se realizaron cálculos Hartree–Fock (HF) con un conjunto de funciones base STO–3G. Mebel y Lin [61] utilizaron el método de perturbaciones Møller–Plesset a tercer orden (MP3) a las geometrías UHF/6–31G\* para calcular las estructuras de catorce isómeros

geométricos de  $C_6H_5O_2$  y aclarar 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. [62] utilizando el método Complete Active Space SCF (CAS-SCF) con un conjunto de funciones de base 6-311G(2d,p). García et al. [63] obtuvieron la estructura del radical bencilperoxilo optimizando la geometría a nivel HF y calcularon propiedades de la superficie de energía potencial relativa al giro del grupo peroxilo, con el método de MP2/6-31+G\*\*. Liu et al. [64] utilizaron métodos MPn aplicados a geometrías HF para el estudio del mecanismo de la descomposición térmica del radical fenoxi. Bartolotti y Edney [65] emplearon el método de Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) con el funcional local de Vosko-Wilk-Nusair[66], y lograron identificar los intermediarios posibles en la fotooxidación atmosférica del tolueno iniciada por la adición del radical OH. Sus cálculos confirman ciertos aspectos de los mecanismos de reacción propuestos [31, 67], y predicen la importancia de los compuestos carbonílicos que contienen estructuras de tipo epóxido. Andino et al. [68] llevaron a cabo un extenso trabajo teórico de la oxidación atmosférica del tolueno, *m*- y *p*-xilenos, 1,2,4-trimetilbenceno y *m*-etiltolueno, optimizando las geometrías de intermediarios y productos con el método un semiempírico y calculando las energías con los métodos TFD y MP2.

## 3.2 Reacciones con el radical $H$

A diferencia de lo que ocurre para el radical  $OH$ , hay muy poca información acerca de las reacciones de los hidrocarburos aromáticos con radicales atómicos. No sólo se desconocen muchos de los caminos de reacción, sino que tampoco se han medido los calores de reacción. Los datos más abundantes corresponden a las constantes globales de velocidad de reacción a temperatura ambiente.

En los procesos de combustión se generan grandes cantidades de átomos de  $H$  que reaccionan especialmente con compuestos no saturados. A temperaturas menores de 1000 K, la principal reacción es la adición del  $H$  de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



La reacción (3.1) ha sido estudiada por fotólisis y radiación UV [69], cromatografía de gases [70, 71] y espectroscopía de masas [72]. La reacción (3.2), que implica la formación del aducto *ipso*, fué estudiada con espectroscopía de masas [73] y cromatografía de gases [8, 74]; también como una reacción secundaria en la adición del

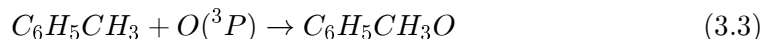


radical  $OH$  al tolueno [75]. Los datos cinéticos para (3.1) y (3.2) fueron compilados por Baulch et al. [76]. Por encima de los 1000 K la abstracción de un  $H$  del grupo metilo es la reacción dominante.

En un trabajo teórico reciente, Tokmakov y Lin [77] hicieron el estudio cinético del mecanismo de la sustitución de  $H$  por  $CH_3$  en la reacción de  $H$  + tolueno. Esta reacción implica necesariamente la adición del  $H$  en la posición *ipso*, pues la barrera *orto*→*ipso* es demasiado grande.

### 3.3 Reacciones con el radical $O(^3P)$

La reacción del  $O(^3P)$  con hidrocarburos aromáticos es mucho más lenta que con las olefinas. Se han realizado varios estudios experimentales de la reacción  $O(^3P)$  + tolueno con distintos métodos: cromatografía de gases [78, 79, 80], quimioluminiscencia [81, 82, 83, 84], espectroscopia de masas [85], fluorescencia [86], e IR [87], y se midió la velocidad de reacción en función de la temperatura [83]. A temperaturas menores de 1000 K, el átomo de oxígeno en su estado basal se adiciona al anillo bencénico para formar un biradical triplete de vida larga [88]:



Los productos finales son los cresoles, alcohol bencílico y fenol [78, 79, 80, 87]. La formación de  $CO$  también ha sido observada por Sibener et al. [88]. Grovenstein y Mosher [79] utilizaron la cromatografía en fase de vapor para determinar las reactividades relativas y la distribución de productos, y calcularon la proporción de los isómeros formados en una serie de bencenos sustituidos. Para el tolueno, encontraron que la proporción de  $O(^3P)$  adicionada a las posiciones *ipso*, *orto*, *meta* y *para* es: 2.1, 7.7, 2.0 y 4.7, respectivamente. También reportaron la separación del grupo metilo para formar fenol.

Gaffney et al. [80] estudiaron los productos resultantes de la reacción de átomos de  $O(^3P)$  con tolueno y 1-metilciclohexeno, con el fin de determinar el efecto de la aromaticidad sobre este mecanismo de reacción. Ellos proponen que la formación del fenol se debe a la adición en posición *ipso*, seguida por una migración intermolecular del grupo metilo y la subsecuente abstracción del  $H$  por el radical fenoxi para formar fenol. La abstracción de un átomo de H por el metilo forma metano.

Parker et al. [87] propusieron un mecanismo para la formación de cetonas a partir de la adición de  $O(^3P)$  a benceno. Si lo generalizamos para el caso del tolueno, se pueden formar las siguientes cetonas, de acuerdo con la secuencia de reacciones

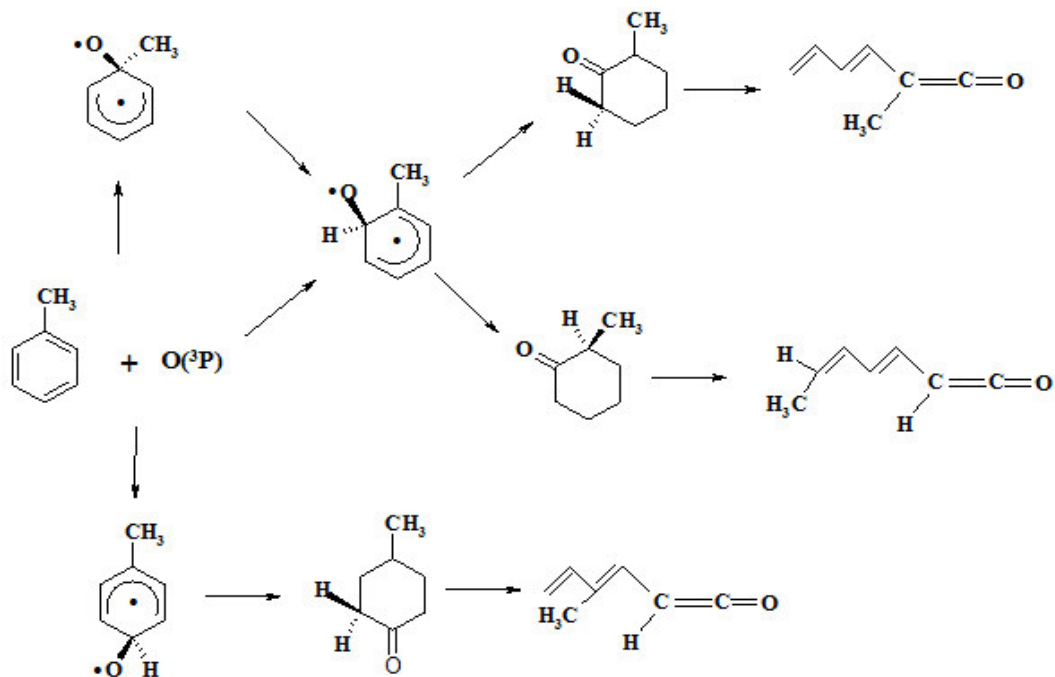


Figura 3.1. Mecanismo propuesto para la reacción de adición del  $O(^3P)$  a tolueno

que se indica en la figura 3.1.

Parker et al. [87] identificaron, por IR, la estructura molecular de estos productos, basándose en resultados obtenidos por sustitución de un isótopo de deuterio y en cálculos teóricos con funcionales de la densidad.

A temperaturas altas, la abstracción de un  $H$  del grupo metilo es la reacción que domina y se forman radicales  $OH$  [89].

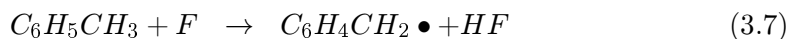
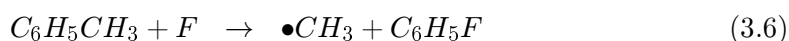
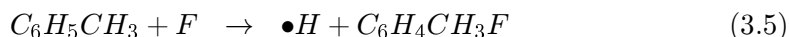
### 3.4 Reacciones con el radical $F$

Hay resultados disponibles para la reacción de  $F +$  benceno. Cochran et al. [90] utilizaron la técnica de EPR en argón sólido a 4 K y observaron el espectro EPR de un complejo de vida larga, el radical 1-fluoro-ciclohexadienil, que se obtiene al adicionar el radical  $F$  al anillo aromático:



El espectro vibracional del aducto de  $F$  + benceno fué estudiado por Jacox [91] en una matriz de argón sólido a 14 K.

Shobatake et al. [92] estudiarón la reacción del radical  $F$  con varias moléculas aromáticas por el método de haces moleculares cruzados. La energía del aducto de  $F$  + tolueno fue deducida analizando el espectro de los productos emitidos en varios caminos de descomposición unimoleculares:



El camino correspondiente a la abstracción de un  $H$  del grupo metilo produce el radical bencilo y fluoruro de hidrógeno. También se lleva a cabo la abstracción del  $H$  a partir del anillo aromático. Hoffbauer and Hudgens [93] utilizaron espectroscopia REMPI para detectar la formación de radicales bencilo en fase gaseosa en las reacciones de  $F$  + tolueno y  $Cl$  + tolueno. Encontraron que la intensidad de la señal correspondiente al bencilo en la reacción con  $F$  es 50% más débil que en el caso del  $Cl$ , lo cual indica que este camino de reacción no es muy favorable.

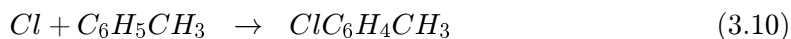
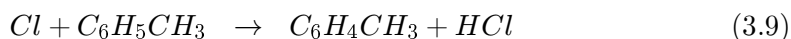
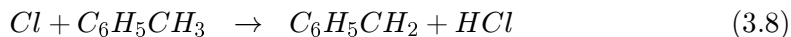
Los tres caminos de adición (3.5, 3.6, 3.7) fueron estudiados por Ebrecht et al. [94] usando una descarga a baja presión en un reactor de flujo combinado con las espectroscopía de masas a temperatura ambiente y se determinaron las constantes de velocidad. Estos autores encontraron la siguiente distribución de productos:  $C_7H_7F$  (50%),  $C_6H_5F$  (20%) and  $HF$  (20%). Aunque el radical bencilo (3.7) no fué observado directamente, la cantidad de HF pudo ser determinada. Markert and Pagsberg [75] confirmaron los resultados anteriores, utilizando UV para identificar los radicales  $C_6H_5CH_2$  y  $FC_6H_4CH_3$ . Todas las constantes de velocidad fueron medidas a 2 mbar de presión de  $He$ . Se encontró que el camino de adición domina en un 67%.

### 3.5 Reacciones con el radical $Cl$

Las reacciones de los átomos de  $Cl$  con hidrocarburos no metánicos son importantes en la degradación química de varios compuestos en la troposfera marina y en la baja estratosfera, además de la reacción con el radical  $OH$ . La mayor fuente de átomos de  $Cl$  es el rocío que proviene del mar.

Las reacciones de los átomos de  $Cl$  con compuestos orgánicos han sido estudiadas tanto teórica como experimentalmente. Se cuenta con datos cinéticos confiables para alcanos e hidrocarburos insaturados [95]. En cambio, para los compuestos aromáticos, los datos presentan una incertidumbre considerable.

La reacción del  $Cl$  + tolueno fué estudiada por Hoffbauer and Hudgens [93] para los caminos de abstracción de  $H$  y de adición de  $Cl$ :



La reacción (3.8) juega un papel importante en la oxidación del tolueno en la atmósfera [35]. Contrario a lo observado en el caso de los átomos de  $O(^3P)$ ,  $H$  y  $F$ , en la reacción de  $Cl$  con tolueno es la abstracción de un H del grupo metilo la que domina [35, 75, 96, 97] aunque datos recientes de Shi y Bernhard [98] indican que también ocurre la reacción (3.10).

Las constantes de velocidad de reacción reportadas para benceno +  $Cl$  por Atkinson[96] difieren en casi cuatro órdenes de magnitud de las de Shi [98]. Para el tolueno y los xilenos con  $Cl$ , se reportan solamente constantes para las reacciones de abstracción de hidrógeno. Con  $Cl$ , varios estudios [35, 75, 96, 97, 98] reportan constantes de velocidad acordes entre sí. Para los isómeros del xileno solo se han reportado los resultados de dos estudios de la reacción de abstracción de  $H$  [98, 99] y los valores de las constantes de velocidad concuerdan razonablemente.

## Capítulo 4

# Métodos aproximados en química cuántica

## 4.1 Introducción

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

donde el Hamiltoniano, en unidades atómicas es:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^{\text{núcleos}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i < j}^n \sum_j \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B}^{\text{núcleos}} \sum_B \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.2)$$

La resolución de la ecuación de Schrödinger se realiza por medio de aproximaciones. Algunos de los métodos más utilizados se basan en el *Principio Variacional*, según el cual el valor medio del operador Hamiltoniano, calculado con una función de onda aproximada  $\Psi$  cumple que:

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E_{var} > E_{exacta} \quad (4.3)$$

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 [100], la función de onda de un sistema de  $n$  electrones se expresa como un simple determinante de Slater[101] de  $n$  espínorbitales ortonormales:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\alpha(1) & \phi_1(\vec{\mathbf{r}}_1)\beta(1) & \cdots & \phi_n(\vec{\mathbf{r}}_1)\alpha(1) & \phi_n(\vec{\mathbf{r}}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\vec{\mathbf{r}}_2)\alpha(2) & \phi_2(\vec{\mathbf{r}}_2)\beta(2) & \cdots & \phi_n(\vec{\mathbf{r}}_2)\alpha(2) & \phi_n(\vec{\mathbf{r}}_2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \phi_1(\vec{\mathbf{r}}_n)\alpha(n) & \phi_1(\vec{\mathbf{r}}_n)\beta(n) & \cdots & \phi_n(\vec{\mathbf{r}}_n)\alpha(n) & \phi_n(\vec{\mathbf{r}}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (4.4)$$

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:

$$\Psi = a_0\Psi_0 + \sum_{ia} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{i<j, a<b} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (4.5)$$

donde  $\Psi_i^a$ ,  $\Psi_{ij}^{ab}$ , etc., son determinantes de Slater en los cuales los espínorbitales  $\phi_i, \phi_j, \dots$  ocupados del determinante  $\Psi_0$  son reemplazados por espín-orbitales desocupados o virtuales  $\phi_a, \phi_b$ , 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):

$$\varphi_p = \sum_{\mu} C_{\mu p} \chi_{\mu} \alpha \quad \text{ó} \quad \varphi_p = \sum_{\mu} C_{\mu p} \chi_{\mu} \beta \quad (4.6)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las funciones de espín, y  $\chi_{\mu}$  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  $\chi_{\mu}$ , a su vez, se desarrollan como combinaciones lineales de funciones, en general Gaussianas o funciones de Slater.

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

$$E = \sum_{pq} P_{pq} h_{pq} + \sum_{pqrs} \Gamma_{pqrs} (pq|rs) + V_{nuc} \quad (4.7)$$

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

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) + V_{nuc} \quad (4.8)$$

donde  $P$  y  $\Gamma$  son las matrices de densidad de una y dos partículas respectivamente y  $V_{nuc}$  es la energía de repulsión nuclear:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{N/2} C_{\mu i} C_{\nu i} \quad (4.9)$$

$$\Gamma_{\mu\nu\lambda\sigma} = \frac{1}{2} [P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\sigma} P_{\lambda\nu}] \quad (4.10)$$

$$V_{nuc} = \sum_{A < B}^{n\u00FAcleos} \sum_B \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (4.11)$$

Las integrales *mono-* y *bi-*electr\u00F3nicas sobre funciones de base son:

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^{n\u00FAcleo} \frac{Z_A}{r_A} \right) \chi_\nu d\tau; \quad S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^* \chi_\nu d\tau \quad (4.12)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \chi_\mu^*(1) \chi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda^*(2) \chi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (4.13)$$

Como los orbitales moleculares est\u00E1n expresados como combinaci\u00F3n lineal de funciones de base, las integrales sobre los orbitales moleculares pueden ser obtenidas a partir de las anteriores por medio de una transformaci\u00F3n lineal:

$$\begin{aligned} h_{pq} &= \int \phi_p^* \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^{n\u00FAcleo} \frac{Z_A}{r_A} \right) \phi_q d\tau \\ &= \sum_{\mu\nu} C_{\mu p}^* C_{\nu q} h_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} (pq|rs) &= \int \int \phi_p^*(1) \phi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_r^*(2) \phi_s(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} C_{\mu p}^* C_{\nu q} C_{\lambda r}^* C_{\sigma s} (\mu\nu|\lambda\sigma) \end{aligned} \quad (4.15)$$

La notaci\u00F3n que se va a seguir es la siguiente: cuando los sub\u00EDndices sean letras griegas se refieren a funciones de base at\u00F3micas. Los \u00EDndices  $i, j, k, \dots$  se refieren a orbitales moleculares ocupados y  $a, b, c, \dots$  a orbitales virtuales o desocupados;  $p, q, r, \dots$  son tambi\u00E9n virtuales.



## 4.2 Energías Hartree–Fock

La aproximación HF se obtiene utilizando una función de onda en forma de un simple determinante, ec. (4.4), construido con orbitales moleculares de la forma de la ec. (4.6). Sustituyendo en la expresión de la energía variacional, ec. (4.3), y minimizando la energía con respecto a los coeficientes de los orbitales moleculares,  $C_{\mu i}$ :

$$E_{HF} = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}; \quad \frac{\partial E_{HF}}{\partial C_{\mu i}} = 0 \quad (4.16)$$

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

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} &= \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu i}; \\ F_{\mu\nu} &= h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)] P_{\lambda\sigma}; \\ P_{\lambda\sigma} &= \sum_i C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$E_{HF} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\sigma} P_{\lambda\nu}] (\mu\nu|\lambda\sigma) + V_{nuc} \quad (4.18)$$

Dada la matriz de Fock  $F_{\mu\nu}$ , los coeficientes de los OM pueden ser obtenidos a partir de la ec. (4.17) 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.

## 4.3 UHF

Para sistemas de capa abierta [102], la función de onda generalmente no puede ser correctamente representada en una aproximación de un solo determinante, y es necesario utilizar combinación lineal de determinantes de Slater:

$$\Psi = b_1 \psi_1 + b_2 \psi_2 + \dots \quad (4.19)$$

con todas las distribuciones posibles del electrón desapareado sobre los orbitales virtuales. Sin embargo, para radicales con  $p$  electrones  $\alpha$  y  $q$  electrones  $\beta$  ( $p > q$ ), es posible escribir la función de onda como un determinante único de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 {}^{(p-q+1)}\psi_{RHF} &= |\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\cdots \\
 &\quad \varphi_q(2q)\beta(2q)\varphi_{q+1}(2q+1)\alpha(2q+1)\cdots \\
 &\quad \varphi(p+q)\alpha(p+q)| \tag{4.20}
 \end{aligned}$$

Esta representación corresponde a la aproximación restringida del método de Hartree–Fock para capas abiertas (ROHF): las funciones espaciales de los orbitales  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_q$  asociadas a los espines  $\alpha$  y  $\beta$  son iguales. La energía total puede ser calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 E &= \underbrace{2 \sum_i^q \varepsilon_i - \sum_{1>j}^q \sum_j^q (2J_{ij} - K_{ij})}_{\text{cerrado}} \\
 &\quad + \underbrace{2 \sum_{i=q+1}^{p-q+1} \varepsilon_i - \sum_{i=q+1}^{p-q+1} \sum_{j=q+1}^{p-q+1} (2J_{ij} - K_{ij})}_{\text{abierto}} \\
 &\quad + \underbrace{\sum_{i=1}^q \sum_{j=q+1}^{p-q+1} (2J_{ij} - K_{ij})}_{\text{cerrado-abierto}} \\
 &\quad + \sum_{A>B} \sum_B Z_A Z_B R_{AB}^{-1} \tag{4.21}
 \end{aligned}$$

Sin embargo, puesto que para capas abiertas el número de electrones con espín  $\beta$  no es igual al número de electrones con espín  $\alpha$ , su ambiente electrónico es diferente y la suposición de equivalencia de las funciones espaciales  $\alpha$  y  $\beta$  no es correcta. Una aproximación más general es la del método de Hartree–Fock no restringido (UHF), en el cual los electrones con espín  $\alpha$  y  $\beta$  ocupan orbitales diferentes:  $\varphi_1^\alpha, \varphi_2^\alpha, \dots, \varphi_q^\alpha$  y  $\varphi_1^\beta, \varphi_2^\beta, \dots, \varphi_q^\beta$ . La función de onda de un solo determinante UHF es:

$${}^{p-q+1}\psi_{UHF} = \left| \varphi_1^\alpha(1)\alpha(1)\varphi_1^\beta(2)\beta(2)\varphi_2^\alpha(3)\alpha(3)\cdots \right.$$

$$\begin{aligned} & \varphi_q^\beta(2q)\beta(2q)\varphi_{q+1}^\alpha(2q+1)\alpha(2q+1) \\ & \left. \varphi_{q+2}^\alpha(2q+2)\alpha(2q+2)\cdots\varphi_{p+q}^\alpha(p+q)\alpha(p+q) \right| \quad (4.22) \end{aligned}$$

Si los orbitales moleculares en la ec. (4.22) se representan en la forma de LCAO, la ecuación de Roothaan (ec. 4.17) se divide en dos conjuntos de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} C_{\mu i}^{\alpha} (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \varepsilon_i^{\alpha} S_{\mu\nu}) &= 0 \\ \sum_{\mu} C_{\mu i}^{\beta} (F_{\mu\nu}^{\beta} - \varepsilon_i^{\beta} S_{\mu\nu}) &= 0 \end{aligned} \quad (4.23)$$

Los resultados que se obtienen con la aproximación UHF son, en general, más exactos, las energías son más bajas y se supone que la distribución de la densidad de espín es más correcta que la obtenida con RHF. Sin embargo, las funciones de onda UHF no son, en general, funciones propias del operador de momento angular de espín total  $S^2$  y, consecuentemente, no corresponden exactamente a estados electrónicos puros de singlete, doblete, triplete, etc..

## 4.4 Contaminación de espín

Para entender el problema de la contaminación de espín es útil calcular el valor esperado de  $S^2$  con respecto a un determinante de Slater. Para ello, se puede escribir la forma simétrica bien conocida de  $S^2$  en términos de los operadores escalera ( $S_-$ ,  $S_+$ ) de momento angular de espín:

$$S^2 = S_- S_+ + S_z (S_z + 1) \quad (4.24)$$

donde para un sistema de  $N$  electrones, los operadores  $S_{\alpha}$  son operadores aditivos sobre todos los electrones:

$$S_{\alpha} = \sum_{\mu=1}^N S_{\alpha}(\mu) \quad (4.25)$$

con  $\alpha = +, z, -$ .

En el método de Hartree–Fock, el estado del sistema se describe de manera aproximada a través de un determinante de Slater normalizado,

$$D(1, 2, \dots, N) = \Phi_1(1)\Phi_2(2)\cdots\Phi_N(N)$$

$$\begin{aligned}
&= \mathcal{A} \prod_{\mu=1}^N \Phi_{\mu}(\mu) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^P \mathcal{P} \prod_{\mu=1}^N \Phi_{\mu}(\mu)
\end{aligned} \tag{4.26}$$

donde el antisimetrizador  $\mathcal{A}$  se define como la suma de  $N!$  permutaciones de los  $N$  electrones acomodados en un producto de espín de orbitales. La suma sobre las permutaciones se asocia con el operador paridad ( $\mathcal{P}$ ) y se multiplica por el factor  $(-1)^P$ .

Para evaluar el valor esperado de  $S^2$  con respecto al estado  $D$  se hace uso del hecho de que los operadores de momento angular conmutan con los operadores de permutación. Explícitamente,

$$[S_{\alpha}, \mathcal{P}] = 0 \tag{4.27}$$

Para el operador  $S_z$ :

$$\begin{aligned}
S_z |D\rangle &= \sum_{\mu=1}^N S_z(\mu) \mathcal{A} \left| \prod_{\nu=1}^N \Phi_{\nu}(\nu) \right\rangle \\
&= \sum_{\mu=1}^N S_z(\mu) \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^P \mathcal{P} \left| \prod_{\nu=1}^N \Phi_{\nu}(\nu) \right\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^P \mathcal{P} \sum_{\mu=1}^N S_z(\mu) \left| \prod_{\nu=1}^N \Phi_{\nu}(\nu) \right\rangle \\
&= \mathcal{A} \frac{1}{2} (n_{\alpha} - n_{\beta}) \left| \prod_{\nu=1}^N \Phi_{\nu}(\nu) \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} (n_{\alpha} - n_{\beta}) \mathcal{A} \left| \prod_{\nu=1}^N \Phi_{\nu}(\nu) \right\rangle \\
&= \frac{1}{2} (n_{\alpha} - n_{\beta}) |D\rangle
\end{aligned} \tag{4.28}$$

donde  $n_{\alpha}$  y  $n_{\beta}$  son el número de espín orbitales en  $D$  con espín alfa y espín beta, respectivamente. Con este resultado, se puede escribir inmediatamente la acción del último término en la ecuación (4.27) sobre el ket  $|D\rangle$ ,

$$S_z(S_z + 1) |D\rangle = \frac{1}{2} (n_{\alpha} - n_{\beta}) \left[ \frac{1}{2} (n_{\alpha} - n_{\beta}) + 1 \right] |D\rangle \tag{4.29}$$

El primer término de la ecuación 4.24, se puede escribir como la suma de dos términos:

$$S_- S_+ = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N S_-(\mu) S_+(\nu) = \sum_{\mu=1}^N S_-(\mu) S_+(\mu) + \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu) S_+(\nu) \quad (4.30)$$

Cuando  $\mu$  y  $\nu$  son iguales, se tiene que:

$$S_-(\mu) S_+(\mu) \alpha(\mu) = 0, \quad S_-(\mu) S_+(\mu) \beta(\mu) = \beta(\mu) \quad (4.31)$$

de modo que:

$$\sum_{\mu=1}^N S_-(\mu) S_+(\mu) |D\rangle = n_\beta |D\rangle \quad (4.32)$$

El resultado que hemos obtenido hasta ahora, es:

$$S^2 |D\rangle = \left\{ \sum_{\mu=1}^N S_-(\mu) S_+(\mu) + n_\beta + \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) \left[ \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) + 1 \right] \right\} |D\rangle$$

Para evaluar el elemento de matriz,

$$\begin{aligned} \left\langle D \left| \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu) S_+(\nu) \right| D \right\rangle &= \left\langle \mathcal{A} \prod_{i=1}^N \Phi_i(i) \left| \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu) S_+(\nu) \right| \mathcal{A} \prod_{j=1}^N \Phi_j(j) \right\rangle \\ &= \left\langle \prod_{i=1}^N \Phi_i(i) \left| \mathcal{A}^2 \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu) S_+(\nu) \right| \prod_{j=1}^N \Phi_j(j) \right\rangle \quad (4.33) \\ &= \sqrt{N!} \left\langle \prod_{i=1}^N \Phi_i(i) \left| \mathcal{A} \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu) S_+(\nu) \right| \prod_{j=1}^N \Phi_j(j) \right\rangle \end{aligned}$$

se utilizan las propiedades del antisimetrizador  $\mathcal{A}$ :

$$\mathcal{A}^+ = \mathcal{A}, \quad \mathcal{A}^2 = \sqrt{N!} \mathcal{A} \quad (4.34)$$

Escribiendo los espín orbitales como:

$$\Phi_i(i) = \varphi_i^\omega(i) \omega(i) \quad (4.35)$$

donde  $\omega$  es una función de espín,  $\alpha$  o  $\beta$ , y tomando en cuenta que

$$S_-(\mu) S_+(\nu) \alpha(\mu) \beta(\nu) = \beta(\mu) \alpha(\nu) \quad (4.36)$$

se tiene que:

$$\begin{aligned}
& \left\langle D \left| \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu) S_+(\nu) \right| D \right\rangle = \\
& = \sqrt{N!} \left\langle \cdots \varphi_\mu^\alpha(\mu) \alpha(\mu) \cdots \varphi_\nu^\beta(\nu) \beta(\nu) \cdots \left| \mathcal{A} \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu) S_+(\nu) \right| \cdots \varphi_\mu^\alpha(\mu) \alpha(\mu) \cdots \varphi_\nu^\beta(\nu) \beta(\nu) \cdots \right\rangle \\
& = \sqrt{N!} \sum_{\mu \neq \nu}^N \left\langle \cdots \varphi_\nu^\alpha(\mu) \alpha(\mu) \cdots \varphi_\nu^\beta(\nu) \beta(\nu) \cdots | \mathcal{A} | \cdots \varphi_\mu^\alpha(\mu) \beta(\mu) \cdots \varphi_\nu^\beta(\nu) \alpha(\nu) \cdots \right\rangle \\
& = \sum_{\mu \neq \nu}^N \left\langle \cdots \varphi_\nu^\alpha(\mu) \alpha(\mu) \cdots \varphi_\nu^\beta(\nu) \beta(\nu) \cdots | I - \mathcal{P}_{\mu\nu} | \cdots \varphi_\mu^\alpha(\mu) \beta(\mu) \cdots \varphi_\nu^\beta(\nu) \alpha(\nu) \cdots \right\rangle \\
& = - \sum_{\mu \neq \nu}^N \left\langle \cdots \varphi_\nu^\alpha(\mu) \alpha(\mu) \cdots \varphi_\nu^\beta(\nu) \beta(\nu) \cdots | \mathcal{P}_{\mu\nu} | \cdots \varphi_\mu^\alpha(\mu) \beta(\mu) \cdots \varphi_\nu^\beta(\nu) \alpha(\nu) \cdots \right\rangle \\
& = - \sum_{\mu \neq \nu}^N \left\langle \cdots \varphi_\nu^\alpha(\mu) \alpha(\mu) \cdots \varphi_\nu^\beta(\nu) \beta(\nu) \cdots | \cdots \varphi_\nu^\beta(\mu) \alpha(\mu) \cdots \varphi_\mu^\alpha(\nu) \beta(\nu) \cdots \right\rangle \quad (4.37)
\end{aligned}$$

Debido a la ortogonalidad entre las funciones de espín, los únicos términos diferentes de cero son aquellos en los cuales cada electrón tiene el mismo espín en ambos miembros. Además, el conjunto de orbitales de un espín determinado es ortonormal. Tenemos finalmente que:

$$\begin{aligned}
\left\langle D \left| \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu) S_+(\nu) \right| D \right\rangle & = - \sum_{\mu \neq \nu}^N \langle \varphi_\mu^\alpha | \varphi_\nu^\beta \rangle \langle \varphi_\nu^\beta | \varphi_\mu^\alpha \rangle \\
& = - \sum_{\mu \neq \nu}^N |\langle \varphi_\mu^\alpha | \varphi_\nu^\beta \rangle|^2 \quad (4.38)
\end{aligned}$$

$$S^2 |D\rangle = \left\{ - \sum_{\mu \neq \nu}^N |\langle \varphi_\mu^\alpha | \varphi_\nu^\beta \rangle|^2 + n_\beta + \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) \left[ \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) + 1 \right] \right\} |D\rangle \quad (4.39)$$

Este resultado general se obtiene cuando  $D$  se construye como un producto de espín orbitales no restringido.

En el caso particular en el que  $n_\beta$  orbitales están doblemente ocupados, la sumatoria de la ec. (4.38) se escribe como:

$$\left\langle D \left| \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu) S_+(\nu) \right| D \right\rangle = - \sum_{\mu=1}^{n_\beta} \langle \varphi_\mu^\alpha | \varphi_\mu^\beta \rangle \langle \varphi_\mu^\beta | \varphi_\mu^\alpha \rangle \quad (4.40)$$

y como  $\varphi_\mu^\alpha = \varphi_\mu^\beta$ , tenemos:

$$\left\langle D \left| \sum_{\mu \neq \nu}^N S_-(\mu) S_+(\nu) \right| D \right\rangle = - \sum_{\mu=1}^{n_\beta} (1) = -n_\beta. \quad (4.41)$$

La ecuación resultante final es:

$$S^2 |D\rangle = \left\{ \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) \left[ \frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta) + 1 \right] \right\} |D\rangle \quad (4.42)$$

que corresponde a un estado de espín puro.

En un cálculo Hartree–Fock no restringido los electrones alfa ocupan orbitales diferentes de los que ocupan los electrones beta, y, en general, los elementos  $\langle \Phi_\mu^\alpha | \Phi_\nu^\beta \rangle$  en la ec. (4.39) son menores que uno, de modo que la suma de la ec. (4.41) es menor que  $n_\beta$ . Por lo tanto, el resultado de operar con  $S^2$  sobre un determinante de Slater es mayor que  $S(S+1)|D\rangle$ , y se dice que hay *contaminación de espín*. En el caso particular de la función UHF de un estado doblete, por ejemplo, en vez de 0.75, que es el valor esperado de  $S^2$ , se obtiene un valor un poco mayor, que puede ir desde 0.75 hasta casi 2.0.

## 4.5 Conjuntos de bases

En la aproximación LCAO un orbital molecular individual se expresa como combinación lineal de un conjunto predefinido de funciones *mono*–electrónicas, ó funciones de base, generalmente centradas sobre un núcleo atómico:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_\mu \quad (4.43)$$

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

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

$$\phi(r) = cr^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (4.44)$$

donde  $\zeta$  es el exponente de Slater, y las funciones gaussianas,

$$g(r) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (4.45)$$

En ambas ecuaciones, los parámetros  $\alpha$  y  $\zeta$  determinan el tamaño, o extensión del radio de la función, y la constante  $c$  es la normalización, que depende de  $\alpha$ ,  $l$ ,  $m$  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. En efecto, cuando  $r = 0$ , la función de Slater tiene una pendiente finita y la función Gaussiana tiene una pendiente igual a cero:

$$\left(\frac{d}{dr}e^{-\zeta r}\right)_{r=0} \neq 0 \quad (4.46)$$

$$\left(\frac{d}{dr}e^{-\alpha r^2}\right)_{r=0} = 0 \quad (4.47)$$

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

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

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^{A*}(\mathbf{r}_1) \phi_\nu^B(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \phi_\lambda^{C*}(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma^D(\mathbf{r}_2) \quad (4.48)$$

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.

A fin de aprovechar las ventajas de ambos tipos de funciones, una solución es utilizar funciones de base en la forma de combinaciones lineales de gaussianas primitivas ( $\phi_p^{FG}$ ), llamadas gaussianas contraídas:

$$\phi_\mu^{FGC}(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{FG}(\alpha_{p\mu}, \vec{\mathbf{r}}) \quad (4.49)$$



ajustando las constantes  $d_{p\mu}$  para que la función resultante reproduzca una función tipo Slater. Por ejemplo, el conjunto STO-3G es un conjunto de base mínimo que usa tres funciones gaussianas primitivas para representar cada orbital atómico de tipo Slater.

Como las funciones de base están centradas en los núcleos, ésto limita su flexibilidad para describir las distribuciones electrónicas internucleares. Los conjuntos de base de valencia compartida dan mayor flexibilidad en el tamaño del orbital. Los conjuntos de *valencia dividida*, como el 3-21G y el 6-31G, utilizan dos o más funciones de base por cada orbital de valencia. En los conjuntos *doble-zeta*, como el Dunning-Huzinaga (*D95*), todos los orbitales moleculares se construyen a partir de combinaciones lineales de funciones gaussianas ajustadas para reproducir dos funciones tipo Slater por cada orbital atómico. Análogamente, los conjuntos de base *triple-zeta*, como el 6-311G, usan funciones gaussianas ajustadas a tres funciones tipo Slater por cada orbital atómico de valencia. En ambos casos, las funciones tipo Slater se ajustan por medio de una combinación lineal de funciones gaussianas.

Además, a fin de permitir una mayor flexibilidad en la forma del orbital, se utilizan conjuntos de bases con funciones *polarizadas*. Estas son funciones correspondientes a momentos angulares mayores que el requerido por el estado basal. Por ejemplo, los conjuntos de base con polarización adicionan funciones de tipo  $p$  para describir los orbitales de los átomos de hidrógeno, de tipo  $d$  para los átomos de la segunda fila de la tabla periódica y de tipo  $f$  a los metales de transición. La base 6-31G\* coloca funciones polarizadas sobre los átomos pesados. La base 6-31G\*\* utiliza además funciones polarizadas para los átomos de H.

Las funciones difusas son versiones de gran tamaño de las funciones de tipo  $s$  y de tipo  $p$ . La introducción de estas funciones en la base permite que los orbitales se extiendan sobre una mayor región del espacio. Los conjuntos de base con funciones difusas son especialmente importantes para describir sistemas en los cuales 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 varias funciones de polarización por cada átomo al conjunto de base triple-zeta.

La base EPR-II de Barone [103] ha sido optimizada específicamente para el cálculo de constantes de estructura hiperfina, utilizando métodos de funcionales de la densidad, en particular el B3LYP. La base EPR-II es una base doble-zeta con funciones polarizadas, a la cual se han agregado más funciones para describir mejor la región nuclear. La base EPR-II esta conformada de la siguiente manera: 6 funciones gaussianas primitivas  $s$  contraídas a 4 funciones gaussianas  $s$  y una función gaussiana primitiva  $p$  (6,1)/[4,1] para H; 10 funciones gaussianas primitivas  $s$  contraídas a 6 funciones gaussianas  $s$ , 5 funciones gaussianas primitivas  $p$  contraídas a dos funciones gaussianas  $p$  y una función gaussiana primitiva  $d$  (10,5,1)/[6,2,1] para los átomos de B a F de la tabla periódica. La base EPR-II contiene, además, funciones difusas, y funciones  $d$  y  $f$  de polarización.

## 4.6 Recursos de cómputo

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 tienen en la computadora. Los recursos de cómputo requeridos para los cálculos dependen del número de funciones en el desarrollo de la función de onda. En la Tabla 4.1, obtenida de Schlegel y Frisch [104], se resumen los tamaños teóricos y reales de varios modelos de cálculos moleculares en función del número de funciones de base y del número de orbitales ocupados y virtuales. En esta tabla, al número de funciones de base se le denota 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 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  $\mu\nu \leftrightarrow \lambda\sigma$ ). Cuando existe simetría espacial, también puede reducirse el número de integrales.

Los cálculos que van más allá de la aproximación HF requieren transformar las integrales *mono* y *bi*-electrónicas de bases atómicas a otras sobre los orbitales moleculares. Las integrales *mono*-electrónicas son pocas en número por lo que son fáciles de transformar. Una transformación completa de las integrales *bi*-electrónicas es más demandante (Tabla 4.1).

Método	Teórico			Real	
	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 4.1. Dependencia del tamaño del cálculo según el método.  $N$  = número de funciones de base,  $O$  = número de orbitales ocupados,  $V$  = número de orbitales virtuales

## 4.7 Energías MP2

La teoría de perturbaciones es, conceptualmente, uno de los métodos más sencillos para incluir la energía de correlación. Se basa en hacer una partición del Hamiltoniano del sistema de manera a separarlo en dos términos, uno cuyas soluciones son conocidas y otro que se considera como una perturbación:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$$

En esta ecuación el parámetro  $\lambda$  varía entre 0 y 1. El objetivo es relacionar las autofunciones y los autovalores del sistema perturbado con los del sistema no perturbado,  $\Psi_s^0$  y  $E_s^0$ , que cumplen la siguiente ecuación:

$$\hat{H}_0\Psi_s^0 = E_s^0\Psi_s^0$$

La función de onda y la energía de un determinado estado del sistema perturbado,  $\Psi$ , se escriben como una suma de términos ordenados en potencias de  $\lambda$ :

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots$$

y

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

tales que  $\Psi^{(1)}$  y  $E^{(1)}$  son las correcciones de primer orden a la función de onda y a la energía respectivamente,  $\Psi^{(2)}$  y  $E^{(2)}$  son las correcciones de segundo orden, y así sucesivamente. Si la partición del Hamiltoniano es adecuada, las correcciones deben ser cada vez más pequeñas y la energía debe converger al valor exacto.

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. Las funciones no perturbadas son determinantes construídos con los orbitales Hartree–Fock para el nivel fundamental y niveles excitados derivados de la sustitución de los orbitales ocupados por orbitales virtuales. La expresión para la energía tiene la siguiente forma:

$$E_{MP2} = E_{HF} + E^{(2)} = E_{HF} + \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} (ij||ab); \quad a_{ij}^{ab} = -\frac{(ij||ab)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (4.50)$$

Hay que notar que, por el teorema de Brillouin, las excitaciones simples no contribuyen, y tampoco contribuyen las excitaciones triples o mayores debido a que el operador  $\hat{V}$  es un operador *bi*-electrónico. Un cálculo convencional de energía a nivel MP2 consiste en un cálculo 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  $N^4$ .

## 4.8 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 a tercero, cuarto, quinto . . . orden. Las correspondientes expresiones para las correcciones de tercero y cuarto orden a la energía son las siguientes:

$$E^{(3)} = \sum_{st}^D \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_s \rangle \langle \Psi_s | \bar{V} | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_s)(E_0 - E_t)}; \quad \bar{V} = \hat{V} - \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \quad (4.51)$$

$$E^{(4)} = \sum_{st}^D \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_s \rangle \langle \Psi_s | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_s)(E_0 - E_t)^2} + \sum_{su}^D \sum_t \frac{SDTQ \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_s \rangle \langle \Psi_s | \bar{V} | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | \hat{V} | \Psi_u \rangle \langle \Psi_u | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_s)(E_0 - E_t)(E_0 - E_u)} \quad (4.52)$$

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

$$u_s = \sum_t^D \frac{\langle \Psi_s | \bar{V} | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_t)} \quad (4.53)$$

$$u_i^a = - \sum_{jb} (ja \| ib) a_j^b - \frac{1}{2} \sum_{jbc} (ja \| bc) a_{ij}^{bc} - \frac{1}{2} \sum_{jkb} (jk \| ib) a_{jk}^{ab} \quad (4.54)$$

$$\begin{aligned} u_{ij}^{ab} &= \sum_c [(ab \| cj) a_i^c - (i \leftrightarrow j)] - \sum_k [(kb \| ij) a_k^a - (a \leftrightarrow b)] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{cd} (ab \| cd) a_{ij}^{cd} + \frac{1}{2} \sum_{kl} (kl \| ij) a_{kl}^{ab} \\ &- \sum_{kc} [(kb \| jc) a_{ik}^{ac} - (a \leftrightarrow b) - (i \leftrightarrow j) + (ia \leftrightarrow jb)] \end{aligned} \quad (4.55)$$

$$u_{ijk}^{abc} = \quad (4.56)$$

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

$$v_s = \sum_t^Q \sum_u^D \frac{\langle \Psi_s | \bar{V} | \Psi_t \rangle \langle \Psi_t | \bar{V} | \Psi_u \rangle \langle \Psi_u | \hat{V} | \Psi_0 \rangle}{(E_0 - E_t)(E_0 - E_u)} \quad (4.57)$$

$$v_i^a = \frac{1}{2} \sum_{jkb} (jk \| bc) [a_i^b a_{jk}^{ca} + a_j^a a_{ik}^{cb} + 2a_j^b a_{ik}^{ac}] \quad (4.58)$$

$$v_{ij}^{ab} = \frac{1}{4} \sum_{jkb} (kl \| cd) [a_{ij}^{cd} a_{kl}^{ba} - 2(a_{ij}^{ac} a_{kl}^{bd} + a_{ij}^{bd} a_{kl}^{ac}) - 2(a_{ik}^{ab} a_{jl}^{cd} + a_{ik}^{cd} a_{jl}^{ab}) + 4(a_{ik}^{ac} a_{jl}^{bd} + a_{ik}^{bd} a_{jl}^{ac})] \quad (4.59)$$

$$\Delta_i^a = (\varepsilon_a - \varepsilon_i); \quad \Delta_{ij}^{ab} = (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j); \quad \Delta_{ijk}^{abc} = (\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k); \quad etc. \quad (4.60)$$

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

$$E_{MP3} = E_{MP2} + \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} u_{ij}^{ab} \quad (4.61)$$

$$\begin{aligned}
E_{MP4} &= E_{MP3} - E^{(2)} \frac{1}{4} \sum_{ijab} |a_{ij}^{ab}|^2 - \sum_{ia} \frac{|u_i^a|^2}{\Delta_i^a} - \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{|u_{ij}^{ab}|^2}{\Delta_{ij}^{ab}} \\
&- \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} \frac{|u_{ijk}^{abc}|^2}{\Delta_{ijk}^{abc}} + \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} v_{ij}^{ab}
\end{aligned} \tag{4.62}$$

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

## 4.9 Energías HF, MP2, MP3 y MP4 proyectadas

Cuando hay contaminación de espín, la función se puede escribir como:

$$\Psi = C_1 \psi_{doble} + C_2 \psi_{cuartete} + C_3 \psi_{sextete} + \dots \tag{4.63}$$

En general, la máxima contaminación de un estado de espín  $S$  proviene de la función con espín  $S + 1$ .

Si  $\Psi_0$  es la función UHF, el operador de aniquilación para  $S + 1$ :

$$\hat{A}_{s+1} = \frac{\hat{S}^2 - (s+1)(s+2)}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} \tag{4.64}$$

actuando sobre la función UHF  $\Psi_0$  da  $\Psi_{PUHF}$ :

$$\Psi_{PUHF} = \hat{A}_{s+1} \Psi_0 = \Psi_0 + \frac{\sum_{i \neq 0} \psi_j \langle \psi_j | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} = \Psi_0 + \tilde{\Psi}_1 \tag{4.65}$$

con un valor esperado de  $\hat{S}^2$  mucho más cercano a  $S(S+1)$ . La función  $\tilde{\Psi}_1$

En la ec. (4.65), las  $\psi_j$  son determinantes correspondientes a excitaciones del determinante  $\Psi_0$  obtenidos utilizando los orbitales virtuales UHF. La suma sobre las  $\psi_j$  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  $|\Psi_0\rangle$ :

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_a^r \rangle = 0 \tag{4.66}$$

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

$$\begin{aligned}
E_{PUHF} &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \frac{\sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{A}_{s+1} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{A}_{s+1} | \Psi_0 \rangle} \\
&= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \frac{\sum_{i \neq 0} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle - (s+1)(s+2)} \\
&= E_{UHF} + \Delta E_{PUHF}
\end{aligned} \tag{4.67}$$

La proyección de la función de onda MP2 para aniquilar la componente S+1 se hace de manera aproximada. Usando la corrección para la proyección de HF la energía PMP2 se escribe como:

$$E_{PMP2} = E_{UMP2} + \Delta E_{PUHF} \left[ 1 - \frac{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_1 | \tilde{\Psi}_1 \rangle} \right] \tag{4.68}$$

donde  $\Psi_1$  es la corrección de primer orden a la función de onda y el término

$$\frac{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_1 | \tilde{\Psi}_1 \rangle}$$

se introduce para no contar dos veces la contribución de los determinantes biexcitados que ya están incluidos en  $\Psi_1$ . Análogamente, para MP3 y MP4:

$$E_{PMP3} = E_{UPM3} + \Delta E_{PUHF} \left[ 1 - \frac{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 + \Psi_2 \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_1 | \tilde{\Psi}_1 \rangle} \right] \tag{4.69}$$

$$E_{PMP4} = E_{UPM4} + \Delta E_{PUHF} \left[ 1 - \frac{\langle \tilde{\Psi}_1 | \Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3 \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_1 | \tilde{\Psi}_1 \rangle} \right] \tag{4.70}$$

## 4.10 Energías CI, CC y QCI

En el modelo de Interacción de Configuraciones (CI), la función de onda se expresa como una combinación de determinantes de Slater  $\Psi_s$  formados por sustitución de orbitales ocupados por orbitales virtuales:

$$\Psi_{CI} = \sum_s a_s \Psi_s \tag{4.71}$$

Los coeficientes  $a_s$  se determinan variacionalmente resolviendo la ecuación de autovalores:

$$\sum_t H_{st} a_t = E_{CI} a_s; \quad H_{st} = \langle \Psi_s | \hat{H} | \Psi_t \rangle \quad (4.72)$$

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 diferentes de cero del orden de  $O^2 V^2 N^2$ .

Aunque la energía CI es variacional, cualquier CI truncado tiene el problema de consistencia en el tamaño; 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 fuera consistente en tamaño. Los métodos Coupled-cluster (CC) y QCI (Quadratic CI) cumplen con esa condición.

Los cálculos Coupled Cluster (CC) son semejantes a los de CI ya que la función de onda es una combinación lineal de determinantes. Sin embargo, la forma de elegir los determinantes en un cálculo CC es más compleja que en CI. Al igual que en CI hay varios órdenes en la expansión de CC: se llaman CCSD, que incluye excitaciones simples y dobles, CCSDT, con excitaciones simples, dobles y triples, etc. En un cálculo CCSD(T) las excitaciones triples se incluyen con teoría de perturbaciones.

Los cálculos CC son variacionales y consistentes en tamaño. Para el mismo número de determinantes un cálculo CC suele ser más preciso que un cálculo CI. Si se incluyen todas las posibles configuraciones un Full CC es equivalente a un Full CI.

Los cálculos QCI (Quadratic Configuration Interaction) usan un algoritmo que es una combinación de los de CI y CC. En general son más rápidos que aquellos. Son variacionales y consistentes en tamaño.

## 4.11 Energías TFD

Los métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad *TFD* derivan de los trabajos de la mecánica cuántica hechos durante los años 20, particularmente el modelo de Thomas–Fermi–Dirac y los estudios de Slater durante los años 50 [105].



Esta teoría permite reemplazar la función de onda de un sistema, que depende de las  $3N$  coordenadas de las  $N$  partículas, por la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , que es una función de tres coordenadas solamente. Se basa en los dos teoremas de Hohenberg–Kohn [106] que demuestran que:

(1) La densidad electrónica del estado basal de un sistema determina el potencial externo  $v(\mathbf{r})$  a menos de una constante.

(2) Dada una densidad aproximada  $\rho_{approx}(\mathbf{r})$  tal que  $\rho_{approx}(\mathbf{r}) \geq 0$  y  $\int \rho_{approx}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ ,

$$E_0 \leq E_v[\rho_{approx}]$$

donde  $E_0$  es la energía del estado basal para el potencial externo  $v$  y  $E_v[\rho_{approx}]$  es la energía calculada con la densidad aproximada.

Los teoremas de Hohenberg–Kohn demuestran la existencia de un funcional único de la densidad, que determina la energía del estado basal de un sistema y su densidad exacta:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})]$$

donde  $F[\rho(\mathbf{r})]$  es el Funcional Universal:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$$

En esta ecuación,  $T[\rho(\mathbf{r})]$  es el funcional de energía cinética y el funcional de la energía de interacción electrón–electrón, esta dado por:

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = J[\rho(\mathbf{r})] + \text{término no-clásico}$$

$J[\rho(\mathbf{r})]$  es el funcional de interacción coulombica clásica:

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

y el término no-clásico es desconocido.

En la metodología de Kohn y Sham [107], la densidad electrónica se expresa en términos de los orbitales de Kohn-Sham:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(r, s)|^2$$

y la energía cinética se aproxima por la de un sistema de partículas no interactuantes:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle$$

Entonces, el funcional aproximado se puede escribir como:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$$

donde  $E_{XC}$  es el funcional de la energía de intercambio y correlación.

El funcional de la energía finalmente se escribe como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho'(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$$

El término  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  contiene:

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

En la práctica,  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  se aproxima por medio de una integral que involucra las densidades de espín y sus gradientes:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho_\alpha(\vec{\mathbf{r}}), \rho_\beta(\vec{\mathbf{r}}), \nabla\rho_\alpha(\vec{\mathbf{r}}), \nabla\rho_\beta(\vec{\mathbf{r}}))d^3(\vec{\mathbf{r}}) \quad (4.73)$$

donde  $\rho_\alpha$  es la densidad de espín  $\alpha$ ,  $\rho_\beta$  es la densidad de espín  $\beta$  y  $\rho$  es la densidad electrónica total ( $\rho_\alpha + \rho_\beta$ ).

$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  se puede separar en dos partes, una que se refiere al *intercambio* entre electrones con el mismo espín ( $E_X[\rho(\mathbf{r})]$ ), y otra que contiene la *correlación* entre electrones de espines diferentes ( $E_C[\rho(\mathbf{r})]$ ):

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = E_X[\rho(\mathbf{r})] + E_C[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.74)$$

Todos los términos en la ecuación anterior son funcionales de la densidad electrónica. Tanto  $E_X[\rho(\mathbf{r})]$  como  $E_C[\rho(\mathbf{r})]$  pueden ser de dos tipos diferentes: funcionales *locales*, que dependen solamente de la densidad electrónica  $\rho$ , o funcionales *corregidos por gradiente*, que dependen tanto de la  $\rho$  como de su gradiente  $\nabla\rho$ .

Los cálculos DFT son ejecutados por medio de un método iterativo, el *Kohn–Sham autoconsistente TFD*, el cual es análogo al SCF.

Becke [108, 109] formuló funcionales híbridos que son una combinación de las expresiones del intercambio en Hartree–Fock y TFD, y de la correlación TFD. Los funcionales híbridos que se utilizan en este trabajo son el B3LYP y el BHandHLYP:

$$E_{XC}^{B3LYP}[\rho(\mathbf{r})] = AE_X^{Slater} + (1 - A)E_X^{HF} + BE_X^{Becke} + E_c^{VWN} + CE_c^{LYP}$$

$$E_{XC}^{BHandHLYP}[\rho(\mathbf{r})] = 0.5E_X^{Slater} + 0.5E_X^{HF} + 0.5E_X^{Becke} + E_c^{LYP}$$

donde:

$E_X^{Slater}$  es un funcional de intercambio local [106, 107, 110],

$E_X^{HF}$  corresponde al intercambio en el modelo HF ,

$E_X^{Becke}$  es un funcional de intercambio corregido por gradiente o no local [111],

$E_c^{VWN}$  es el funcional local de correlación o de Vosko, Wilk, and Nusair [66],

$E_c^{LYP}$  es el funcional de correlación el cual incluye ambos términos [112, 113], y

$A, B,$  y  $C$  son parámetros determinados de modo que ajusten a una serie de valores experimentales para un conjunto amplio de moléculas. Se ha encontrado que los mejores valores son:  $A=0.80, B=0.72$  y  $C=0.81$ .

Los métodos TFD necesitan integraciones numéricas de los funcionales y sus derivadas a cada paso de iteración, por lo que, para la mayoría de los sistemas, toman más tiempo que un cálculo HF.

## 4.12 Análisis vibracional

Las moléculas siempre están en movimiento [114], sin embargo, vibran cerca de sus estructuras de equilibrio, con pequeñas oscilaciones alrededor de un mínimo en la superficie de energía potencial. Bajando la temperatura, decrece la energía media de la molécula y también la amplitud de las oscilaciones. En mecánica clásica todas las vibraciones cesan en el cero absoluto. Sin embargo, en la mecánica cuántica, los osciladores continúan vibrando en el cero absoluto, en conformidad con el principio de incertidumbre de Heisenberg. La energía asociada con las vibraciones a 0 K es la energía en el punto cero (ZPE, zero point correction):

$$ZPE = \frac{1}{2}h \sum_{ij} \nu_{0i} \quad (4.75)$$

donde la sumatoria va sobre todos los modos normales del sistema. La contribución a la ZPE puede valer desde 0.5 kcal/mol para un modo de rotación interna hasta

cerca de 5 kcal/mol para el estiramiento de un enlace fuerte. Aún para una molécula pequeña, la ZPE total puede ser considerable.

En química es de especial interés calcular diferencias de energía. Como los reactivos y los productos normalmente poseen diferentes tipos de enlace las diferencias de ZPE contribuyen entre 0 y  $\pm 5$  kcal/mol a los calores de reacción. Además, los enlaces en las estructuras de transición suelen ser bastante diferentes de los de las estructuras de equilibrio, de manera que las ZPE también afectan a las energías de activación.

El tratamiento mecánico cuántico de la vibración se restringe usualmente a un movimiento armónico sobre una superficie de energía potencial. En esta aproximación, la superficie de energía en los alrededores del mínimo, máximo o del punto de silla se expande en serie de Taylor:

$$E(\mathbf{q}) = E_{(0)} + \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial q_i} \right)_{0,q_j} dq + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{0,q_i} dq_i dq_j \quad (4.76)$$

donde  $q_i$  se refiere a las coordenadas en la geometría de interés y  $q_i^0$  son las coordenadas del punto estacionario. En un punto crítico todas las primeras derivadas son cero, y la ecuación anterior se puede escribir como:

$$E(\mathbf{q}) = E_{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} F_{ij} (q_i - q_i^0)(q_j - q_j^0); \quad F_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \quad (4.77)$$

La matriz de segundas derivadas,  $\mathbf{F}$ , es la matriz de constantes de fuerza o matriz Hessiana.

Las frecuencias vibracionales armónicas para una molécula se pueden calcular a partir de la matriz hessiana, la geometría de la molécula y las masas de los átomos, resolviendo la ecuación de Wilson:

$$\det(\mathbf{FG} - \epsilon \mathbf{I}) = 0 \quad (4.78)$$

donde  $\mathbf{G}^{-1}$  es la matriz de la energía cinética y  $\mathbf{I}$  es la matriz unidad. Los valores propios,  $\epsilon$ , están relacionados con las frecuencias vibracionales  $\nu$ :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\epsilon} \quad (4.79)$$

Las coordenadas normales de vibración son aquellas combinaciones lineales de las coordenadas que diagonalizan la matriz  $\mathbf{FG}$ .

En un mínimo, todas las segundas derivadas en  $\mathbf{F}$  son positivas. En un punto de silla de primer orden, una y solo una derivada es negativa y todas las demás son positivas, y la energía es un máximo en una sola dirección. En todas las otras direcciones perpendiculares a ésta, la segunda derivada es positiva, esto es, la superficie de energía es un mínimo con respecto a estas direcciones. Como las frecuencias vibracionales son la raíz cuadrada de los valores propios de la matriz de las constantes de fuerza, un valor propio negativo conduce a una frecuencia imaginaria. El vector propio asociado con el valor negativo, es decir, el modo normal relacionado con la frecuencia imaginaria, corresponde al movimiento en la dirección en la cual la superficie es un máximo, y representa el vector de transición. El vector de transición es también el camino de la coordenada de reacción intrínseca a través del punto de silla. Los puntos de silla de orden mayor que uno son máximos locales y se caracterizan por tener dos o más valores propios negativos del hessiano.

### 4.13 Funciones de partición

Las contribuciones a la entropía y a la energía resultantes de los movimientos traslacionales, electrónicos, rotacionales y vibracionales se expresan en términos de la función de partición  $q(V, T)$  por partícula a través de las siguientes ecuaciones para la entropía ( $S$ ) y la energía ( $E$ ):

$$S = Nk_B + Nk_B \ln \left( \frac{q(V, T)}{N} \right) + Nk_B T \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (4.80)$$

y

$$E = Nk_B T^2 \left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (4.81)$$

donde  $N$  es el número de moléculas es el número de partículas y  $k_B$  es la constante de Boltzman.

La función de partición de traslación está dada por:

$$q_t = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V.$$

La derivada parcial  $q_t$  con respecto a  $T$  es:

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2T}$$

la cual se utiliza para calcular tanto la energía interna térmica  $E_t$  como el tercer término de la ec. 4.80.

Del segundo término en la ecuación 4.80, se sabe que para un gas ideal,  $PV = nRT = \left(\frac{n}{N_A}\right) N_A k_B T$ , y  $V = \frac{k_B T}{P}$ . Por lo tanto

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{k_B T}{P}$$

Así, la entropía traslacional es:

$$S_t = R(\ln q_t + 5/2).$$

y la contribución a la energía interna térmica es:

$$E = \frac{3}{2}RT$$

La función de partición electrónica es:

$$q_e = \omega_0^{-\epsilon_0/k_B T} + \omega_1^{-\epsilon_1/k_B T} + \omega_2^{-\epsilon_2/k_B T} + \dots$$

donde  $\omega$  es la degeneración del nivel de energía, y  $\epsilon_n$  es la energía del nivel  $n$ .

Suponiendo que la energía del primer estado excitado electrónico es mayor que  $k_B T$ , entonces todos los estados excitados son inaccesibles a cualquier temperatura. Si la energía del estado basal se toma como el cero de energía, la función de partición electrónica queda como:

$$q_e = \omega_0,$$

y es simplemente igual a la multiplicidad. La derivada de  $q_e$  es cero por lo tanto la contribución del movimiento de los movimientos electrónicos a la energía interna térmica  $E_e$  es cero. La entropía debida al movimiento electrónico es:

$$S_e = R(\ln q_e).$$

Para el cálculo de la contribución del movimiento rotacional se consideran tres casos:

1. Cuando es un solo átomo.

$$q_r = 1$$

y la función de partición no depende de la temperatura. Por lo tanto, la contribución del movimiento de rotación a la entropía y a la energía interna térmica es igual a cero,

2. Para moléculas lineales, la función de partición rotacional es:

$$q_r = \frac{1}{\sigma_r} \left( \frac{T}{\Theta_r} \right)$$

donde  $\Theta_r = h^2/8\pi^2Ik_B$  e  $I$  es el momento de inercia. La contribución rotacional a la entropía es:

$$S_r = R(\ln q_r + 1)$$

y para la energía interna térmica:

$$E_r = RT$$

3. Para moléculas poliatómicas, la función de partición rotacional es:

$$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left( \frac{T^{3/2}}{(\Theta_{r,x}\Theta_{r,y}\Theta_{r,z})^{1/2}} \right)$$

y

$$\left( \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T}$$

entonces la entropía es:

$$S_r = R \left( \ln q_r + \frac{3}{2} \right)$$

y la contribución a la energía interna térmica es:

$$E_r = \frac{3}{2}RT$$

La contribución del movimiento vibracional a la función de partición está compuesta por el producto de las contribuciones de los modos vibracionales,  $K$ . Solo se consideran los modos reales, los modos con valores imaginarios, no se toman en cuenta. Cada uno de los  $3n_{\text{átomos}} - 6$  modos tiene una temperatura vibracional característica,  $\Theta_{v,K} = h\nu_K/k_B$ .

Escogiendo como cero de energía el valor en el mínimo de la superficie de energía potencial, la contribución a la función de partición de cada modo normal es:

$$q_{v,K} = \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/2T}}$$

y la función de partición vibracional total es:

$$q_v = \prod_K \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/2T}}$$

La contribución de la función de partición vibracional a la entropía es:

$$S_v = R \sum_K \left( \frac{\Theta_{v,K}/T}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}) \right)$$

Para la energía interna térmica es:

$$E_v = R \sum_K \Theta_{v,K} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_{v,K}/T} - 1} \right)$$

Con los resultados anteriores, la corrección a la energía interna total está dada por:

$$E_{tot} = E_t + E_r + E_v + E_e$$

la cual se utiliza para calcular la corrección a la entalpía:

$$H_{corr} = E_{tot} + k_B T$$

y la corrección a la energía libre de Gibbs es :

$$G_{corr} = H_{corr} - T S_{tot}$$

donde

$$S_{tot} = S_t + S_r + S_v + S_e$$



## Capítulo 5

# Metodología

## 5.1 Optimización de geometrías y determinación de energías

Los cálculos de estructura electrónica de las especies estudiadas en esta tesis se realizaron con los paquetes Gaussian94 [115] y Gaussian98 [116]. Se utilizaron varios métodos de cálculo con el fin de escoger la metodología más conveniente, tomando en cuenta a la vez la calidad de los resultados y la capacidad de cómputo disponible. En general se realizó un primer cálculo aproximado, optimizando las geometrías con el método semiempírico conocido como PM3 (o *Modified Neglect of Diatomic Overlap, Parametric Method Number 3*) para todas las estructuras a lo largo del perfil de reacción  $OH + \text{tolueno}$ . Posteriormente, los cálculos se refinaron optimizando las geometrías con el método UHF y la base 6-31G\*\*. Las correcciones a la energía correspondientes a la energía de correlación se introdujeron con la teoría de perturbaciones Møller–Plesset hasta segundo orden (MP2), optimizando las geometrías, y se utilizaron las energías proyectadas (PMP2). Además de recalcularon las energías a nivel MP4 y CCSD a las geometrías MP2/6-31G\*\*. A partir de éstas, también se optimizaron las estructuras utilizando métodos de funcionales de la densidad, con los funcionales B3LYP y BHandHLYP y la base 6-31G\*\*. En todos los casos se determinaron las frecuencias al mismo nivel de cálculo que la optimización de geometría. Por tratarse de sistemas grandes, en el caso de los xilenos con  $OH$  se utilizó una base un poco menor, la 6-31G\*, que no tiene funciones de polarización sobre los átomos de hidrógeno, y las frecuencias se obtuvieron a nivel HF.

El cálculo más difícil con el que nos encontramos durante el desarrollo de esta tesis fue el correspondiente a la determinación de la estructura del complejo pre-reactivo  $OH$ -tolueno (Capítulo 6). Un primer cálculo a nivel PM3 y HF requirió del algoritmo de convergencia cuadrática (QC) que es una opción del SCF para forzar la convergencia [117] y esta basada en el algoritmo de Newton-Raphson. En el método QC, la matriz de los gradientes de energía  $\mathbf{E}'(\vec{s})$  se expande en serie de Taylor hasta primer orden alrededor del conjunto de parámetros  $\vec{s}_n$  de la  $n$ -ésima iteración:

$$\mathbf{E}'(\vec{s}_{n+1}) = \mathbf{E}'(\vec{s}_n) + \mathbf{E}''(\vec{s}_n)\vec{s}_{n+1} \quad (5.1)$$

En esta ecuación, la matriz  $\mathbf{E}''(\vec{s}_n)$  es el Hessiano. En un mínimo o un máximo, todas las derivadas de la energía deben ser cero:

$$\mathbf{E}'(\vec{s}_{n+1}) = 0 \quad (5.2)$$

Sustituyendo la ecuación 5.1 en 5.2 se puede resolver el sistema de ecuaciones para obtener un nuevo conjunto de parámetros  $\vec{s}_{n+1}$  con el cual se determina una nueva matriz de Fock y una nueva energía y sus derivadas. El proceso se repite hasta que se obtiene la convergencia ( $\vec{s}_{n+1} = \vec{s}_n$ ). Este método es caro porque requiere de la

determinación del hessiano en cada iteración.

Al cambiar al método MP2, las dificultades aumentaron, ya que se obtuvo un mínimo de energía para esta estructura, pero de muy alta energía, incluso más alta que la del estado de transición. Debido a esto, se optó por cambiar de metodología rediseñando la matriz  $\mathbf{Z}$ , fijando los parámetros del complejo pre-reactivo en una estructura simétrica con respecto a un plano que parte el anillo aromático en dos, pasando por el carbono del metilo y que contiene el radical  $OH$ . Se utilizó un átomo fantasma en el centro del anillo, y otro en el radical  $OH$  referido al del anillo. Las variables se optimizaron por partes: primero el anillo, después todo lo relacionado con el radical, y el proceso se repitió varias veces. Debido a que no se conseguía convergencia con QC, se cambió temporalmente a la opción SLEAZY que relaja el umbral de las integrales que se consideran iguales a cero. Normalmente, las integrales menores de  $10^{-10}$  hartrees no se almacenan. En la opción SLEAZY, este valor se reduce a  $10^{-8}$  hartrees.

De entrada se consiguió una estructura con una energía menor que la de los reactivos y los estados de transición. Dicha estructura se usó como punto de partida para un nuevo cálculo con la opción IOP=(1/8=1) y SCF=DIIS. La opción IOP(1/8=n) es un comando general del G98 que permite fijar los desplazamientos de los átomos en distancias y ángulos durante la optimización de geometría. El método DIIS (Direct Inversion in Iterative Subspace) es un método de extrapolación desarrollado por Pulay [118] y que es muy eficiente para forzar la convergencia del SCF y a la vez reducir el número de iteraciones. La idea de DIIS es la siguiente. En el proceso iterativo, se produce una secuencia de matrices de Fock ( $\mathbf{F}_0, \mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2, \dots$ ) y de matrices densidad ( $\mathbf{D}_0, \mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2, \dots$ ). En cada iteración se puede estimar el error del cálculo: ( $\mathbf{e}_0, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots$ ). Pulay propuso [118] aprovechar el error de varias iteraciones sucesivas para estimar un indicador escalar del error en la forma de una función  $E_{err}F(\mathbf{c})$ :

$$E_{err}F(\mathbf{c}) = \text{traza}(\mathbf{e}_{n+1} \cdot \mathbf{e}_{n+1})$$

donde

$$\mathbf{e}_{n+1} = \sum_{i=0}^n c_i \mathbf{e}_i$$

La minimización de la función de error determina el conjunto de coeficientes  $\{c_i\}$  que se usan para generar una matriz de Fock extrapolada  $\mathbf{F}_n$ :

$$\mathbf{F}_n = \sum_{i=0}^n c_i \mathbf{F}_i$$

Con estas opciones se logró finalmente obtener un mínimo para el complejo pre-reactivo.

La determinación de las estructuras de los estados de transición de  $OH$  + tolueno también requirió de diferentes estrategias de cálculo que se describen a continuación. Partiendo de la geometría del complejo pre-reactivo y de la del producto final, se utilizó el programa SPARTAN [119] con el método de "tránsito sincrónico lineal" (LST) [114] en el que se asume que todas las variables cambian a la misma velocidad sobre el camino de reacción y se obtuvo una primera estructura aproximada del estado de transición. Posteriormente, se adaptó una nueva matriz  $Z$  y se utilizó Gaussian 94 en la opción de optimización QST3 (Quadratic Synchronous Transit) en el que se parte de datos de las geometrías del producto, del complejo pre-reactivo y también de la estructura aproximada del estado de transición. El cálculo se efectuó a nivel PM3, y se repitió con HF. El resultado obtenido se terminó de refinar con la opción TS, que es específico para calcular el estado de transición y al obtener sus frecuencias se observó una frecuencia imaginaria [114, 120], lo cual confirma que es un estado de transición. Para el nivel MP2 se partió de la estructura HF, pero se utilizaron otras opciones (CALCF, NOEIGENTEST) por las dificultades que también estaba presentando la optimización. En la primera (CALCF), en vez de estimar las constantes de fuerza utilizando un método semiempírico, éstas se determinan al mismo nivel que el cálculo. Las constantes de fuerza son utilizadas en el algoritmo de optimización de geometría para indicar la dirección de los desplazamientos de los átomos. La palabra clave NOEIGENTEST evita que el cálculo se detenga si hay más de un valor negativo en el hessiano.

Para los demás cálculos con los distintos xilenos y el tolueno con radicales atómicos, ya no hubo tantas dificultades ya que las geometrías son parecidas a las de tolueno con  $OH$ .

## 5.2 Obtención de calores de reacción utilizando las reglas de aditividad de Benson

Sería interesante poder comparar los calores de reacción obtenidos por los métodos de la química cuántica con valores experimentales. Sin embargo, no se encontraron datos experimentales relacionados con las reacciones de los xilenos con radicales atómicos. Los pocos datos existentes se refieren a la adición del radical  $OH$  y radicales atómicos a benceno y tolueno. Un método teórico-experimental bien probado para estimar calores de formación, es el de las reglas de aditividad de Benson [121]. El problema es que, para los sistemas que nos interesan, hay incertidumbres en la manera de aplicar las reglas. De hecho, en la literatura encontramos que, para algunos de estos casos, los calores de reacción determinados por diferentes autores difieren

considerablemente. Por lo tanto es necesario encontrar una manera sistemática de aplicar las reglas de Benson y validar la metodología con ejemplos para los cuales existen datos experimentales.

El método de Benson [121] se basa en aproximar una molécula como la suma de varios grupos termodinámicos, que pueden ser un átomo o un grupo de átomos enlazados a otros átomos. Estos grupos se escriben como  $X-(A)_i(B)_j(C)_k(D)_l$ , donde X es el átomo central. Por ejemplo, el isooctano ( $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$ ) tiene cinco grupos  $C-(C)(H)_3$ , un grupo  $C-(C)2(H)_2$ , otro grupo  $C-(C)_3(H)$  y un grupo  $C-(C)_4$ . En cambio, un isómero del octano, el 2,2,3,3-tetrametilbutano ( $C(CH_3)_3C(CH_3)_3$ ), consiste de seis grupos  $C-(C)(H)_3$  y dos grupos  $C-(C)_4$ . Para identificar los distintos tipos de carbono, se les agrega un subíndice:  $C_d$  para un carbono con enlace doble,  $C_t$  para el caso de triple enlace y  $C_B$  en el caso de un carbono que forma parte de un anillo bencénico.

Con estos grupos se puede determinar la entalpía de formación de una molécula al sumar la contribución de todos los grupos termodinámicos que la conforman. Benson y sus colaboradores han elaborado tablas de valores numéricos para las contribuciones de los grupos, que se basan en datos experimentales para moléculas más pequeñas. Los valores termodinámicos obtenidos utilizando las reglas de aditividad son, en general, muy cercanos a los datos experimentales (con una diferencia de aproximadamente 1 a 2 kcal/mol).

Para radicales también se han determinado las contribuciones de grupos de adición de la misma manera que para moléculas. Por ejemplo, el radical *sec*-butilo  $CH_3 \bullet CHCH_2CH_3$  tiene los grupos:  $C-(\bullet C)(H)_3$ ,  $\bullet C-(C)_2(H)$ ,  $C-(C)_2(H)_2$  y  $C-(C)(H)_3$ .

Ahora bien, el problema en el caso de los radicales aromáticos es que al adicionar un radical al anillo aromático el electrón no apareado se deslocaliza en una parte del anillo, por lo que no se encuentra sobre un átomo en especial, así que no queda claro como se deben utilizar los grupos de adición de radicales. Los cálculos de mecánica cuántica muestran que en los aductos aromáticos la densidad de espín está distribuida sobre el anillo, pero con una proporción mayor sobre el carbono opuesto al carbono al cual se adiciona el radical X, por lo que en este trabajo se aplicaron las reglas de Benson se suponiendo entonces que el electrón se ubica sobre este carbono. Los carbonos que se encuentran a los costados del radical se consideraron como simples, y los grupos basados en los demás carbonos del anillo se tomaron de tipo bencénico. Por último, el grupo basado en el carbono al que se adiciona el radical se considera como un carbono  $sp^3$ .

A fin de validar esta metodología se estimaron los  $\Delta H_f$  para los aductos genera-

	Grupo	$\Delta H_f$ (kcal/mol)
1	$[\bullet C - (C)_2(H)]$	41.00
2	$[C - (C)(H)_3]$	-10.00
3	$3[C_B - (H)]$	3(3.29)
4	$[C_B - (C)]$	5.49
5	$[C - (H)(O)(C)_2]$	-7.20
6	$[O - (H)(C)]$	-37.85
7	corrección orto	0.68

Tabla 5.1. Grupos de adición de Benson.

dos de la adición del radical OH a distintas moléculas aromáticas. Para estos casos, se dispone de los datos reportados por Perry et al. [30]. Los grupos de adición que se usaron se muestran en la Tabla 5.1.

Perry et al. [30] estimaron los  $\Delta H_f$  de los aductos OH–aromáticos utilizando el método de Benson conjuntamente con determinaciones cinéticas. Para ello utilizaron la siguiente reacción química:



Con las reglas de aditividad de grupos para moléculas determinaron el  $\Delta H_f$  de  $C_6H_6CH_3OH$  (compuesto II) que es una molécula estable. El calor de formación del aducto (I) se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta H_f(I) = \Delta H_f(II) + D(C - H \text{ terciario}) - \Delta H_f(H) - SE$$

donde  $D(C - H \text{ terciario})$  es la energía del enlace  $C - H$  terciario y  $SE$  es la energía de estabilización del radical. Ésta fue estimada ajustando datos experimentales cinéticos y se le asignó el valor de  $16 \text{ kcal/mol}^{-1}$ . En la Tabla 5.2 se comparan los datos obtenidos en este trabajo utilizando la metodología descrita, con los reportados por Perry et al. [30], tanto experimentales como los estimados, donde se observa que los valores obtenidos no varían mucho con respecto a los reportados.

Al graficar los datos experimentales de los siete compuestos con OH, contra los valores estimados en este trabajo, se obtiene una correlación de 0.9857, por lo que se considera que la metodología es satisfactoria (Figura 5.1).

	$\Delta H_f$		
	Experimental	Ref. [30]	Este trabajo
Benceno	10.5±3	11.8	9.11
Tolueno	0.8±3	1.5	1.31
<i>o</i> -xileno	-6.1±4	-6.8	-5.81
<i>m</i> -xileno	-5.4±4	-6.8	-6.49
<i>p</i> -xileno	-6.5±3	-6.4	-6.49
1,2,3-trimetilbenceno	-14.7±4	-14.7	-15.13
1,2,4-trimetilbenceno	-14.8±4	-15.0	-16.49
1,3,5-trimetilbenceno	-15.1±4	-14.7	-13.61

Tabla 5.2. Calores de formación de los aductos *OH*-aromáticos.

### 5.3 Determinación de calores de reacción utilizando el método de reacciones isodésmicas

Una reacción isodésmica es una reacción, a veces hipotética, en la cual el número de enlaces del mismo tipo, e.g.:  $C-H$ ,  $C-C$ ,  $C=C$ , se conserva. En esas condiciones, el cambio en la energía de correlación entre reactivos y productos es usualmente pequeño, y las energías de las reacciones isodésmicas son generalmente reproducidas satisfactoriamente aún con métodos computacionales sencillos.

En este trabajo los  $\Delta H_f$  de los aductos *ipso* de tolueno con los radicales *F* y *Cl* se determinaron utilizando la siguiente reacción isodésmica:



Como primer paso se obtiene el calor de la reacción anterior,  $\Delta H_r$ , a partir de las energías obtenidas mediante cálculos PMP2 y BHandHLYP para los cuatro compuestos. El calor de formación del aducto *ipso* *X*-tolueno  $\Delta H_f$  se despeja de la siguiente ecuación:

$$\Delta H_f = \Delta H_r - \Delta H_f(\text{benceno}) + \Delta H_f(\text{tolueno}) + \Delta H_f(\text{ipsoH} - \text{tolueno})$$

utilizando los calores de formación experimentales de benceno y tolueno y el calor de formación del aducto *ipso* *H*-tolueno calculado por Tokmakov et al. [77]. También se obtuvieron los  $\Delta H_r$  para la reacción con  $X = F$  y *Cl*:



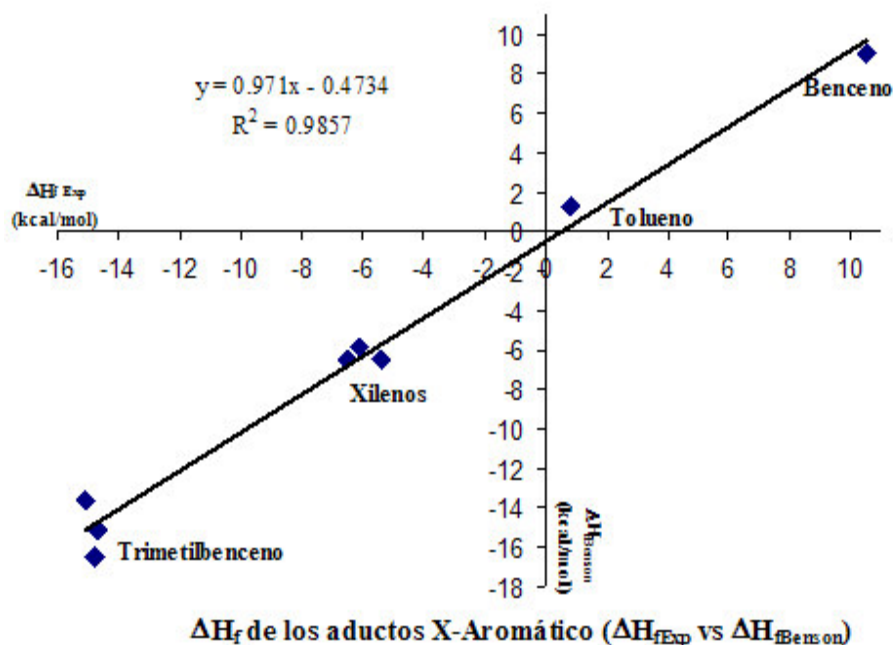


Figura 5.1. Gráfica de los calores de formación obtenidos por el método de aditividad de grupos de Benson contra los datos experimentales, en kcal/mol.

para compararlos con los datos calculados con los métodos cuánticos.

## 5.4 Cálculo de constantes de acoplamiento hiperfino

La mayoría de las especies estudiadas en este trabajo son radicales libres. Los radicales orgánicos son generalmente especies muy reactivas con una vida media muy corta. Entre los métodos experimentales para el estudio de este tipo de moléculas, se encuentra la Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), que permite la obtención de espectros que aportan información estructural sobre la naturaleza del radical estudiado. A partir de estos espectros es posible determinar las constantes de acoplamiento del espín electrónico con los espines de los núcleos magnéticos del sistema.

Hay dos tipos de interacción entre los electrones no apareados y los núcleos magnéticos. La primera es la interacción dipolo-dipolo, que es análoga a la interacción clásica entre un par de dipolos magnéticos y que es anisotrópica. En el caso de líquidos y gases esta interacción da un promedio de cero, debido al rápido movimiento de rotación de las moléculas.



La segunda es la interacción isotr3pica, o *de contacto de Fermi* que es propia de la mecánica cu3ntica y no tiene an3logo cl3sico. Surge cuando hay una probabilidad distinta de cero de que el electr3n no apareado se encuentre en la posici3n del n3cleo magn3tico. En la aproximaci3n orbital, los orbitales  $s$  son los 3nicos que no se anulan en el n3cleo. Si la funci3n de onda para el electr3n desapareado tiene alg3n orbital con car3cter  $s$  centrado en el n3cleo magn3tico, se observar3 una interacci3n hiperfina isotr3pica.

En radicales arom3ticos conjugados se observa la estructura hiperfina de los protones unidos al anillo. Sin embargo, el electr3n no apareado ocupa un orbital molecular  $\pi$  y estos orbitales se anulan en el plano molecular. La explicaci3n aceptada para esta paradoja es que los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  se mezclan, aunque sea en peque1a proporci3n.

Para el c3lculo te3rico de las constantes de acoplamiento hiperfino es necesario determinar la densidad de esp3n en los n3cleos:

$$\rho^S(r) = \rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r) \quad (5.5)$$

donde

$$\rho^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a^\alpha(\mathbf{r})|^2 \quad (5.6)$$

y

$$\rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_a^{N^\beta} |\psi_a^\beta(\mathbf{r})|^2 \quad (5.7)$$

De esta definici3n se desprende que la densidad de esp3n es positiva en regiones en las cuales hay m3s espines  $\alpha$  que  $\beta$ , y negativa en el caso contrario.

Sustituyendo los orbitales moleculares por su expansi3n en t3rminos de orbitales at3micos, se puede generar las densidades de carga  $\alpha$  y  $\beta$ :

$$\rho^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_a^{N^\alpha} |\psi_a^\alpha(\mathbf{r})|^2 = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\alpha \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \quad (5.8)$$

$$\rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_a^{N^\beta} |\psi_a^\beta(\mathbf{r})|^2 = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu}^\beta \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \quad (5.9)$$

donde las matrices densidad son:

$$P_{\mu\nu}^{\alpha} = \sum_a^{N^{\alpha}} C_{\mu a}^{\alpha} (C_{\nu a}^{\alpha})^* \quad (5.10)$$

$$P_{\mu\nu}^{\beta} = \sum_a^{N^{\beta}} C_{\mu a}^{\beta} (C_{\nu a}^{\beta})^* \quad (5.11)$$

Se puede demostrar que la densidad de espín  $\rho^S(r)$  es el valor medio del operador  $\hat{T}_N$ :

$$\rho^S(r) = \langle \Psi | \hat{T}_N | \Psi \rangle \quad (5.12)$$

donde

$$\hat{T}_N = S_z^{-1} \sum_k S_z(\nu) \delta(r_N - r_k) \quad (5.13)$$

que está definido en función del operador de Dirac  $\delta$ . La ecuación 5.12 se puede escribir:

$$\rho^S(r_N) = \sum_{\mu\nu} (P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta}) \langle \phi_{\mu} | \delta(r_{kN}) | \phi_{\nu} \rangle \quad (5.14)$$

donde  $r_{kN} = r_N - r_k$  corresponde a la distancia entre el electrón no apareado y el núcleo considerado, y

$$P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} = P_{\mu\nu}^{\alpha} - P_{\mu\nu}^{\beta}$$

La constante de acoplamiento hiperfino isotrópico  $A_{iso}(N)$  está relacionada con la densidad de espín  $\rho^S(N)$  del núcleo por la relación:

$$\begin{aligned} A_{iso}(N) &= \frac{8\pi}{3\hbar} g_e \beta_e g_N \beta_N \rho^S(r_N) \\ &= \frac{8\pi}{3\hbar} g_e \beta_e g_N \beta_N \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta} \langle \phi_{\mu} | \hat{\delta}(r_{kN}) | \phi_{\nu} \rangle \end{aligned} \quad (5.15)$$

donde  $h$  es la constante de Plank,  $g_e$  es el factor  $g$  del electrónico,  $\beta_e$  es el magnetón de Bohr,  $g_N$  es el factor  $g$  nuclear característico de cada núcleo y  $\beta_N$  es el magnetón nuclear.

Para obtener constantes de acoplamiento calculadas teóricamente que esten acordes con las obtenidas experimentalmente, es necesario determinar lo mejor posible la densidad electrónica de espín [122, 123, 124, 125]. Un simple cálculo HF no es suficiente para conseguir este objetivo, por lo que se utilizan métodos post-Hartree-Fock para la realización de estos estudios. Es especialmente importante tomar en cuenta todos los electrones.

#### 5.4.1 Calibración del método de cálculo de las constantes de acoplamiento hiperfino

Para calcular las constantes de estructura hiperfina (hcc) se utilizó el método B3LYP con la base EPR-II de Barone [103].

Con el objetivo de validar el método empleado se calcularon primero las hcc de dos compuestos para los cuales existen datos experimentales. Estos son el radical ciclohexadienilo [126] y el radical F-ciclohexadienilo [90]. Las geometrías de estos sistemas fueron optimizadas con el funcional B3LYP y con el conjunto de funciones base 6-31G\*\*. Para obtener la densidad de espín, se realizó un cálculo con B3LYP y la base EPR-II a la geometría de mínima energía. Los resultados teóricos [90, 126] y experimentales [126, 127] disponibles se reportan en la tabla 5.3 con la numeración de los átomos mostrada en la Figura 5.2.

Tabla 5.3. Constantes de acoplamiento hiperfino (en Gauss) para los radicales  $C_6H_7$  y  $C_6H_6F$  ( $X$  en  $C_6$ ). El  $H_1$  está unido al  $C_1$ ,  $H_2$  al  $C_2$  y así sucesivamente (ver Figura 5.2). El átomo  $X$  ( $X = H$  y  $F$ ) está unido al  $C_6$

Método	$H$					$F$	
	MR-SCI <sup>a</sup>	INDO <sup>a</sup>	B3LYP <sup>b</sup> 6-311G**	B3LYP <sup>b</sup> EPR-II	exp. <sup>a</sup>	B3LYP <sup>b</sup> EPR-II	exp. <sup>c</sup>
$C_6$	-11.7	-16.3	-11.87	-11.97	-12.2	-6.29	—
$C_1$	11.9	17.4	11.27	13.31	14.1	-12.75	—
$C_2$	-15.4	-13.5	-12.71	-13.41	-12.6	13.22	—
$C_3$	17.9	21.7	15.01	17.76	19.3	17.32	—
$H_6$	35.8	69.2	49.34	53.32	47.7	39.22	—
$H_1$	-10.1	-10.2	-9.55	-10.14	-9.0	-9.74	—
$H_2$	3.5	5.4	3.37	3.61	2.7	3.64	—
$H_3$	-14.8	-11.8	-12.52	-13.40	-13.0	-13.12	—
$F$	—	—	—	—	—	120.00	112.0

<sup>a</sup>Ref. [126]; <sup>b</sup>Este trabajo; <sup>c</sup>Ref. [90].

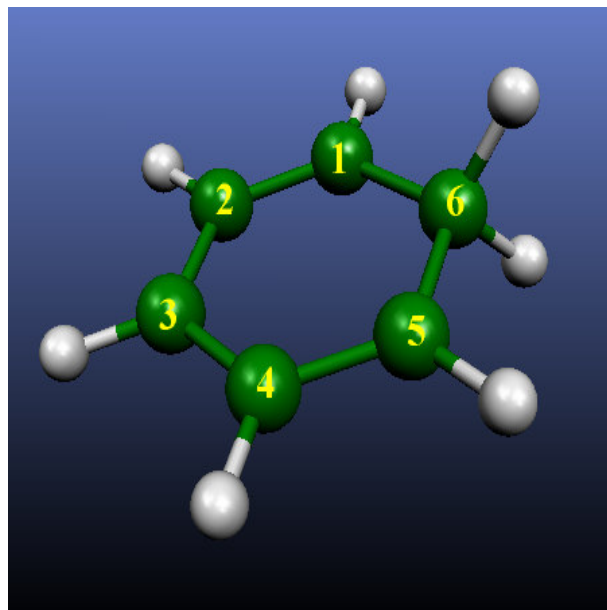


Figura 5.2.

Se puede ver que los resultados teóricos obtenidos presentan una excelente concordancia con las constantes de acoplamiento hiperfino experimentales. En particular, para  $C_6H_7$ , el valor de  $hcc$  para los átomos de  $H$  del grupo metileno son predichos correctamente: el valor teórico es de 53 Gauss mientras que el experimental es de 48 Gauss. La  $hcc$  calculada para el  $F$  en el  $C_6H_6F$  es de 120 Gauss, mientras que el dato experimental es de 112 Gauss. Estos resultados muestran que a este nivel de teoría, los cálculos son confiables. Por lo tanto las constantes de acoplamiento hiperfino de los aductos de los radicales  $OH$ ,  $H$ ,  $O(^3P)$  y  $F$  con tolueno se determinaron con cálculos B3LYP/EPR-II usando las geometrías optimizadas con B3LYP/6-31G\*\*. Para el caso del átomo de  $Cl$  se usó la base triple zeta 6-311G\*\* [124], debido a que la base EPR-II no está parametrizada para este átomo.

## Capítulo 6

# Estudio de la adición del radical OH a tolueno

## 6.1 Introducción

La adición del radical  $OH$  a tolueno constituye la etapa inicial de la oxidación del tolueno en la troposfera durante el día. Puede ocurrir, en principio, en cualquiera de las cuatro posiciones del anillo aromático: *ipso*, *orto*, *meta* o *para*. En el capítulo 2 se describieron los aspectos teóricos y experimentales conocidos para esta reacción.

En este capítulo se describen los resultados obtenidos al utilizar simultáneamente métodos cuánticos basados en la teoría de perturbaciones y en la teoría de funcionales de la densidad, para determinar los puntos críticos en la superficie de energía potencial. Un objetivo es explicar la energía de activación negativa de la reacción en base a la superficie de energía potencial obtenida.

También se estudia la selectividad de adición comparando la estabilidad relativa de los diferentes aductos formados y la de los estados de transición. Se toma en cuenta, por primera vez, la posibilidad de la adición en la posición *ipso* para explicar la proporción anormalmente elevada de productos aparentemente provenientes de la adición del radical  $OH$  a la posición *orto*.

La topología de la densidad de carga,  $\rho(r)$ , en el complejo pre-reactivo se estudia con el análisis de Bader [128, 129] utilizando las funciones de onda obtenidas a nivel MP2. Este método de analizar la densidad electrónica total permite examinar pequeños efectos debidos a la formación de enlaces. El punto crítico de enlace es el punto de mínima densidad electrónica a lo largo de una línea que conecta los átomos. El gradiente de la densidad electrónica define superficies en el espacio de tres dimensiones, separadas en regiones alrededor de cada núcleo. Los puntos críticos de  $\rho(r)$  se determinan con el programa EXTREME [130]

## 6.2 El complejo pre-reactivo

La reacción de adición del radical  $OH$  al tolueno ocurre de manera parecida a la de adición de un radical  $OH$  a dobles enlaces en general. Se ha mostrado [131, 132, 133] que, cuando el radical  $OH$  se aproxima a la nube  $\pi$  de un sistema no saturado, se observa al principio una disminución de la energía total hasta llegar a un mínimo de energía, que corresponde a la formación de una estructura estable. Se trata de un complejo de Van de Waals o complejo pre-reactivo, en el cual el radical  $OH$  se encuentra a más de 2 Å de distancia del doble enlace y que se caracteriza por tener una energía que puede ser de hasta unas 5 kcal/mol menor que la de los reactivos; similar al de un enlace de hidrógeno débil. Su existencia fue observada por Sosa y Schlegel [131] para  $OH$ -eteno. En nuestro grupo en la UAM-I, se han encontrado las

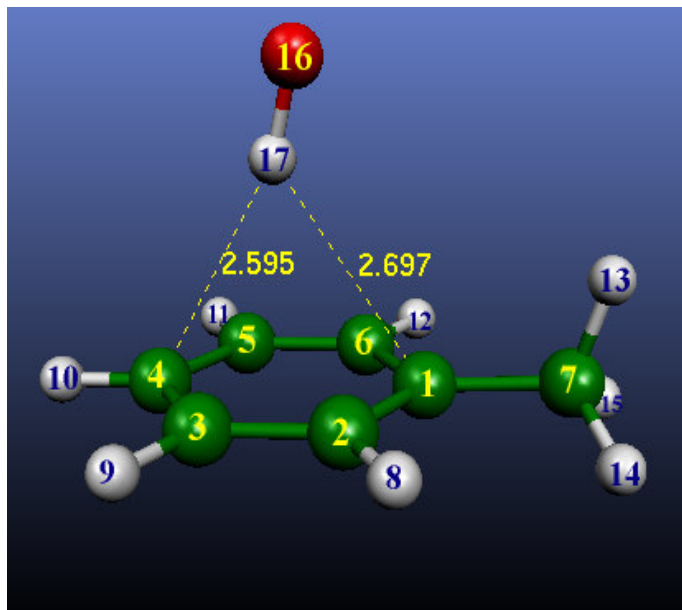


Figura 6.1. Estructura del complejo pre-reactivo.

estructuras de complejos pre-reactivos para la reacción de  $OH$  con alquenos sustituidos [132, 133], con aldehídos [134], con el ácido fórmico [135] y con dienos [136]. También se han encontrado complejos similares en la reacción de  $OH$  con timina y citosina [137]. Skokov y Wheeler [138] identificaron un complejo pre-reactivo en la reacción de  $NO^+$  con benceno y tolueno.

En la Figura 6.1 se representa la geometría del complejo pre-reactivo para el sistema  $OH$ -tolueno. A diferencia del caso de los alquenos, se observa que el  $H$  del radical  $OH$  no apunta hacia los dobles enlaces sino que está dirigido hacia el centro del anillo aromático, una zona donde no hay acumulación de carga electrónica. El complejo tiene simetría  $C_s$ , y el átomo de  $H$  se encuentra a una distancia de 2.22 Å del centro del anillo aromático. El radical  $OH$  está ligeramente inclinado hacia el  $C_1$ , posiblemente debido a la débil interacción entre el oxígeno y el hidrógeno del grupo metilo que se encuentra perpendicular al plano del anillo. Las distancias  $O - C$  con respecto a los átomos de carbono en las posiciones *ipso*, *orto*, *meta* y *para* son 3.41, 3.44, 3.52 y 3.55 Å, respectivamente. Nótese que la distancia  $O - C_1$  es la más corta. El cálculo de frecuencias indica la existencia de una frecuencia vibracional de  $32\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la rotación del grupo  $OH$  en el sentido de una reducción en la distancia entre el átomo de oxígeno y  $C_1$ .

La estructura del complejo pre-reactivo  $OH$ -tolueno se analizó con la teoría de

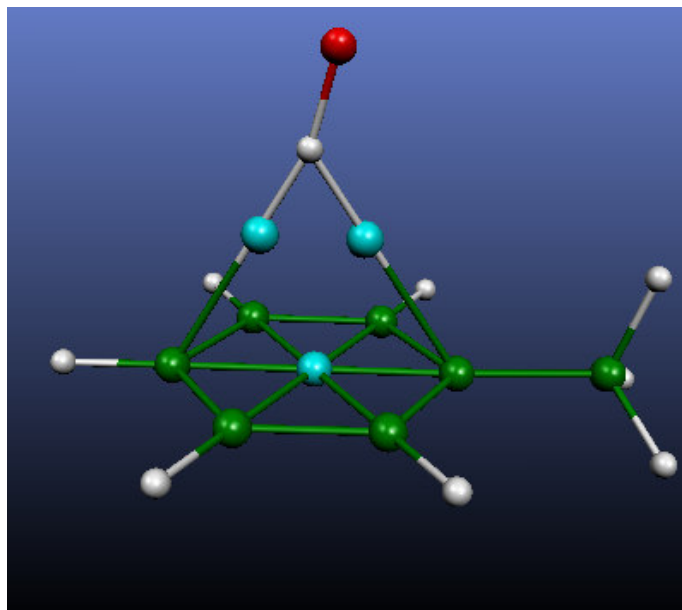


Figura 6.2. Representación de los puntos críticos de enlace y anillo (esferas azules).

átomos en moléculas de Bader [128, 129]. En la región entre el radical  $OH$  y la nube  $\pi$  se encontraron dos, y solo dos, puntos críticos de enlace de la densidad de carga, ubicados entre el  $H$  del radical  $OH$  y los átomos de carbono  $C_1$  y  $C_6$  (Figura 6.2 y Tabla 6.1). Su densidad electrónica es, como se esperaba, mucho menor que la de un punto crítico de enlace normal  $C-H$ , e incluso menor que la de un puente de hidrógeno o de una interacción de tipo Van der Waals [128, 129]. Las curvaturas máximas,  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , son muy pequeñas y comparables, por ejemplo, con los valores para enlaces de tipo Van der Waals en los complejos  $Ar \cdots HF$  [128, 129]. Indican la presencia de una pequeña concentración de carga en la dirección perpendicular a los enlaces. No se encontró ningún punto crítico de enlace entre el átomo de oxígeno y los átomos de hidrógeno del grupo metilo, ni tampoco entre éste y los átomos de carbono del anillo.

Es interesante comparar la estructura del complejo pre-reactivo  $OH$ -tolueno con las observadas entre  $OH$  y los primeros miembros de la serie de alquenos [131, 132]. En los complejos pre-reactivos de los alquenos, el  $H$  del radical  $OH$  apunta hacia el centro del orbital  $\pi$ , esto es, hacia el centro del enlace  $C=C$ . En este punto, el cual es un punto crítico de enlace, la densidad electrónica es un mínimo a lo largo del enlace y un máximo en cualquier dirección perpendicular a éste. En el complejo  $\pi$  de  $OH$ -tolueno, el átomo de hidrógeno del radical  $OH$  está dirigido hacia el centro del anillo, o sea hacia el punto crítico de anillo, en el cual la distribución de la densidad



Tabla 6.1. Distancias de enlace en el complejo pre-reactivo y características topológicas de la densidad de carga,  $\rho(r_c)$ , en el punto crítico de enlace y de anillo. El parámetro  $r_c$  es la distancia en Å, del punto crítico del enlace indicado, contado a partir del átomo de la izquierda. Las  $\lambda_i$  son los autovalores de la matriz Hessiana de  $\rho$ ,  $\varepsilon$  es la elipticidad del enlace y  $\nabla^2\rho(r_c)$  es el laplaciano de la densidad en el punto crítico del enlace indicado.

	$r$	$r_c$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\varepsilon$	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$
$C_1 - C_2$	1.4015	0.7007	-0.634	-0.520	0.328	0.218	0.307	-0.826
$C_2 - C_3$	1.3964	0.6980	-0.640	-0.524	0.324	0.223	0.309	-0.840
$C_3 - C_4$	1.3974	0.6985	-0.639	-0.524	0.324	0.221	0.309	-0.839
$C_1 - C_7$	1.5056	0.7658	-0.485	-0.472	0.337	0.029	0.255	-0.619
$C_2 - H_8$	1.0839	0.6787	-0.750	-0.737	0.452	0.018	0.285	-1.036
$C_3 - H_9$	1.0826	0.6785	-0.755	-0.743	0.453	0.017	0.286	-1.046
$C_4 - H_{10}$	1.0824	0.6782	-0.755	-0.743	0.452	0.017	0.286	-1.046
$C_7 - H_{13}$	1.0909	0.6810	-0.716	-0.710	0.453	0.008	0.278	-0.973
$C_7 - H_{15}$	1.0891	0.6785	-0.722	-0.715	0.453	0.009	0.280	-0.984
$H_{17} - O_{16}$	0.9728	0.1922	-1.840	-1.760	1.535	0.045	0.362	-2.064
$C_1 - H_{17}$	2.6973	1.6849	-0.006	-0.001	0.038	6.231	0.008	0.029
$C_4 - H_{17}$	2.5950	1.6448	-0.006	-0.001	0.038	6.231	0.008	0.029
Anillo			-0.015	0.085	0.091		0.021	0.161

electrónica presenta un mínimo en el plano del anillo y un máximo en la dirección perpendicular al plano [128, 129]. La posición de los dos puntos críticos de enlace entre el átomo de hidrógeno del radical  $OH$  y los carbonos  $C_1$  y  $C_6$ , podría indicar que se forma un orbital de tres centros similar al del diborano [128], aunque con una densidad electrónica demasiado pequeña como para dar lugar a un punto crítico de anillo o de caja.

El complejo pre-reactivo debe ser considerado como un precursor de todas las reacciones de adición para formar los aductos *ipso*, *orto*, *meta* y *para*. Corresponde a un pozo poco profundo en la superficie de energía potencial (Figura 6.3) a partir del cual ocurre una ramificación hacia los seis diferentes caminos de adición.

### 6.3 Geometrías de los estados de transición y aductos de adición

Sobre la superficie de energía potencial se encuentran seis estados de transición que rodean el complejo pre-reactivo y que conducen a la formación de cuatro diferentes isómeros de los aductos hidroximetilciclohexadienilo. A partir del complejo pre-reactivo, el radical  $OH$  se voltea hacia el anillo, acomodándose en forma casi

paralela al plano de éste, con el átomo de oxígeno orientado hacia alguno de los átomos de carbono. Las estructuras de los estados de transición (TS) se representan en la Figura 6.4. En esta figura se han indicado los parámetros estructurales más relevantes. Los demás parámetros se reportan en el Apéndice A.

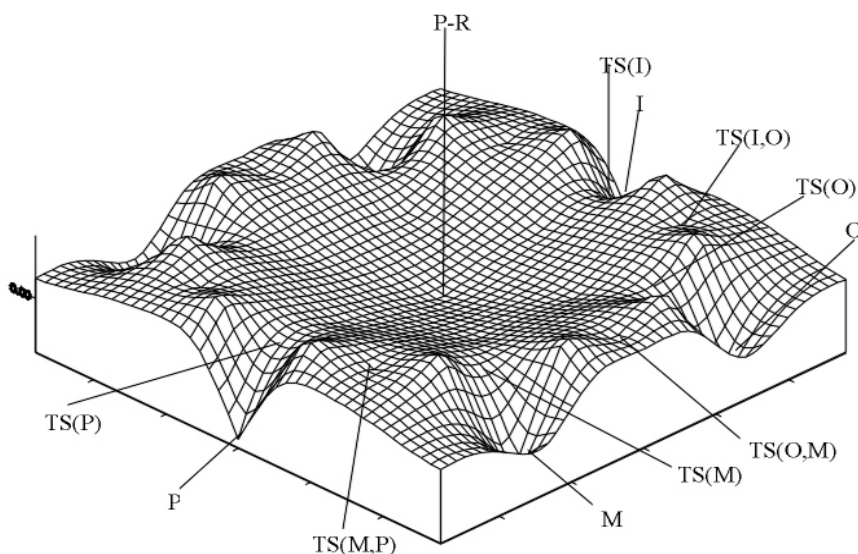


Figura 6.3. Esquema de la superficie de energía potencial de la adición del radical hidróxilo al tolueno (P-R corresponde al complejo pre-reactivo; I, O, M, y P indican los puntos críticos de cualquiera de los isómeros). El eje vertical es la energía potencial; los ejes  $x$  y  $y$  indican las coordenadas del grupo fenilo, con el origen en el centro del anillo.

Los vectores de transición en los estados de transición corresponden a la deformación del anillo, con el átomo de oxígeno moviéndose en dirección al átomo de carbono con el que va a formar el enlace, y el grupo  $OH$  orientado en forma paralela al plano del anillo. Los movimientos de los átomos a lo largo de la coordenada de reacción están representados en la figura 6.5.

En la Figura 6.6 se muestran las estructuras de los aductos de adición optimizadas a nivel MP2 y se indica la numeración de los átomos. Las coordenadas cartesianas para los aductos *ipso*, *orto*, *meta* y *para*, se reportan en el Apéndice A. Las geometrías para los métodos MP2 y B3LYP con el conjunto de funciones base 6-31g\*\* resultan ser muy similares. Las diferencias que se llegan a presentar en las distancias de enlace son menores a  $0.01 \text{ \AA}$ , y en los ángulos menores a  $1^\circ$ .

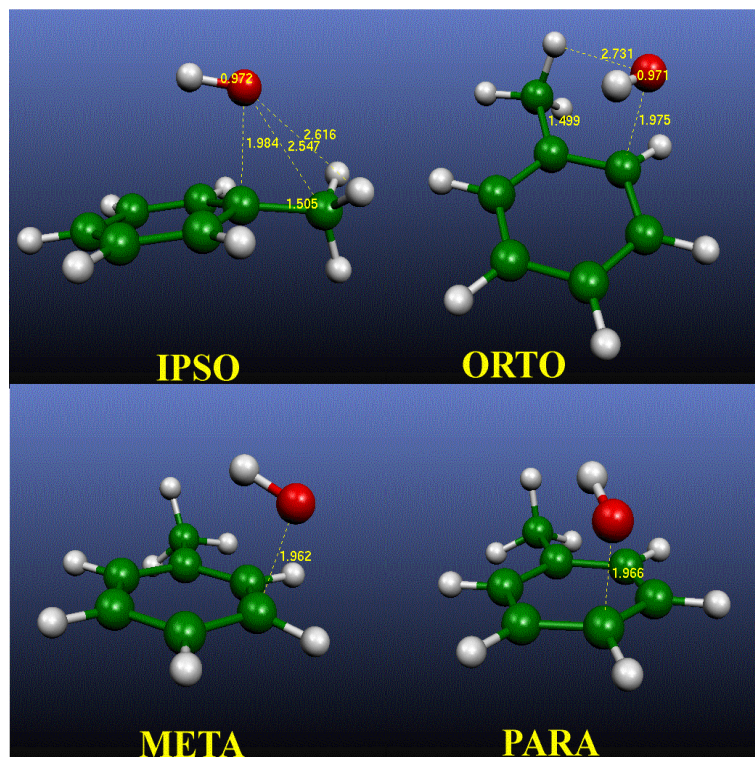


Figura 6.4. Estructuras de los diferentes estados de transición.

Para el caso de los ángulos dihedros, las diferencias son de aproximadamente  $2^\circ$ . Es interesante notar que en todos los isómeros uno de los enlaces  $C - C$  es más largo (por  $0.025 \text{ \AA}$ ) en la geometría B3LYP que en la geometría MP2. Este enlace se presenta siempre en la posición  $\alpha$  con respecto al átomo de carbono que tiene la mayor densidad de espín. La diferencia es probablemente debida al hecho de que los dos métodos difieren en su manera de describir el centro radical. En efecto, MP2 tiende a localizar mejor la densidad de espín, por lo que da una distancia más corta.

En el aducto *ipso*, el átomo de oxígeno se encuentra a una distancia de  $2.35 \text{ \AA}$  del carbono del grupo metilo. La elevada estabilidad de este isómero podría resultar de la interacción de los pares libres del oxígeno con los hidrógenos del grupo metilo en una conformación alternada (Figura 6.7). En el aducto *orto*, el grupo metilo cambia a una conformación eclipsada a fin de permitir que un átomo de hidrógeno interactúe con el par solitario del oxígeno (Figura 6.7) a una distancia de  $2.62 \text{ \AA}$ .

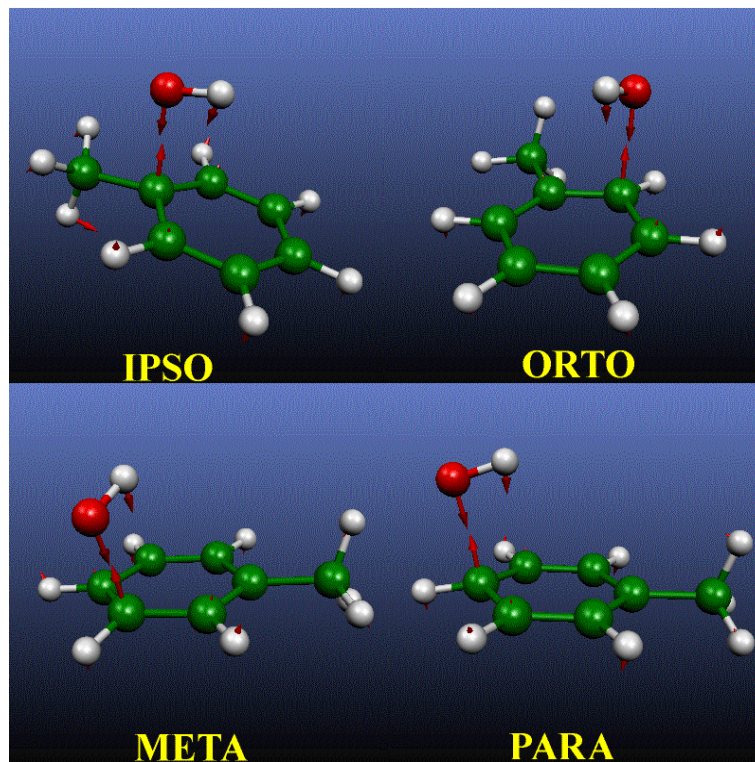


Figura 6.5. Representación de los vectores de transición de los estados de transición.

## 6.4 Energías

En la tabla 6.2 se reportan las energías totales obtenidas para los reactivos, el complejo pre-reactivo, los estados de transición y para los aductos utilizando los métodos MP2 y B3LYP. También se indican las frecuencias imaginarias que caracterizan a los estados de transición.

El complejo pre-reactivo solo se pudo obtener con el método MP2 y su energía, con respecto a la de los reactivos e incluyendo la corrección al punto cero vibracional, es de  $-3.18$  kcal. Con B3LYP fue imposible obtener una estructura para este complejo.

Las energías de activación calculadas con respecto a los reactivos, se reportan en la tabla 6.3 para los cuatro isómeros. En este caso todas las estructuras se pudieron obtener con los dos métodos.

A nivel PMP2, el estado de transición *orto* tiene una energía de solo  $0.11$  kcal/mol

Tabla 6.2. Energías totales (en hartrees) a nivel PMP2 y B3LYP con la base 6-31G\*\* de todos los sistemas de la reacción de adición del radical *OH* a tolueno. Las frecuencias imaginarias (en  $\text{cm}^{-1}$ ) fueron calculadas con ambos métodos.

Sistema	PMP2	$\nu_i$	B3LYP	$\nu_i$
<i>OH</i>	-75.533571		-75.728473	
Tolueno	-270.692288		-271.578778	
Pre-reactivo	-346.233604			
TS				
<i>ipso</i>	-346.225056	-638	-347.312621	-299
<i>orto</i>	-346.225670	-649	-347.315204	-268
<i>meta</i>	-346.223377	-676	-347.312247	-323
<i>para</i>	-346.223620	-668	-347.313125	-303
Aductos				
<i>ipso</i>	-346.257167		-347.338283	
<i>orto</i>	-346.256185		-347.340582	
<i>meta</i>	-346.253164		-347.337878	
<i>para</i>	-346.253540		-347.33886	

con respecto a los reactivos, pero es de 4.98 kcal/mol por encima del complejo pre-reactivo. Desde este complejo, la reacción procede hacia la formación del aducto *orto OH*-tolueno, y posteriormente hacia los productos, siendo uno de ellos el *o*-cresol que se ha encontrado experimentalmente. El segundo TS en orden creciente de energía corresponde al isómero *ipso*, con una energía de activación de 0.50 kcal/mol, que es levemente superior a la del isómero *orto* debido, probablemente, al impedimento estérico del grupo metilo. En efecto, el átomo de oxígeno está más cerca de los hidrógenos del grupo metilo que en el TS *orto* (Figura 6.4), y más separado del carbono. Los otros dos estados de transición, en las posiciones *meta* y *para*, tienen energías de activación más altas que las anteriores, con la barrera correspondiente al TS *para* ligeramente menor que la del TS *meta*.

Cuando se analizan los resultados PMP2, se observa que ninguna de las cuatro energías de los estados de transición es más baja que la de los reactivos aislados (Tabla 6.3), lo cual implica que la energía de activación negativa detectada en el experimento no está bien representada por el cálculo. Sin embargo, los TS's *orto* e *ipso* presentan energías de activación muy pequeñas, de solo 0.11 y 0.50 kcal/mol, respectivamente. Los resultados B3LYP presentan el signo correcto (Tabla 6.3) pero las energías de activación calculadas con este método son demasiado grandes en magnitud. De hecho, se han reportado numerosos ejemplos que documentan el hecho de que, en general, los métodos de funcionales de la densidad tienden a subestimar considerablemente las barreras de reacción [139]. Las energías de activación PMP2



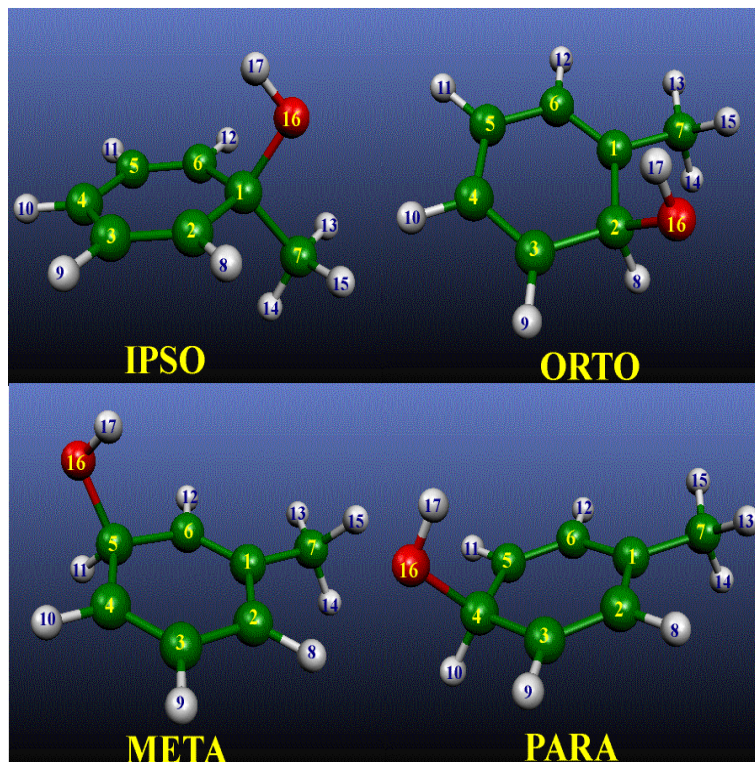


Figura 6.6. Geometrías de los aductos del radical  $OH$  con tolueno, optimizados con el método MP2 y el conjunto de funciones base 6-31G\*\*.

están en magnitud, más cerca de los resultados experimentales disponibles (entre  $-0.4$  a  $-1.6$  kcal/mol para un intervalo de temperaturas entre 213 y 325 K) [140].

A fin de confirmar el orden relativo de estabilidad de los isómeros, se calcularon las energías MP4 con el conjunto de base 6-31G\*\* en la geometría MP2/6-31G\*\*. Estos resultados se reportan en la tabla 6.4.

Se encuentra que, con cualquiera de estos métodos, el isómero *ipso* es siempre ligeramente más estable, por una fracción de kcal/mol, que el isómero *orto*. Sin embargo, a nivel B3LYP/6-31G\*\*, el isómero *ipso* es menos estable que el *orto* y el *para*. A pesar de que las geometrías son muy parecidas con este método, las interacciones a largas distancias no están bien representadas.

Las discrepancias entre los resultados MP2 y B3LYP han sido observadas también en los cálculos realizados para la reacción de adición del radical  $OH$  a xilenos [11]. Esta reacción será discutida en el capítulo 8. El método B3LYP parece conceder

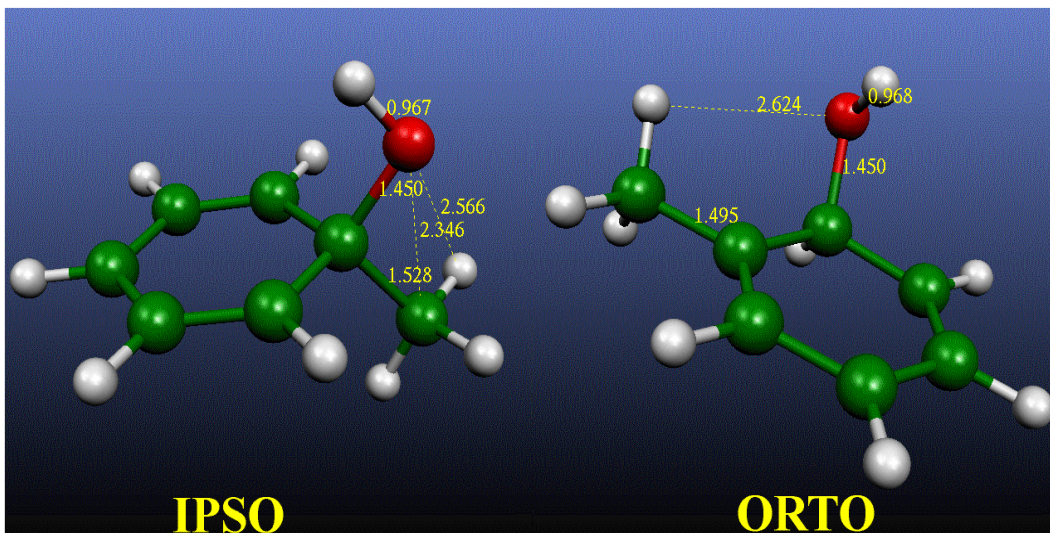


Figura 6.7. Distancias del grupo  $OH$  al grupo metilo.

Tabla 6.3. Energías de activación (en kcal/mol) para la reacción de adición de  $OH$ , calculadas con las energías de PMP2 y B3LYP, incluyendo la corrección al punto cero vibracional. Los resultados experimentales reportados se encuentran en el intervalo de  $-0.5$  y  $-1.6$  kcal/mol.

Sistema	PMP2	B3LYP
ipso	0.50	-3.36
orto	0.11	-4.99
meta	1.56	-3.13
para	1.40	-3.68

de manera sistemática, poca importancia justamente a aquellas interacciones que serían responsables de la estabilidad de los aductos *ipso* [9].

Es interesante notar que las energías de reacción obtenidas, tanto con DFT como a partir de los valores proyectados PMP $n$ , están acordes con los resultados experimentales (Tablas 6.3 y 6.4). Se observa que los valores de las energías de reacción a nivel CCSD, son aproximadamente la mitad de los obtenidos con los otros métodos. Dos razones pueden explicar esta deficiencia del método CCSD. Por un lado, los resultados CCSD de los aductos no son proyectados; por otro, a este nivel de cálculo no se optimizan las geometrías. El interés por hacer este tipo de cálculo, sin embargo, corresponde al intento de decidir sobre la estabilidad relativa de los isómeros *orto* e *ipso*. Recientemente Suh et al. [141] recalcularon las energías de estos sistemas a nivel CCSD(T) con la base 6-31G\* e incluyendo las ZPE. Ellos obtuvieron los

Tabla 6.4. Energías de reacción (en kcal/mol) para la reacción de adición de *OH*, calculadas utilizando las energías absolutas PMP2/6-31G\*\*, B3LYP/6-31G\*\* y PMP4/6-31G\*\*//MP2/6-31G\*\*. El  $\Delta H_{298}$  experimental obtenido por Perry et al. (Ref. [30]) es de  $-16.5 \pm 5$  kcal/mol.

Sistema	PMP2/6-31G**	B3LYP/6-31G**P	PMP4/6-31G**// MP2/6-31G**
ipso	-19.65	-19.47	-18.00
orto	-19.03	-20.91	-17.50
meta	-17.13	-19.21	
para	-17.37	-19.83	

valores de  $-14.24$ ,  $-13.73$ ,  $-12.28$  y  $-12.73$  kcal/mol para las energías de reacción de los isómeros *orto*, *ipso*, *meta* y *para* respectivamente. Se puede ver que el isómero *ipso* sigue siendo el más estable.

Adicionalmente, se hicieron cálculos con el método de CCSD, utilizando las geometrías optimizadas con B3LYP/6-31G\*\*. Igual que a la geometría MP2, el isómero *ipso* resulta ser más estable que el *orto* por aproximadamente 0.25 kcal/mol. Es interesante notar que las energías calculadas con CCSD a las geometrías MP2 son significativamente menores que las calculadas a las geometrías B3LYP, lo cual sugiere que las primeras son mejores. Estos datos se reportan en la tabla 6.5 para los isómeros *ipso* y *orto*.

Tabla 6.5. Energías totales (en hartrees) de los aductos *ipso* y *orto*, obtenidos de cálculos de punto simple con el método CCSD utilizando el conjunto de funciones base 6-31G\*\*.

Sistema	CCSD//MP2	CCSD//B3LYP
<i>orto</i>	-346.294424	-346.293885
<i>ipso</i>	-346.294825	-346.294324

En la tabla 6.6 se resumen los datos termodinámicos obtenidos por los diferentes métodos para los cuatro aductos. Las correcciones ZPE con MP2/6-31G\*\* para los distintos isómeros son: 91.5, 91.2, 91.3 y 91.3 kcal/mol para *orto*, *ipso*, *meta* y *para* respectivamente, mientras que los valores correspondientes a B3LYP/6-31G\*\* son 88.9, 88.7, 88.7 y 88.7 kcal/mol. La tendencia es la misma con los dos métodos, en lo referente a que la corrección ZPE para el aducto *orto* es la de mayor valor.

El aducto *ipso* presenta la menor entropía, lo cual es consecuente con que en su



Tabla 6.6. Resumen de los valores de  $S^2$  antes y después de la proyección, y datos termodinámicos de los isómeros de OH-tolueno.  $E_{rel}$  y  $G_{rel}$  son la energía y la energía libre de Gibbs a 298 K, por mol, relativas al isómero *orto*.

	Ipsó		Orto	
	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP
ZPE (hartrees)	0.145386	0.141414	0.145793	0.141719
$S^2$ (antes)	1.1401	0.789	1.137	0.788
(después)	0.8472	0.751	0.8460	0.751
$E_{rel}$ (kcal)	-0.92	1.64	0.	0.
$S_{298}$ (cal/K)	84.7	85.2	86.0	86.5
$G_{rel}$ (kcal)	-0.44	1.63	0.	0.
	Meta		Para	
	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP
ZPE (hartrees)	0.145487	0.141437	0.145561	0.141360
$S^2$ (antes)	1.134	0.766	1.138	0.765
(después)	0.8450	0.750	0.8470	0.750
$E_{rel}$ (kcal)	2.10	1.80	1.86	0.86
$S_{298}$ (cal/K)	86.7	87.2	89.1	91.2
$G_{rel}$ (kcal)	1.17	1.02	-0.11	-1.80

estructura el átomo de oxígeno interacciona con dos hidrógenos del metilo. Por la razón opuesta, el isómero *para* presenta la mayor entropía, en los dos métodos. Con MP2, tanto la energía total como la energía libre de Gibbs favorecen la formación del isómero *ipso*. No hemos encontrado una explicación satisfactoria para el hecho de que, con ambos métodos, la energía libre de Gibbs es más negativa para el isómero *para* que para el isómero *orto*.

En la Tabla 6.6 se observa que para el método MP2, los valores de  $\langle S^2 \rangle$  antes de la proyección de los estados de espín mayor que 0.5 en la función de onda MP2, son de aproximadamente 1.14. La contaminación de espín es importante, pero después de la proyección de las contribuciones de cuartetos, sextetos, etc.; los resultados son aceptables.

A partir de las energías de los aductos del tolueno es posible estimar los rendimientos estadísticos teóricos de los diferentes isómeros, para una reacción controlada termodinámicamente a 298 K, utilizando la expresión clásica:

$$\%k = \frac{\omega_k e^{-E_k/RT}}{\sum_i \omega_i e^{-E_i/RT}} \quad (6.1)$$

donde  $\omega_k$  es el número de isómeros equivalentes y  $E_k$  es la energía de activación. En esta ecuación la constante  $\omega_k$  vale 1 para los isómeros *ipso* y *para*, y 2 para los isómeros *orto* y *meta*.

Utilizando los resultados PMP2, los rendimientos que se obtienen son: 56.8%, 40.3%, 1.6% y 1.2%, para los isómeros *ipso*, *orto*, *meta* y *para* respectivamente (tabla 6.7).

Tabla 6.7. Predicción porcentual estadística de la formación de los isómeros de *OH*-tolueno, obtenida a partir de las energías de reacción PMP2 y B3LYP con la base 6-31G\*\* utilizando la ec. 6.1. Los resultados experimentales de Kenley et al. [29] se encuentran en la última columna. Estos autores no consideraron al aducto *ipso*.

Sistema	PMP2	B3LYP	experimento
<i>ipso</i>	56.8	3.7	
<i>orto</i>	40.3	84.5	80.6
<i>meta</i>	1.6	4.9	5.1
<i>para</i>	1.2	6.9	14.3

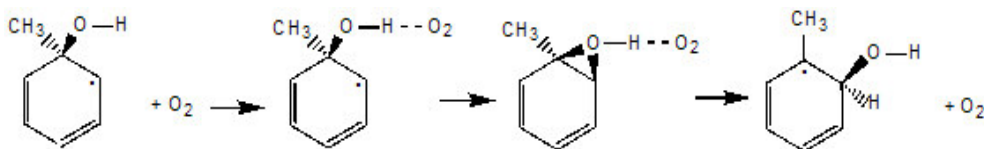
Si los rendimientos se calculan sin considerar el aducto *ipso*, el isómero *para* aparece con un rendimiento demasiado bajo con respecto al valor experimental. Aunque el aducto *para* es más estable que el isómero *meta*, posiblemente debido al efecto inductivo del grupo metilo, el rendimiento de los derivados de *meta* es ligeramente mayor debido al grado de degeneración de esta posición. El efecto inductivo también juega un papel importante en la disminución de la energía de los isómeros *orto*.

No es sorprendente que los porcentajes obtenidos con la ec. 6.1 y las energías B3LYP estén más acordes con los resultados experimentales, puesto que este método da menor peso al aducto *ipso*. Si se toma en cuenta el control cinético y se utilizan los datos disponibles con MP2 para las funciones de partición de los estados de transición, los resultados no son satisfactorios: 57.9%, 11.5%, 22.0% y 8.5% a 298 K, para los aductos *ipso*, *orto*, *meta* y *para*, respectivamente.

## 6.5 Nuevos caminos en el mecanismo de la oxidación troposférica del tolueno

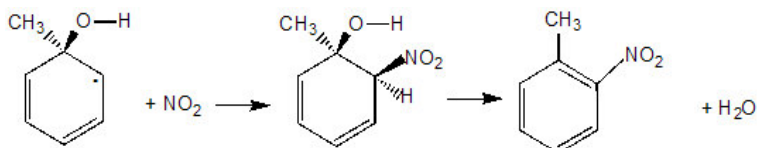
A partir de los aductos *ipso*, se pueden proponer varias rutas para las reacciones subsecuentes.

Eliminando el grupo metilo se puede formar fenol por una reacción análoga a los caminos de oxidación a partir de los demás aductos. Efectivamente el fenol ha sido detectado experimentalmente, aunque en cantidades pequeñas [142]. Alternativamente, el aducto 1-metil,1-hidroxiciclohexadienilo puede sufrir una migración 1,2 del radical OH de la posición *ipso* a la posición *orto*, posiblemente catalizada por el ataque de oxígeno molecular al hidrógeno del grupo hidroxilo, como se indica a continuación:

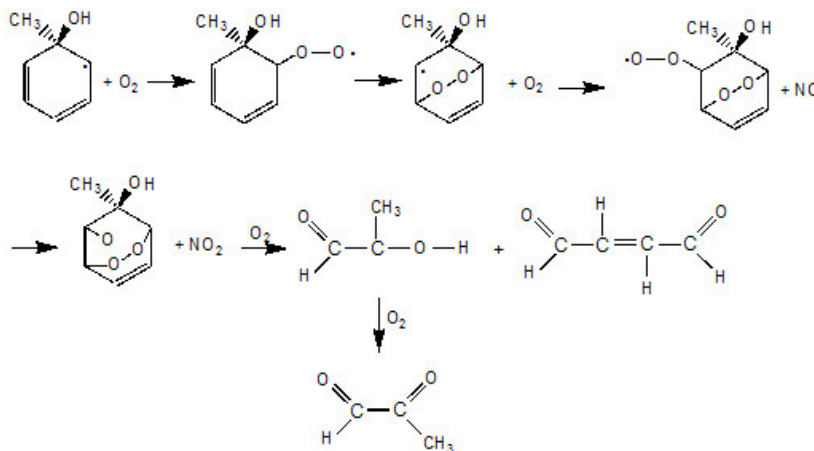


Esta reacción explicaría el alto rendimiento relativo de *o*-cresol con respecto a los isómeros *meta* y *para*, ya que la migración daría más isómero *orto*. Un rearrreglo similar ha sido observado en la fotoclорación de *p*-bromonitrobenzeno. De acuerdo con Traynham, [143], la migración de un sustituyente *ipso* a la posición *orto* podría explicar la proporción tan alta de aductos *orto* que es característica de muchas reacciones de sustitución de radicales libres con hidrocarburos aromáticos.

En la reacción de *o*-cresol con  $NO_2$ , Kenley et al. [29] obtienen solamente 3- $NO_2$ -tolueno. Sin embargo, otros autores [142]–[155] también obtienen pequeñas cantidades de 2- y 4- $NO_2$ -tolueno. El 2- $NO_2$ -tolueno puede provenir del aducto *ipso*. El camino a partir del aducto *ipso* para formar 2- $NO_2$ -tolueno puede ser más favorable que el camino hacia fenol, lo cual explicaría que el fenol es obtenido en cantidades muy pequeñas. A continuación se indica un posible mecanismo para la formación del 2- $NO_2$ -tolueno a partir del isómero *ipso* del *OH*-tolueno:



Finalmente, el aducto *ipso* puede llevar a productos derivados de la ruptura del anillo, tales como metilglioal y butenediol [37, 142], por un mecanismo similar al sugerido por Shepson et al. [37, 142] para la oxidación del *o*-xileno:



Efectivamente, cálculos realizados sobre los aductos de  $OH$  con *o*-xileno [11] muestran inequívocamente, que el aducto *ipso* es el más favorecido. Las reacciones de  $OH$  con xilenos se describen en el capítulo 8.

## 6.6 Conclusiones

En este trabajo se ha obtenido la superficie de energía potencial para la reacción de adición  $OH +$  tolueno.

La identificación de un compuesto de Van der Waals estable en el que el radical  $OH$  se ubica encima del centro del anillo permite postular un mecanismo de reacción complejo como el propuesto por Singleton y Cvetanovic [46], y explicar la energía de activación negativa observada para esta reacción. El complejo pre-reactivo puede ser considerado como el precursor de todas las reacciones de adición a las cuatro posiciones del anillo aromático. El análisis de Bader confirma la interacción del radical  $OH$  con el anillo.

El aducto *ipso* se describe en este trabajo se considera por primera vez en la química de productos de descomposición de estos radicales. Aún considerando que los cálculos pudieran sobreestimar la importancia de este isómero, está claro que la formación del isómero *ipso* no es despreciable y que no se puede dejar de tomarlo en cuenta en el mecanismo de la reacción. Además, la barrera de energía para la

adición de  $OH$  a la posición *ipso* a partir del complejo pre-reactivo es muy parecida a las correspondientes de las otras posiciones. Se esperaría pues que se formaran ciertos productos en concentraciones suficientemente grandes para ser identificados. La pregunta que subsiste tiene que ver con el destino final del aducto *ipso*, ya que este producto no ha sido considerado en general, en los trabajos experimentales. En este trabajo se sugieren cuatro posibles mecanismos: (i) la formación de fenol, (ii) la migración del radical  $OH$  de la posición *ipso* a la posición *orto* (iii) la formación de 2- $NO_2$ -tolueno, y (iv) el rompimiento del anillo para dar productos para formar metilglioxal o butenediol. Por medio de estos caminos de reacción, el aducto *ipso* podría reforzar la cantidad de productos aparentemente derivados de la adición de  $OH$  a la posición *orto*.

Los resultados obtenidos en este trabajo se pueden comparar con los datos de Jolibois et al. [59] para la adición del radical  $OH$  a la molécula de timina. En este caso, los cálculos B3LYP indican una ligera preferencia por el aducto *orto*, (adición en  $C_6$ ), mientras que los resultados experimentales indican un rendimiento de 60% para los productos correspondientes a la adición en *ipso* ( $C_5$ ), 35% para la posición *orto* y 5% corresponden a la abstracción del átomo de hidrógeno del grupo metilo. Con el método MP2, Jolibois et al. encuentran que el aducto más estable es el isómero *ipso*, de acuerdo con los resultados experimentales.

La preferencia del radical  $OH$  por adicionarse en la posición *ipso* es equivalente a la observada en algunas reacciones de adición a dobles enlaces, en las cuales se favorece la adición en el átomo de carbono más sustituido. Trayham [51] ha reportado numerosos ejemplos de adición *ipso*. En el caso de la adición de  $OH$  a propeno, los cálculos MP2 de Díaz-Acosta et al. [132] indican que se favorece la adición en el átomo de carbono central. En este trabajo se recalcularon las energías de los aductos de  $OH$  con propeno utilizando el método B3LYP/6-31G\*\*, reoptimizando la geometría totalmente, a fin de ver si también en este caso, se observa la discrepancia entre los dos tipos de métodos de cálculo. Al igual que en el caso del tolueno, en el propeno con  $OH$  se observa que la estabilidad relativa de los isómeros en B3LYP es inversa que con MP $n$ .

## Capítulo 7

# Predicción teórica de constantes de acoplamiento hiperfino de los aductos del radical OH con tolueno

## 7.1 Introducción

Los aductos formados en la reacción de adición de  $OH$  a tolueno no han sido aislados y la determinación de la proporción en que se forman los diferentes isómeros se ha basado, en general, en el análisis de los productos finales. En el capítulo anterior se mostró que la contribución del isómero *ipso* podría ser importante, y una manera de identificarlo en una mezcla de isómeros es a través de su espectro de resonancia paramagnética electrónica (EPR).

Por otro lado, se dispone de datos experimentales y teóricos de EPR para compuestos similares, i. e., los aductos de adición de los radicales  $H$  y  $OH$  a las bases de ADN [145, 146, 147, 148, 149, 150, 151] y para los radicales X-ciclohexadienilo con  $X = H$  y  $F$ . Las constantes de estructura hiperfina (hcc) se determinan a partir de la ecuación:

$$a = \frac{8\pi}{3h} g_e \beta_e g_N \beta_N \sum_{\mu, \nu} P_{\mu, \nu}^{\alpha-\beta} \langle \phi_\mu | \delta(r_{kN}) | \phi_\nu \rangle \quad (7.1)$$

donde  $g_e$  es el factor  $g$  del electrón libre y  $h$  es la constante de Planck (sección 5.4). La suma en la ecuación anterior es la densidad de espín que se obtiene directamente de la salida de Gaussian 98. En el Capítulo 3 se ha descrito el cálculo de la densidad de espín. Barone et al. [103] han desarrollado una base de orbitales especialmente adaptada para ser usada con el método B3LYP, que permite reproducir muy satisfactoriamente los valores de las constantes de acoplamiento experimentales. Barone et al. probaron su metodología con los radicales 5,6-dihidro-6-timilo y 5,6-dihidro-5-timilo [152, 153]. En el presente trabajo la calibramos para los aductos de benceno con H y F, para los cuales existen datos experimentales con los cuales comparar.

En este capítulo se describe el cálculo de las constantes hcc para los cuatro isómeros  $OH$ -tolueno, y se identifican algunos acoplamientos que podrían ser utilizados para detectar la formación del aducto *ipso*.

## 7.2 Densidades de espín sobre los átomos de los aductos

En la Tabla 7.1 se muestran para el isómero *ipso*, los valores de las densidades de espín obtenidas con diferentes métodos de cálculo y distintos conjuntos de funciones base. Como se esperaba, hay grandes diferencias entre las distintas columnas, ya que es bien sabido que la densidad de carga y la densidad de espín suelen variar considerablemente de un método a otro. Sin embargo, las tendencias son razonablemente acordes, salvo las que corresponden a los resultados obtenidos con el método de Cou-

Tabla 7.1. Densidad de espín de los átomos del aducto *ipso*

Posición	Átomo	MP2/6-31G**	CCSD/6-31G**// MP2/6-31G**	B3LYP/6-31G**	B3LYP/EPRII// B3LYP/6-31G**
1	C	-0.0224	-0.0505	-0.0592	-0.0427
2	C	0.3391	0.4268	0.4387	0.4200
3	C	-0.1493	-0.2546	-0.2190	-0.1865
4	C	0.6375	0.6977	0.5747	0.5382
5	C	-0.1493	-0.2546	-0.2190	-0.1865
6	C	0.3391	0.4268	0.4387	0.4200
7	C	0.0200	0.0214	0.0305	0.0375
8	H	-0.0106	-0.0150	-0.0202	-0.0230
9	H	-0.0063	-0.0001	0.0076	0.0094
10	H	-0.0313	-0.0323	-0.0267	-0.0301
11	H	-0.0063	-0.0001	0.0076	0.0094
12	H	-0.0106	-0.0150	-0.0202	-0.0230
13	H	0.0040	0.0038	0.0045	0.0031
14	H	0.0001	-0.0001	-0.0006	-0.0010
15	H	0.0040	0.0036	0.0045	0.0031
16	O	0.0339	0.0359	0.0501	0.0530
17	H	0.0082	0.0065	0.0081	-0.0008

pled Cluster, que muestran diferencias muy marcadas con respecto a los resultados obtenidos con los demás métodos. Otros autores también han reportado [133, 154] los problemas que surgen al utilizar el método de Coupled Cluster para calcular estructuras en las cuales la contaminación de espín es grande. Las fórmulas para proyectar los términos de espín no deseado no están disponibles para este método.

En la Figura 7.1 se encuentran representados los valores positivos de la densidad de espín de los cuatro isómeros, calculados con el método B3LYP utilizando el conjunto de funciones base EPR-II. En todos los isómeros se observa que hay una gran polarización de espín sobre el ciclo aromático. La mayor densidad de espín se encuentra siempre localizada sobre el átomo de carbono opuesto a aquél al cual se adicionó el radical *OH*. La alternancia característica de los valores positivos y negativos de la densidad de espín sobre los átomos de carbono indica que el electrón solitario está muy polarizado sobre los átomos del anillo. Este resultado contrasta con el caso de los dos isómeros de *OH*-timina (Figura 7.2) [59], donde el electrón solitario está fundamentalmente localizado sobre el átomo de carbono adyacente al sitio de adición.



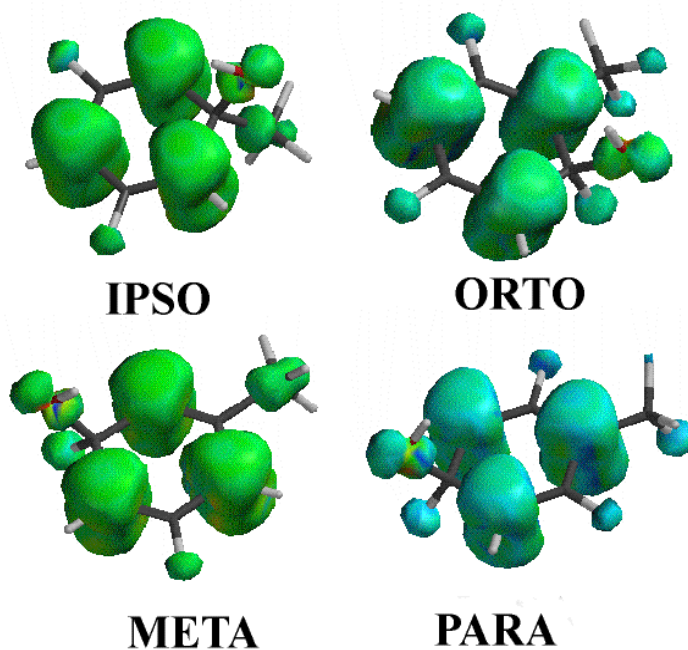


Figura 7.1. Densidad de espín positiva de los aductos de *OH*.

### 7.3 Constantes de acoplamiento hiperfino

Las constantes de acoplamiento hiperfino calculadas con el funcional B3LYP para los cuatro isómeros utilizando el conjunto de funciones base EPR-II se reportan en la Tabla 7.2. Barone et al. [103] han llamado la atención sobre el hecho de que en ocasiones, es necesario promediar las constantes de acoplamiento hiperfino sobre los movimientos vibracionales de gran amplitud. En particular, en la torsión del grupo metilo ocurre otro movimiento de gran amplitud, a una frecuencia de  $80 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la inversión ecuatorial-axial en el sitio de adición. Afortunadamente en el caso de los isómeros del tolueno, la estructura de equilibrio corresponde a una forma plana del anillo, así que es de esperarse que el efecto de esta vibración sobre los resultados EPR sea despreciable. En comparación, en el caso de la timina se obtiene para la vibración equivalente, un potencial de doble mínimo asimétrico con una posición de equilibrio más estable que la otra.

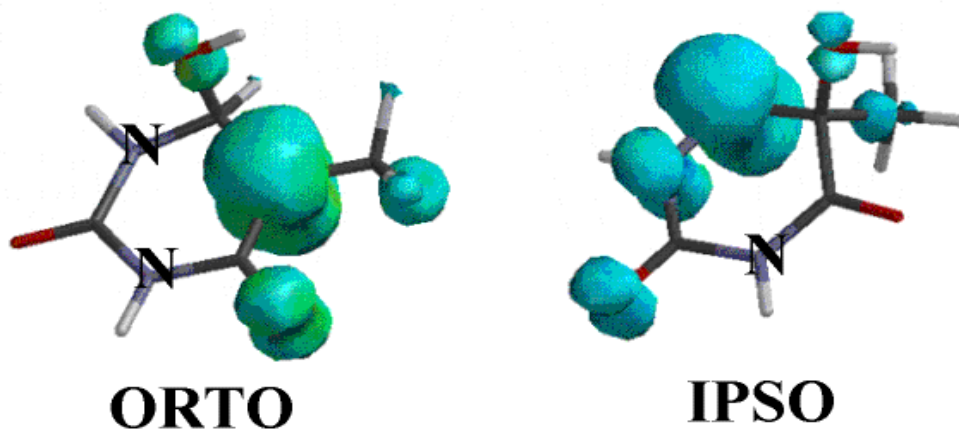


Figura 7.2. Densidades de espín positivas de *ipso* y *orto-OH*-timina.

A continuación se discuten detalles interesantes de las constantes de acoplamiento reportadas en la Tabla 7.2:

1) *Átomos de hidrógeno del grupo metilo*

Las hcc's son siempre las mismas para dos de los átomos de hidrógeno, mientras que para el tercero su valor es totalmente diferente, correspondiendo al hecho de que en la conformación de equilibrio, un átomo de hidrógeno es aproximadamente axial y los otros dos se encuentran cercanos al plano aromático. Sin embargo, debido a la rotación del grupo metilo, en los isómeros *OH*-tolueno solo se observa una constante de acoplamiento, correspondiente al promedio aritmético de los valores de los tres átomos de hidrógeno involucrados. Para verificar este punto, se calculó la energía total de los cuatro aductos en función del ángulo de torsión del grupo metilo. Los perfiles de rotación se representan en la Figura 7.3. Como es de esperarse, la barrera de rotación más grande corresponde al isómero *ipso* (4.2 kcal/mol), en cambio, las barreras de los otros isómeros son significativamente menores. En el caso del isómero *para* se observa un doble mínimo, pero las barreras son menores a 0.05 kcal/mol.

Si consideramos que la rotación es aproximadamente libre, y que los tres átomos de hidrógeno son equivalentes, se obtienen los siguientes valores de hcc: +1.66,

Tabla 7.2. Constantes de acoplamiento hiperfino, en Gauss, calculadas con el funcional B3LYP y el conjunto de funciones base EPR-II, utilizando las geometrías optimizadas con este mismo funcional y con el conjunto de funciones base 6-31G\*\*, para los cuatro aductos del *OH*-tolueno.

Posición	Átomo	ipso	orto	meta	para
1	C	-10.32	15.20	-14.14	19.60
2	C	14.22	-11.09	18.89	-14.03
3	C	-14.02	13.68	-14.50	14.11
4	C	18.25	-13.73	15.07	-11.07
5	C	-14.02	17.97	-11.27	14.11
6	C	14.22	-14.18	13.84	-14.03
7	C	18.69	-5.48	2.22	-7.70
8	H	-10.51	36.21	-13.77	4.20
9	H	4.31	-10.19	4.51	-10.24
10	H	-13.47	4.18	-10.92	39.86
11	H	4.31	-13.31	41.63	-10.24
12	H	-10.51	4.41	-9.87	4.20
13	H	1.97	0.55	-0.77	7.93
14	H	1.02	16.46	-5.47	30.66
15	H	1.97	15.63	-5.36	7.93
16	O	-10.52	-14.08	-14.96	-15.60
17	H	-2.52	-2.08	-1.96	-1.98

+10.88, -3.87 y 15.5 Gauss, para *ipso*, *orto*, *meta* y *para*, respectivamente. Sobre la base de estos valores promedio, es obvio que el isómero *ipso* debería poder ser detectado sin problemas.

Los isómeros *orto* y *para* pueden ser separados también. El caso del isómero *meta* es diferente: su hcc es débil, como el del aducto *ipso*, pero con signo opuesto. Sin embargo, las preferencias termodinámicas indican que éste no puede existir en cantidades apreciables.

Por lo anterior, se considera que los átomos de hidrógeno del grupo metilo, son buenos candidatos para la detección del isómero *ipso*.

## 2) Átomo de carbono del grupo metilo

Los datos de la Tabla 7.2 muestran que la hcc del átomo de carbono extracíclico es una buena prueba para determinar la presencia del isómero *ipso*. En efecto, la hcc calculada para el isómero *ipso* es de 18.69 Gauss, mucho más grande que para cualquiera de los otros isómeros (-5.48, +2.22 y -7.70 para *orto*, *meta* y *para*, respectivamente). Esto es importante, porque este átomo es relativamente fácil de

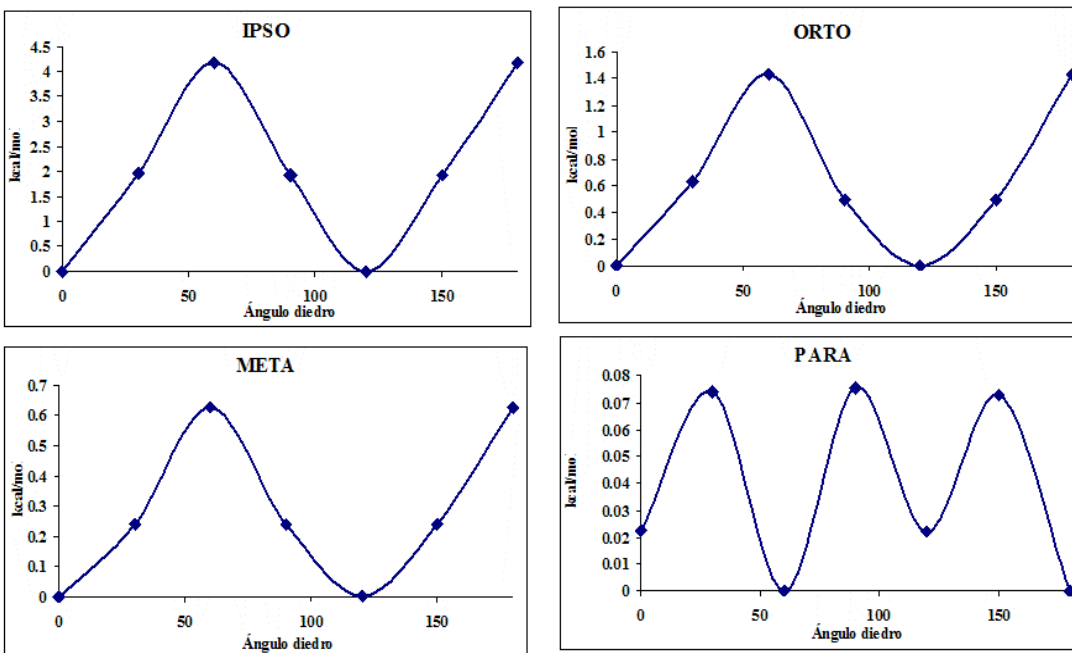


Figura 7.3. Perfiles de energías totales calculados con el método MP2 y el conjunto de funciones base 6-31G\*\* de los isómeros de *OH*-tolueno en función del ángulo de torsión del grupo metilo

sustituir por el isótopo  $^{13}\text{C}$ . Además, se podrían diferenciar los otros isómeros si los signos pudieran ser determinados, lo cual requeriría de un experimento adicional. Por lo tanto, la hcc del átomo de carbono es característica del isómero *ipso*.

### 3) Átomo de oxígeno

La hcc del átomo de  $^{17}\text{O}$  también puede ser utilizada como prueba de la presencia del isómero *ipso*. Su es hcc de  $-10.52$  G, mientras que las de los otros tres isómeros están cercanas a  $-14$  G. Se esperaría que el reemplazo de  $^{16}\text{O}$  por  $^{17}\text{O}$  en esta molécula fuera factible. Se puede notar que, aunque los valores absolutos de las hcc son diferentes, se observa la misma tendencia que en los derivados *ipso* y *orto* del radical OH con timina [59], en el sentido de que la hcc del isómero *ipso* es más débil que la del *orto*.

### 4) Átomo de hidrógeno del sitio de adición

La hcc del  $^1\text{H}$  unido al carbono al cual se adiciona el radical *OH* es de suma importancia para nuestros propósitos. Como puede observarse en la Tabla 7.2, en todos

los casos su hcc es aproximadamente de 30 Gauss. En el caso de isómero *ipso*, no hay un átomo de hidrógeno en esa posición, por lo que no se observaría esta señal. Si no se encuentra esta hcc en este intervalo, ésta sería prueba suficiente para indicar la formación mayoritaria del isómero *ipso*.

Tabla 7.3. Constantes de acoplamiento hiperfino (en Gauss) teóricas de los átomos más relevantes en los isómeros de *OH*-tolueno. Los valores experimentales y calculados disponibles para la timina se indican para fines de comparación.

Átomo	Tolueno				Timina			
	ipso	orto	meta	para	ipso		orto	
					calc	exp	calc	exp
$^1H$ del Metilo	1.65	10.88	-3.87	15.51	1.4	débil	20.7	22.3 (23.6)
$^{13}C$ del Metilo	18.69	-5.48	2.22	-7.70	18.4		-9.5	
$^{17}O$	-10.52	-14.08	-14.96	-15.60	-3.6		-17.69	
$^1H$ del sitio de adición		36.2	41.6	39.8			8.4	15.1 (10.8)

En la tabla 7.3 se proporcionan las principales constantes de acoplamiento EPR para los cuatro isómeros de *OH*-tolueno. Estos resultados se comparan con los valores obtenidos para *OH*-timina [153], ya que éste es uno de los pocos aductos *OH*-aromático para los cuales se tienen datos experimentales (referencias [147, 149] y [151] para la adición del radical *OH* en las posiciones *ipso* y *orto*, respectivamente, con respecto al grupo metilo de la timina). En el caso de la timina se sabe además, que los valores teóricos concuerdan con los experimentales. La comparación con los aductos de *OH*-timina indica que éstos tienen hcc similares a los del tolueno. En general, las tendencias son parecidas, aún cuando sus valores absolutos difieren. Estas diferencias se explican porque la conformación de silla en el sitio de adición es más pronunciada en la timina que en el tolueno.

## 7.4 Conclusiones

Se propone una investigación espectroscópica de los productos de la adición del radical *OH* a tolueno utilizando la resonancia paramagnética electrónica, la cual permitiría probar la existencia del aducto *ipso*. Para detectar este isómero, se describen cuatro constantes de acoplamiento hiperfino específicas. Estas son:

1. la de los átomos de hidrógeno del grupo metilo, que tienen una constante de acoplamiento hiperfino débil,

2. la del  $^{13}\text{C}$  del grupo metilo con un valor grande de hcc,
3. la del  $^{17}\text{O}$ , con una señal pequeña de hcc, y
4. por último la del  $^1\text{H}$  en el sitio de adición, el cual está ausente en el isómero *ipso*, mientras que en los demás isómeros esta hcc es grande.

## Capítulo 8

# Xilenos + OH

## 8.1 Introducción

La variación de la reactividad de los diferentes hidrocarburos aromáticos con respecto a la reacción con el radical OH correlaciona claramente con la naturaleza y posición de los sustituyentes en el anillo aromático, lo cual indica que el mecanismo de reacción dominante es la adición [155]. En el caso de los xilenos, como la sustitución de un metilo en *meta* favorece la adición electrofílica, es de esperarse que el *m*-xileno reaccione más rápido que el *o*- y el *p*-xilenos. En efecto, las constantes de velocidad de reacción a 298 K son las siguientes [156]:

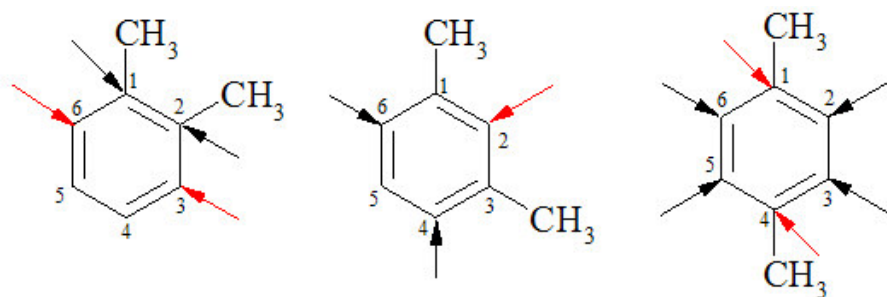
$$k(o\text{-xileno}) = 7.35 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k(m\text{-xileno}) = 1.23 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k(p\text{-xileno}) = 7.83 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Sin embargo, los datos experimentales de los parámetros de Arrhenius reportados por Perry et al. [30] dan una energía de activación mayor para el isómero *meta* que para los demás. Debido a que estos datos fueron obtenidos en base a constantes de velocidad medidas en un rango de temperaturas relativamente pequeño, entre 298 y 325 K, cabe esperar que los errores puedan ser grandes.

En el Capítulo 6 se vió que, en la adición del radical OH a tolueno, las dos posiciones más favorecidas son *orto* e *ipso*. Entonces, un análisis sencillo de la selectividad de adición de OH a los xilenos basado en el efecto orientador a *orto* e *ipso* de los metilos y en el número de simetría de cada reacción daría los siguientes resultados:



En el *o*-xileno, las dos posiciones equivalentes 3 y 6 son *orto* con respecto a un metilo pero *meta* con respecto al otro metilo. Más favorable se esperaría que fueran las posiciones *ipso* 1 y 2, pues son *orto* con respecto al otro grupo metilo.

En el *m*-xileno, la posición 2 es claramente la preferida pues la inducción a *orto*



de ambos metilos se refuerza. No se esperaría adición en las posiciones *ipso*, ya que son *meta* con respecto al otro metilo.

En el *p*-xileno hay cuatro posiciones equivalentes, todas ellas *orto* con respecto a un metilo pero *meta* con respecto al otro, análogas a las posiciones 3 y 6 en el *o*-xileno. Si no se tomaran en cuenta las adiciones de *OH* en *ipso*, la constante de velocidad de la reacción  $k(o\text{-xileno})$  debería ser aproximadamente la mitad de *p*-xileno, por el contrario se observa que son casi iguales.

La selectividad de adición del radical *OH* a los xilenos ha sido establecida experimentalmente por Atkinson et al. [34], a partir de las cantidades de los diferentes cresoles obtenidos en la oxidación de los xilenos a presión atmosférica y temperatura ambiente, y en presencia de *NO*. Los isómeros *ipso* no fueron considerados en ese trabajo porque no forman cresoles, l. La distribución de los diferentes isómeros de adición obtenida por Atkinson et al. se describió en la sección 2.3.

La formación del isómero *ipso* del aducto *OH*-*o*-xileno fue postulada en el trabajo experimental de Shepson et al. [36, 37] para explicar la formación de biacetilo [55] como producto de la oxidación. El mecanismo propuesto por Shepson et al. [37] se muestra en la Figura 8.1

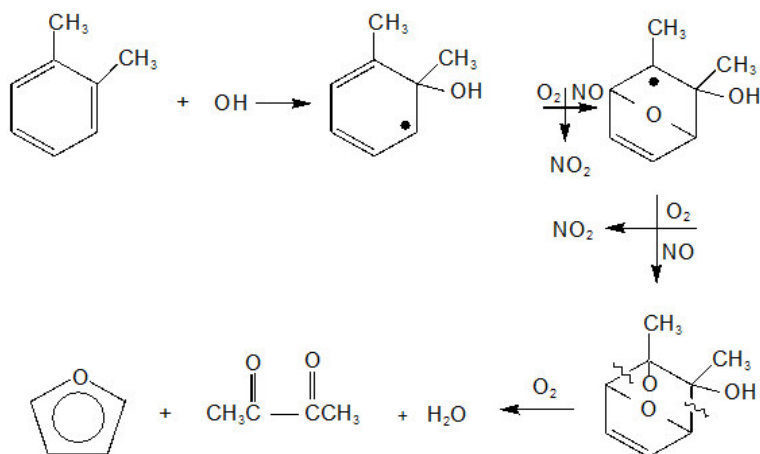


Figura 8.1. Mecanismo de reacción para la formación de biacetilo a partir del isómero *ipso* del *o*-xileno

En esta parte del presente trabajo se estudiaron los reactivos, estados de transición y productos de los posibles caminos en la reacción de adición del radical *OH*

a los diferentes isómeros del xileno, incluyendo, por primera vez, la posibilidad de adición en las posiciones *ipso*.

## 8.2 Resultados

En total se calcularon las estructuras de nueve estados de transición y de nueve aductos, que corresponden a tres caminos de reacción para el *o*-xileno, cuatro para el *m*-xileno y dos para el *p*-xileno.

Por tratarse de sistemas muy grandes en los cuales se espera que la influencia de los átomos de hidrógeno no sea demasiado importante, se utilizó el método MP2 con el conjunto de funciones base 6-31G\*, a diferencia de la base 6-31G\*\* utilizada en el caso del tolueno. En este conjunto no hay funciones de polarización sobre los átomos de hidrógeno, lo cual reduce el tamaño de la base para el caso de los sistemas *OH*-xileno, de 190 a 157 funciones. Asimismo, y nuevamente debido al tamaño de los sistemas estudiados, el cálculo de frecuencias se realizó solamente a nivel Hartree-Fock. En realidad, el error relativo introducido en las correcciones ZPE es relativamente pequeño. Lo anterior se verificó calculando las frecuencias a nivel MP2 para algunos estados de transición: las frecuencias imaginarias obtenidas con MP2 difieren en menos de  $10 \text{ cm}^{-1}$  de los valores Hartree-Fock.

Las energías totales PMP2 de las geometrías optimizadas se reportan en la Tabla 8.1, junto con la corrección vibracional del punto cero a la energía y las correcciones a la entalpía calculadas a nivel HF. También en esta tabla se muestran los valores de  $\langle S^2 \rangle$  antes y después de la proyección de los estados de espín más altos, y las frecuencias imaginarias ( $\nu_i$ ) que caracterizan a los estados de transición. Se observa que la contaminación por estados de espín alto es significativa en todos los estados de transición y en los aductos. También se calcularon los valores de las energías utilizando el método B3LYP/6-31G\*\* a las geometrías previamente obtenidas a nivel MP2/6-31G\*. Para este método los correspondientes valores de  $\langle S^2 \rangle$  son aproximadamente de 0.78 antes de la proyección y muy cercanos a 0.75 después de la proyección. En la misma tabla se reportan las energías B3LYP/6-31G\*\*. Finalmente, con el objetivo de asegurarnos que no se introducen errores importantes al no reoptimizar las geometrías a nivel B3LYP, la optimización completa se realizó para los aductos de los diferentes xilenos. Se encontró que todas las energías disminuyen en una cantidad semejante, entre 0.0014 y 0.0016 hartrees, lo cual indica que las geometrías B3LYP y MP2 son muy parecidas.

Todos los estados de transición presentan una y solo una, frecuencia imaginaria alrededor de  $330 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabla 8.1. Energías totales (en hartrees) y valores de  $\langle S^2 \rangle$  antes y después de la proyección de todos los sistemas de la reacción de adición del radical  $OH$  con xilenos. En la última columna se muestran las energías B3LYP/6-31G\*\*//MP2/6-31G\*, los valores de  $\langle S^2 \rangle$  con este método son de 0.78 y 0.75, antes y después de la proyección, respectivamente. Las correcciones vibracionales al punto cero (ZPE), las correcciones térmica a la energía (TCE) y las frecuencias imaginarias (en  $\text{cm}^{-1}$ ) en los estados de transición fueron calculados con el método HF/6-31G\*. Los números en los estados de transición (TS) y los aductos, indican la posición del carbono donde se adiciona el radical OH. Los números romanos entre paréntesis se refieren a las formulas indicadas en la sección 2.3.

Sistema	PMP2	ZPE(HF)	TCE(HF)	$\langle S^2 \rangle$ (antes)	$\langle S^2 \rangle$ (después)	$\nu_i$ (HF)	B3LYP
$OH$	-75.522571	0.008482	0.011786	0.755	0.750		-75.728473
<b><math>o</math>-XILENO + <math>OH</math></b>							
$o$ -xileno	-309.799465	0.166211	0.173607	0.0	0.0		-310.898703
<b>Estados de transición</b>							
1-TS	-385.322026	0.178871	0.187923	1.331	1.051	-332	-386.631869
3-TS	-385.320348	0.178617	0.187893	1.339	1.061	-368	-386.631039
4-TS	-385.319225	0.178560	0.187822	1.339	1.062	-367	-386.630672
<b>Aductos</b>							
1- $OH$	-385.354096	0.181064	0.189912	1.134	0.846		-386.658480
3- $OH$ (IV)	-385.349248	0.181282	0.190289	1.148	0.851		-386.656643
4- $OH$ (V)	-385.348825	0.181273	0.190268	1.132	0.845		-386.657129
<b><math>m</math>-XILENO + <math>OH</math></b>							
$m$ -xileno	-309.799202	0.165820	0.173384	0.0	0.0		-310.899199
<b>Estados de transición</b>							
1-TS	-385.320483	0.178234	0.187493	1.343	1.197	-347	-386.630789
2-TS	-385.323202	0.178556	0.18789	1.322	1.041	-318	-386.635973
4-TS	-385.321400	0.178405	0.187788	1.328	1.048	-338	-386.634222
5-TS	-385.318975	0.178049	0.187515	1.347	1.071	-366	-386.630536
<b>Aductos</b>							
1- $OH$	-385.352365	0.180538	0.189505	1.132	0.844		-386.657627
2- $OH$ (VI)	-385.354420	0.181335	0.190349	1.131	0.844		-386.662373
4- $OH$ (VII)	-385.352053	0.181159	0.190263	1.131	0.844		-386.660869
5- $OH$ (VIII)	-385.348753	0.180758	0.189888	1.129	0.844		-386.657254
<b><math>p</math>-XILENO + <math>OH</math></b>							
$p$ -xileno	-309.799132	0.165790	0.173407	0.0	0.0		-310.899143
<b>Estados de transición</b>							
1-TS	-385.320543	0.178289	0.187551	1.342	1.064	-341	-386.631573
2-TS-xileno	-385.321006	0.178308	0.187695	1.336	1.057	-337	-386.633461
<b>Aductos</b>							
1- $OH$	-385.352774	0.180642	0.189632	1.134	0.845		-386.658835
2- $OH$ (IX)	-385.351613	0.181046	0.190131	1.024	0.842		-386.659899

La mayoría de las distancias y ángulos de los aductos y de los estados de transición son muy parecidos en los tres xilenos. En la Figura 8.2 se representan el aducto más estable y el aducto *ipso*, para cada caso. Análogamente en la Figura 8.3, se representan los correspondientes estados de transición. Los parámetros geométricos más relevantes se indican en las figuras. Se observa que todos los isómeros *ipso* presentan características geométricas prácticamente iguales con respecto al carbono  $C_1$  y a los grupos  $OH$  y  $CH_3$ , tanto para los productos como para los estados de transición. Las mismas interacciones que se observaron en el caso de los aductos *ipso* del tolueno con  $OH$  (Sección 6.3) son las responsables de la estabilidad de los aductos *ipso* de los xilenos.

Los valores relativos de las energías PMP2 y B3LYP se presentan en la Tabla 8.2. Las energías de activación incluyen la corrección al punto cero vibracional, mientras que las energías de reacción incluyen la corrección a la entalpía (TCH) a nivel HF. También se indican en esta tabla los datos experimentales obtenidos por Perry et al. [30]. Los isómeros más estables de acuerdo a cada método de cálculo, se indican en negritas. Se puede ver que el error experimental es considerable, y que los valores teóricos caen aproximadamente dentro del intervalo de error.

Las energías de reacción obtenidas con ambos métodos se encuentran dentro del intervalo de error de los valores experimentales reportados, aunque con el método PMP2, no se obtienen valores negativos para las energías de activación. En cambio los cálculos DFT tienden a generar energías de activación negativas y efectivamente, se obtienen valores negativos en todos los casos.

Es interesante resaltar que, aunque completamente diferentes en la forma de calcular la energía, las tendencias encontradas son similares en ambos métodos. La estabilidad relativa de los isómeros puede ser un poco diferente, en especial cuando dos isómeros tienen energías muy similares. En todos los casos, PMP2 atribuye una mayor estabilidad a los aductos *ipso* que B3LYP, tal como se observó para los aductos del tolueno.

A partir de las energías de los aductos de los diferentes xilenos, calculados con ambos métodos, se utilizó la expresión 6.1 de la sección 6.3, que permite estimar la probabilidad de que se formen los diferentes isómeros (Tabla 8.3). Las pequeñas diferencias en las energías relativas se amplifican considerablemente al calcular los porcentajes, pero se observa que las principales tendencias respecto de los isómeros más estables son las mismas en ambos métodos, excepto en el caso del *p*-xileno, donde los porcentajes respectivos de los dos posibles isómeros se invierten.

Las energías libres de Gibbs, a 298 K e incluyendo la corrección por la energía

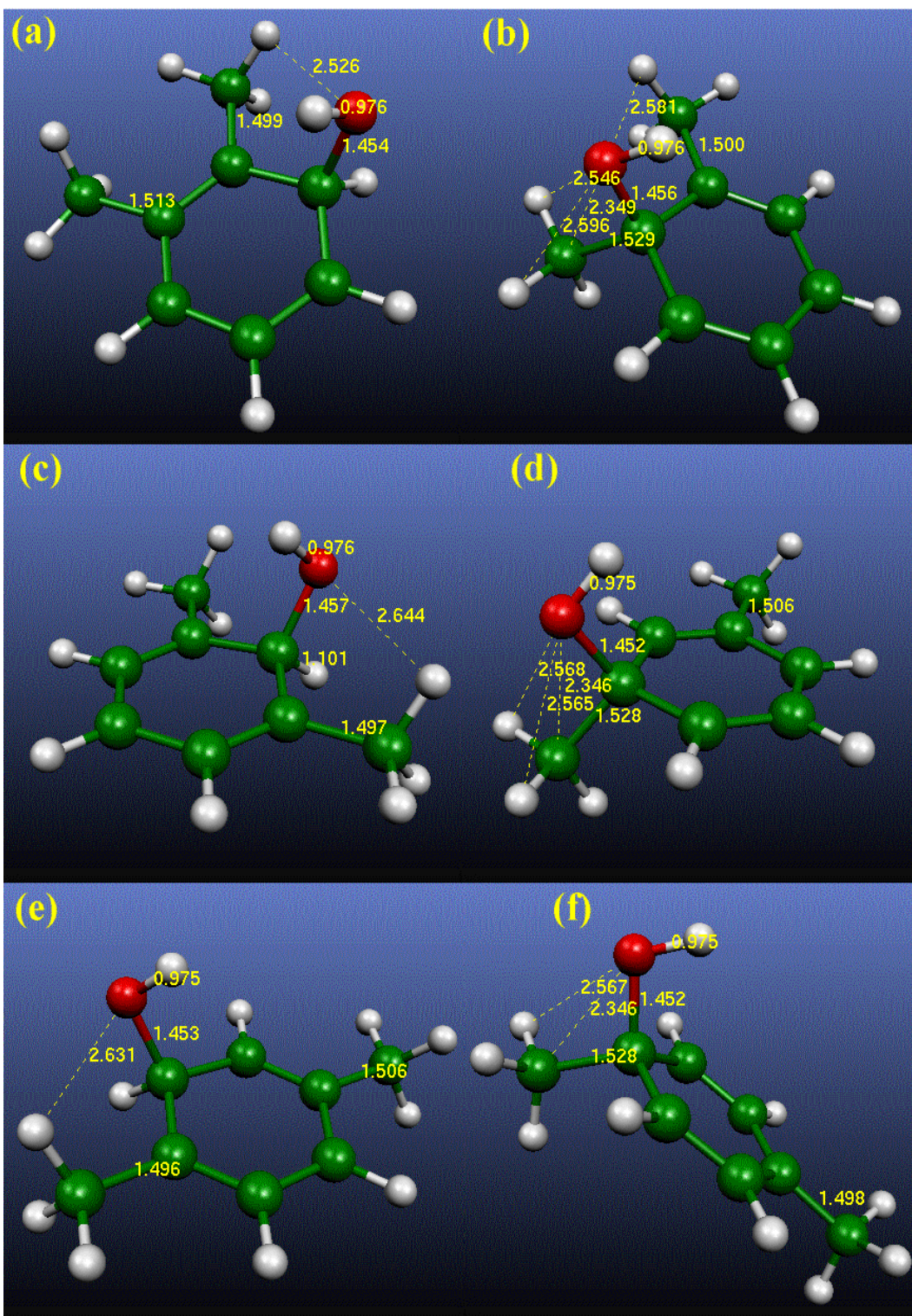


Figura 8.2. Geometrías optimizadas a nivel MP2/6-31G\* del aducto más estable y el aducto *ipso* de cada isómero de xileno. Para *o*-xileno: (a) y (b); *m*-xileno: (c) y (d); y *p*-xileno: (e) y (f).



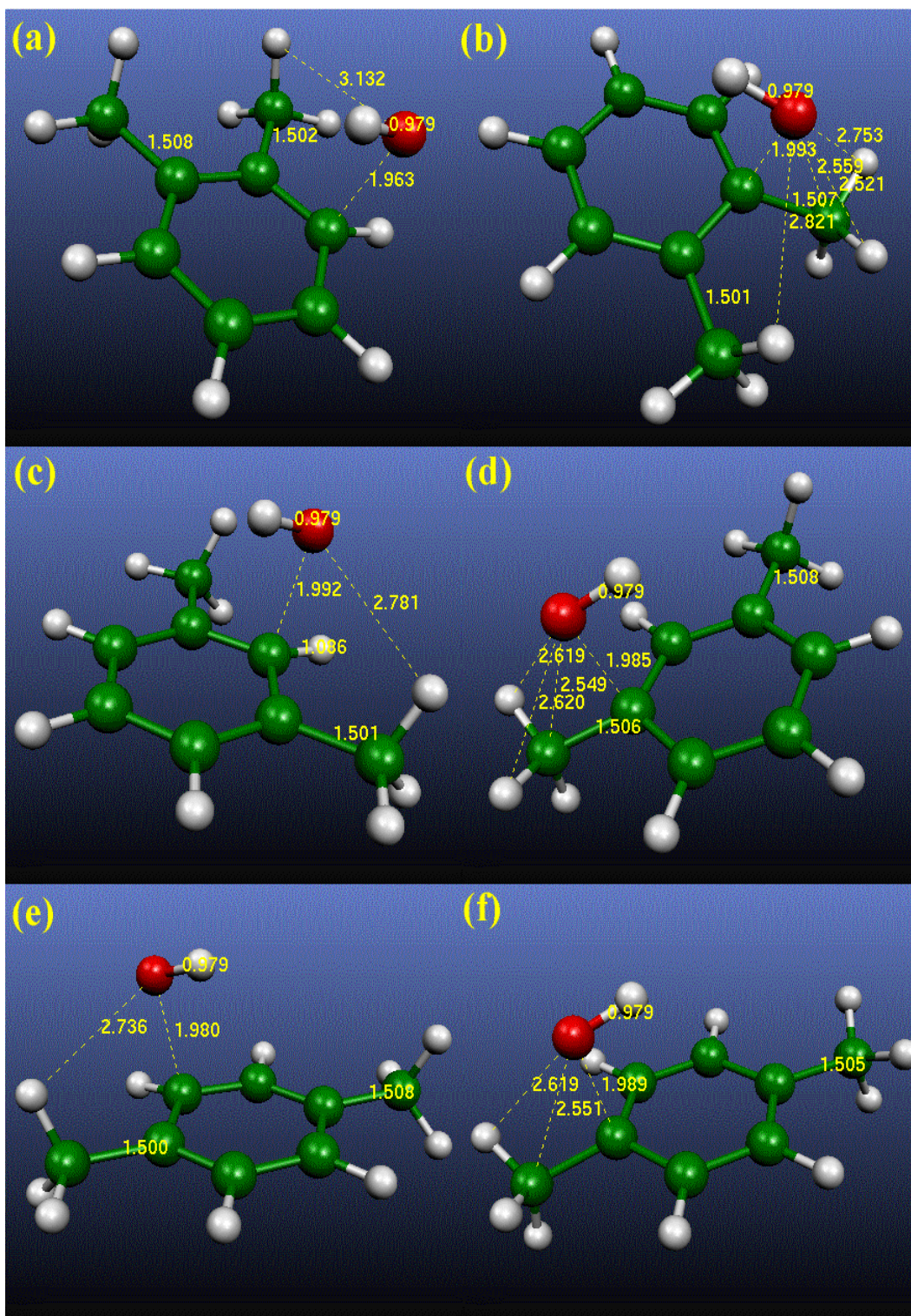


Figura 8.3. Geometrías optimizadas de los estados de transición a nivel MP2/6-31G\* del aducto más estable y el aducto *ipso* de cada isómero de xileno. Para *o*-xileno: (a) y (b); *m*-xileno: (c) y (d); y *p*-xileno: (e) y (f).

Tabla 8.2. Energías PMP2/6-31G\* y B3LYP/6-31G\*\* (en kcal/mol) para los sistemas *OH*-*o*, *m*, *p*-xileno, relativas a la energía de los reactivos. Las energías de activación incluyen la corrección al punto cero vibracional (ZPE), mientras que las energías de reacción incluyen la corrección a la entalpía (TCH) a nivel HF. Las energías B3LYP de los estados de transición son puntos simples (sp) a las geometrías MP2. Las estructuras de los aductos fueron reoptimizadas con B3LYP. Los números romanos indican el tipo de aducto, tal como se muestran en la sección 2.3.

Sistema	PMP2	B3LYP (sp)	B3LYP (opt)	Experimental <sup>a</sup>
<i>o</i> -XILENO + <i>OH</i>				
<b>Estados de transición</b>				-0.7 ± 2
1-TS	<b>2.63</b>	<b>-0.32</b>		
3-TS	3.52	0.04		
4-TS	4.19	0.23		
<b>Aductos</b>				-18.4 ± 2
1- <i>OH</i>	<b>-17.28</b>	<b>-16.81</b>	<b>-17.69</b>	
3- <i>OH</i> (IV)	-14.00	-15.42	-16.31	
4- <i>OH</i> (V)	-13.75	-15.74	-16.63	
<i>m</i> -XILENO + <i>OH</i>				
<b>Estados de transición</b>				-0.1 ± 2
1-TS	3.28	0.51		
2-TS	<b>1.77</b>	<b>-2.54</b>		
4-TS	2.81	-1.53		
5-TS	4.11	0.55		
<b>Aductos</b>				-17.9 ± 2
1- <i>OH</i>	-16.48	-16.08	-16.92	
2- <i>OH</i> (VI)	<b>-17.25</b>	<b>-18.52</b>	<b>-19.35</b>	
4- <i>OH</i> (VII)	-15.80	-17.63	-18.46	
5- <i>OH</i> (VIII)	-13.97	-15.60	-16.46	
<i>p</i> -XILENO + <i>OH</i>				
<b>Estados de transición</b>				-0.6 ± 1.0
1-TS	3.25	0.04		
2-TS	<b>2.97</b>	<b>-1.13</b>		
<b>Aductos</b>				-18.7 ± 2
1- <i>OH</i>	<b>-16.71</b>	-16.80	-17.62	
2- <i>OH</i> (IX)	-15.67	<b>-17.16</b>	<b>-18.12</b>	

<sup>a</sup>Ref. [67].

Tabla 8.3. Porcentajes estimados a partir de las energías PMP2/6-31G\* and B3LYP/6-31G\*\*//MP2/6-31G\* para la formación de los diferentes isómeros de los aductos de *OH*-xileno.

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

térmica de la energía libre, se reportan en la Tabla 8.4, en kcal/mol. Los dos métodos teóricos concuerdan con respecto a la formación espontánea de los aductos *OH*-xileno en todas las posiciones, y la tendencia de selectividad es la misma que la que se determinó en base a las energías relativas (Tabla 8.2). Con MP2, tanto la energía total como la energía libre de Gibbs favorecen la formación del isómero *i*- en *o*- y *p*-xileno, en cambio para el *m*-xileno es el segundo en importancia.

En la Figura 8.4 se representan los caminos de reacción de todos los isómeros de los tres xilenos con el radical *OH*, en términos de las energías calculadas con los métodos PMP2 y B3LYP, incluyendo las correcciones por la energía del punto cero vibracional.

### 8.3 Reacción de adición de *OH* + *o*-xileno

En el *o*-xileno, la adición puede ocurrir en tres posiciones. Los dos métodos teóricos utilizados concuerdan, e indican una preferencia clara por la formación del aducto *ipso*, lo cual se puede observar con las energías dadas en la tabla 8.2. A partir de los resultados PMP2, éste es 3 kcal/mol más estable que los demás, mientras que con B3LYP el aducto *ipso* es más estable por cerca de 1 kcal/mol que el aducto en la posición 3. La estabilidad del isómero *ipso* puede ser atribuida a las interacciones ya mencionadas anteriormente del radical *OH* con el grupo metilo. En las Figuras 8.2 (a) y 8.2 (b), se observa que al adicionar el radical *OH* al  $C_3$ , las interacciones de los hidrógenos del grupo metilo con el átomo de oxígeno son importantes, mientras que en el caso de  $C_4$  no aparecen. Es importante señalar que los resultados B3LYP



Tabla 8.4. Energías libres de Gibbs PMP2/6-31G\* y B3LYP/6-31G\*\*//MP2/6-31G\* (en kcal/mol) para los sistemas *OH*-*o,m,p*-xileno, relativas a la energía de los reactivos, las cuales incluyen la corrección a la energía libre de Gibbs.

Sistema	PMP2	B3LYP (sp)	B3LYP (opt)
<i>o</i> -XILENO + <i>OH</i>			
<b>Aductos</b>			
1- <i>OH</i>	-7.11	-6.64	-7.52
3- <i>OH</i> (IV)	-3.97	-5.38	-6.27
4- <i>OH</i> (V)	-3.73	-5.72	-6.61
<i>m</i> -XILENO + <i>OH</i>			
<b>Aductos</b>			
1- <i>OH</i>	-6.25	-5.85	-6.69
2- <i>OH</i> (VI)	-6.97	-8.25	-9.08
4- <i>OH</i> (VII)	-5.66	-7.49	-8.32
5- <i>OH</i> (VIII)	-3.92	-5.55	-6.41
<i>p</i> -XILENO + <i>OH</i>			
<b>Aductos</b>			
1- <i>OH</i>	-6.37	-6.47	-7.28
2- <i>OH</i> (IX)	-5.49	-6.98	-7.94

no reflejan estos efectos, pues, al hacer la optimización completa, la tendencia se invierte.

El estado de transición correspondiente a la adición en  $C_1$  es mucho menor en energía que los correspondientes a las otras posiciones, y se llevan a cabo el mismo tipo de interacciones. En las Figuras 8.3 (a) y 8.3 (b), se muestran los correspondientes estados de transición y las interacciones que presentan. En este sistema, se observa como los dos grupos metilos vecinos rotan al irse acercando el radical *OH*.

## 8.4 Reacción de adición de *OH* + *m*-xileno

Para el *m*-xileno hay cuatro isómeros posibles. En las Figuras 8.2 (c) y 8.2 (d) se representan las estructuras de los aductos correspondientes al isómero más estable y al isómero *ipso*, respectivamente. En la tabla 8.2 se muestra que la adición del radical *OH* en el carbono  $C_2$  es la más favorecida, lo cual concuerda con los resultados experimentales. Lo anterior se explica fácilmente por las interacciones con los grupos metilo, lo cual se observa en la Figura 8.2 (c). Por otro lado, los resultados PMP2 y B3LYP no concuerdan con respecto a cuál es el segundo isómero más estable; mientras que para el primero, la adición en *ipso* es la más estable debido a las

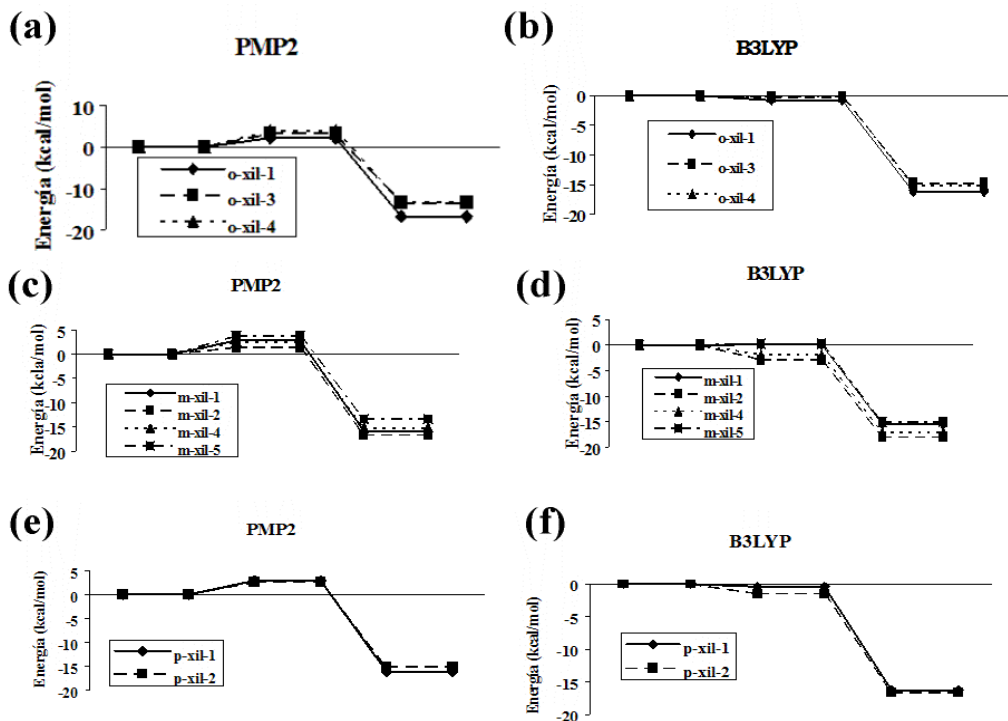


Figura 8.4. Perfiles de la reacción de adición de  $OH$  + xileno, obtenidos usando las energías MP2 y B3LYP, para *o*-xileno: (a) y (b); *m*-xileno: (c) y (d); y *p*-xileno: (e) y (f)

interacciones ya mencionadas, el segundo favorece a  $C_4$ , a pesar de que en éste solo es posible la interacción con uno de los grupos metilo. Además, el método B3LYP atribuye prácticamente la misma energía a los aductos 1- $OH$  y 5- $OH$ , a pesar de que, en el caso del 5- $OH$ , no hay interacción posible entre los grupos metilo y el grupo  $OH$ .

## 8.5 Reacción de adición de $OH$ + *p*-xileno

Para este isómero del xileno, solo hay dos tipos de carbono a los cuales se puede adicionar el radical  $OH$ . Éstos corresponden a las posiciones *ipso* y *orto* con respecto a cualquiera de los grupos metilo (Figuras 8.2 (e) y 8.2 (f)). En ambas figuras aparecen posibles interacciones estabilizadoras: las que son características de la adición en  $C_1$ , para el aducto 1- $OH$ , y las que hay entre el radical  $OH$  y el grupo metilo, en el aducto 2- $OH$ . Con MP2 el isómero 1- $OH$  es claramente el más estable. Con B3LYP las energías son más parecidas, y el más estable es el 2- $OH$  (tabla 8.2).

Tanto en el *meta* como en el *p*-xileno, cuando la adición ocurre en el carbono  $C_1$  no hay interacciones atractivas posibles con el otro grupo metilo, de modo que se esperaría que las energías de las barreras de las reacciones para la formación de los aductos fueran similares. Y en efecto, éstos son los resultados que se obtienen con PMP2 y en menor grado, también con B3LYP. Además los dos métodos concuerdan en que la barrera más baja es la de la formación del aducto 2-*OH* (tabla 8.2).

## 8.6 Conclusiones

Los resultados obtenidos en esta parte de la tesis confirman lo reportado en el capítulo anterior acerca de la estabilidad de los isómeros *ipso*. Además las barreras de energía para la formación de los aductos *ipso* es pequeña. La pregunta que se presenta ahora es ¿qué productos se obtienen después de la formación del aducto *ipso*? Con excepción de la reacción con *o*-xileno, donde el biacetilo que es uno de los productos ha sido caracterizado, para los isómeros *m* y *p* del xileno no se ha reportado evidencia de la formación del aducto *ipso*.

Para el *o*-xileno, la diferencia entre el isómero *ipso* y los demás isómeros es grande: mayor de 3 kcal/mol con PMP2, lo cual se ve reflejado en la naturaleza de los productos observados experimentalmente.

Para *m*-xileno, el aducto más estable es el correspondiente a la adición en  $C_2$ , que corresponde a una posición *orto* con respecto a ambos grupos metilo y es muy favorecido por efectos electrónicos. De acuerdo con los resultados PMP2, la adición en *ipso* da lugar al segundo isómero en estabilidad, con una energía solo 1.2 kcal/mol mayor. Con el método B3LYP, el isómero más estable es el correspondiente a la adición en la posición 4.

En el caso del *p*-xileno, el método MP2 favorece al isómero *ipso*, pero la diferencia con el otro isómero, en  $C_2$ , es de solo 0.6 kcal/mol. Con B3LYP se invierten los resultados.

Es interesante notar que aunque los métodos no están de acuerdo en todos los resultados, los valores absolutos concuerdan en los dos con respecto al hecho de que la barrera para la adición de *OH* es más baja en el caso del *m*-xileno y que en el caso de los otros dos isómeros son muy parecidas entre sí, lo cual está acorde con las constantes de velocidad de cada isómero.

## Capítulo 9

# Estabilidad de los isómeros de adición de radicales atómicos al tolueno: H, O(<sup>3</sup>P), F y Cl

## 9.1 Introducción

Las reacciones en fase gas del tolueno con átomos libres han sido el tema de muchos estudios tanto teóricos como experimentales. Los antecedentes disponibles en la literatura han sido reseñados en el capítulo 3.

En el capítulo 6 se describieron los cálculos realizados para la reacción inicial de tolueno con el radical  $OH$ . Además de las posiciones *orto*, *meta* y *para* del anillo aromático, se encontró que la adición a la posición *ipso* podía ser muy importante y que los correspondientes aductos deberían ser tomados en cuenta en los mecanismos de reacción. De hecho, cuando se utilizan los métodos cuánticos ab-initio MP2 o CC, los resultados favorecen la formación del isómero *ipso* por sobre la del *orto*, y en general se acepta que la adición en *ipso* puede ocurrir más frecuentemente de lo que parecen indicar los rendimientos de productos finales obtenidos [51, 53, 54, 157]. En particular, en la reacción de tolueno con H se ha observado la formación de benceno [77], y en la reacción con F, la de fluorobenceno [94].

En este capítulo, se estudian las estructuras y energías de los productos de la reacción de adición de los radicales atómicos  $H$ ,  $O(^3P)$ ,  $F$  y  $Cl$  al tolueno. El objetivo de este capítulo es determinar la selectividad de adición de estos átomos y el efecto director del grupo metilo sobre los diferentes átomos, y determinar en qué casos los aductos *ipso* son importantes. Para ello se utilizarán los métodos UMP2/6-31G\*\* para  $H$ ,  $O(^3P)$ ,  $F$  y  $Cl$ , B3LYP/6-31G\*\* para  $H$ ,  $O(^3P)$  y  $F$  y BHandHLYP para  $H$ ,  $O(^3P)$ ,  $F$  y  $Cl$ . Además, de la misma manera que con  $OH$ -tolueno, se calculan las constantes de acoplamiento hiperfino para los 16 aductos estudiados y se proponen determinaciones EPR que pueden ser utilizadas para detectar el aducto *ipso*.

## 9.2 Geometrías

Para cada radical  $X$  se consideraron cuatro posibles aductos isoméricos y las estructuras encontradas son, en general, similares a las de los isómeros de los aductos de  $OH$ -tolueno. Las geometrías de los dieciséis aductos, en coordenadas cartesianas, se reportan en el Apéndice C. Se observa un notable parecido entre los diferentes isómeros  $X$ -tolueno. En la figura 9.1 se muestra la numeración de los átomos para los aductos  $X$ -tolueno. En la Tabla 9.1 se comparan los parámetros geométricos más relevantes obtenidos con los métodos MP2, BHandHLYP y B3LYP para los isómeros *ipso* de tolueno con los distintos radicales  $X$  con la base 6-31G\*\*. Es interesante resaltar los siguientes resultados:

1. Todos los parámetros que no están involucrados directamente con los átomos

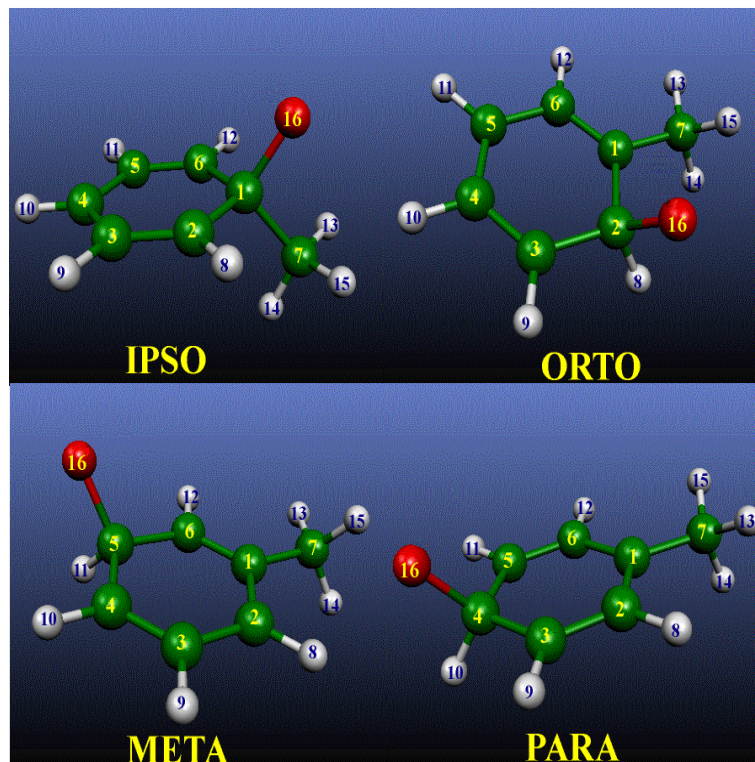


Figura 9.1. Numeración de los átomos de los diferentes aductos de X-tolueno.

X son muy similares para todos los aductos estudiados.

- Las distancias de enlace C-C en el anillo se van alternando entre una distancia corta y una larga. En el caso de los aductos *ipso*, las distancias  $C_1 - C_2$ , que son iguales a las  $C_1 - C_6$ , son de  $1.49 \text{ \AA}$ , y, las distancias  $C_2 - C_3$  ( $= C_5 - C_6$ ) y  $C_3 - C_4$  ( $= C_4 - C_5$ ) son:  $1.34 \text{ \AA}$  y  $1.42 \text{ \AA}$ , respectivamente. En los demás isómeros se observa una alternancia entre enlaces largos y cortos, y los más cortos de todos son siempre los que ocupan la posición  $\alpha$  con respecto al carbono tetrahédrico del anillo.
- Las distancias  $C - X$  que se obtuvieron a nivel MP2 son de:  $1.10 \text{ \AA}$  para  $C - H$ ,  $1.40 \text{ \AA}$  para  $C - O$ ,  $1.43 \text{ \AA}$  para  $C - F$  y  $1.86 \text{ \AA}$  para  $C - Cl$ , y parecen depender esencialmente del tamaño del átomo sustituyente.
- La orientación de los átomos de hidrógeno del grupo metilo cambian de acuerdo al sustituyente. Para los aductos *ipso*, las distancias entre el átomo X y el hidrógeno metílico más cercano, a nivel MP2/6-31G\*\*, es de:  $2.47 \text{ \AA}$ ,  $2.54 \text{ \AA}$ ,  $2.58 \text{ \AA}$  y  $2.87 \text{ \AA}$  para  $H$ ,  $O(^3P)$ ,  $F$  y  $Cl$ , respectivamente, en relación con el tamaño del átomo sustituyente, lo cual sugiere que los cambios son debidos

Tabla 9.1. Comparación entre los parámetros geométricos de los aductos *ipso* calculados con los métodos MP2/6-31G\*\*, BHandHLYP/6-31G\*\* y B3LYP/6-31G\*\*. Las distancias están dadas en Angstroms y los ángulos en grados.

Parámetro	MP2				BHandHLYP				B3LYP		
	<i>H</i>	$O(^3P)$	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>H</i>	$O(^3P)$	<i>F</i>	<i>Cl</i>	<i>H</i>	$O(^3P)$	<i>F</i>
r( $C_1C_2$ )	1.4994	1.4993	1.4946	1.4878	1.4991	1.5005	1.4946	1.4773	1.5063	1.5100	1.5008
r( $C_2C_3$ )	1.3434	1.3438	1.3424	1.3439	1.3566	1.3566	1.3556	1.3597	1.3662	1.3663	1.3655
r( $C_3C_4$ )	1.4181	1.4166	1.4175	1.4141	1.4120	1.4115	1.4117	1.4070	1.4187	1.4179	1.4181
r( $C_1C_7$ )	1.5425	1.5576	1.5250	1.5264	1.5393	1.5582	1.5229	1.5192	1.5535	1.5855	1.5341
r( $C_1X$ )	1.1008	1.4033	1.4281	1.8597	1.0988	1.3881	1.4066	1.9351	1.1084	1.3891	1.4333
r( $C_7X$ )	2.1302	2.3010	2.3478	2.7049	2.1203	2.2905	2.3286	2.7334	2.1320	2.3000	2.3520
r( $H_{13}X$ )	2.4674	2.5383	2.5807	2.8682	2.4535	2.5326	2.5675	2.8788	2.4638	2.5419	2.5872
A( $CCX$ )	108.6	111.0	107.7	107.0	108.1	111.1	107.7	105.4	108.1	111.7	107.5
D( $CCCX$ )	124.5	131.1	125.3	115.6	120.5	130.1	124.1	109.4	120.4	129.8	121.5

a efectos estéricos más que a diferencias entre las electronegatividades de los átomos. El hecho de que la distancia sea ligeramente más grande para el *F* que para el  $O(^3P)$  puede deberse a que en el aducto, el  $O(^3P)$  tiene además de un electrón desapareado deslocalizado sobre el anillo, otro electrón desapareado localizado sobre el átomo de oxígeno, lo cual puede dar lugar a interacciones con los átomos de hidrógeno del grupo metilo.

Con el método B3LYP/6-31G\*\* se obtuvieron las estructuras de todos los aductos con *H*,  $O(^3P)$  y *F*, pero se encontraron problemas al optimizar las estructuras de los aductos de *Cl* + tolueno con este funcional. En efecto, al tratar de optimizar la geometría de los aductos de *Cl* con tolueno, las distancias *C* – *Cl* resultaron ser demasiado grandes (2.65, 2.59, 2.54 y 2.56 Å , para las posiciones *ipso*, *orto*, *meta* y *para*, respectivamente, siendo que deberían ser de alrededor de 1.8 Å). Behro et al. [158] detectaron el mismo problema en el caso de la reacción *Cl* + benceno, y observaron que, si se acorta la distancia *C* – *Cl* las estructuras presentan una contaminación de espín mucho mayor, dando lugar a estructuras inaceptables. Para calcular las estructuras de los aductos con *Cl* se ensayaron diferentes funcionales, y se encontró que el funcional BHandHLYP es el más adecuado. A fin de tener resultados comparables, se recalcularon las estructuras de los aductos de tolueno con *H*,  $O(^3P)$  y *F* utilizando este funcional . En la tabla 9.1 se indican algunos de los parámetros BHandHLYP para los isómeros *ipso*. Los demás se reportan en el Apéndice C.

En general, las distancias y los ángulos son muy similares en los diferentes métodos, con diferencias menores de 0.01 Å en las distancias, del orden de 1 grado en los ángulos y de 2 grados en los ángulos diedros. Es interesante notar que en

Tabla 9.2. Barreras de energía PMP2 para la rotación del grupo metilo en los aductos  $X$ -tolueno ( $X = H, O(^3P), F, Cl$  y  $OH$ ) en kcal/mol.

Átomo	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
$H$	3.83	1.87	0.69	0.07
$O(^3P)$	3.92	1.51	0.75	0.07
$F$	4.25	1.56	0.61	0.08
$Cl$	4.78	1.36	0.54	0.13
$OH^a$	4.18	1.43	0.63	0.07

<sup>a</sup> Ref. [10]

todos los isómeros, dos de los enlaces  $C - C$  son considerablemente más largos (por cerca de 0.025 Å) en las geometrías B3LYP que en las geometrías MP2. Las diferencias pueden ser debidas al hecho de que los dos métodos difieren apreciablemente en su descripción del centro radical; el MP2 tiende a localizar más la densidad de espín. Por otro lado, los valores obtenidos con BHandHLYP son equivalentes a los obtenidos con MP2, como reportaron también Braida et al. [159].

Las barreras de rotación del grupo metilo fueron calculadas a nivel PMP2 para todos los isómeros (Tabla 9.2). Para ello, se calculó la energía total de los dieciseis aductos en función del ángulo de torsión del metilo. Las gráficas correspondientes se muestran en la Figura 9.2. Las barreras son el resultado de una combinación del tamaño y de efectos electrónicos debidos a la interacción del sustituyente con los átomos de hidrógeno del grupo metilo, la cual depende básicamente, de su posición. Como se esperaba, la rotación que presenta las mayores barreras es la correspondiente a los isómeros *ipso* (Tabla 9.2). Las demás son mucho menores. Las barreras son en promedio de 4.2, 1.5, 0.6 y 0.08 kcal/mol para las posiciones *ipso*, *orto*, *meta* y *para*, respectivamente, para cualquier  $X$ . Es interesante notar que las tendencias no son las mismas para los diferentes  $X$ . En efecto, la altura de las barreras en los isómeros *ipso* se incrementa en el siguiente orden:  $H < O(^3P) < F < Cl$ ; mientras que para el isómero *orto* cambia el orden:  $Cl < O(^3P) < F < H$ . En la Tabla 9.2 se incluyen las barreras de rotación del grupo metilo para el radical hidroximetilciclohexadienilo para fines de comparación.

Otro punto interesante observado en las estructuras de los aductos, es el concerniente a la orientación de los átomos de hidrógeno del grupo metilo cuando el sustituyente se encuentra en la posición *para*. En la Figura 9.2 se observa un doble mínimo, que sugiere que existe una interacción entre el átomo  $X$  y los átomos de H del grupo metilo, a través del sistema electrónico  $\pi$ . El conformero de menor energía para cualquiera de los sustituyentes corresponde a una geometría en la cual el átomo



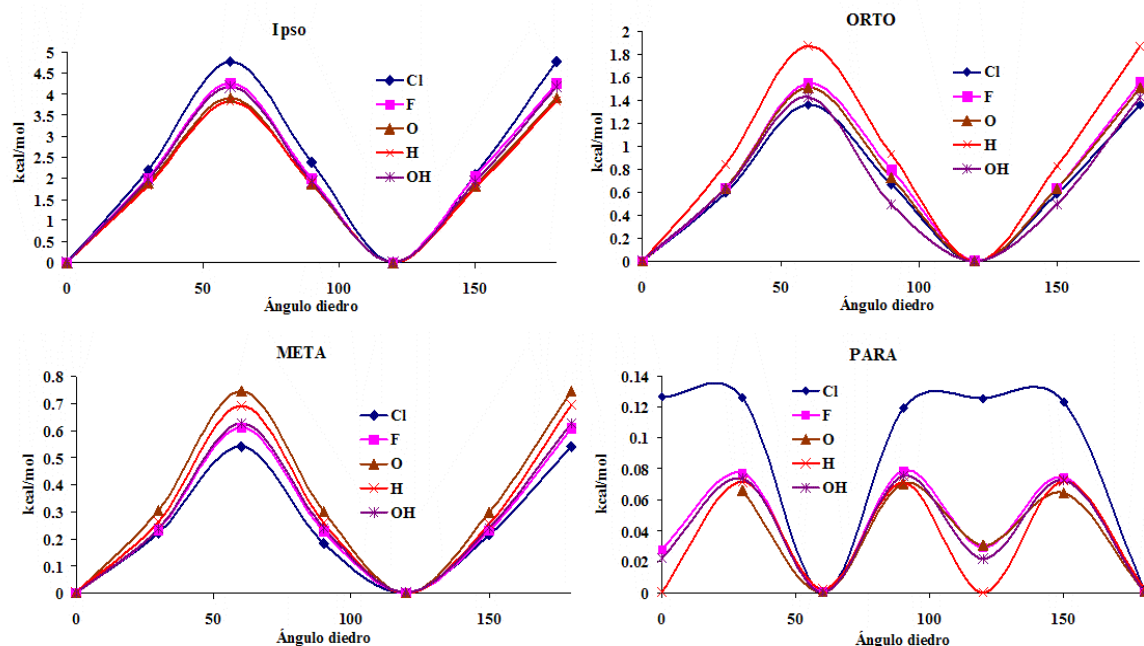


Figura 9.2. Variación comparativa de las energías totales en función del ángulo de torsión ( $H_{13}C_7C_1C_2$ ) del grupo metilo, para todos los isómeros de  $X$ -tolueno, calculados con PMP2/6-31G\*\*.

$X$  eclipsa a uno de los hidrógenos del grupo metilo. La barrera de rotación del grupo metilo de los isómeros *para* es aproximadamente de 0.03 kcal/mol en  $H$ ,  $O(^3P)$  y  $F$ , y ligeramente mayor para el aducto  $Cl$ -tolueno, con un valor de 0.13 kcal/mol. La rotación del grupo metilo en los isómeros *para* se puede considerar totalmente libre.

Es interesante notar que los parámetros de los radicales isoelectrónicos  $OH$  y  $F$  son similares, especialmente en el caso del isómero *ipso*.

### 9.3 Energías y entropías

Los valores de las energías totales a nivel PMP2, B3LYP y BHandHLYP están dadas en la Tabla 9.3, junto con las correcciones a la entalpía (TCH) necesarias para calcular las entalpías de reacción.

Los valores de  $\langle S^2 \rangle$  antes y después de la proyección se reportan en la Tabla 9.4. La contaminación de espín es significativa, aunque la mayor parte es eliminada al hacer la proyección: los valores de  $\langle S^2 \rangle$  de los dobles están alrededor de 1.15 y se

Tabla 9.3. Energías electrónicas y correcciones térmicas a la entalpía (TCH), en hartrees, calculadas con los métodos PMP2, B3LYP y BHandHLYP utilizando el conjunto de funciones base 6-31G\*\*, para la reacción de adición de tolueno + X ( $X=H, O(^3P), F$  y  $Cl$ ). Las correcciones TCH se indican entre paréntesis. El isómero con menor energía de cada sistema y método ha sido resaltado.

	<i>H</i>			$O(^3P)$		
	PMP2	B3LYP	BHandHLYP	PMP2	B3LYP	BHandHLYP
<i>ipso</i>	-271.220127 (0.14855)	-272.1212219 (0.144582)	-271.9476105 (0.148981)	<b>-345.5780561</b> (0.140363)	-346.6668529 (0.136488)	-346.4668867 (0.140902)
<i>orto</i>	<b>-271.2242713</b> (0.148105)	<b>-272.1275871</b> (0.144218)	<b>-271.9533854</b> (0.148636)	-345.5779794 (0.140183)	<b>-346.6697202</b> (0.136061)	<b>-346.4693956</b> (0.140716)
<i>meta</i>	-271.2218884 (0.14804)	-272.1252114 (0.144107)	-271.9511427 (0.148506)	-345.5750271 (0.140023)	-346.6666439 (0.13593)	-346.466656 (0.140518)
<i>para</i>	-271.2219124 (0.148249)	-272.1255144 (0.144162)	-271.9512071 (0.147644)	-345.5752522 (0.140299)	-346.6674146 (0.136011)	-346.4606832 (0.142784)
	<i>F</i>			<i>Cl</i>		
	PMP2	B3LYP	BHandHLYP	PMP2	B3LYP	BHandHLYP
<i>ipso</i>	<b>-370.2347594</b> (0.140803)	-371.3551097 (0.137242)	-371.1505074 (0.141434)	-730.2507045 (0.140199)	–	-731.5375752 (0.14061)
<i>orto</i>	-370.2334128 (0.141348)	<b>-371.356305</b> (0.137739)	<b>-371.1511036</b> (0.14203)	<b>-730.2515029</b> (0.140621)	–	<b>-731.5412426</b> (0.140983)
<i>meta</i>	-370.2300954 (0.141228)	-371.3529936 (0.137608)	-371.1480249 (0.141863)	-730.2487756 (0.140475)	–	-731.5390795 (0.140828)
<i>para</i>	-370.230514 (0.141546)	-371.3540122 (0.137724)	-371.1486118 (0.142000)	-730.2493103 (0.14076)	–	-731.5399544 (0.140944)

reducen a 0.85 después de la proyección del componente cuarteto (el valor esperado es 0.75). Para los aductos del triplete  $O$ -tolueno el valor de  $\langle S^2 \rangle$  es de aproximadamente 2.41, el cual se reduce a 2.08 después de la proyección del componente quinteto (el valor esperado es 2.0). Los métodos DFT presentan una contaminación de espín mucho menor: con el funcional BHandHLYP, los valores de  $\langle S^2 \rangle$  son de 0.85 para los dobles y 2.11 para los tripletes, mientras que para el funcional B3LYP son 0.78 y 2.04, respectivamente.

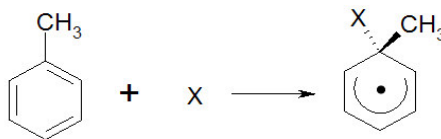


Figura 9.3.

Los  $\Delta_r H_{298}^\circ$  para la reacción de la figura 9.3, no han sido determinados expe-

Tabla 9.4. Valores de  $\langle S^2 \rangle$  a nivel MP2 antes y después de la proyección de espín para los aductos  $X$ -tolueno ( $X = H, O(^3P), F$  y  $Cl$ ).

Átomo	<i>ipso</i>		<i>orto</i>		<i>meta</i>		<i>para</i>	
	$S^2$	proyectado	$S^2$	proyectado	$S^2$	proyectado	$S^2$	proyectado
$H$	1.15	0.85	1.14	0.85	1.14	0.85	1.15	0.85
$O(^3P)$	2.42	2.08	2.41	2.08	2.41	2.08	2.40	2.07
$F$	1.15	0.85	1.14	0.85	1.14	0.85	1.14	0.85
$Cl$	1.15	0.85	1.15	0.86	1.15	0.86	1.15	0.86

rimentalmente. Se dispone de algunos valores estimados para las reacciones  $F$  + tolueno y  $Cl$  + tolueno [92, 93, 160]. Basándose en una posible analogía con la reacción  $F + C_2H_4$ , Moehlman et al. [160] han sugerido el valor de  $-50$  kcal/mol para  $F$  + tolueno. Shobatake et al. [92] utilizaron las reglas de aditividad de Benson [121] para estimar la entalpía de formación del aducto  $F$ -tolueno, y obtuvieron un  $\Delta_r H_{298}^\circ$  ( $F$  + tolueno) igual a  $-41$  kcal/mol. Hoffbauer et al. [93] también utilizaron las reglas de aditividad de Benson para calcular un  $\Delta_r H_{298}^\circ$  ( $Cl$  + tolueno) igual a  $-19$  kcal/mol.

Buscando obtener datos teórico-experimentales confiables para comparar con los  $\Delta_r H_{298}^\circ$  puramente teóricos obtenidos en este trabajo, calculamos los  $\Delta_r H_{298}^\circ$  de la reacción mostrada en la figura 9.3 utilizando el método de reacciones isodésmicas [162, 163].

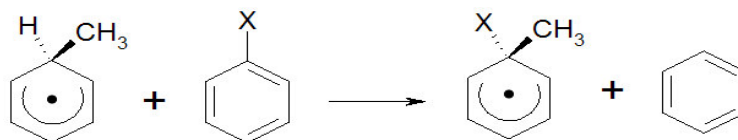


Figura 9.4.

Se planteó la reacción isodésmica mostrada en la figura 9.4. Las energías de los cuatro compuestos se obtuvieron utilizando los métodos de MP2 y BHandHLYP, y a partir de esos datos se calcularon los calores de reacción correspondientes al mecanismo mostrado en la figura 9.4. Los resultados obtenidos con los métodos PMP2 y BHandHLYP son similares entre sí, como se puede observar en la Tabla 9.5. A continuación, utilizando el calor de formación del aducto *ipso*- $H$ -tolueno ( $\Delta_f H_{298}^\circ = 42.9$  kcal/mol) calculado por Tokmakov et al. [77] y los valores experimentales

Tabla 9.5. Cálculo de los calores de reacción, en kcal/mol, de  $X + \text{tolueno} \rightarrow X\text{-tolueno}$  (Figura 9.3) a 298 K . La fila A indica los calores de la reacción isodésmica Figura 9.4. En la fila B se calculan los calores de formación del radical  $C_6H_5CH_3X$ . En la fila C se reportan los resultados obtenidos para el calor de reacción (Figura 9.3).

		$X$	PMP2	BHandHLYP
A	$\Delta_r H_{298}^o$ (isodésmica)	$F$	-2.52	-1.73
		$Cl$	-3.61	-3.77
B	$\Delta_f H_{298}^o$	$F$	-7.13	-6.34
		$Cl$	31.91	31.75
C	$\Delta_r H_{298}^o$ (aducto)	$F$	-38.18	-37.39
		$Cl$	-9.15	-9.31

de los calores de formación de benceno, fluorotolueno, y clorotolueno, se obtuvo el  $\Delta_r H_{298}^o$  de las reacciones mostrada en la figura 9.3 para  $X = F$  y  $Cl$  (Tabla 9.5).

En la Tabla 9.6 se reportan los calores de reacción PMP2 y DFT, incluyendo las TCH, calculados con respecto a la energía de los reactivos. Para mayor claridad, en cada caso el isómero de menor energía están resaltadas. En esta tabla también se indican las energías obtenidas a partir de un cálculo de punto simple con el método QCISD(T) y con el conjunto de funciones base 6-31G\*\*.

De acuerdo con los resultados tanto MP2 como DFT, la adición en la posición *orto* proporciona la estructura más estable para el caso de los átomos  $H$ ,  $O(^3P)$  y  $Cl$ . Con el flúor, el isómero *ipso* es ligeramente más favorecido, aunque las energías del *ipso* y del *orto* están muy cercanas entre si, y son considerablemente menores que las de los isómeros *meta* y *para*. Este resultado explica las observaciones de Ebrecht et al. [94] y Hoyermann et al. [161] que detectaron la formación de radicales metilo en la reacción de F con tolueno. Según estos autores, entre 20 y 30 % de la reacción procede por el camino:



Las discrepancias entre los métodos empleados son más pronunciadas en el caso de los compuestos con  $O(^3P)$ : con MP2 y QCISD(T) las energías de estabilización de los isómeros *ipso* y *orto* son muy similares, mientras que con los métodos DFT el isómero *ipso* es el menos estable de todos. Estas tendencias diferentes en los dos tipos de métodos han sido observadas en muchos casos, y la razón de este efecto no ha podido ser explicada. En el caso de la estructura del aducto de tolueno con el átomo de  $O(^3P)$ , dos interacciones específicas parecen ser las responsables de la estabilidad adicional del isómero *ipso* en la estructura de energía mínima MP2: i)

Tabla 9.6. Entalpías de reacción (en kcal/mol) a 298 K para los aductos  $X$ -tolueno ( $X = H, F, O(^3P)$  y  $Cl$ ). Los datos incluyen la corrección térmica a la entalpía. Los valores para  $OH$ -tolueno fueron tomados de la referencia [10] y también incluyen las TCH.

Átomo	MP2				QCISD(T)				Estimado	Isodesm
	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>		
$H$	-12.73	<b>-15.61</b>	-14.16	-14.04	-16.60	<b>-19.45</b>	-18.13	-18.06	-22.4 <sup>a</sup>	-20.0 <sup>g</sup>
$O(^3P)$	-2.09	<b>-2.15</b>	-0.40	-0.37	-6.40	<b>-6.43</b>	-4.70	-4.83	-37.3 <sup>b</sup>	-
$F$	<b>-33.05</b>	-31.87	-29.86	-29.89	<b>-30.98</b>	-29.81	-27.94	-28.14	-	-38.2 <sup>h</sup>
$Cl$	-2.46	<b>-2.70</b>	-1.07	-1.23	-1.90	<b>-2.28</b>	-0.87	-1.15	-41.0 <sup>c</sup>	-
$OH$	<b>-13.04</b>	-12.04	-10.32	-10.46	-	-	-	-	-50.0 <sup>d</sup>	-
									-19.0 <sup>e</sup>	-9.2 <sup>h</sup>
									-20.0 <sup>f</sup>	-
Átomo	B3LYP				BHandHLYP				Estimado	Isodesm
	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>		
$H$	-22.05	<b>-26.27</b>	-24.85	-25.01	-24.73	<b>-28.57</b>	-27.24	-27.83	-22.41 <sup>a</sup>	-20.0 <sup>g</sup>
$O(^3P)$	-17.89	<b>-19.96</b>	-18.11	-18.55	-12.52	<b>-14.21</b>	-12.62	-7.45	-37.3 <sup>b</sup>	-
$F$	-38.34	<b>-38.78</b>	-36.79	-37.35	<b>-33.22</b>	<b>-33.22</b>	-31.39	-31.68	-	-38.2 <sup>h</sup>
$Cl$	-	-	-	-	-4.71	<b>-6.78</b>	-5.52	-5.99	-41.0 <sup>c</sup>	-
$OH$	-	-	-	-	-	-	-	-	-50.0 <sup>d</sup>	-
									-19.00 <sup>e</sup>	-9.2 <sup>h</sup>
									-20.00 <sup>f</sup>	-

<sup>a</sup>Ref. [164]; <sup>b</sup>Ref. [75]; <sup>c</sup>Ref. [92]; <sup>d</sup>Ref. [160]; <sup>e</sup>Ref. [93]; <sup>f</sup>Ref. [30]; <sup>g</sup>Ref. [77]; <sup>h</sup>Este

trabajo.

la interacción entre el átomo de oxígeno y el carbono del grupo metilo, y ii) la interacción entre los pares solitarios del átomo de oxígeno y los átomos de hidrógeno del grupo metilo. Lo mismo ocurre con  $O(^3P)$ ,  $F$  y  $Cl$ , el átomo  $X$  se localiza en medio de los dos átomos de hidrógeno del grupo metilo.

Jolibois [153] hizo cálculos MP2 y DFT para la adición del átomo de hidrógeno a la timina, y encontró que, al igual que con el radical  $H$ , todos los métodos, coinciden en que el isómero *orto* es el más estable. Este resultado concuerda con los datos experimentales, según los cuales aproximadamente 60% de los productos provienen de la adición en *orto*, 37% en *ipso* y 3% proceden de la reacción de abstracción de un átomo de hidrógeno del grupo metilo [57].

Las correcciones ZPE a nivel MP2/6-31G\*\* para los distintos isómeros se reportan en la Tabla 9.7. Para el  $Cl$ , los valores son muy similares para todos los isómeros en todos los métodos. Los valores para  $O(^3P)$ ,  $F$ , y  $Cl$  son parecidos entre sí. Pero con el átomo de hidrógeno se encontró una diferencia grande con respecto a

Tabla 9.7. Correcciones al punto cero, en kcal/mol, calculadas con los niveles MP2, B3LYP y BHandHLYP utilizando el conjunto de funciones base 6-31G\*\*, para los aductos  $X$ -tolueno ( $X=H$ ,  $O(^3P)$ ,  $F$  y  $Cl$ ).

	$H$			$O(^3P)$		
	MP2	B3LYP	BHandHLYP	MP2	B3LYP	BHandHLYP
<i>ipso</i>	88.6	86.1	89.0	83.0	80.5	83.41
<i>orto</i>	88.2	85.8	88.6	82.8	80.2	83.2
<i>meta</i>	88.1	85.6	88.5	82.7	80.0	83.0
<i>para</i>	88.1	85.5	88.4	83.8	79.9	84.4
	$F$			$Cl$		
	MP2	B3LYP	BHandHLYP	MP2	B3LYP	BHandHLYP
<i>ipso</i>	83.3	81.0	83.8	82.8	—	82.9
<i>orto</i>	83.5	81.2	84.0	82.9	—	83.0
<i>meta</i>	83.4	81.1	83.9	82.7	—	82.9
<i>para</i>	83.4	81.0	83.8	82.8	—	82.8

Tabla 9.8. Frecuencias infrarrojas, en  $cm^{-1}$ , de  $C-X$  y  $C-H$  en el sitio de adición.

$X$	$H$	$O(^3P)$	$F$	$Cl$
$\nu_{iX}$	3036	—	—	—
$\nu_{oH}$	3032(s),3050(a)	2884	3051	3149
$\nu_{mH}$	3045(s),3064(a)	2899	3066	3154
$\nu_{pH}$	3043(s),3061(a)	2906	3076	3163

los demás átomos, de 5 kcal/mol, que se explica por la pequeña masa de  $H$ , la cual es inversamente proporcional a la frecuencia de vibración. Para todos los isómeros, las correcciones ZPE con MP2 y BHandHLYP son de 83 kcal/mol para  $F$ ,  $O(^3P)$  y  $Cl$  y de 88 kcal/mol para los aductos del átomo de  $H$  + tolueno. Sin embargo, con B3LYP los valores de ZPE son ligeramente menores pero con la misma tendencia, además, la diferencia de 5 kcal/mol entre los aductos de  $H$  y los otros átomos se mantiene.

No se encontró una vibración característica del estiramiento  $C-X$ . Este movimiento siempre aparece acoplado a movimientos de deformación. Todas las frecuencias que involucran el estiramiento  $C-X$  se encontraron por debajo de los  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados concuerdan con los resultados experimentales de Jacox [91], quién reportó que no pudo observar la frecuencia de estiramiento  $C-F$  en el espectro

Tabla 9.9. Valores de la entropía  $S_{298}$  en  $\text{cal mol}^{-1}\text{k}^{-1}$  para los aductos  $X$ -tolueno ( $X = H$ ,  $O(^3P)$ ,  $F$  y  $Cl$ ).

	MP2				B3LYP				BHandHLYP			
	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	<i>meta</i>	Para
$H$	80.02	80.59	81.14	83.44	80.30	80.75	81.46	86.62	79.64	80.18	80.82	77.99
$O(^3P)$	84.39	85.58	86.18	89.70	85.03	86.05	86.85	92.71	84.04	85.21	85.92	88.82
$F$	83.94	85.27	85.91	88.52	84.35	85.67	86.42	89.45	83.47	84.79	85.53	89.38
$Cl$	86.08	87.53	88.34	89.96	—	—	—	—	86.46	88.57	89.07	91.07

infrarrojo del aducto  $F$ -benceno. Sin embargo, la frecuencia de estiramiento  $C-H$  correspondiente al sitio de adición es claramente observada cerca de los  $3000\text{ cm}^{-1}$ , en todos los isómeros (ver tabla 9.8). Cuando  $X = H$ , se observan vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico para  $C-H$ .

Los valores de las entropías de los aductos  $X$ -tolueno ( $X = H$ ,  $O(^3P)$ ,  $F$  y  $Cl$ ), a 298 K se muestran en la tabla 9.9. Como era de esperarse, el isómero *ipso* tiene la menor entropía, mientras que la mayor corresponde al isómero *para*. En general, los isómeros *ipso*, *orto* y *meta* tienen entropías similares, mientras que el valor para el isómero *para* es consistentemente mayor por 3 kcal/mol.

Las energías libres de Gibbs, a 298 K e incluyendo la corrección a la energía libre de Gibbs, se reportan en la tabla 9.10. Todos los métodos teóricos concuerdan con respecto a la formación espontánea de los aductos de  $H$ -tolueno y  $F$ -tolueno en todas las posiciones. Para flúor, con MP2, tanto la energía total como la energía libre de Gibbs favorecen la formación del isómero *ipso*. En el caso del  $O(^3P)$ , los métodos MP2 y QCISD(T) dan valores positivos de la energía libre para la adición al tolueno, mientras que TFD da valores negativos. Por otro lado, todos los métodos dan valores positivos de  $\Delta_r G_{298}^\circ$  para  $Cl$ , en concordancia con los resultados experimentales que indican que, en la reacción  $Cl + \text{tolueno}$ , ocurre la abstracción de un átomo de H del grupo metilo.

En conclusión, todos los métodos de cálculo empleados en este trabajo muestran que:

1. el isómero *ipso* es claramente favorecido en el caso  $F$ -tolueno.
2. para el  $O(^3P)$ , los isómeros *ipso* y *orto* tienen energías muy similares.
3. la adición del  $H$  en la posición *ipso* es la menos favorecida de todas, y el aducto correspondiente tiene una energía 3 kcal/mol mayor que la del isómero *orto*. Sin embargo, la adición del átomo de  $H$  en *ipso* es necesaria para explicar la

Tabla 9.10. Energía libre de Gibbs (en kcal/mol) a 298 K para los aductos  $X$ -tolueno ( $X = H, O(^3P), F$  y  $Cl$ ). Los datos incluyen las correcciones térmicas a la energía.

	MP2				QCISD(T)			
Átomo	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
$H$	-4.83	-7.88	-6.59	-7.16	-8.70	-11.72	-10.56	-11.19
$O(^3P)$	7.21	6.79	8.36	7.82	2.89	2.51	4.06	3.36
$F$	-23.71	-22.92	-21.10	-21.74	-21.63	-20.87	-19.18	-19.99
$Cl$	6.79	6.12	7.50	6.86	7.35	6.53	7.70	6.94
	B3LYP				BHandHLYP			
Átomo	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
$H$	-14.00	-18.36	-17.15	-18.84	-16.70	-20.70	-19.56	-19.29
$O(^3P)$	-8.56	-10.93	-9.32	-11.50	-3.10	-5.14	-3.76	0.55
$F$	-28.90	-29.72	-27.95	-29.42	-23.72	-24.12	-22.51	-23.94
$Cl$	—	—	—	—	4.44	11.75	2.85	1.78

formación de benceno, el cual se ha observado experimentalmente entre los productos de la reacción de hidrógeno con tolueno [77].

4. El orden de estabilidad obtenido para los radicales  $X - C_7H_8$  es el siguiente:



y concuerda con el obtenido por Behro et al. [158] para los radicales  $XC_6H_6$ .

5. Las entalpías de reacción calculadas son consistentes con los valores teórico-experimentales predichos. Los cálculos teóricos de las energías libres indican que los aductos de tolueno con  $Cl$  no son estables, de acuerdo con los resultados experimentales según los cuales la reacción de cloro con tolueno procede principalmente por abstracción del átomo de hidrógeno del grupo metilo. En el caso del  $O(^3P)$ , los cálculos DFT reportan un valor negativo para  $\Delta_r G_{298}^\circ$  mientras que los resultados ab initio dan valores positivos y pequeños. Sin embargo, la adición del  $O(^3P)$  al tolueno está muy bien documentada.

### 9.3.1 Constantes de acoplamiento hiperfino para los aductos $X$ -tolueno ( $X = H, O(^3P), F$ and $Cl$ )

La tabla 9.11 contiene los resultados más relevantes de la densidad de espín de los aductos  $X$ -tolueno calculados con el funcional B3LYP y el conjunto de base EPR-II para los átomos  $X = H, O(^3P)$  y  $F$ . Como la base EPR-II no está parametrizada



para el *Cl*, la densidad de espín de los aductos *Cl*-tolueno fue calculada con el método B3LYP/6-311G\*\* a la geometría BHandHLYP. En la Figura 9.5 se representan los valores positivos de las densidades espín para los isómeros *ipso* y *orto* de los aductos de *F* y *O*(<sup>3</sup>*P*).

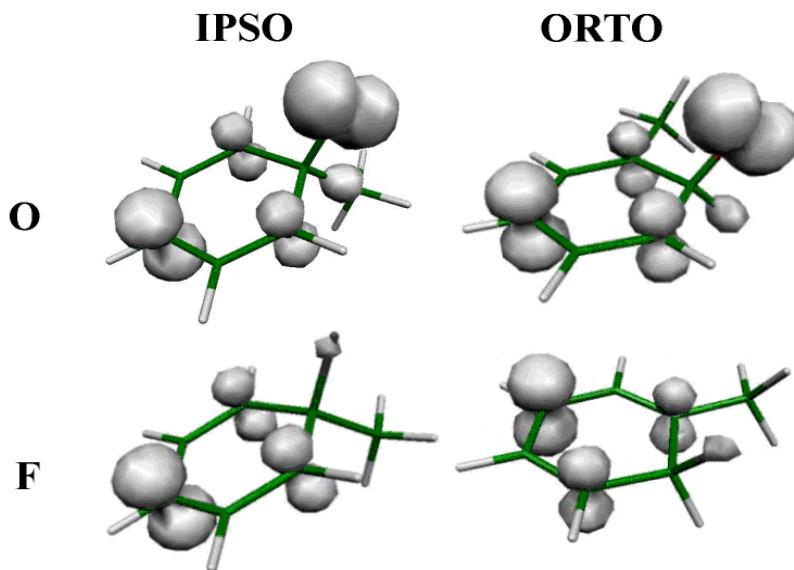


Figura 9.5. Densidades de espín positivas de los isómeros *ipso* y *orto* de los aductos con *F* y *O*(<sup>3</sup>*P*), calculados con B3LYP/EPR-II.

En todos los casos, se observa una importante polarización de espín sobre el ciclo aromático. Un aspecto característico, es que el electrón está deslocalizado sobre tres de los seis átomos de carbono del anillo de manera alternanda, tal como sucede en los aductos con OH. Los valores de la densidad de espín son grandes, entre 0.4 a 0.5 de electrón. En todos los isómeros de *X*-tolueno, la mayor densidad de espín está localizada sobre el átomo de carbono opuesto a aquél al cual se adicionó el átomo *X*. La deslocalización está acompañada por una polarización negativa de espín sobre los otros tres átomos de carbono, con valores aproximados de  $-0.2$  de electrón. La densidad de espín del carbono sustituido es siempre muy pequeña y negativa, de cerca de  $-0.005$  de electrón. La densidad de espín sobre cualquiera de los átomos *H*, *F* y *Cl* es débil y ligeramente positiva, alrededor de 0.05 de electrón. Por otro lado, la densidad de espín sobre el átomo de oxígeno es grande, entre 0.91 y 0.97 de electrón.

Las constantes de acoplamiento hiperfino se presentan en la tabla 9.12. A con-

Tabla 9.11. Densidades de espín sobre los átomos de los aductos X-tolueno ( $X=H, O(^3P), F$  y  $Cl$ ).

Posición	Átomo	$H$	$O(^3P)$	$F$	$Cl$
<i>ipso</i>	$C_1$	-0.0575	-0.0624	-0.0050	-0.0497
	$C_2$	0.4218	0.4067	0.4038	0.3947
	$C_4$	0.5420	0.5555	0.5254	0.5108
	$C_7$	0.0568	0.1077	0.0320	0.0135
	$H_9$	0.0096	0.0091	0.0078	0.0084
	$H_{13}$	0.0002	0.0001	0.0039	0.0031
	$H_{14}$	-0.0019	0.0148	-0.0002	0.0013
	$H_{15}$	0.0002	0.0001	0.0038	0.0031
	$X_{16}$	0.0544	0.9684	0.0261	0.1681
<i>orto</i>	$C_1$	0.3958	0.4088	0.3813	0.3640
	$C_2$	-0.0694	-0.0508	0.0213	-0.0440
	$C_3$	0.4238	0.4258	0.3882	0.3653
	$C_5$	0.5380	0.5244	0.5135	0.4751
	$C_7$	-0.0292	-0.0277	-0.0249	-0.0267
	$H_8$	0.0578	0.1659	0.0396	0.0232
	$H_{10}$	0.0095	0.0104	0.0083	0.0078
	$H_{12}$	0.0096	0.0101	0.0090	0.0084
	$H_{13}$	0.0008	0.0008	0.0009	0.0006
	$H_{14}$	0.0182	0.0193	0.0186	0.0138
	$H_{15}$	0.0183	0.0149	0.0163	0.0163
	$X_{16}$	0.0579	0.9085	0.0189	0.2083
<i>meta</i>	$C_2$	0.5518	0.5449	0.5428	0.5205
	$C_4$	0.4373	0.4487	0.4272	0.4083
	$C_5$	-0.0702	-0.0646	0.0088	-0.0542
	$C_6$	0.3975	0.3954	0.3750	0.3585
	$C_7$	0.0115	0.0103	0.0104	0.0112
	$H_9$	0.0096	0.0105	0.0088	0.0086
	$H_{11}$	0.0573	0.1654	0.0385	0.0266
	$H_{13}$	-0.0011	-0.0009	-0.0010	-0.0009
	$H_{14}$	-0.0053	-0.0045	-0.0052	-0.0043
	$H_{15}$	-0.0053	-0.0052	-0.0052	-0.0050
	$X_{16}$	0.0575	0.9194	0.0197	0.1773
<i>para</i>	$C_1$	0.5228	0.5044	0.5035	0.5607
	$C_3$	0.4121	0.4111	0.3856	0.4110
	$C_4$	-0.0689	-0.0633	0.0121	-0.0527
	$C_7$	-0.0403	-0.0335	-0.0356	-0.0461
	$H_8$	0.0094	0.0087	0.0079	0.0085
	$H_{10}$	0.0548	0.1599	0.0340	0.0348
	$H_{13}$	0.0085	0.0082	0.0074	0.0085
	$H_{14}$	0.0085	0.0077	0.0096	0.0096
	$H_{15}$	0.0334	0.0325	0.0329	0.0347
	$X_{16}$	0.0569	0.9246	0.0224	0.0433

Tabla 9.12. Constantes de acoplamiento hiperfino (en Gauss). Calculados al nivel B3LYP/EPR-II utilizando las geometrías optimizadas B3LYP/6-31G\*\* para  $H$ ,  $O(^3P)$ , y  $F$ . Para Cl las hcc's fueron calculadas con B3LYP/6-311G\*\* y con las geometrías optimizadas BHandHLYP/6-31G\*\*.  $H_{a_m}$  es la hcc promedio de las constantes de acoplamiento de los hidrógenos del metilo.

Posición	Átomo	$H$	$O(^3P)$	$F$	$Cl$
<i>ipso</i>	$C_1$	-12.323	-9.288	-6.004	0.730
	$C_4$	18.617	9.087	16.243	12.782
	$C_7$	32.028	21.527	17.053	12.396
	$H_9$	4.334	2.238	3.641	3.145
	$H_{13}$	-0.352	0.038	2.592	1.227
	$H_{14}$	-1.722	6.422	2.449	0.773
	$H_{15}$	-0.352	0.361	2.593	1.227
	$H_{a_m}$	-0.809	2.2	2.545	1.076
	$X_{16}$	51.034	-12.250	109.439	20.022
<i>orto</i>	$C_2$	-12.076	-11.619	-7.340	3.869
	$C_7$	-5.542	-2.658	-5.231	-4.383
	$H_8$	46.210	66.941	37.316	20.840
	$H_{10}$	3.660	2.654	4.052	2.926
	$H_{12}$	3.576	2.456	4.314	3.189
	$H_{13}$	0.453	0.332	0.819	0.393
	$H_{14}$	12.637	7.685	15.217	11.223
	$H_{15}$	12.681	7.744	16.529	13.315
	$H_{a_m}$	8.590	5.254	10.855	8.310
$X_{16}$	46.283	-12.782	116.030	22.159	
<i>meta</i>	$C_5$	-13.320	-11.468	-6.854	1.515
	$C_7$	2.165	1.050	1.896	1.485
	$H_9$	4.417	2.649	4.087	3.217
	$H_{11}$	53.959	67.723	39.044	25.450
	$H_{13}$	-0.757	-0.285	-0.662	-0.541
	$H_{14}$	-5.404	-2.316	-5.033	-3.869
	$H_{15}$	-5.427	-2.519	-4.911	-4.298
	$H_{a_m}$	-3.863	-1.707	-3.535	-2.903
	$X_{16}$	54.133	-13.152	120.072	22.269
<i>para</i>	$C_4$	-13.148	-10.990	-5.664	-8.168
	$C_7$	-7.877	-3.413	-7.148	-7.160
	$H_8$	4.227	2.086	3.573	2.984
	$H_{10}$	52.143	65.471	35.282	29.170
	$H_{13}$	7.874	3.850	6.815	6.852
	$H_{14}$	7.869	3.620	8.973	7.749
	$H_{15}$	29.948	14.733	30.024	28.038
	$H_{a_m}$	15.230	7.401	15.271	14.213
	$X_{16}$	53.838	-13.451	129.814	23.069

tinuación se discuten algunas características que permitirían detectar los diferentes isómeros:

### 1) Átomos de hidrógeno del grupo metilo

Las hcc's tienen siempre el mismo valor para dos de los átomos de hidrógeno del grupo metilo mientras que la hcc del tercero es totalmente diferente. En el caso del isómero *para*, el *H* axial tiene una densidad de espín mayor que los otros dos. Para *H*, *F* y  $O(^3P)$  es de 0.03, y los otros dos átomos de *H* son de 0.008. En el caso del *Cl*, los correspondientes valores son 0.017 y 0.004.

Asumiendo que la rotación es aproximadamente libre (ver Tabla 9.2 y Figura 9.2) y que los tres átomos de hidrógeno son equivalentes, se hizo el promedio de las hcc's de los hidrógenos del grupo metilo para todos los isómeros y todos los sustituyentes *X*. Se obtienen valores muy parecidos para un mismo isómero, independientemente del sustituyente. Sin embargo, los valores son muy diferentes para diferentes isómeros: alrededor de 2, 8, -3 y 15 G para los isómeros *ipso*, *orto*, *meta* y *para*, respectivamente. Basándonos en estos números, debería ser posible detectar el isómero *ipso* inequívocamente. Los aductos *orto* y *para* también pueden ser identificados. El caso del isómero *meta* es algo diferente: su hcc es débil, pero su signo es negativo; además los valores termodinámicos indican que posiblemente no se forma en cantidades apreciables.

Por lo anterior se concluye que los átomos de hidrógeno son buenos candidatos para la detección de la presencia de los isómeros *ipso*.

### 2) Átomo de carbono del grupo metilo

Los datos de la tabla 9.12 muestran que para los aductos con  $O(^3P)$  y *H*, la hcc del átomo de carbono extracíclico es una buena prueba para determinar la presencia del isómero *ipso*. Esto es especialmente interesante porque es relativamente sencillo reemplazar el carbono metílico por su isótopo de  $^{13}C$ . Los demás isómeros pueden ser diferenciados si se determinan los signos de las hcc's, aunque esto requiere un experimento adicional.

De esta manera, el carbono del grupo metilo constituye una posible huella del isómero *ipso* en los aductos de *H* y  $O(^3P)$ . En los casos del *F* y *Cl*, los hcc de los carbonos extracíclicos son muy similares a los de los átomos de carbono que están en la posición *para*, por lo cual no se pueden diferenciar.

### 3) Átomo $X$

Excepto en el caso del átomo de  $F$ , si se reemplaza el átomo  $X$  por uno de sus isótopos, no sería un buen método para identificar los distintos isómeros por que todas las hcc's de los átomos  $X$  son muy similares.

### 4) Átomo de hidrógeno en el sitio de adición

Debido a que no hay un átomo de hidrógeno en el sitio de adición en el isómero *ipso*, no se observaría el fuerte acoplamiento que se presenta en los demás isómeros ( $H_8$  en el isómero *orto*;  $H_{11}$  en el isómero *meta*;  $H_{10}$  en el isómero *para*). Sin embargo, la presencia de un hcc en la correspondiente región no demostraría la ausencia del isómero *ipso*. En el caso de la adición de un átomo de H, no se observan diferencias entre los valores de las hcc's de los distintos isómeros, lo que no permitiría distinguirlos entre sí.

## 9.4 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la estabilidad termodinámica de una serie de isómeros de los aductos de  $X$ -tolueno, con  $X = H, O(^3P), F,$  y  $Cl$ . Se encuentra que, al igual que en el caso del ataque del radical  $OH$  a tolueno, la formación del aducto *ipso* es significativa, por lo que se debería tomar en cuenta para proponer nuevos mecanismos de reacción. Todos los métodos de cálculo empleados sugieren que el isómero *ipso* es claramente favorecido en el caso del  $F$ -tolueno. En el caso del  $O(^3P)$ , los isómeros *ipso* y *orto* tienen energías muy similares, mientras que, para el  $H$ , el isómero *ipso* es menos estable que el isómero *orto* por aproximadamente 3 kcal/mol. Con el  $Cl$ , todos los aductos son muy poco estables, la reacción de adición de  $Cl$  es endotérmica para todas las posiciones, y el  $\Delta G$  es positivo. En este caso, la abstracción de un  $H$  del grupo metilo es probablemente la reacción que ocurre.

El orden de estabilidad de los radicales  $X$ -metilciclohexadienilo es el siguiente:



Esta progresión concuerda con la determinada por Behro et al [158] para los radicales  $XC_6H_6$ . Las entalpías de reacción calculadas en este trabajo son consistentes con los valores teórico-experimentales conocidos [77].

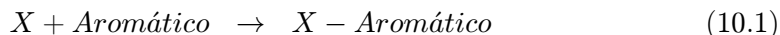
Se sugieren dos hcc que podrían ser la huella del aducto *ipso* en el espectro EPR. Éstos corresponden a los átomos de hidrógeno del grupo metilo y al  $^{13}C$  del grupo metilo.

## Capítulo 10

# Estabilidad y selectividad en la adición de radicales atómicos a xilenos

## 10.1 Introducción

A diferencia de lo que ocurre para el radical  $OH$ , hay muy poca información acerca de las reacciones de los hidrocarburos aromáticos con radicales atómicos. Se han reportado algunos datos de constantes globales de velocidad de reacción a la temperatura ambiente, pero se desconocen muchos de los caminos de reacción. En general no se han determinado los calores de reacción,  $\Delta_r H_{298}^{\circ}$ , para la adición de átomos a anillos aromáticos para formar aductos aromáticos:



Entre los que han sido reportados se encuentran el del radical ciclohexadienilo,  $C_6H_7$ , que es de  $-21.13$  kcal/mol [158] y el del radical metilciclohexadienilo,  $C_7H_9$ , que es de  $-20.3$  kcal/mol [77]. En el caso del flúor, se han propuesto tres valores para el calor de la reacción de adición de flúor a tolueno. Moehlman et al. [160] sugieren un valor de  $-50$  kcal/mol por analogía con la reacción  $F + C_2H_4$ . Shobatake et al. [92] estiman un valor de  $-41$  kcal/mol, utilizando las reglas de aditividad de Benson, mientras que Ebrecht et al. [94], usando las mismas reglas, obtienen el valor de  $-50$  kcal/mol. Hoffbauer et al. [93] determinaron el calor de reacción de  $Cl +$  tolueno en  $-19$  kcal/mol. Ebrecht et al. [94] reportan los calores de formación de los siguientes aductos: fluorohexadienilo ( $-22.99$  kcal/mol), 2-fluoro-metilciclohexadienilo ( $-19.10$  kcal/mol) y 2-fluoro-1,4-dimetilciclohexadienilo ( $-26.89$  kcal/mol), a partir de los cuales se obtienen los  $\Delta_r H_{298}^{\circ}$  siguientes:  $-61.78$ ,  $-50.15$  y  $50.17$  kcal/mol, respectivamente. Los antecedentes acerca de estas reacciones se describieron con más detalle en el capítulo 3.

Los calores de formación se pueden determinar, en principio, utilizando los métodos de la química cuántica, aunque el error de los cálculos puede variar considerablemente de un método a otro y se utilizan más bien para analizar tendencias en una serie de sistemas parecidos. En estos casos es útil tener por lo menos, algunos valores experimentales con los cuales comparar. El método de aditividad de grupos de Benson [121] proporciona valores basados en datos experimentales cuyo error es, en general, del orden de una o dos kcal/mol. Sin embargo, la aplicación de este método a radicales aromáticos, no está completamente definida, por lo que, como se acaba de ver, autores diferentes reportan resultados completamente discrepantes. En este capítulo se describe la aplicación de la metodología indicada en el capítulo 5, en la cual se asocia el método de los grupos de aditividad de Benson con criterios proporcionados por los resultados de nuestros cálculos de química cuántica.

En cuanto a la selectividad, en los capítulos anteriores se ha visto que para adiciones de radicales libres, los grupos metilo del anillo orientan más bien a las posiciones *orto* e *ipso*. En este capítulo, se utilizan diversos métodos teóricos para

determinar la estructura y las energías de los aductos  $X$ -xileno, con  $X = H, O(^3P), F$  y  $Cl$ , tomando en cuenta la posibilidad de adición en todos los carbonos del anillo aromático. Se analiza la selectividad de posición y la estabilidad de los aductos formados por adición de los radicales atómicos a los tres isómeros del xileno.

## 10.2 Geometrías

Para cada radical  $X$  se consideraron los diferentes aductos posibles de los xilenos. Las geometrías obtenidas son parecidas a las del tolueno para las mismas reacciones. Los parámetros geométricos en coordenadas cartesianas de todos los aductos se reportan en las Tablas D.2 a D.24 del Apéndice D.

Tal como sucedió con los aductos del tolueno, en estos sistemas también se observan parecidos notables entre los diferentes isómeros  $X$ -xileno. En la Tabla 10.1 se comparan los parámetros geométricos más relevantes obtenidos con el método MP2 para los isómeros *ipso* de *o*- y *p*-xileno y para el aducto con  $X$  en la posición 2 del *m*-xileno, para los distintos radicales  $X$ . Es interesante resaltar los siguientes resultados:

1. Todos los parámetros que no están involucrados directamente con los átomos  $X$  son muy similares para todos los aductos estudiados.
2. Las distancias de enlace C-C en el anillo alternan entre una distancia corta y una larga. Por ejemplo, en el caso de los aductos del *m*-xileno con  $X$  en la posición 2, las distancias  $C_1 - C_2$ , que son iguales a las  $C_1 - C_3$ , son de 1.50 Å, y, las distancias  $C_1 - C_6 (= C_3 - C_4)$  y  $C_4 - C_5 (= C_5 - C_6)$  son: 1.34 Å y 1.42 Å, respectivamente. En los demás isómeros se observa una alternancia entre enlaces largos y cortos, y los más cortos de todos son siempre los que ocupan la posición  $\alpha$  con respecto al carbono tetraédrico del anillo.
3. Las distancias  $C - X$  que se obtuvieron a nivel MP2 son de: 1.10 Å para  $C - H$ , 1.42 Å para  $C - O$ , 1.43 Å para  $C - F$  y 1.86 para  $C - Cl$ , y parecen depender de la capa de valencia del átomo sustituyente y de su radio covalente.
4. Para los aductos *ipso*, la orientación de los átomos de hidrógeno del grupo metilo cambia de acuerdo al sustituyente. Tanto en *o*- como en *p*-xileno, las distancias entre el átomo  $X$  y los hidrógenos del grupo metilo son de aproximadamente: 2.47 Å, 2.68 Å, 2.58 y 2.87 Å para  $H, O(^3P), F$  y  $Cl$ , respectivamente. La distancia  $O \cdots H$  es mayor por  $\approx 0.1$  Å que la  $F \cdots H$ , contrario a lo que se observa en los aductos del  $X$ -tolueno (Tabla 9.1). Por otro lado, en los aductos del *m*-xileno, las distancias siguen tendencias similares a las del  $X$ -tolueno.



Tabla 10.1. Comparación entre los parámetros geométricos de los aductos *ipso* en *o* y *p*-xilenos y para el aducto en posición 2, en el caso de *m*-xileno, calculados con los métodos MP2/6-31G\*\*. Las distancias están dadas en Angstroms y los ángulos en grados.

1- <i>X</i> - <i>o</i> -xileno				
Parámetro	<i>H</i>	$O(^3P)$	<i>F</i>	<i>Cl</i>
r( $C_1X$ )	1.1016	1.4217	1.4294	1.8748
r( $C_1C_7$ )	1.5449	1.5355	1.5281	1.5266
r( $C_2C_8$ )	1.4987	1.4987	1.4970	1.4981
r( $H_{13}X$ )	2.4845	2.6932	2.5982	2.8905
r( $H_{15}X$ )	2.4511	2.6512	2.5740	2.8469
r( $H_{16}X$ )	2.5299	2.5615	2.4898	2.8449
A( $CCX$ )	107.88	105.80	107.62	107.06
D( $CCCX$ )	127.30	123.98	130.61	110.98
2- <i>X</i> - <i>m</i> -xileno				
Parámetro	<i>H</i>	$O(^3P)$	<i>F</i>	<i>Cl</i>
r( $C_1X$ )	1.1024	1.4208	1.4273	1.8810
r( $C_2H_9$ )	1.1024	1.1034	1.1011	1.0919
r( $C_1C_7$ )	1.4959	1.4960	1.4949	1.4955
r( $H_{15}X$ )	2.6067	2.6561	2.5589	2.8916
A( $CCX$ )	109.42	107.50	108.61	108.15
A( $CCH_9$ )	109.42	109.15	109.72	111.36
D( $CCCX$ )	123.65	118.69	128.09	108.87
D( $CCCH_9$ )	-123.64	-123.51	-118.91	-145.54
1- <i>X</i> - <i>p</i> -xileno				
Parámetro	<i>H</i>	$O(^3P)$	<i>F</i>	<i>Cl</i>
r( $C_1X$ )	1.1005	1.4239	1.4304	1.8668
r( $C_1C_7$ )	1.5425	1.5309	1.5243	1.5256
r( $C_4C_8$ )	1.4977	1.4970	1.4972	1.4970
r( $H_{13}X$ )	2.4655	2.6693	2.5798	2.8667
A( $CCX$ )	108.70	106.38	107.65	107.06
D( $CCCX$ )	125.76	114.56	123.39	114.00

5. La estabilidad de los aductos tiene que ver con la interacción del átomo con los hidrógenos de los grupos metilo. Las distancias entre  $X$  y el hidrógeno más cercano del grupo metilo vecino obedecen el siguiente orden:  $F < H < O(^3P) < Cl$ , el cual está relacionado con el radio atómico. El efecto de inducción de los grupos metilo se nota especialmente en los aductos *ipso* del *o*-xileno y en los de adición en la posición 2 del *m*-xileno (Tabla 10.1)

Con el método B3LYP/6-31G\*\* se obtuvieron las estructuras de todos los aductos con  $H$ ,  $O(^3P)$  y  $F$ , pero se encontraron los mismos problemas que con el tolueno al optimizar las estructuras de los aductos con  $Cl$ . Para calcular las estructuras de los aductos con  $Cl$  se utilizó el funcional BHandHLYP, aunque tampoco fue posible obtener los aductos en la posición 3 del *o*-xileno y en las posiciones 2 y 4 del *m*-xileno. Las geometrías restantes se reportan en el Apéndice D en coordenadas cartesianas.

No se encontró una vibración característica del estiramiento  $C - X$ . Este movimiento siempre aparece acoplado a movimientos de deformación. Todas las frecuencias que involucran el estiramiento  $C - X$  aparecen por debajo de los  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, la frecuencia de estiramiento  $C - H$  correspondiente al átomo de hidrógeno en el sitio de adición es claramente observada cerca de los  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , en todos los isómeros (ver tabla 10.2). Cuando  $X = H$ , se observan vibraciones de estiramiento  $C - H$  simétrico y asimétrico.

Tabla 10.2. Frecuencias infrarrojas de  $C - X$  y  $C - H$  en el sitio de adición, en  $\text{cm}^{-1}$ .

$X$	$H$	$O(^3P)$	$F$	$Cl$
<i>o</i> -xileno				
$\nu_{iX}$	3034.74	—	—	—
$\nu_{3H}$	3026.03(s)3042.41(a)	2879.39	3047.21	3151.76
$\nu_{4H}$	3040.74(s)3058.11(a)	2901.04	3071.03	3160.67(2)
<i>m</i> -xileno				
$\nu_{iX}$	3034.74	—	—	—
$\nu_{2H}$	3017.38(s)3034.28(a)	3004.14	3032.24	3143.03
$\nu_{4H}$	3029.89(s)3047.48(a)	2888.66	3057.25	3155.86
$\nu_{5H}$	3043.12(s)3061.87(a)	2896.71	3063.90	3152.40
<i>p</i> -xileno				
$\nu_{iX}$	3038.64	—	—	—
$\nu_{2H}$	3031.04(s)3049.06(a)	2883.89	3050.13	3148.55

## 10.3 Energías

En la Tabla 10.3 se dan las energías totales de los aductos, calculadas por los siguientes métodos: PMP2, B3LYP y BHandLYP con el conjunto de funciones de base 6-31G\*\*. Las energías relativas de todos los isómeros, calculadas con respecto a las de los correspondientes reactivos, se reportan en la Tabla 10.4. Los valores de los calores de reacción,  $\Delta_r H_{298}$ , incluyen la corrección a la entalpía a 298 K. Los aductos para la adición de Cl al *o*-xileno en posición 3 y al *m*-xileno en las posiciones 2 y 4 no se lograron obtener con ningún funcional.

En la Tabla 10.4 se han resaltado los isómeros más estables en cada caso. Los estimados por las reglas de Benson de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo 5 se indican en la última columna. Se sabe que este método no es muy confiable para diferenciar entre isómeros, por lo que se ha calculado sistemáticamente uno solo de ellos, el isómero *orto*.

Llama la atención en la Tabla 10.4, la discrepancia entre valores de  $\Delta_r H_{298}$  obtenidos con los diferentes métodos. Es evidente que, en general, los calores de reacción TFD son mucho más cercanos a los valores estimados por las reglas de Benson (Sección 5.2) que los PMP2. Sin embargo, para un mismo xileno, los datos PMP2 son útiles para determinar las tendencias en la estabilidad relativa de los diferentes isómeros de posición.

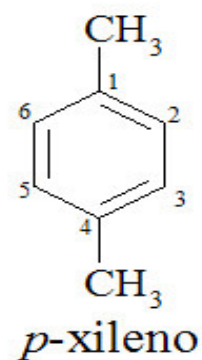
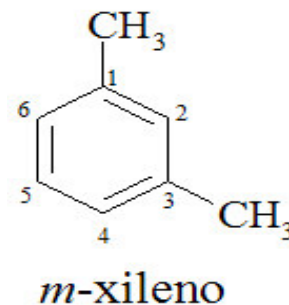
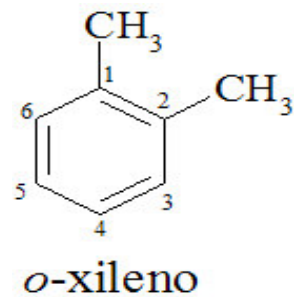
De una manera general se observa, que los aductos con *F* son considerablemente más estables que los demás en todos los casos. Le siguen los aductos con *H*, y luego los del oxígeno. Los aductos con *Cl* son los menos estables. De hecho, si se determinan las energías libres de Gibbs,  $\Delta_r G_r^\circ$ , a 298 K (Tabla 10.5), se observa que todos los métodos teóricos concuerdan con respecto a la formación espontánea de los aductos H-xileno y *F*-xileno en todas las posiciones. Para flúor, con MP2, tanto la energía total como la energía libre de Gibbs favorecen la formación del isómero *ipso*. En el caso de  $O(^3P)$ , el método MP2 da valores positivos de la energía libre mientras que DFT da valores negativos. Por otro lado, para *Cl*, todos los métodos dan valores positivos de  $\Delta_r G_{298}^\circ$ , en concordancia con los resultados obtenidos en la reacción *Cl* + tolueno, por lo que se esperaría que se diera mayoritariamente la abstracción.

Tabla 10.3. Energías totales de los aductos de los distintos isómeros con X, en hartrees, entre parentesis se indican las correcciones a la entalpía.

<i>X</i>	<i>H</i>		<i>O</i> ( <sup>3</sup> <i>P</i> )	
	PMP2	B3LYP	PMP2	B3LYP
<i>o</i> -xileno				
i	-310.408057 (0.178831)	-311.4427585 (0.174084)	-384.7593906 (0.171233)	-385.9891298 (0.165986)
3	-310.4083726 (0.178236)	-311.4449406 (0.173555)	-384.7623677 (0.170346)	-385.9874604 (0.165408)
4	-310.4082169 (0.178409)	-311.4452962 (0.173576)	-384.761872 (0.170436)	-385.9873562 (0.165407)
<i>m</i> -xileno				
i	-310.4067401 (0.178636)	-311.4421216 (0.173872)	-384.7649082 (0.170446)	-385.9877224 (0.165799)
2	-310.4132322 (0.178266)	-311.4508527 (0.173547)	-384.7603239 (0.171656)	-385.9870831 (0.169318)
4	-310.4108616 (0.178401)	-311.4487431 (0.173543)	-384.7650901 (0.170533)	-385.9913917 (0.165441)
5	-310.4085215 (0.178122)	-311.4460743 (0.173401)	-384.7554856 (0.171946)	-385.9875819 (0.165216)
<i>p</i> -xileno				
i	-310.4068165 (0.178877)	-311.4425899 (0.173941)	-384.7583671 (0.171452)	-385.9845537 (0.163289)
2	-310.4107689 (0.178212)	-311.448456 (0.1735)	-384.7648266 (0.170288)	-385.9907303 (0.165349)
<i>X</i>	<i>F</i>		<i>Cl</i>	
	PMP2	B3LYP	PMP2	BHandHLYP
<i>o</i> -xileno				
i	-409.4237316 (0.171115)	-410.6776161 (0.166751)	-769.439218 (0.170546)	-770.8325814 (0.171108)
3	-409.4180347 (0.171499)	-410.6741726 (0.167115)	-769.4366269 (0.170774)	-
4	-409.4170886 (0.171675)	-410.6740331 (0.167111)	-769.436156 (0.170896)	-770.8337316 (0.171264)
<i>m</i> -xileno				
i	-409.4215236 (0.170879)	-410.6761204 (0.166528)	-769.4377418 (0.170266)	-770.8322019 (0.170793)
2	-409.4233663 (0.171538)	-410.6804961 (0.167187)	-769.4412714 (0.17082)	-
4	-409.4205709 (0.171715)	-410.6782673 (0.167132)	-769.439154 (0.170959)	-
5	-409.4169487 (0.171291)	-410.6740393 (0.166888)	-769.4358811 (0.170525)	-770.833724 (0.171009)
<i>p</i> -xileno				
i	-409.4219437 (0.171147)	-410.6772884 (0.166605)	-769.4381939 (0.170515)	-770.8331211 (0.170893)
2	-409.4201648 (0.171455)	-410.6774417 (0.167028)	-769.438522 (0.170705)	-770.8359503 (0.171163)

Tabla 10.4.  $\Delta_r H_{298}$  de adición de X a xilenos, en kcal/mol.

<i>o</i> -xileno				
X	Posición	PMP2	DFT	Benson
<i>H</i>	1	-13.04	-22.99	-23.1
	3	<b>-13.62</b>	-24.69	
	4	-13.41	<b>-24.90</b>	
<i>F</i>	1	<b>-34.00</b>	<b>-39.88</b>	-34.3
	3	-30.19	-37.49	
	4	-30.94	-37.41	
<i>O</i> ( <sup>3</sup> <i>P</i> )	1	2.10	<b>-19.30</b>	-17.03
	3	<b>-0.32</b>	-18.61	
	4	0.046	-18.55	
<i>Cl</i>	1	<b>-3.1</b>	-5.49	-10.19
	3	-1.33	-	
	4	-0.95	<b>-6.11</b>	
<i>m</i> -xileno				
X	Posición	PMP2	DFT	Benson
<i>H</i>	1	-12.61	-22.26	-23.09
	2	<b>-16.92</b>	<b>-27.95</b>	
	4	-15.34	-26.63	
<i>F</i>	1	-33.03	-38.63	-34.55
	2	<b>-33.77</b>	<b>-40.96</b>	
	4	-31.91	-39.60	
<i>O</i> ( <sup>3</sup> <i>P</i> )	1	-2.12	-18.07	-17.29
	2	1.52	-15.46	
	4	-2.18	<b>-20.60</b>	
<i>Cl</i>	1	-2.61	-4.56	-7.97
	2	<b>-4.48</b>	-	
	4	-3.07	-	
5	-1.28	<b>-5.38</b>		
<i>p</i> -xileno				
X	Posición	PMP2	DFT	Benson
<i>H</i>	1	-12.50	-22.57	-23.25
	2	<b>-15.40</b>	<b>-26.53</b>	
<i>F</i>	1	<b>-33.12</b>	<b>-39.37</b>	-34.71
	2	-31.81	-39.20	
<i>O</i> ( <sup>3</sup> <i>P</i> )	1	2.62	-17.72	-17.45
	2	<b>-2.16</b>	<b>-20.30</b>	
<i>Cl</i>	1	-2.74	-5.16	-12.63
	2	<b>-2.83</b>	<b>-6.77</b>	



De la tabla 10.4 se observa que, para el *o*- y *p*-xileno se observa la misma tendencia que en el caso del tolueno, con respecto a los aductos *ipso*: solamente en el caso del *F* el aducto más estable es el aducto *ipso*. De hecho, para el *o*-xileno, los resultados PMP2 indican que la adición en *ipso* es la más favorable para *F* y *Cl*, y al igual que para la adición de *OH*, hay una diferencia mayor de 3 kcal entre los aductos *ipso* y *orto*. En cambio, para el *H* la adición en *orto* con respecto a cualquiera de los dos metilos es la que da los aductos más estables, aunque la diferencia de energía entre uno y otro isómero es muy pequeña. También con el átomo de  $O(^3P)$ , el aducto más estable es el que corresponde a la adición en *orto*, además de que el aducto *ipso* es el menos estable por aproximadamente 2 kcal/mol, con PMP2, por el contrario, con B3LYP, el isómero *ipso* es más estable, por aproximadamente 1 kcal/mol mayor que el aducto *orto*. Para el *F* ya se había observado esto en el tolueno, pero para el *Cl* no. Lo anterior se puede explicar por la interacción de un mayor número de hidrógenos de los grupos metilo vecinos, situación que no se da en el tolueno por solo tener un grupo metilo. Con los métodos TFD se observa la misma tendencia que con PMP2.

En el *m*-xileno el isómero más favorecido es aquél en el que el radical atómico se adiciona sobre el carbono en posición 2. Esto es válido para los átomos de *H*, *F* y *Cl*, y es análogo a lo que se observó en el caso del radical *OH*. Es interesante resaltar en este caso la diferencia entre un ataque electrofílico y el ataque de un radical: en el primero, la preferencia sería por la posición 4; mientras que para todos los radicales estudiados, salvo el  $O(^3P)$ , pero incluyendo *OH*, la posición atacada es la 2. Los cálculos realizados con los dos métodos, PMP2 y DFT, concuerdan con respecto a los isómeros más estables con *F* y con *H*. En el caso de *F*, sin embargo, los métodos difieren respecto a la estabilidad relativa del segundo isómero más estable. Con PMP2, el segundo isómero en estabilidad es el que se adiciona en la posición *ipso*, por las interacciones del *F* con los hidrógenos del metilo, tal como sucede con *OH*. En el caso del *Cl* con DFT, al igual que para *o*-xileno, ningún funcional pudo optimizar las geometrías para los isómeros 4 y 2. Con PMP2, este último es el más estable. Las interacciones que ejercen los hidrógenos de los grupos metilo sobre los átomos ayudan a estabilizar este isómero, lo cual explica que con *Cl* el aducto sea estable, a pesar de que se esperaría que fuera el más inestable por efectos estéricos. En el caso del  $O(^3P)$ , y al revés de los demás sistemas, el isómero más estable corresponde a la adición en la posición 4 del *m*-xileno. Al ser un biradical, el aducto con oxígeno tiene un electrón localizado sobre el átomo de oxígeno. La diferencia entre el isómero en 4 y el isómero en 2 es de casi 5 kcal/mol. Cabe destacar que el isómero *ipso* es estable en los dos métodos, con una diferencia de 0.6 kcal/mol y 2 kcal/mol con respecto al isómero en 4, para PMP2 y B3LYP, respectivamente.

En el *p*-xileno solo hay dos posiciones posibles para la adición: en *ipso* y en *orto* con respecto a cualquiera de los dos grupos metilo. Como en el caso del tolueno,

Tabla 10.5.  $\Delta G_r^\circ$  de la adición de  $X$  ( $X = H, O(^3P), F, Cl$ ) a los xilenos, en kcal/mol. En la columna DFT, se indican los resultados B3LYP para  $H, O(^3P)$  y  $F$ , y los resultados BHandHLYP para  $Cl$ .

<i>o</i> -xileno			
Átomo	Posición	PMP2	DFT
<i>H</i>	1	-5.36	-15.91
	3	-6.60	-18.14
	4	-6.22	-18.04
$O(^3P)$	1	10.75	-10.91
	3	7.62	-11.07
	4	8.52	-10.59
<i>F</i>	1	-25.06	-31.45
	3	-21.95	-29.83
	4	-21.04	-29.49
<i>Cl</i>	1	6.26	2.54
	3	6.84	-
	4	7.39	1.43
<i>m</i> -xileno			
Átomo	Posición	PMP2	DFT
<i>H</i>	1	-3.80	-13.06
	2	-8.12	-18.69
	4	-7.46	-18.84
	5	-5.66	-16.21
$O(^3P)$	1	8.05	-7.59
	2	11.43	-5.19
	4	7.07	-11.31
	5	14.29	-8.50
<i>F</i>	1	-22.81	-28.07
	2	-23.77	-30.46
	4	-22.71	-30.04
	5	-20.37	-27.21
<i>Cl</i>	1	7.50	3.62
	2	5.44	-
	4	6.19	-
	5	8.04	2.02
<i>p</i> -xileno			
Átomo	Position	PMP2	DFT
<i>H</i>	1	-4.28	-14.26
	2	-6.74	-17.11
$O(^3P)$	1	11.97	-5.78
	2	7.67	-9.82
<i>F</i>	1	-23.50	-29.22
	2	-21.96	-28.60
<i>Cl</i>	1	6.92	2.35
	2	6.88	0.83

los resultados de selectividad son consistentes en los dos métodos. El isómero más estable corresponde a la posición *ipso* para el *F* y *orto* para *H*,  $O(^3P)$  y *Cl*. En el primero, se observan de nuevo las interacciones estabilizadoras de los hidrógenos de los grupos metilo.

## 10.4 Análisis de correlaciones

La metodología para aplicar las reglas de Benson se utilizó para calcular las  $\Delta H_f^\circ$  de todos los aductos formados a partir de la reacción de adición de *X* ( $X=H$ ,  $O(^3P)$ , *F* y *Cl*) a los hidrocarburos aromáticos tolueno y xilenos. Los resultados se reportan en el Apéndice D. Con estos datos se obtuvieron los  $\Delta_r H_{298}^\circ$  para cada reacción, los cuales se compararon con los datos obtenidos teóricamente. Se observa que, a pesar de las discrepancias en los valores absolutos, si se grafican los  $\Delta_r H_{298}^\circ$  obtenidos con PMP2 para *H*, *F* y *Cl* con todos los isómeros de benceno, tolueno y xilenos, contra los resultados de Benson (Fig. 10.2), se obtiene una excelente correlación, de  $R^2=0.95$ . Este resultado es significativo si se toma en cuenta que la gráfica involucra 42 puntos. Si se incluyen los datos del  $O(^3P)$ , que es el único triplete de la serie estudiada, la correlación empeora notablemente y presenta un coeficiente  $R^2=0.83$ .

Es especialmente interesante notar que, en todos los casos, se observa el siguiente orden de estabilidad de los aductos: *F*-aromático > *H*-aromático > *Cl*-aromático. Este orden es el mismo para tolueno y xilenos, y también para benceno, de acuerdo con el trabajo de Behro et al. [158]. Además, la diferencia de estabilidad entre los compuestos con *F* y *H*, y entre *H* y *Cl* es de más de 10 kcal/mol en todos los casos. En cambio, las diferencias entre isómeros son mucho más pequeñas, en general menores de 2 kcal/mol.

Ya que las tendencias observadas para los calores de reacción determinados por los diferentes métodos de la química cuántica y por el método de Benson son las mismas, se intentó encontrar una correlación entre los  $\Delta_r H_{298}^\circ$  y alguna propiedad característica de los átomos adicionados. Se representaron los  $\Delta_r H_{298}^\circ$  obtenidos con las reglas de Benson (incluyendo resultados para *Br* e *I*) de todos los aductos estudiados y del benceno contra valores experimentales de las siguientes propiedades: afinidad electrónica [165], dureza [165], electronegatividad [165], polarizabilidad [166], potencial de ionización y radio atómico [167], (Figuras 10.2 a 10.7).

No se observa ninguna relación entre los  $\Delta_r H_{298}^\circ$  y las afinidades electrónicas, ni con las electronegatividades. En cambio, existe una correlación notable con el radio atómico, con un coeficiente  $R^2=0.99$ . El potencial de ionización, la dureza, la polarizabilidad correlacionan bien, pero no tanto como el radio atómico. Es especialmente interesante resaltar que la correlación con el radio atómico involucra



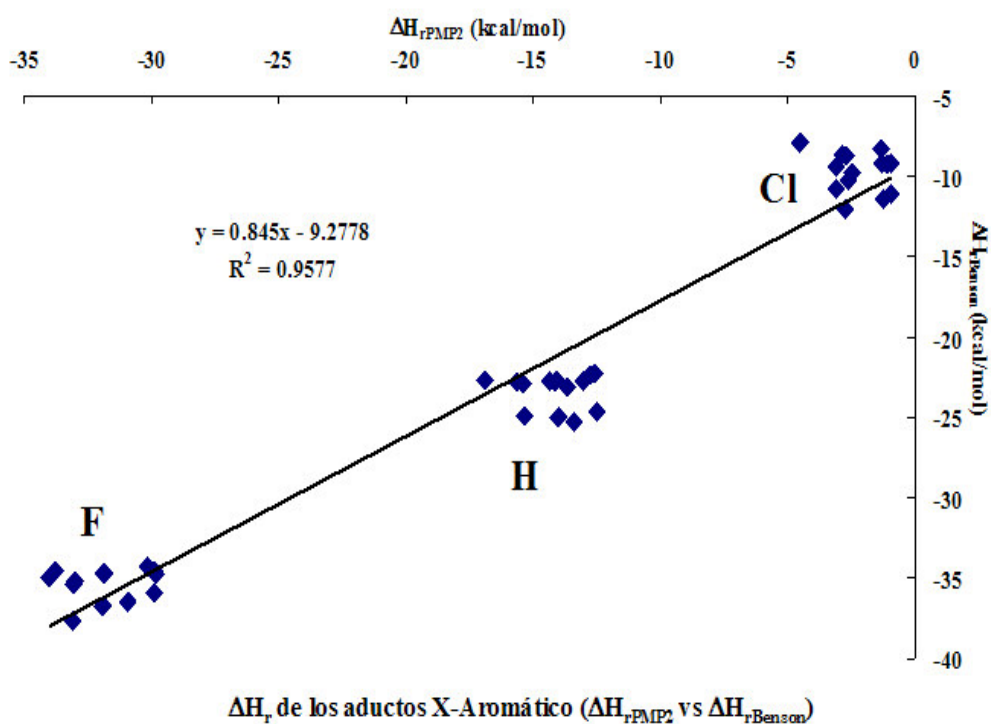


Figura 10.1. Gráfica de los  $\Delta_r H_{298}^{\circ}$  MP2 vs  $\Delta_r H_{298}^{\circ}$  Benson en kcal/mol.

70 puntos.

## 10.5 Conclusiones

En este capítulo se han reportado las estructuras y las energías de los aductos de los tres xilenos con los átomos  $H$ ,  $O(^3P)$ ,  $F$  y  $Cl$  tomando en cuenta todos los posibles isómeros de los aductos.

Se observa que la orientación de los grupos metilo en la adición de los radicales al anillo aromático favorece claramente las posiciones *ipso* y *orto* con respecto a los metilos, y es completamente diferente de la que caracteriza las adiciones de reactivos electrofílicos. Estos efectos son especialmente marcados en el caso de la adición de  $F$  y, en menor grado, de  $H$ . Queda demostrada la importancia de los isómeros *ipso*, principalmente en el caso del  $F$ . Para *o*-xileno, el  $Cl$  también se adiciona de preferencia en uno de los carbonos metil-sustituídos. Sin embargo, la energía libre de Gibbs para todos los aductos del cloro es positiva, en concordancia con datos experimentales que indican que el cloro reacciona con los compuestos aromáticos

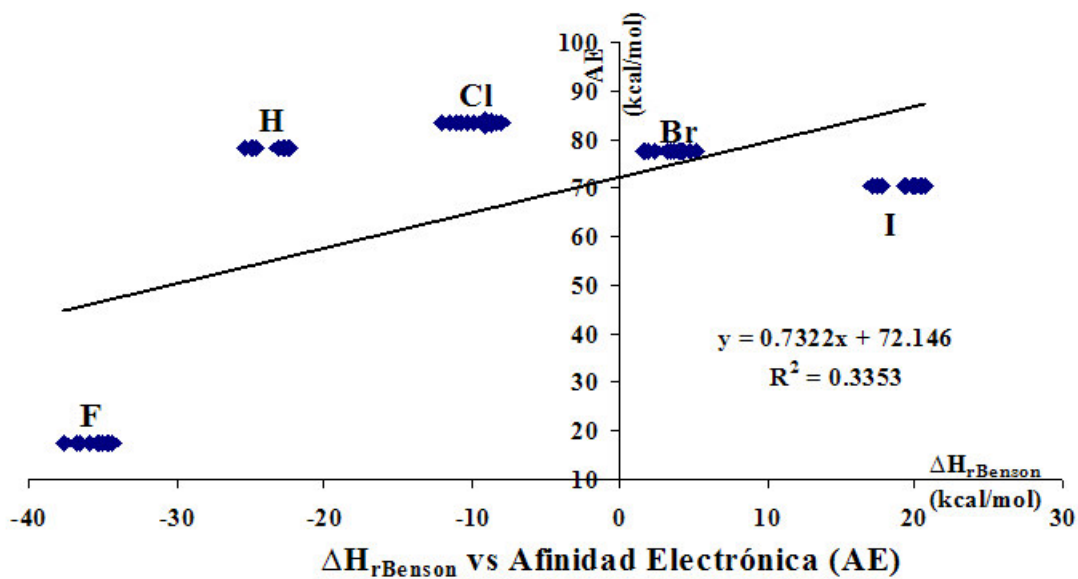


Figura 10.2.

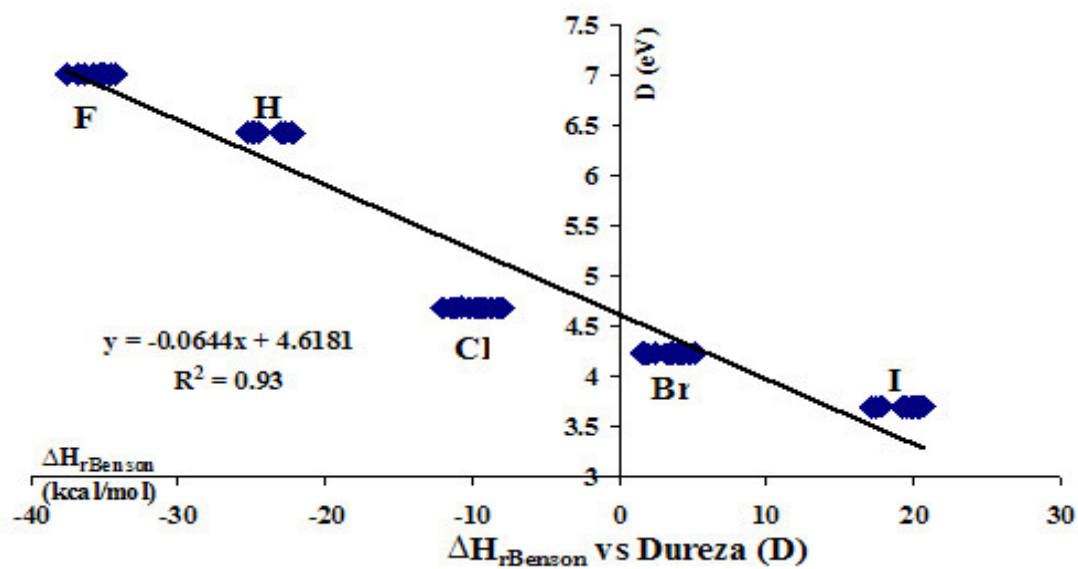


Figura 10.3.

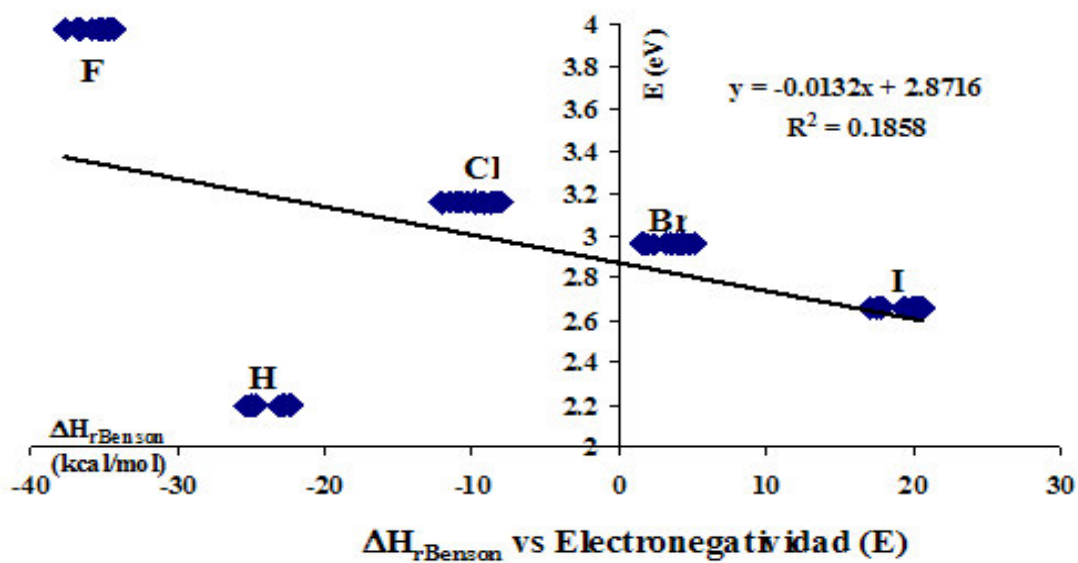


Figura 10.4.

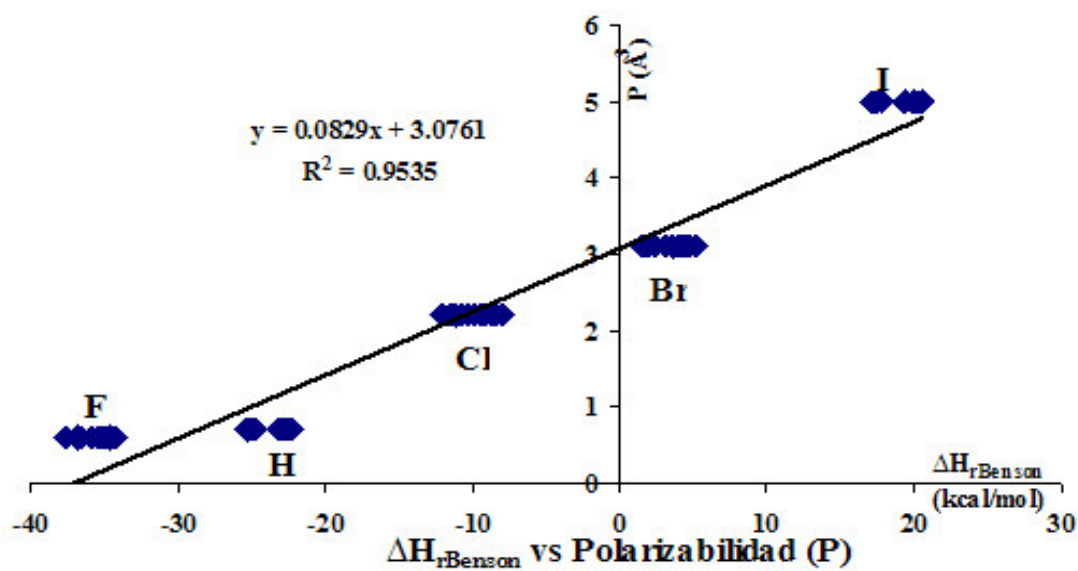


Figura 10.5.

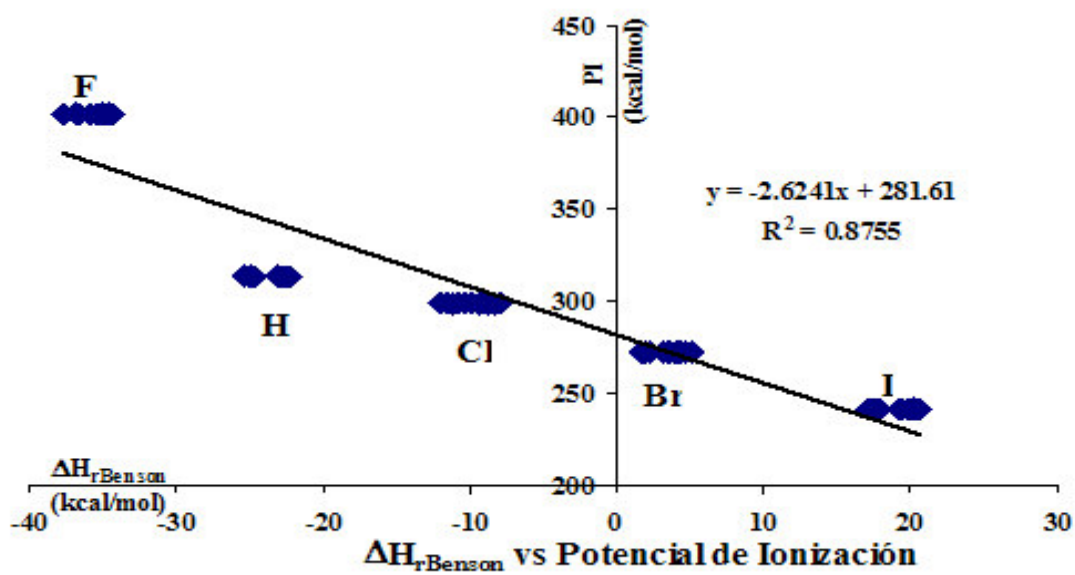


Figura 10.6.

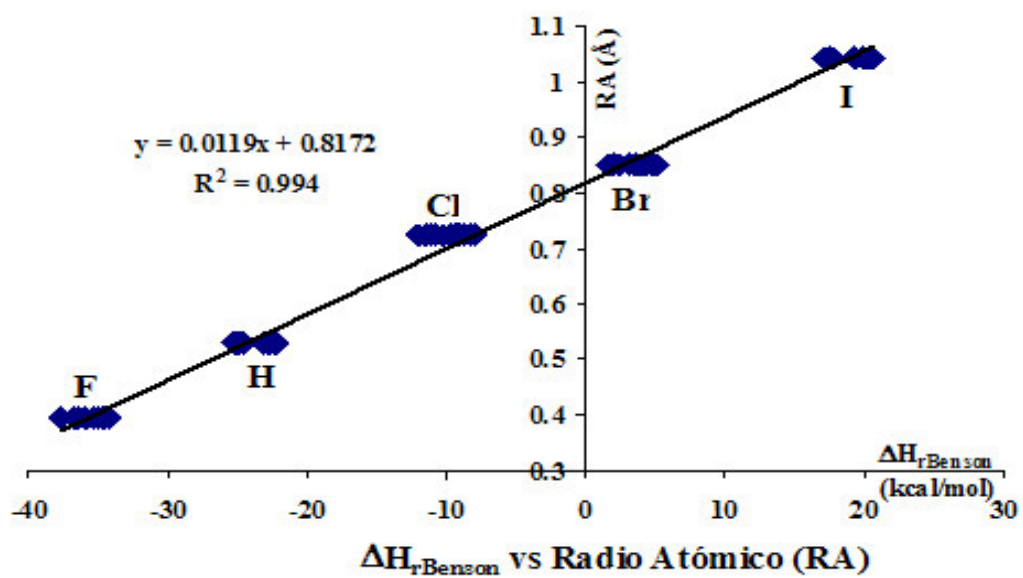


Figura 10.7.

abstrayendo un hidrógeno de la cadena lateral.

En el *m*-xileno, el isómero más estable con *H*, *F* y *Cl* corresponde a la adición en el carbono 2, igual que con el radical *OH*. El átomo  $O(^3P)$ , en cambio, se adiciona de preferencia en el  $C_4$ , como los reactivos electrofílicos, y la posición más desfavorecida resulta ser  $C_2$ . En general el comportamiento del átomo de oxígeno es un poco diferente del de los demás átomos estudiados. En el *p*-xileno, solamente el F da preferencia al isómero *ipso*.

Los calores de reacción para la formación de los aductos fueron determinados también utilizando las reglas de aditividad de Benson. Los  $\Delta_r H_{298}^\circ$  calculados con DFT concuerdan razonablemente con los estimados con las reglas de Benson, mientras que se observan grandes discrepancias con los valores PMP2. Sin embargo, se encontró una excelente correlación entre éstos y los valores de Benson. Además se encontró que la estabilidad de los aductos con los diferentes átomos correlaciona especialmente bien con el radio del átomo, con un  $R^2$  igual a 0.99.

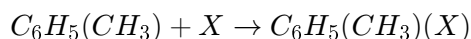
## Capítulo 11

# Conclusiones y Perspectivas

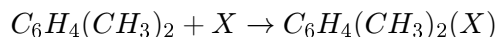
## 11.1 Conclusiones

En esta tesis se estudió el mecanismo, la selectividad de adición y la estabilidad de los aductos formados en la reacción de adición de radicales libres a hidrocarburos aromáticos. Los resultados más novedosos son los siguientes:

1. El hallazgo de la importancia de la adición de radicales libres a la posición *ipso* de hidrocarburos aromáticos sustituidos. Se obtuvieron resultados nuevos respecto a la estabilidad de los aductos de tolueno y xilenos con los radicales libres: *OH*,  $O(^3P)$ , *H*, *F* y *Cl*. Se encontró que, para la adición de *OH* y *F*, los aductos *ipso* y *orto* son siempre los más favorecidos, cualquiera que sea el método cuántico empleado en el cálculo. Para  $O(^3P)$ , *H* y *Cl*, el aducto *orto* es siempre el más importante, y los métodos empleados a veces están en desacuerdo con respecto a la energía de estabilización del *ipso*, aunque está claro que, en todos los casos, los aductos *ipso* son relativamente importantes. Con la formación de estos aductos, es posible que se puedan proponer nuevos mecanismos de reacción que ayudarían a la identificación de productos que actualmente no se registran experimentalmente.
2. Los resultados teóricos de las energías libres de Gibbs, que indican que el átomo de *Cl* no forma aductos estables con tolueno y xilenos, están de acuerdo con datos experimentales que sugieren que esta reacción procede por abstracción de un átomo de hidrógeno del grupo metilo.
3. La identificación de un complejo pre-reactivo formado entre radicales libres polares y anillos aromáticos, cuya estabilidad es decisiva para explicar que la energía de activación de la reacción de *OH* con tolueno y xilenos es negativa. El complejo pre-reactivo es un complejo de van der Waals que aparece como un mínimo en la superficie de energía potencial. En esta estructura el radical *OH* está enlazado al anillo aromático por dos interacciones débiles caracterizadas por dos puntos críticos de densidad de carga.
4. La determinación de calores de reacción para:

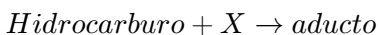


y



con  $X = F$ ,  $O(^3P)$ , *H* y *Cl*. Para estas reacciones no existía información ni teórica ni experimental, y los resultados obtenidos en este trabajo son actualmente los únicos existentes.

5. La determinación teórica de constantes de acoplamiento hiperfino para todos los aductos de  $X$ -tolueno ( $X = F, O(^3P), H$  y  $Cl$ ). Mostramos que debería ser posible probar la formación del aducto *ipso* en base a los valores de constantes de acoplamiento hiperfino características. Este trabajo es una propuesta para que se realicen las medidas experimentales, las cuales serían de gran interés ya que servirían para validar los métodos teóricos y para fomentar el estudio experimental de nuevos caminos de reacción derivados del aducto *ipso*.
6. La obtención de una correlación muy clara entre los calores de reacción de la adición de radicales libres atómicos a compuestos aromáticos y el radio atómico del radical. Se representaron los  $\Delta_r H_{298}^o$  de la reacción:



para  $X = H, F, Cl$  y para los hidrocarburos aromáticos: benceno (a partir de los datos de Behro et. al [158]), tolueno y xilenos en función del radio atómico. La gráfica involucra 42 puntos y presenta una correlación de 0.95. Si se representan los  $\Delta_r H_{298}^o$  obtenidos por el método de Benson es posible incluir los datos estimados para  $Br$  y  $I$ , con lo cual son 70 puntos en total. La correlación que se obtiene en este caso es de 0.99. El orden de estabildades de los radicales  $X$  con tolueno y xilenos es el siguiente:

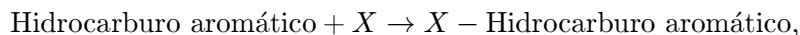


En cuanto a la metodología utilizada,

1. Se ensayaron diferentes métodos para el cálculo de las energías totales de las estructuras de reactivos, complejos de van der Waals, estados de transición y productos, y se llegó a las siguientes conclusiones: (i) es importante utilizar dos metodologías diferentes como MP2 y TFD, para conocer el comportamiento de cada una de ellas en la descripción de geometrías y diferencia de energías, pues la utilización de los dos métodos, simultáneamente, permite sacar conclusiones ponderadas. (ii) Para los métodos TFD que se probaron, fué imposible conseguir los aductos con  $Cl$  cuando se usó B3LYP, por lo que el funcional de BHandHLYP es más recomendable para este caso. (iii) En general, los métodos de funcionales de la densidad tienden a minimizar las interacciones que favorecen la formación de los aductos *ipso*. (iv) Las estructuras tienden a estar mejor calculadas con MP2, mientras que los calores de reacción BHandHLYP coinciden mejor con los valores experimentales.



2. Se validó el método de cálculo para la determinación de buenas constantes de acoplamiento hiperfino para radicales aromáticos. Este método, parametrizado por Barone [103], es el B3LYP con la base EPR-II. La validación se realizó calculando las hcc de aductos para los cuales existen datos experimentales.
3. Se desarrolló y se validó una metodología clara para la aplicación de la reglas empíricas de Benson [8] al cálculo de calores de formación de los aductos aromáticos. Los calores obtenidos para la reacción:



correlacionan notablemente bien con los valores calculados por los métodos de la química cuántica. Esto es especialmente importante en vista de las discrepancias muy grandes observadas en los resultados reportados por diferentes autores para el cálculo de los calores de formación de aductos de radicales libres con hidrocarburos aromáticos.

## 11.2 Perspectivas

El trabajo realizado en esta tesis sugiere varias líneas de investigación a futuro. Algunas de éstas se enumeran a continuación:

1. El estudio de otros sistemas aromáticos, por ejemplo los trimetilbencenos, a fin de verificar la propuesta de que para los radicales *OH*, *F* y *H* los metilos del anillo orientan principalmente a *orto* e *ipso*.
2. El desarrollo de un conjunto de funciones base especialmente adaptado al estudio de reacciones radical-molécula. Para eso se requerirá un estudio sistemático de un aducto, por ejemplo, el OH-tolueno, con un mismo método, por ejemplo el BH&HLYP, utilizando todas las bases conocidas. A partir de ahí se podrán identificar los factores más importantes para una mejor representación de este tipo de reacciones.
3. El estudio de la adición de oxígeno atómico en los estados singulete y triplete a tolueno y xilenos, y de las reacciones que ocurren después de la adición.
4. La determinación de los perfiles de reacción para la abstracción del H del metilo en tolueno y xilenos, por parte de los distintos átomos, principalmente el Cl.
5. El cálculo de las constantes de velocidad de las reacciones estudiadas utilizando la Teoría del Estado de Transición.
6. El estudio de las reacciones subsecuentes a la adición de OH y de radicales atómicos a tolueno y xilenos, principalmente las generadas a partir de los aductos *ipso*.

# Bibliografía

- [1] H. Bravo, R. Sosa, P. Sánchez, E. Bueno, L. González, *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 3843.
- [2] V. Mujica, E. Vega, J. L. Arriaga, M. E. Ruiz, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **1998**, *48*, 1060.
- [3] V. Mujica, E. Vega, G. Sánchez, E. Reyes, J. L. Arriaga, J. Chow, J. Watson, R. Egami, *Atmósfera*, **2001**, *14*, 29.
- [4] L. Meraz, A. Domínguez, M. de la L. Valderrabano, *Contaminación Atmosférica, IV Simposio*, México, D.F. **2002**, 231.
- [5] *California Air Resources Board*, final report, **1992**, Sacramento, Cal. contract no. A8320–130.
- [6] R. Grosjean, K. Fung, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **1984**, *34*, 537.
- [7] B. J. Finleyson–Pitts, J. N. Pitts, *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley Interscience, New York, **1986**.
- [8] N. Cohen, S. W. Benson, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2419. H. E. O’Neal, S. W. Benson, Thermochemistry of Free Radicals. In *Free Radicals*, Kochi, J. K. Ed., Wiley: New York, **1973**, Chapter 17.
- [9] V. H. Uc, I. García–Cruz, A. Hernandez–Laguna; A. Vivier–Bunge; *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 7847.
- [10] V. H. Uc; I. García–Cruz; A. Grand; A. Vivier–Bunge, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 6226.
- [11] V. H. Uc; I. García–Cruz; A. Vivier–Bunge; in *Quantum Systems in Chemistry and Physics*, vol. II, A. Hernández–Laguna et al. (eds.) Advanced Problems and Complex Systems, Kluwer Academic Publishers, **2000**, 241.
- [12] V. H. Uc; A. Hernandez–Laguna; A. Grand; A. Vivier–Bunge, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 5730.

- [13] V. von Richter, , "Organic Chemistry", Kegan Paul, Trench, Trubner, London, **1915**, p. 24.
- [14] C. W. Porter, "The Carbon Compounds", Ginn, New York, **1926** p.312.
- [15] M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **1957**, *61*, 40.
- [16] J. C. Tedder, J. C. Walton, *Acc. Chem. Research*, **1976**, *9*, 183.
- [17] S. S. Shaik, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1446.
- [18] E. S. Huyser, *Free-Radical Chain Reactions*, Wiley Interscience, New York.
- [19] *Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants*, National Service Center for Environmental Publications, Cincinnati, **1997**.
- [20] J. H. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Wiley Interscience, New York, **1986**.
- [21] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, Harper Collins Publishers, New York, **1987**, third edition.
- [22] W. P. L. Carter, R. Atkinson, *Environ. Sci. Technol.*, **1989**, *23*, 864.
- [23] W. P. L. Carter, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **1994**, *44*, 881.
- [24] W. P. L. Carter, "Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds". Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, **1991**.
- [25] W. P. L. Carter, J. A. Pierce, I. L. Malkina, D. Luo, W. D. Long, "Environmental Chamber Studies of Maximum Incremental Reactivities of Volatile Organic Compounds", State Air Pollution Research Center, University of California, USA. **1993**.
- [26] W. P. L. Carter, *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 2513.
- [27] W. P. L. Carter, J. A. Pierce, D. Luo I.L. Malkina. *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 2499.
- [28] J. H. Seinfeld, *Science*, **1989**, *243*, 745.
- [29] R. A. Kenley, J. E. Davenport y D. H. Hendry, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 2740.
- [30] R. A. Perry, R. Atkinson y J. N. Pitts, Jr., *J. Phys. Chem.*, **1977**, *81*, 296.
- [31] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 2*, **1994**, 1.

- [32] R. Knispel, R. Koch, M. Siese, C. Zetzch, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 1375.
- [33] R. Atkinson, S. M. Aschmann, *Int. J. Chem. Kin.*, **1994**, *26*, 929.
- [34] R. Atkinson, S. M. Aschmann, J. Arey, *Int. J. Chem. Kin.*, **1991**, *23*, 77.
- [35] R. S. Karlsson, J. J. Szente, J. C. Ball, M. M. Maricq, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 82.
- [36] R. Atkinson, W. P. L. Carter, A. M. Winer, *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 1605.
- [37] P. B. Shepson, E. O. Edney, E. W. Corse, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 4122.
- [38] N. R. Greiner, *J. Phys. Chem.*, **1970**, *53*, 1284.
- [39] R. Atkinson, R. A. Perry, J. N. Pitts, Jr., *J. Phys. Chem.* **1977**, *66*, 1197.
- [40] C. Sosa, H. B. Schlegel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1986**, *109*, 14.
- [41] Ch. Kuo, Y. Lee, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 3.
- [42] J. V. Michel, D. F. Nava, R. P. Borkowski, W. A. Payne, I. J. Stief, *J. Phys. Chem.*, **1980**, *73*, 6108.
- [43] G. P. Smith, P. W. Fairchild, D. R. Crosley, *J. Phys. Chem.*, **1980**, *81*, 2667.
- [44] F. P. Tully, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, *96*, 148.
- [45] R. Zellner, K. Lorenz, *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 5.
- [46] D. L. Singleton, R. J. Cvetanovic, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 6812.
- [47] G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.*, **1971**, *4*, 240.
- [48] I. García-Cruz, M. Castro, A. Vivier-Bunge, *J. Comp. Chem.*, **2000**, *21*, 716.
- [49] V. H. Uc, *Tesis de maestría*, Universidad Autonoma Metropolitana, México, **1999**.
- [50] M. K. Eberhardt and M. Yoshida, *J. Phys. Chem.*, **1973**, *77*, 589.
- [51] J. G. Traynham, *Chem. Rev.*, **1979**, *79*, 329.
- [52] S. H. Pine, J. B. Hendrikson, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Química Orgánica*, McGraw-Hill, 4a. edición, **1988**.
- [53] R. Köster, K. D. Asmus, *J. Phys. Chem.*, **1973**, *77*, 749.
- [54] M. Attinà, F. Cacace y A. Ricci, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4424.

- [55] K. R. Darnall, R. Atkinson and J. N. Pitts, Jr., *J. Phys. Chem.* **1979** *83*, 1943.
- [56] C. von Sonntag, "The Chemical Basis of Radiation Biology", Chap 5, Taylor & Francis (Eds), London **1987**
- [57] S. Das, D. J. Deeble, C. von Sonntag, *Z. Naturforsch.*, **1985** *40c*, 292.
- [58] S. Fujita, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2540; S. Jovanic, *J. Serb. Chem. Soc.* **1986**, *51*, 389.
- [59] Jolibois, F. Ph. D. Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, **1997**.
- [60] K. Tanaka, S. Sakai, S. Tomiyama, T. Nishiyama, F. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64*, 2677.
- [61] A. M. Mebel, M. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9577.
- [62] D. M. Chipman, R. Liu, X. Zhou, P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5023.
- [63] I. Garcia, V. H. Uc, M. E. Ruiz, Y. G. Smeyers, A. Vivier, *THEOCHEM*, **1995**, *340*, 149.
- [64] R. Liu, K. Morokuma, A. M. Mebel y M. C. Lin, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 9314.
- [65] L. J. Bartolotti, E. O. Edney, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *245*, 119.
- [66] S. J. Vosko, L. Wilk y M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200.
- [67] R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1*, **1989**, 1.
- [68] J. M. Andino, J. N. Smith, R. C. Flagan, W. A. goddard, III, y J. H. Seinfeld, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 10967.
- [69] L. Ackermann, H. Hippler, P. Pagsberg, C. Reihls, J. Troe, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5247.
- [70] M. C. Sauer, Jr., B. Ward, *J. Phys. Chem.*, **1967**, *71*, 3971.
- [71] S. W. Benson, R. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967** *89*, 5351.
- [72] K. Knutti, R. Buehler, *Chem. Phys.*, **1975**, *7*, 229.
- [73] J. A. Manion, R. Louw, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 4127.
- [74] D. Robaugh, W. Tsang, W. *J. Phys. Chem.*, **1986** *90*, 4159.
- [75] F. Market, P. Pagsberg, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 445.

- [76] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J. A. Kerr, T. Murrells, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1994**, *23*, 847.
- [77] I. V. Tokmakov, M. C. Lin, *Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, *33*, 633.
- [78] G. R. H. Jones, R. J. Cvetanovic, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 2444.
- [79] E. Grovenstein, Jr., A. J. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3810.
- [80] J. S. Gaffney, R. Atkinson, J. N. Pitts Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1828.
- [81] R. Atkinson, J. N. Pitts Jr. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1780.
- [82] R. Atkinson, J. N. Pitts Jr. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 295.
- [83] A. J. Colussi, D. L. Singleton, R. S. Irwin, R. J. Cvetanovic, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1900.
- [84] R. Atkinson, J. N. Pitts Jr. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63*, 485.
- [85] T. M. Sloane, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 2267.
- [86] J. M. Nicovich, C. A. Gump, A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1684.
- [87] J. K. Parker, S. R. Davis, *J. Chem. Phys. A*, **2000**, *104*, 4108.
- [88] S. J. Sibener, R. J. Buss, P. Casavecchia, T. Hirooka, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4341.
- [89] A. Hoffmann, M. Klatt, H. Gg. Wagner, *Z. Phys. Chem. (Neue Folge)*, **1990**, *168*, 1.
- [90] E. L. Cochran, F. J. Adrian, V. A. Bowers, V. A. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 2083.
- [91] M. E. Jacox, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 670.
- [92] K. Shobatake, Y. T. Lee, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 1435.
- [93] M. A. Hoffbauer, J. W. Hudgens, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5152.
- [94] J. Ebrecht, W. Hack, H. Gg. Wagner, *H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1989, **93**, 619.
- [95] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. A. Hampson, J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1992**, *21*, 1125.

- [96] R. Atkinson, S. M. Aschmann, *Int. J. Chem. Kin.* **1985**, *17*, 33.
- [97] B. Noziere, R. Lesclaux, M. D. Hurley, M. A. Dearth, T. J. Wallington, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2864.
- [98] J. Shi, M. J. Bernhard, *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 349.
- [99] T. J. Wallington, L. M. Skewes, W. O. Siegl, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **1988**, *45*, 167.
- [100] 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.
- [101] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **1939**, *35*, 509.
- [102] V. I. Minkin, B. Ya. Simkin, R. M. Minyaev, "Quantum Chemistry of Organic Compounds", Springer-Verlag, **1990**.
- [103] V. Barone, *Recent Advances in Density Functional Methods. Part I*; D. P. Chong, Ed. World Scientific Publishing **1996**, Chapter 8, p. 278.
- [104] H. B. Schlegel, M. J. Frisch, "Computational Bottlenecks in Molecular Orbital Calculations", Kluwer Academic Publishers, **1991**.
- [105] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford, New York, **1980**.
- [106] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864.
- [107] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A1133.
- [108] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.*, **1988**, *38*, 3098.
- [109] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1372.
- [110] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecular and Solids. Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecular and Solids*. McGraw-Hill, New York, **1974**.
- [111] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098.
- [112] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988** *37*, 785.
- [113] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200.
- [114] S. S. Shaik, H. B. Schlegel, *Theoretical aspects of physical organic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1992**.

- [115] *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**.
- [116] *Gaussian 98*, Revision A.6, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [117] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1999**.
- [118] P. Pulay, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 556.
- [119] SPARTAN, B. J. Deppmeier, A. J. Driessen, W. J. Hehre, J. A. Johnson, H. C. Johnson, J. M. Leonard, L. Lou, C. Peng, J. Yu, Wavefunction Inc., Irvine CA, **1996**.
- [120] J. B. Foresman, M. J. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1996**.
- [121] N. Cohen, S. W. Benson, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2419. H. E. O'Neal, S. W. Benson, "Thermochemistry of Free Radicals" in *Free Radicals*, J. K. Kochi Ed.; Wiley: New York, **1973**, Chapter 17.
- [122] V. Barone, C. Minichino, H. Faucher, R. Subra, A. Grand, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *205*, 324.
- [123] V. Barone, A. Grand, C. Minichino, R. Subra, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 6355.
- [124] V. Barone, C. Minichino, A. Grand, R. Subra, *J. Chem. Phys.*, **99**, 6787.



- [125] V. Barone, C. Adamo, A. Grand, F. Jolibois, Y. Brunel, R. Subra, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 12618.
- [126] D. M. Chipman, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3294.
- [127] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4201.
- [128] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [129] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- [130] EXTREME program, in AIMPAC, S. W. B. Koning, R. F. W. Bader and T. Tang, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317.
- [131] C. Sosa, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4193.
- [132] I. Díaz-Acosta, J. R. Alvarez-Idaboy, A. Vivier-Bunge, *I. J. Chem. Kin.* **1999**, *31*, 29.
- [133] J. R. Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, A. Vivier-Bunge, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3715.
- [134] J. R. Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, R. J. Boyd, A. Vivier-Bunge, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2018.
- [135] A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, M. E. Ruiz-Santoyo, A. Vivier-Bunge, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 9520.
- [136] M. Francisco-Márquez, J. R. Alvarez-Idaboy, A. Galano, A. Vivier-Bunge, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1392.
- [137] A. Grand, comunicación privada.
- [138] S. Skokov, R. A. Wheeler, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4261.
- [139] I. García-Cruz, M. E. Ruíz-Santoyo, J. R. Alvarez-Idaboy, A. Vivier-Bunge, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 845.
- [140] D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, P. G. Hayman, Th. Just, J. A. Kerr, T. Murrells, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1994**, *23*, 941.
- [141] I. Suh, D. Zhang, R. Zhang, L. T. Molina, M. J. Molina, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 454.
- [142] B. E. Dumdei, R. J. O'Brien, *Nature* **1984**, *311*, 248.

- [143] J. G. Traynham, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 937.a
- [144] J. M. Ravinshankara, S. Wagner, S. Fisher, G. Smith, G.; R. Schiff, R. T. Warson, G. Tesi, D. D. Davis, *Int. J. Chem. Kin.* **1978**, *10*, 783.
- [145] T. Henriksen, W. Snipes, *J. Chem. Phys.*, **1969**, *1997*, 52.
- [146] T. Henriksen, W. Snipes, *Radiat. Res.*, **1970**, *255*, 42.
- [147] Cl. Nicolau, M. McMillan, R.O.C. Norman, *Biochim. Biophys. Acta.* **1968**, *174*, 413.
- [148] S. Gregoli, M. Olast, A. Bertinchamps, *Radiat. Res.* **1976**, *65*, 202.
- [149] G. Behrens, K. Hildenbrand, D. Schulte-Frohlinde, J. N. Herak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1988**, 305.
- [150] K. Hildenbrand, G. Behrens, D. Schulte-Frohlinde, J. N. Herak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. **1989**, 2289.
- [151] H. Dertinger, Cl. Nicolau, *Biochim. Biophys. Acta.* **1970**, *199*, 316.
- [152] V. Barone, C. Adamo, A. Grand, Y. Brunel, M. Fontecave, R. Subra, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1083.
- [153] F. Jolibois, J. Cadet, A. Grand, R. Subra, N. Rega, V. Barone, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 186.
- [154] S. Sekušak, K. R. Liedl, A. J. Sabljčić, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 1583.
- [155] J. M. Ravinshankara, S. Wagner, S. Fisher, G. Smith, R. Schiff, R. T. Warson, G. Tesi and D. D. Davis, *Int. J. Chem. Kin.* **1978**, *10*, 783.
- [156] *The NIST Chemical Kinetics Data on the Web*. Public Beta Release 1.1. Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version). National Institute of Standards and Technology, USA. [http:// kinetics.nist.gov/index.php](http://kinetics.nist.gov/index.php)
- [157] S. H. Pine, J. B. Hendrikson, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 4th edition, **1988**.
- [158] F. Behro, Rayez, M. T. Lesclaux, R. *J. Phys. Chem.* , **1999**, *103*, 5501.
- [159] B. Braïda, P. H. Hiberty, A. Savin, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 7872.
- [160] J. G. Moehlmann, J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 3053.
- [161] Heinemann-Fiedler y Hoyer mann, comunicación privada citada en ref. [94]

- [162] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley,
- [163] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2o. ed. Gaussia, Inc. Pittsburgh, USA, **1996**.
- [164] A. Amano, O. Horie, N. H. Hanh, *Int. J. Chem. Kin.* **1976**, 8, 321.
- [165] P. W. Atkins, *Quanta. A Handbook of Concepts*, Oxford, New York, **1991**, second edition.
- [166] J. Peas, *www.educaplus.org*, Educaplus. **2003**.
- [167] M. Karplus, R. N. Porter, *Atoms and Molecules*, The Benjamin/Cummings Publishing Company. **1970**.

## Apéndice A

Tabla A.1. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* del complejo prerreactivo.

Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-0.002531	-0.486224	0.968381
2	6	1.201137	-0.486006	0.250510
3	6	-1.205886	-0.472855	0.250114
4	6	1.205278	-0.474535	-1.145882
5	6	-1.209417	-0.461255	-1.146283
6	6	-0.001895	-0.458837	-1.849606
7	1	-0.001664	-0.451328	-2.931971
8	1	-2.149822	-0.451911	-1.682574
9	1	2.145909	-0.475445	-1.681854
10	1	-2.146488	-0.472359	0.788700
11	1	2.141501	-0.495851	0.789421
12	6	-0.002625	-0.453363	2.473664
13	1	0.002446	0.573591	2.841664
14	1	-0.887147	-0.945898	2.875066
15	1	0.876774	-0.954738	2.875371
16	1	0.008078	1.766593	-0.514845
17	8	0.013257	2.708224	-0.270546

Tabla A.2. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos *ipso* y *orto*.

<i>ipso</i>								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.047153	0.000042	-0.028988	6	-0.840664	0.000000	-2.120482
2	6	0.057042	-0.000005	1.495026	6	-0.249224	0.000000	-0.736275
3	6	2.450508	-0.000088	3.127089	6	1.398830	-0.000002	1.522425
4	6	0.739237	1.243656	1.983297	6	0.222787	1.199228	-0.172739
5	6	0.739202	-1.243716	1.983223	6	0.222783	-1.199229	-0.172738
6	6	1.847882	-1.224364	2.741565	6	0.998386	-1.196884	0.953261
7	6	1.847917	1.224227	2.741638	6	0.998390	1.196882	0.953260
8	1	0.270182	2.177344	1.698683	1	-0.088299	2.134004	-0.620199
9	1	0.270120	-2.177373	1.698553	1	-0.088307	-2.134005	-0.620197
10	1	2.294326	-2.154545	3.069466	1	1.321068	-2.134720	1.385410
11	1	2.294387	2.154377	3.069595	1	1.321076	2.134716	1.385407
12	1	3.342016	-0.000119	3.736580	1	2.016630	-0.000002	2.409851
13	1	-0.592042	-0.885278	-0.354994	1	-1.459522	-0.881572	-2.265829
14	1	0.944742	0.000039	-0.476348	1	-0.043276	-0.000001	-2.863811
15	1	-0.592013	0.885398	-0.354941	1	-1.459520	0.881574	-2.265830
16	8	-1.323323	0.000000	1.939382	8	-2.034127	0.000006	0.129372
17	1	-1.286360	-0.000022	2.906131	1	-1.754560	-0.000007	1.059954
<i>orto</i>								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.000000	0.000000	0.000000
2	6	0.000000	0.000000	1.344107	6	0.000000	0.000000	1.369542
3	6	1.214989	0.000000	-0.727043	6	1.201325	0.000000	-0.682815
4	1	-0.937204	-0.018952	-0.541421	1	-0.933866	-0.037787	-0.544080
5	6	1.260008	0.079666	2.145879	6	1.203885	0.097038	2.076138
6	6	2.449723	0.020874	-0.032046	6	2.401117	0.023991	0.010878
7	1	-0.924712	0.006432	1.905814	1	-0.929706	-0.010072	1.920922
8	1	1.202127	-0.000740	-1.807042	1	1.208446	-0.011457	-1.764437
9	6	2.513010	0.023454	1.312723	6	2.425885	0.028846	1.379919
10	1	1.286670	-0.724539	2.891147	1	1.202776	-0.083418	3.141403
11	1	3.369093	0.012870	-0.606213	1	3.334928	0.008512	-0.537264
12	8	1.254599	1.274132	2.968436	8	1.228330	2.022072	2.514869
13	6	3.799833	0.025469	2.074570	6	3.706620	0.072394	2.158309
14	1	1.167380	2.008068	2.343603	1	1.131346	2.353599	1.606982
15	1	3.874786	-0.868182	2.699019	1	3.744502	-0.730432	2.894840
16	1	3.839332	0.883501	2.745057	1	3.761913	1.019348	2.694244
17	1	4.658671	0.051864	1.406476	1	4.571932	-0.019075	1.504980

Tabla A.3. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos *meta* y *para*

<i>meta</i>								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	-0.356919	0.052309	-2.628941
2	6	0.000000	0.000000	1.496307	6	-0.360631	0.041855	-1.122457
3	6	1.140061	0.000000	-0.718353	1	0.313692	0.822224	-3.011256
4	1	-0.967328	-0.047472	-0.481712	1	-1.352586	0.258485	-3.020051
5	6	1.378003	0.055930	2.078686	1	-0.027391	-0.906176	-3.025147
6	6	2.401031	0.047319	-0.086578	6	0.196932	-0.989135	-0.417731
7	1	-0.592239	0.845504	1.865242	6	-0.955735	1.084938	-0.417179
8	1	1.097343	-0.025891	-1.799869	6	-0.974800	1.090998	0.964384
9	8	-0.724841	-1.143861	2.006219	6	0.254569	-0.966377	0.986393
10	6	2.496758	0.056672	1.341161	1	0.662318	-1.813852	-0.941177
11	1	1.431176	0.052849	3.160794	1	-1.407589	1.904031	-0.963157
12	1	3.305099	0.047274	-0.680174	6	-0.418557	0.055966	1.668884
13	1	-0.218739	-1.914153	1.712881	1	-1.462269	1.901739	1.489367
14	6	3.866001	0.077252	1.965445	1	0.522816	-1.868346	1.514488
15	1	3.801525	0.086581	3.051540	1	-0.433355	0.049489	2.749100
16	1	4.421186	0.960142	1.647459	8	2.105934	-0.382204	1.270595
17	1	4.442385	-0.797654	1.663225	1	2.027742	0.486717	0.842960
<i>para</i>								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.059768	0.000000	-2.846060	6	2.733929	0.000000	0.403128
2	6	0.091613	0.000000	-1.348911	6	1.284622	0.000001	0.001323
3	1	1.070087	0.000000	-3.264000	1	3.245302	0.882715	0.022648
4	1	-0.450731	0.882741	-3.229641	1	3.245317	-0.882681	0.022591
5	1	-0.450731	-0.882741	-3.229641	1	2.837460	-0.000035	1.489313
6	6	0.129281	-1.218390	-0.617131	6	0.595396	-1.193456	-0.171790
7	6	0.129281	1.218390	-0.617131	6	0.595396	1.193457	-0.171790
8	6	0.223401	1.243297	0.721840	6	-0.725966	1.201342	-0.519832
9	6	0.223401	-1.243297	0.721840	6	-0.725965	-1.201343	-0.519831
10	1	0.086827	-2.150395	-1.169329	1	1.127212	-2.131003	-0.064893
11	1	0.086827	2.150395	-1.169329	1	1.127210	2.131004	-0.064894
12	6	0.241601	0.000000	1.554869	6	-1.443032	0.000000	-0.619187
13	1	0.236295	2.180995	1.261595	1	-1.248495	2.136922	-0.660936
14	1	0.236295	-2.180995	1.261595	1	-1.248494	-2.136923	-0.660934
15	1	1.119581	0.000000	2.210625	1	-2.420443	-0.000001	-1.075526
16	8	-0.858455	0.000000	2.495368	8	-2.371647	-0.000001	1.113342
17	1	-1.656884	0.000000	1.949283	1	-1.578166	0.000005	1.673772

Tabla A.4. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos *ipso* y *orto*

<i>ipso</i>								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.064564	0.000042	-0.045087	6	0.075693	0.000001	-2.291096
2	6	0.053338	-0.000005	1.489104	6	0.060464	0.000000	-0.781474
3	6	2.459202	-0.000089	3.150544	6	0.724591	0.000000	1.972938
4	6	0.741453	1.249545	1.978292	6	0.261581	1.216197	-0.065232
5	6	0.741417	-1.249603	1.978218	6	0.261582	-1.216196	-0.065232
6	6	1.865446	-1.226305	2.755459	6	0.568612	-1.212915	1.287815
7	6	1.865481	1.226168	2.755532	6	0.568611	1.212915	1.287815
8	1	0.279901	2.190027	1.688490	1	0.147251	2.154994	-0.598853
9	1	0.279837	-2.190054	1.688359	1	0.147253	-2.154993	-0.598853
10	1	2.310760	-2.161159	3.086559	1	0.694633	-2.153730	1.815565
11	1	2.310823	2.160990	3.086688	1	0.694632	2.153731	1.815566
12	1	3.350675	-0.000120	3.769062	1	0.969184	0.000000	3.030947
13	1	-0.614951	-0.887194	-0.372458	1	-0.433109	-0.883864	-2.680831
14	1	0.923597	0.000041	-0.511654	1	1.107737	0.000001	-2.661209
15	1	-0.614924	0.887315	-0.372406	1	-0.433109	0.883865	-2.680830
16	8	-1.329754	0.000002	1.941353	8	-1.988124	-0.000002	-0.719983
17	1	-1.301068	-0.000027	2.908900	1	-2.116285	-0.000009	0.245153
<i>orto</i>								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-1.623280	-0.218018	-1.242773	6	-1.587060	-0.361949	-1.198461
2	6	-1.627436	-0.196784	0.134782	6	-1.590730	-0.325901	0.189573
3	6	-0.396543	-0.225731	-1.969464	6	-0.367285	-0.374005	-1.887662
4	1	-2.570114	-0.228826	-1.791007	1	-2.523193	-0.392729	-1.747683
5	6	-0.357317	-0.129040	0.943865	6	-0.371787	-0.251893	0.906460
6	6	0.844497	-0.207235	-1.272848	6	0.844911	-0.346949	-1.185741
7	1	-2.563646	-0.180256	0.699026	1	-2.525346	-0.326200	0.740904
8	1	-0.406981	-0.239927	-3.061560	1	-0.358585	-0.409458	-2.973244
9	6	0.914075	-0.184506	0.109342	6	0.869291	-0.308067	0.206597
10	1	-0.338080	-0.940340	1.700281	1	-0.377935	-0.426468	1.975766
11	1	1.774891	-0.212285	-1.850650	1	1.782947	-0.362204	-1.734344
12	8	-0.367792	1.074955	1.808294	8	-0.341115	1.738396	1.438483
13	6	2.219236	-0.183036	0.865309	6	2.153962	-0.259540	0.985717
14	1	-0.460003	1.828375	1.188121	1	-0.414530	2.101519	0.537634
15	1	2.323122	-1.097459	1.480404	1	2.218384	-1.086773	1.702343
16	1	2.257734	0.664546	1.569911	1	2.190882	0.672254	1.560190
17	1	3.086016	-0.127372	0.189847	1	3.028479	-0.307287	0.331671



Tabla A.5. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos *meta* y *para*.

<i>meta</i>								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-1.353144	0.140329	-1.070535	6	2.592906	-0.696020	0.127116
2	6	-1.348092	0.143247	0.437444	6	1.203167	-0.133933	-0.059676
3	6	-0.184486	0.151689	-1.802639	1	2.835892	-0.809933	1.190312
4	1	-2.329692	0.094474	-1.559377	1	3.352222	-0.036763	-0.307253
5	6	0.039907	0.198841	1.027913	1	2.691543	-1.678705	-0.341388
6	6	1.086877	0.193685	-1.163832	6	0.175737	-0.905807	-0.591453
7	1	-1.952267	0.993717	0.815735	6	0.918508	1.197863	0.304580
8	1	-0.226829	0.122087	-2.895784	6	-0.361406	1.739184	0.136871
9	8	-2.101871	-1.011094	0.969354	6	-1.142794	-0.394438	-0.720895
10	6	1.192232	0.208979	0.267677	1	0.367513	-1.932741	-0.887937
11	1	0.096739	0.196769	2.120649	1	1.712236	1.816876	0.715746
12	1	1.997316	0.199291	-1.769131	6	-1.384377	0.964995	-0.395002
13	1	-1.603609	-1.798566	0.666414	1	-0.548636	2.772313	0.414787
14	6	2.570429	0.227158	0.911300	1	-1.857852	-0.930742	-1.331765
15	1	2.503578	0.234791	2.009173	1	-2.378342	1.375941	-0.535134
16	1	3.144014	1.117102	0.600405	8	-2.081054	-1.288437	0.840610
17	1	3.163382	-0.654477	0.613126	1	-1.536586	-0.899811	1.548503
<i>para</i>								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.120762	0.000000	-2.884819	6	0.183254	0.321417	-2.780970
2	6	0.130749	0.000000	-1.372913	6	0.175236	0.307354	-1.273438
3	1	1.148406	0.000000	-3.297420	1	1.203242	0.320605	-3.176660
4	1	-0.383251	0.892627	-3.288837	1	-0.336981	1.198761	-3.176660
5	1	-0.383251	-0.892627	-3.288837	1	-0.321981	-0.564729	-3.186793
6	6	0.148985	-1.227779	-0.634484	6	-0.883972	0.891033	-0.552584
7	6	0.148985	1.227779	-0.634484	6	1.217043	-0.306844	-0.552583
8	6	0.204138	1.255203	0.741010	6	1.203918	-0.345970	0.833477
9	6	0.204138	-1.255203	0.741010	6	-0.910957	0.859809	0.833476
10	1	0.112919	-2.170830	-1.190512	1	-1.686490	1.383616	-1.095807
11	1	0.112919	2.170830	-1.190512	1	2.049710	-0.746549	-1.095806
12	6	0.208775	0.000000	1.578005	6	0.110621	0.194024	1.558196
13	1	0.202226	2.204332	1.283686	1	2.017630	-0.815178	1.376687
14	1	0.202226	-2.204332	1.283686	1	-1.729211	1.321053	1.376686
15	1	1.078401	0.000000	2.266421	1	0.202617	0.355381	2.624432
16	8	-0.920729	0.000000	2.531536	8	-0.865239	-1.517584	2.095800
17	1	-1.723955	0.000000	1.970089	1	-1.047481	-1.837228	1.194080

## Apéndice B

Tabla B.1. Parámetros geométricos MP2/6-31G\* de los aductos de adición del radical OH en posición 1 y 2 de *m*-xileno.

1								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.000428	-0.000257	-0.002251	6	-0.027723	0.026095	0.089564
2	6	0.001117	-0.000382	1.525987	6	-0.028662	0.006379	1.595769
3	6	2.275637	-0.000267	3.303750	6	0.602703	-0.003624	4.310096
4	6	0.651212	1.241598	2.059155	6	0.186981	1.201792	2.309150
5	6	0.642130	-1.246555	2.058164	6	0.182197	-1.197861	2.285710
6	6	1.702110	-1.222278	2.888590	6	0.455407	-1.195085	3.628466
7	6	1.705553	1.244289	2.885251	6	0.462534	1.213090	3.647787
8	1	0.193126	2.176240	1.738464	1	0.075141	2.141640	1.772452
9	1	0.187469	-2.183982	1.746973	1	0.068573	-2.134307	1.746967
10	1	2.130768	-2.153711	3.250985	1	0.584406	-2.137018	4.155016
11	1	3.131257	0.000430	3.972861	1	0.826772	-0.012340	5.374429
12	1	-0.531523	-0.884638	-0.366457	1	-0.525351	-0.862859	-0.301281
13	1	1.023508	-0.007363	-0.382936	1	1.001779	0.049661	-0.281329
14	1	-0.518180	0.892503	-0.364889	1	-0.556950	0.906781	-0.277980
15	8	-1.408490	0.003361	1.874298	8	-2.011581	-0.028503	1.688601
16	1	-1.436189	0.021617	2.848967	1	-2.120463	-0.057686	2.660923
17	6	2.319021	2.521346	3.397203	6	0.628335	2.509313	4.400138
18	1	2.286898	2.559013	4.490936	1	-0.195434	2.662014	5.104582
19	1	3.369567	2.594310	3.097779	1	1.558972	2.512820	4.975045
20	1	1.790310	3.394492	3.007497	1	0.647049	3.360214	3.714829
2								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.019921	-0.000004	-0.003112	6	-1.193077	-0.294717	-1.296580
2	8	-0.118617	0.000005	1.450066	6	-1.215554	-0.305139	0.074615
3	1	1.069389	-0.000007	-0.163479	6	0.009688	-0.284446	-1.978282
4	6	-0.614595	1.266557	-0.553419	1	-2.128018	-0.328486	-1.850843
5	6	-0.614600	-1.266571	-0.553403	6	0.001040	-0.215352	0.767295
6	1	-1.077033	0.000008	1.635068	6	1.208428	-0.259352	-1.289905
7	6	0.048676	2.538279	-0.124798	1	0.012743	-0.286803	-3.064897
8	6	-1.714100	1.225976	-1.329373	6	1.223582	-0.269220	0.081394
9	6	-1.714104	-1.225995	-1.329357	1	0.000761	-0.398479	1.838026
10	6	0.048666	-2.538289	-0.124765	1	2.147023	-0.265532	-1.838962
11	6	-2.293494	-0.000011	-1.737092	8	-0.028789	1.725890	1.211389
12	1	1.079352	2.579640	-0.498909	6	2.500816	-0.233829	0.869921
13	1	0.105151	2.590287	0.966613	1	-0.031076	2.055973	0.289745
14	1	-0.488445	3.413824	-0.498358	1	2.545463	-1.062261	1.583939
15	1	-2.157801	2.155935	-1.680671	1	2.546388	0.699469	1.438311
16	1	-2.157809	-2.155957	-1.680643	1	3.373685	-0.296071	0.215718
17	1	1.079342	-2.579659	-0.498876	6	-2.497644	-0.307423	0.856030
18	1	-0.488459	-3.413837	-0.498314	1	-3.364649	-0.395362	0.196994
19	1	0.105142	-2.590283	0.966646	1	-2.521820	-1.136818	1.569918
20	1	-3.180808	-0.000013	-2.361246	1	-2.573865	0.624121	1.424014

Tabla B.2. Parámetros geométricos MP2/6-31G\* de los aductos de adición del radical OH en posición 4 y 5 de *m*-xileno.

4								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.261666	0.285824	-3.014248	6	-1.520154	-0.300630	-0.737988
2	6	-0.310687	0.249807	-1.516851	6	-1.521491	-0.290479	0.632097
3	1	0.732897	0.577075	-3.376609	6	-0.327342	-0.310155	-1.439163
4	1	-0.981981	1.003556	-3.416455	1	-2.461975	-0.344034	-1.280144
5	1	-0.484907	-0.697545	-3.440161	6	-0.323018	-0.190410	1.342396
6	6	0.207386	-0.870166	-0.804441	6	0.866820	-0.285662	-0.725636
7	6	-0.808496	1.345354	-0.768488	1	-2.458593	-0.296203	1.180588
8	1	-1.213093	2.200590	-1.307120	6	0.894960	-0.268585	0.640405
9	1	0.576376	-1.715829	-1.385455	1	-0.324356	-0.367838	2.412188
10	6	0.227427	-0.939315	0.536014	1	1.807051	-0.313120	-1.274854
11	6	-0.820879	1.336707	0.576498	8	-0.296554	1.743451	1.772195
12	6	0.744141	-2.125008	1.289664	6	2.181018	-0.231441	1.412891
13	6	-0.229976	0.221735	1.376959	1	-0.408573	2.069348	0.856241
14	1	-1.204465	2.182827	1.140254	1	2.222560	-1.042762	2.146493
15	8	0.865654	0.716332	2.193922	1	2.241805	0.714952	1.957658
16	1	-0.946194	-0.132270	2.133342	1	3.046026	-0.319980	0.751293
17	1	1.116984	-2.897547	0.612316	6	-0.312594	-0.310587	-2.944415
18	1	-0.048961	-2.561154	1.909842	1	-0.182219	0.704324	-3.335307
19	1	1.547056	-1.823261	1.968635	1	0.510558	-0.919429	-3.328494
20	1	1.497556	1.103279	1.559395	1	-1.249041	-0.705169	-3.346750
5								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.000038	0.003984	-0.017473	6	-0.311582	-0.044246	-2.834703
2	1	0.000317	0.035693	1.069854	6	-0.306729	-0.049372	-1.326721
3	6	1.242626	-0.006560	-0.714342	1	0.705183	-0.134940	-3.230243
4	6	-1.242542	0.015434	-0.714344	1	-0.736134	0.885677	-3.223081
5	6	2.516709	0.019176	0.089456	1	-0.898762	-0.878311	-3.226750
6	6	1.247451	-0.048159	-2.057054	6	-0.684950	-1.160911	-0.620381
7	6	-1.248100	-0.026076	-2.057057	6	0.072017	1.088453	-0.626299
8	6	-2.515971	0.063705	0.089451	6	0.091248	1.126051	0.761827
9	6	-0.000367	-0.041976	-2.881736	6	-0.605781	-1.181069	0.780129
10	1	3.392726	0.004428	-0.563230	1	-0.990755	-2.064179	-1.140892
11	1	2.571994	-0.846345	0.757302	1	0.361724	1.979175	-1.182797
12	1	2.567180	0.917919	0.712412	6	-0.289425	0.007272	1.455306
13	1	2.182914	-0.043748	-2.612203	1	-1.090115	-1.983237	1.323874
14	1	-2.183337	-0.005109	-2.612207	1	-0.289023	0.008383	2.541740
15	1	-3.392110	0.064513	-0.563237	8	1.070294	-2.177329	1.021451
16	1	-2.550510	0.963172	0.712449	1	1.656857	-1.547628	0.555320
17	1	-2.586587	-0.800731	0.757257	6	0.510530	2.384043	1.479968
18	8	0.009453	1.067540	-3.814771	1	0.070408	3.268933	1.011879
19	1	-0.008089	-0.914679	-3.551471	1	0.197823	2.359517	2.526755
20	1	0.016524	1.866906	-3.256886	1	1.598478	2.503921	1.457837

Tabla B.3. Parámetros geométricos MP2/6-31G\* de los aductos de adición del radical OH en posición 1 y 3 de *o*-xileno.

1								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.002511	-0.000452	-0.002071	6	0.012218	0.006568	0.079863
2	6	0.001112	-0.000100	1.526657	6	-0.002545	0.015463	1.586905
3	6	2.206873	-0.000152	3.398635	6	0.571295	-0.010512	4.315509
4	6	0.610649	1.266846	2.087632	6	0.151613	1.228353	2.298548
5	6	0.664628	-1.241635	2.045236	6	0.239411	-1.183412	2.276122
6	6	1.680478	-1.226379	2.922913	6	0.481841	-1.201798	3.622870
7	6	1.627659	1.218904	2.970014	6	0.395585	1.188609	3.646075
8	1	0.244141	-2.177646	1.684645	1	0.171503	-2.114985	1.720560
9	1	2.111495	-2.160604	3.274615	1	0.633200	-2.147511	4.135643
10	1	2.028056	2.149888	3.368137	1	0.480408	2.123551	4.195474
11	1	3.025686	0.006277	4.109928	1	0.770687	-0.010553	5.383292
12	1	-0.437806	-0.937903	-0.359221	1	-0.300264	-0.972062	-0.288864
13	1	1.017245	0.092329	-0.384291	1	1.023526	0.213867	-0.286893
14	1	-0.611403	0.825167	-0.377866	1	-0.669257	0.754466	-0.325367
15	8	-1.410924	-0.047915	1.876700	8	-1.993171	-0.035348	1.669605
16	1	-1.435298	-0.128060	2.848964	1	-2.104696	-0.147748	2.635636
17	6	0.005536	2.563516	1.639001	6	-0.044447	2.535089	1.586920
18	1	0.339482	3.387925	2.274393	1	0.090970	3.374356	2.273176
19	1	0.286029	2.800604	0.606182	1	0.660824	2.653827	0.758118
20	1	-1.085839	2.504255	1.674529	1	-1.057000	2.578610	1.173517
3								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.207681	0.200863	-2.214167	6	-1.843868	-0.305068	-0.925139
2	6	0.163915	0.094676	-0.719081	6	-1.852159	-0.340736	0.437548
3	1	0.924241	0.974048	-2.522790	6	-0.635223	-0.264034	-1.604926
4	1	-0.774146	0.502334	-2.588930	1	-2.775483	-0.343824	-1.482733
5	1	0.496747	-0.734752	-2.695428	6	-0.641881	-0.243723	1.143039
6	6	0.739963	-0.906196	-0.011133	6	0.574498	-0.237981	-0.931370
7	6	-0.607627	1.199314	-0.044710	1	-2.784348	-0.374679	0.992551
8	1	-0.245211	2.170462	-0.414620	1	-0.635399	-0.240010	-2.692217
9	6	1.485708	-2.036399	-0.685589	6	0.578235	-0.277288	0.448893
10	6	0.678942	-0.896271	1.406440	1	-0.638571	-0.463010	2.204928
11	6	-0.556616	1.160740	1.446945	8	-0.631374	1.657036	1.634162
12	8	-1.992561	1.197200	-0.488182	6	1.859360	-0.232466	1.231590
13	6	0.019371	0.144909	2.106840	1	-0.766299	2.016062	0.733565
14	1	1.139123	-1.706609	1.963774	1	1.670439	-0.415260	2.291250
15	1	-1.071974	1.961487	1.970012	1	2.327771	0.753606	1.145022
16	1	1.902259	-2.719338	0.058876	1	2.577344	-0.975926	0.871955
17	1	2.313451	-1.663080	-1.295485	6	1.869125	-0.203481	-1.703360
18	1	0.830028	-2.618382	-1.340697	1	2.484992	0.653688	-1.412243
19	1	-2.367290	0.368112	-0.136310	1	2.465359	-1.104848	-1.526373
20	1	0.005234	0.118297	3.193786	1	1.676663	-0.133424	-2.776647

Tabla B.4. Parámetros geométricos MP2/6-31G\* de los aductos de adición del radical OH en posición 4 de *o*-xileno y 1 de *p*-xileno.

4								
Aducto					Estado de Transición			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.006906	-0.002493	0.018769	6	0.096463	0.440423	-2.576688
2	6	-0.023241	0.010795	1.525751	6	0.086887	0.417544	-1.072385
3	1	1.016717	0.012071	-0.369719	1	1.119072	0.439965	-2.969438
4	1	-0.533865	0.868725	-0.377001	1	-0.410228	1.331956	-2.953378
5	1	-0.490623	-0.901665	-0.376418	1	-0.407159	-0.438128	-2.994650
6	6	0.625140	-1.056453	2.241563	6	-0.525541	1.437383	-0.362364
7	6	-0.642723	0.991457	2.197282	6	0.688610	-0.636260	-0.372364
8	1	-1.124827	1.805434	1.659598	6	0.671073	-0.625823	0.993987
9	6	1.315758	-2.167445	1.509152	6	-0.538689	1.449612	1.007077
10	6	0.625046	-1.020745	3.657163	1	-0.974647	2.263469	-0.909376
11	6	-0.670611	1.101675	3.688090	6	-0.010894	0.366093	1.717658
12	6	0.009505	-0.048576	4.356133	1	1.135706	-1.439144	1.545065
13	1	1.132719	-1.823759	4.188875	1	-1.018788	2.258644	1.548085
14	8	-0.092434	2.360088	4.118675	1	0.157275	0.453567	2.783964
15	1	-1.708703	1.185609	4.041265	8	-1.674546	-0.579954	2.167633
16	1	1.741977	-2.886909	2.212589	1	-1.985304	-0.721982	1.250660
17	1	2.129665	-1.794398	0.875720	6	1.381183	-1.747633	-1.118124
18	1	0.626340	-2.709469	0.851054	1	1.801844	-2.475066	-0.420013
19	1	0.032069	-0.036804	5.442256	1	0.688424	-2.277039	-1.780839
20	1	0.832835	2.330957	3.812885	1	2.195614	-1.364654	-1.741924
1								
Aducto					Estado de Transición			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.000559	0.000000	-0.002403	6	-0.031592	0.000000	0.081029
2	6	0.000823	0.000000	1.525176	6	-0.014730	0.000000	1.586989
3	6	2.282134	0.000000	3.345978	6	0.645987	-0.000001	4.328104
4	6	0.648222	1.240084	2.064775	6	0.206101	1.194421	2.293776
5	6	0.648223	-1.240085	2.064774	6	0.206099	-1.194422	2.293776
6	6	1.696108	-1.218160	2.902749	6	0.489118	-1.189934	3.630706
7	6	1.696108	1.218160	2.902750	6	0.489119	1.189933	3.630706
8	1	0.199472	2.179929	1.751001	1	0.086543	2.136825	1.765715
9	1	0.199473	-2.179929	1.750999	1	0.086541	-2.136825	1.765715
10	1	2.115554	-2.154933	3.266500	1	0.617709	-2.135439	4.153596
11	1	2.115553	2.154932	3.266502	1	0.617711	2.135438	4.153597
12	1	-0.524943	-0.888603	-0.365940	1	-0.550750	-0.884634	-0.291435
13	1	1.023320	0.000001	-0.383246	1	0.992524	-0.000001	-0.305456
14	1	-0.524943	0.888604	-0.365940	1	-0.550748	0.884635	-0.291435
15	8	-1.408761	-0.000001	1.873984	8	-2.000097	0.000001	1.703095
16	1	-1.436409	-0.000001	2.848858	1	-2.093466	0.000002	2.677346
17	6	3.497333	-0.000002	4.222546	6	1.004519	-0.000002	5.790263
18	1	3.523647	0.886439	4.863175	1	0.608498	0.885814	6.293774
19	1	3.523621	-0.886420	4.863207	1	0.608468	-0.885801	6.293781
20	1	4.419500	-0.000027	3.626768	1	2.091727	-0.000020	5.925740

Tabla B.5. Parámetros geométricos MP2/6-31G\* del aducto de adición del radical OH en posición 2 de p-xileno.

2								
Posición	Aducto				Estado de Transición			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.024524	-0.025184	0.015036	6	-1.224188	-0.308621	-0.924492
2	6	-0.027719	-0.005627	1.510953	6	-1.204198	-0.275335	0.444976
3	1	1.001170	-0.072828	-0.362446	6	-0.007424	-0.330411	-1.592904
4	1	-0.519130	0.857991	-0.397224	6	-0.000267	-0.172033	1.153271
5	1	-0.541396	-0.917849	-0.359003	6	1.191000	-0.298993	-0.903358
6	6	-0.600878	0.974026	2.241155	1	-2.136313	-0.264827	1.004121
7	6	0.701375	-1.134082	2.188012	1	0.003792	-0.368566	-2.680243
8	6	0.612455	-1.104063	3.680293	6	1.222697	-0.264205	0.467149
9	8	2.092802	-1.158484	1.770709	1	-0.010906	-0.331722	2.226162
10	1	0.323050	-2.093175	1.802749	1	2.125541	-0.335389	-1.459042
11	6	-0.602735	0.953623	3.652179	8	0.045858	1.766746	1.554222
12	1	-1.097912	1.798857	1.733093	6	2.506152	-0.217719	1.243081
13	6	0.031107	-0.110533	4.366191	1	-0.033607	2.082129	0.631044
14	1	1.109943	-1.921996	4.197569	1	2.543819	-1.015147	1.992047
15	1	-1.074419	1.761432	4.204420	1	2.572560	0.738514	1.769911
16	1	2.487554	-0.358904	2.166213	1	3.372174	-0.323447	0.585147
17	6	0.003486	-0.083317	5.871727	6	-2.521602	-0.343301	-1.691808
18	1	-1.026973	-0.082921	6.241182	1	-2.720454	0.619343	-2.173796
19	1	0.488554	0.820690	6.253994	1	-2.494853	-1.105660	-2.475593
20	1	0.517596	-0.951915	6.289972	1	-3.361648	-0.565491	-1.029027

Tabla B.6. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos del *m*-xileno en posiciones 1, 2, 4 y 5.

		1-mxil			2-mxil			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.023372	-0.003815	-0.020809	6	0.014325	0.000000	-0.005264
2	6	-0.004255	-0.004310	1.518153	8	0.090465	0.000000	1.450371
3	6	2.277808	-0.001147	3.328988	1	1.079639	0.000000	-0.289368
4	6	0.654535	1.243064	2.049805	6	-0.633385	1.273117	-0.498183
5	6	0.644397	-1.255846	2.049056	6	-0.633386	-1.273117	-0.498183
6	6	1.714313	-1.226555	2.899825	1	-0.826703	0.000000	1.762681
7	6	1.724809	1.243823	2.901366	6	0.034896	2.557777	-0.105724
8	1	0.211271	2.181262	1.722877	6	-1.787013	1.226744	-1.237656
9	1	0.203170	-2.196699	1.730945	6	-1.787013	-1.226744	-1.237656
10	1	2.140266	-2.158354	3.263719	6	0.034896	-2.557777	-0.105724
11	1	3.127150	-0.004613	4.006119	6	-2.383883	0.000000	-1.614852
12	1	-0.557968	-0.887021	-0.383420	1	1.037903	2.631176	-0.549956
13	1	0.992726	-0.010745	-0.422810	1	0.176731	2.606878	0.979589
14	1	-0.545211	0.887323	-0.382533	1	-0.541589	3.429383	-0.427335
15	8	-1.414873	0.000393	1.878569	1	-2.253209	2.158655	-1.550522
16	1	-1.448238	0.009172	2.845861	1	-2.253209	-2.158655	-1.550522
17	6	2.331223	2.531974	3.408821	1	1.037903	-2.631177	-0.549957
18	1	2.293714	2.584616	4.503244	1	-0.541589	-3.429383	-0.427335
19	1	3.386124	2.612281	3.121336	1	0.176731	-2.606879	0.979589
20	1	1.807283	3.404961	3.011212	1	-3.298664	0.000000	-2.198572
		4-mxil			5-mxil			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.317503	0.300743	-3.037323	6	-0.000038	-0.002769	0.013638
2	6	-0.286524	0.301161	-1.534162	1	-0.000308	-0.018603	1.100973
3	1	0.693706	0.375691	-3.463176	6	1.245176	-0.001214	-0.678772
4	1	-0.892517	1.146283	-3.427601	6	-1.244497	0.040304	-0.678802
5	1	-0.758829	-0.621319	-3.430113	6	2.529278	-0.014014	0.118532
6	6	-0.081532	-0.906350	-0.809823	6	1.252295	0.020365	-2.047294
7	6	-0.416760	1.511149	-0.796956	6	-1.250899	0.062329	-2.047341
8	1	-0.572717	2.439300	-1.343158	6	-2.528316	0.070156	0.118501
9	1	0.015401	-1.833219	-1.373702	6	0.000876	0.051061	-2.874378
10	6	-0.007008	-0.957834	0.556821	1	3.405571	-0.008099	-0.534691
11	6	-0.354009	1.534535	0.566588	1	2.589612	-0.903964	0.755774
12	6	0.188441	-2.238810	1.312822	1	2.594448	0.857737	0.780075
13	6	-0.102263	0.303735	1.384891	1	2.190299	0.035855	-2.596571
14	1	-0.450489	2.467385	1.114919	1	-2.187876	0.109459	-2.596570
15	8	1.076960	0.474893	2.217867	1	-3.403856	0.107961	-0.534663
16	1	-0.899312	0.181653	2.136430	1	-2.563190	0.942043	0.782139
17	1	0.330025	-3.090263	0.641658	1	-2.619547	-0.818688	0.753620
18	1	-0.678008	-2.452024	1.955112	8	0.019450	1.153011	-3.815831
19	1	1.053552	-2.164445	1.980837	1	-0.013799	-0.825617	-3.543391
20	1	1.806456	0.661839	1.608700	1	0.032399	1.959456	-3.280035



Tabla B.7. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de de los aductos del *o*-xileno en posiciones 1, 3 y 4.

		1-oxil			3-oxil			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.001425	-0.014686	-0.018380	6	0.096290	-0.071210	-2.235024
2	6	-0.007873	-0.004413	1.521688	6	0.113475	-0.067115	-0.732358
3	6	2.223817	0.000128	3.404984	1	1.120699	-0.066339	-2.637350
4	6	0.604571	1.272512	2.085366	1	-0.389000	0.836981	-2.605530
5	6	0.655020	-1.249848	2.053124	1	-0.415978	-0.939172	-2.654446
6	6	1.696238	-1.229075	2.935269	6	-0.144393	-1.182035	0.042768
7	6	1.649713	1.219219	2.974222	6	0.449205	1.271190	-0.106504
8	1	0.237285	-2.189144	1.699916	1	1.405693	1.625856	-0.525530
9	1	2.123169	-2.163620	3.290473	6	-0.497892	-2.519420	-0.578206
10	1	2.046543	2.151842	3.370354	6	-0.073436	-1.091205	1.457724
11	1	3.049545	0.007883	4.108867	6	0.528994	1.251011	1.388769
12	1	-0.444393	-0.946157	-0.378708	8	-0.474583	2.303962	-0.548451
13	1	1.022731	0.060406	-0.400713	6	0.259627	0.124197	2.107603
14	1	-0.590172	0.817482	-0.408459	1	-0.283104	-1.974491	2.053563
15	8	-1.426275	-0.048008	1.857257	1	0.775724	2.190456	1.874859
16	1	-1.474881	-0.125993	2.821014	1	-0.647603	-3.279091	0.193407
17	6	-0.002868	2.578507	1.656789	1	0.291681	-2.879198	-1.246804
18	1	0.347750	3.403369	2.283147	1	-1.419275	-2.464683	-1.169095
19	1	0.249367	2.823558	0.616215	1	-1.331424	2.077124	-0.157895
20	1	-1.095424	2.530900	1.712308	1	0.298023	0.148382	3.193799
		4-oxil						
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)						
		X	Y	Z				
1	6	0.003209	0.000685	-0.014897				
2	6	0.010152	-0.011491	1.496862				
3	1	1.020370	-0.000502	-0.424641				
4	1	-0.510914	0.885860	-0.397177				
5	1	-0.502016	-0.882675	-0.423127				
6	6	0.644030	-1.096020	2.198432				
7	6	-0.577460	1.005139	2.198320				
8	1	-1.046547	1.830963	1.668835				
9	6	1.292407	-2.229481	1.453004				
10	6	0.662831	-1.070139	3.619655				
11	6	-0.600315	1.094159	3.695526				
12	6	0.085700	-0.068228	4.346971				
13	1	1.164169	-1.884488	4.138951				
14	8	-0.053570	2.356025	4.155811				
15	1	-1.644150	1.152596	4.045316				
16	1	1.715706	-2.964348	2.142699				
17	1	2.103355	-1.881642	0.799101				
18	1	0.578770	-2.754274	0.804256				
19	1	0.126514	-0.068566	5.432411				
20	1	0.872004	2.363682	3.871239				

Tabla B.8. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos del *p*-xileno en posiciones 1 y 2.

Posición	1-pxil				2-pxil			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.029834	0.000001	-0.021881	6	0.011414	0.018538	-0.012229
2	6	-0.006808	0.000000	1.516199	6	0.011417	0.002751	1.486948
3	6	2.299473	0.000000	3.353904	1	1.036470	0.000551	-0.398572
4	6	0.650699	1.245255	2.052588	1	-0.503197	0.897505	-0.409758
5	6	0.650699	-1.245255	2.052587	1	-0.483332	-0.876872	-0.415052
6	6	1.715638	-1.219741	2.906036	6	-0.637085	0.943940	2.247170
7	6	1.715638	1.219740	2.906037	6	0.786827	-1.110293	2.154379
8	1	0.211948	2.188606	1.737584	6	0.717717	-1.086773	3.652698
9	1	0.211949	-2.188606	1.737581	8	2.169355	-1.127075	1.707129
10	1	2.133093	-2.157611	3.267278	1	0.412057	-2.077881	1.780921
11	1	2.133093	2.157610	3.267280	6	-0.635857	0.904910	3.659364
12	1	-0.558831	-0.887183	-0.383145	1	-1.171880	1.749106	1.747285
13	1	0.985292	0.000001	-0.426397	6	0.056430	-0.125341	4.364699
14	1	-0.558831	0.887184	-0.383144	1	1.261972	-1.877095	4.163910
15	8	-1.416028	-0.000001	1.881464	1	-1.161648	1.673990	4.217986
16	1	-1.446012	-0.000001	2.848924	1	2.577716	-0.331935	2.080173
17	6	3.504685	-0.000002	4.251652	6	0.041660	-0.124715	5.875509
18	1	3.529547	0.886627	4.893404	1	-0.982434	-0.195124	6.260379
19	1	3.529520	-0.886607	4.893438	1	0.470081	0.801574	6.276062
20	1	4.438545	-0.000028	3.670823	1	0.612235	-0.963666	6.282073

## Apéndice C

Tabla C.1. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* para H.

		IPSO					ORTO		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.000000	0.000000	0.000000	
2	6	0.000000	0.000000	1.542500	6	0.000000	0.000000	1.344500	
3	6	2.336943	0.000000	3.254606	6	1.210452	0.000000	-0.733402	
4	6	0.649560	1.244250	2.069865	1	-0.940081	0.000445	-0.536909	
5	6	0.649875	-1.244143	2.070298	6	1.268132	-0.000591	-2.140019	
6	6	1.747057	-1.222460	2.845876	6	2.448145	-0.000595	-0.039168	
7	6	1.746577	1.222525	2.844982	1	-0.933093	-0.000023	1.892674	
8	1	0.211475	2.189058	1.771244	1	1.194654	-0.000478	-1.813087	
9	1	0.211784	-2.189022	1.771909	6	2.516735	-0.001048	1.303360	
10	1	2.187450	-2.153832	3.178802	1	1.287831	-0.866060	2.820134	
11	1	2.187265	2.153880	3.177566	1	3.366829	-0.000629	-0.614560	
12	1	3.213262	0.002369	3.885500	1	1.288616	0.865258	2.819789	
13	1	-0.501473	-0.888389	-0.384765	6	3.812501	-0.000724	2.051027	
14	1	1.024377	0.008289	-0.368283	1	3.886502	-0.875706	2.701688	
15	1	-0.515862	0.880151	-0.384674	1	3.889170	0.878236	2.695993	
16	1	-1.057177	-0.000447	1.849316	1	4.664343	-0.004149	1.373234	
		META					PARA		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.000000	0.000000	0.000000	
2	6	0.000000	0.000000	1.496115	6	0.000000	0.000000	1.498002	
3	6	1.143442	0.000000	-0.711032	1	1.016446	0.000000	-0.403863	
4	1	-0.957881	-0.000076	-0.503268	1	-0.505013	0.881890	-0.393775	
5	6	1.376376	-0.000451	2.086983	1	-0.505018	-0.881886	-0.393775	
6	6	2.405884	0.000025	-0.078300	6	0.035565	-1.217042	2.232484	
7	1	-0.566094	0.865769	1.869166	6	0.036048	1.217028	2.232466	
8	1	1.101577	0.000309	-1.793052	6	0.093277	1.246223	3.573147	
9	1	-0.566054	-0.866112	1.868656	6	0.092777	-1.246243	3.573160	
10	6	2.494926	-0.000382	1.348762	1	0.005792	-2.150090	1.680999	
11	1	1.446625	-0.000820	3.168414	1	0.006628	2.150085	1.680975	
12	1	3.310905	-0.000705	-0.670022	6	0.136463	-0.000013	4.402639	
13	6	3.861899	-0.000270	1.978599	1	0.110913	2.194327	4.094952	
14	1	3.795091	-0.001386	3.064902	1	0.110052	-2.194335	4.094999	
15	1	4.428691	0.879168	1.671335	1	1.036587	-0.000200	5.034791	
16	1	4.429578	-0.878544	1.669605	1	-0.693277	0.000179	5.124202	

Tabla C.2. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* para H.

Posición	IPSO				ORTO			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.000000	0.000000	0.000000
2	6	0.000000	0.000000	1.553511	6	0.000000	0.000000	1.365495
3	6	2.234125	0.000000	3.436474	6	1.213681	0.000000	-0.733665
4	6	0.634680	1.250653	2.103189	1	-0.944805	-0.000177	-0.537912
5	6	0.634933	-1.250632	2.103136	6	1.274304	0.000458	2.159859
6	6	1.683831	-1.224591	2.978210	6	2.452532	-0.000150	-0.044641
7	6	1.683448	1.224550	2.978325	1	-0.936498	-0.000826	1.916881
8	1	0.228520	2.201100	1.764511	1	1.196660	-0.000305	-1.818402
9	1	0.228967	-2.201120	1.764337	6	2.530425	0.000036	1.323325
10	1	2.107479	-2.160553	3.334541	1	1.291550	-0.865235	2.850956
11	1	2.106896	2.160501	3.334928	1	3.374435	-0.000147	-0.622892
12	1	3.064870	0.000898	4.134111	1	1.291577	0.867019	2.849917
13	1	-0.515570	-0.885051	-0.387667	6	3.836443	0.000282	2.061020
14	1	1.024145	-0.002769	-0.383968	1	3.925866	-0.877505	2.716815
15	1	-0.510693	0.887905	-0.387595	1	3.927063	0.880064	2.713995
16	1	-1.069662	-0.000060	1.843960	1	4.689601	-0.001323	1.376853
META					PARA			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.030714	-0.045179	0.006942	6	0.006532	-0.000112	-0.015146
2	6	-0.019796	-0.042510	1.507269	6	0.000582	0.000277	1.488485
3	6	1.128468	-0.010922	-0.716685	1	1.029452	-0.000351	-0.420052
4	1	-0.993868	-0.075667	-0.495176	1	-0.494549	0.885552	-0.419944
5	6	1.360757	0.002334	2.097322	1	-0.494784	-0.885852	-0.419484
6	6	2.395493	0.029446	-0.086218	6	0.017923	-1.218964	2.225512
7	1	-0.620878	0.805332	1.888761	6	0.018506	1.219888	2.224877
8	1	1.082470	-0.014300	-1.803184	6	0.057534	1.252375	3.588449
9	1	-0.565427	-0.926146	1.891217	6	0.056930	-1.250763	3.589096
10	6	2.497663	0.036038	1.338267	1	-0.003712	-2.156804	1.673383
11	1	1.437507	0.007348	3.182326	1	-0.002689	2.157455	1.672267
12	1	3.299295	0.055762	-0.687771	6	0.088446	0.001016	4.418608
13	6	3.867567	0.080403	1.974440	1	0.064407	2.205473	4.110806
14	1	3.804468	0.083188	3.065902	1	0.063335	-2.203580	4.111969
15	1	4.418091	0.976879	1.665602	1	0.980131	0.000963	5.075155
16	1	4.471619	-0.783698	1.673344	1	-0.752049	0.001416	5.138791

Tabla C.3. Parámetros geométricos BH&HLYP/6-31G\*\* de los aductos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* para H.

Posición	IPSO				ORTO			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.033462	-0.000400	-0.011610	6	0.002022	-0.000046	-0.007303
2	6	0.020292	-0.000442	1.526766	6	0.000066	0.000153	1.349063
3	6	2.324827	0.001084	3.296751	6	1.211074	-0.000545	-0.734748
4	6	0.675086	1.243771	2.046757	1	-0.934531	0.000168	-0.542628
5	6	0.676822	-1.243812	2.046604	6	1.265950	-0.000128	2.143385
6	6	1.757132	-1.218169	2.866706	6	2.443399	-0.000836	-0.045721
7	6	1.755451	1.219559	2.866877	1	-0.930907	0.000516	1.893411
8	1	0.256558	2.187163	1.730636	1	1.196533	-0.000709	-1.811246
9	1	0.259616	-2.187748	1.730360	6	2.515545	-0.000651	1.311787
10	1	2.193353	-2.146845	3.200466	1	1.281599	-0.861917	2.823147
11	1	2.190323	2.148834	3.200731	1	3.359041	-0.001240	-0.617925
12	1	3.182332	0.001588	3.947704	1	1.282130	0.861864	2.822884
13	1	-0.554978	-0.880672	-0.379283	6	3.812780	-0.000696	2.050913
14	1	0.969548	0.000483	-0.428017	1	3.896803	-0.873320	2.699590
15	1	-0.556472	0.879027	-0.379180	1	3.898249	0.873652	2.697102
16	1	-1.025316	-0.001193	1.862473	1	4.660984	-0.002326	1.373582
	META				PARA			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.005695	-0.000021	0.003017	6	-0.002316	-0.000003	-0.001231
2	6	-0.003136	-0.000275	1.496392	6	0.010597	-0.000004	1.494595
3	6	1.148519	0.000045	-0.711915	1	1.008329	-0.000009	-0.412544
4	1	-0.959573	0.000101	-0.499834	1	-0.506395	0.878874	-0.394418
5	6	1.369872	-0.000384	2.088163	1	-0.506412	-0.878869	-0.394417
6	6	2.406846	-0.000103	-0.078494	6	0.037686	-1.214029	2.226579
7	1	-0.569154	0.861743	1.870231	6	0.038163	1.214020	2.226565
8	1	1.106907	0.000208	-1.790074	6	0.094493	1.245090	3.579981
9	1	-0.569159	-0.862419	1.869931	6	0.094003	-1.245102	3.579997
10	6	2.501706	-0.000301	1.340134	1	0.009240	-2.144076	1.678344
11	1	1.441490	-0.000545	3.165205	1	0.010084	2.144073	1.678319
12	1	3.307284	-0.000049	-0.670822	6	0.135449	-0.000009	4.406423
13	6	3.862984	-0.000365	1.976018	1	0.108761	2.190527	4.098711
14	1	3.795727	-0.001097	3.059119	1	0.107898	-2.190538	4.098740
15	1	4.434948	0.875136	1.675497	1	1.030298	-0.000181	5.040686
16	1	4.435419	-0.875151	1.674330	1	-0.692635	0.000158	5.125075

Tabla C.4. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* para O.

Posición	IPSO				ORTO			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.000000	0.000000	0.000000
2	6	0.000000	0.000000	1.557589	6	0.000000	0.000000	1.344627
3	6	2.399096	0.000000	3.155758	6	1.211145	0.000000	-0.729790
4	6	0.655694	1.248876	2.065845	1	-0.939268	-0.002562	-0.537657
5	6	0.655694	-1.248876	2.065846	6	1.271409	0.028538	2.133695
6	6	1.784536	-1.224209	2.794572	6	2.449129	0.036289	-0.043388
7	6	1.784536	1.224209	2.794570	1	-0.918148	0.019597	1.915350
8	1	0.164539	2.178469	1.808523	1	1.193541	0.001450	-1.809582
9	1	0.164538	-2.178469	1.808525	6	2.526833	0.042262	1.300699
10	1	2.229651	-2.153041	3.127345	1	1.308749	-0.856774	2.809456
11	1	2.229652	2.153041	3.127342	1	3.364092	0.055360	-0.623874
12	1	3.304582	0.000000	3.744119	8	1.257722	1.061705	3.087029
13	1	-0.508062	-0.889590	-0.368127	6	3.815708	0.083570	2.056397
14	1	1.033472	0.000000	-0.337117	1	3.907114	-0.787225	2.710636
15	1	-0.508062	0.889590	-0.368126	1	3.854498	0.965452	2.695072
16	8	-1.373397	0.000002	1.846152	1	4.668041	0.096449	1.380132
	META				PARA			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.000233	0.000074	0.000055
2	6	0.000000	0.000000	1.496604	6	0.000361	0.001082	1.498028
3	6	1.149262	0.000000	-0.703851	1	1.015879	0.010738	-0.393251
4	1	-0.965519	-0.033408	-0.485173	1	-0.525510	0.869793	-0.393199
5	6	1.370638	-0.016782	2.100426	1	-0.497033	-0.888835	-0.396612
6	6	2.404018	0.016085	-0.060504	6	1.070823	-0.576106	2.229487
7	1	-0.547753	0.898194	1.859690	6	-1.118435	0.492471	2.224220
8	1	1.116170	-0.012670	-1.785716	6	-1.169472	0.468985	3.565106
9	8	-0.817366	-1.016270	2.020230	6	1.077566	-0.626723	3.572309
10	6	2.491927	-0.016633	1.365136	1	1.912498	-0.978010	1.677491
11	1	1.410730	-0.060954	3.181514	1	-1.950585	0.906498	1.666643
12	1	3.311938	0.013257	-0.648002	6	-0.064123	-0.110776	4.391770
13	6	3.856751	-0.055845	1.998148	1	-2.033001	0.835104	4.103512
14	1	3.785615	-0.069169	3.083685	1	1.895430	-1.079818	4.115606
15	1	4.443145	0.814784	1.703433	1	0.308751	0.659191	5.102582
16	1	4.403927	-0.943177	1.679200	8	-0.537391	-1.075127	5.299813

Tabla C.5. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos *ipso*, *orto meta* y *para* para O.

		IPSO					ORTO		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	0.003876	-0.000951	-0.018940	6	0.000000	0.000000	0.000000	
2	6	-0.040020	0.000176	1.565918	6	0.000000	0.000000	1.365383	
3	6	2.301690	0.002943	3.294434	6	1.213327	0.000000	-0.732326	
4	6	0.611850	1.259043	2.085869	1	-0.945137	0.009883	-0.536806	
5	6	0.613431	-1.257073	2.087820	6	1.281884	0.020927	2.156115	
6	6	1.717290	-1.224760	2.892379	6	2.455277	0.020708	-0.052810	
7	6	1.715813	1.229314	2.890403	1	-0.920109	0.026830	1.940489	
8	1	0.139781	2.194586	1.799933	1	1.192556	0.003154	-1.817030	
9	1	0.142577	-2.193689	1.803422	6	2.546513	0.024404	1.315282	
10	1	2.147845	-2.157540	3.247854	1	1.312171	-0.897134	2.810254	
11	1	2.145304	2.163152	3.244361	1	3.372343	0.041720	-0.637875	
12	1	3.175364	0.003967	3.937691	8	1.274302	1.005457	3.138018	
13	1	-0.494808	-0.894151	-0.401790	6	3.846538	0.048746	2.058662	
14	1	1.052387	-0.000473	-0.324986	1	3.967519	-0.852955	2.676354	
15	1	-0.496110	0.890894	-0.403244	1	3.882554	0.900424	2.746721	
16	8	-1.410145	-0.000534	1.794830	1	4.698709	0.108477	1.376849	
		META					PARA		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	-0.019715	-0.038945	-0.010819	6	0.012843	-0.001566	-0.005545	
2	6	-0.006757	-0.029638	1.494630	6	0.001296	-0.000212	1.497553	
3	6	1.142950	0.004298	-0.728657	1	1.039478	-0.001958	-0.399057	
4	1	-0.989955	-0.114612	-0.491211	1	-0.480847	0.887499	-0.412792	
5	6	1.375145	0.019624	2.092392	1	-0.488766	-0.884900	-0.411529	
6	6	2.404415	0.068279	-0.091248	6	-0.187486	-1.202528	2.234527	
7	1	-0.575245	0.877656	1.845705	6	0.191727	1.210736	2.225348	
8	1	1.103160	-0.022585	-1.814732	6	0.229937	1.247548	3.588051	
9	8	-0.801585	-1.029184	2.046588	6	-0.160606	-1.237443	3.599377	
10	6	2.511172	0.059982	1.332285	1	-0.371658	-2.123191	1.684678	
11	1	1.426594	-0.011789	3.177141	1	0.297458	2.138990	1.667237	
12	1	3.308825	0.098447	-0.691801	6	0.055017	0.005592	4.422048	
13	6	3.882308	0.079300	1.967256	1	0.347157	2.182268	4.127637	
14	1	3.818999	0.075462	3.058238	1	-0.334878	-2.158160	4.147470	
15	1	4.444297	0.970249	1.664019	1	0.977379	-0.136810	5.052808	
16	1	4.471918	-0.791935	1.659559	8	-0.892276	0.158733	5.429932	



Tabla C.6. Parámetros geométricos BH&HLYP/6-31G\*\* de los aductos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* para O.

IPSO					ORTO			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.010996	-0.000002	-0.004798	6	0.001795	0.000873	-0.006695
2	6	-0.002642	0.000001	1.553407	6	-0.000915	0.019962	1.349104
3	6	2.395077	0.000001	3.174798	6	1.211897	-0.008725	-0.731091
4	6	0.658543	1.248752	2.058327	1	-0.934154	0.002825	-0.542440
5	6	0.658543	-1.248754	2.058327	6	1.268358	0.032351	2.141044
6	6	1.791905	-1.220816	2.803305	6	2.444740	0.025734	-0.047965
7	6	1.791904	1.220818	2.803305	1	-0.917377	0.052024	1.914558
8	1	0.178593	2.178108	1.797202	1	1.196123	-0.021722	-1.807453
9	1	0.178592	-2.178111	1.797202	6	2.525109	0.048993	1.310217
10	1	2.234163	-2.147156	3.134032	1	1.296374	-0.874246	2.784465
11	1	2.234165	2.147159	3.134032	1	3.357515	0.041334	-0.623899
12	1	3.293107	0.000001	3.768432	8	1.256890	1.023434	3.111138
13	1	-0.519850	-0.884641	-0.372861	6	3.816490	0.093574	2.055606
14	1	1.014676	-0.000007	-0.355710	1	3.928127	-0.780563	2.698371
15	1	-0.519842	0.884647	-0.372858	1	3.855993	0.964044	2.705488
16	8	-1.359455	0.000000	1.846683	1	4.663625	0.124220	1.378391
META					PARA			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.006254	-0.014746	0.003065	6	-0.011547	-0.024353	0.005549
2	6	-0.005614	-0.006805	1.498525	6	-0.010875	-0.019955	1.500909
3	6	1.152590	0.001450	-0.704205	1	0.999222	-0.013752	-0.392115
4	1	-0.967299	-0.051511	-0.482343	1	-0.540799	0.836615	-0.393927
5	6	1.364295	-0.031928	2.100975	1	-0.503940	-0.914436	-0.387831
6	6	2.405114	0.016802	-0.061044	6	1.070975	-0.562587	2.235363
7	1	-0.527140	0.910822	1.846165	6	-1.108346	0.501399	2.229747
8	1	1.118797	-0.009460	-1.782216	6	-1.159861	0.481778	3.581277
9	8	-0.835118	-0.981387	2.032104	6	1.080974	-0.612257	3.587804
10	6	2.498594	-0.017733	1.356460	1	1.924575	-0.938731	1.691710
11	1	1.406745	-0.080783	3.177360	1	-1.927178	0.942199	1.681097
12	1	3.307821	0.026704	-0.649834	6	-0.061377	-0.105244	4.423267
13	6	3.857332	-0.053995	1.996550	1	-2.005609	0.891906	4.107625
14	1	3.784913	-0.075958	3.078726	1	1.922068	-1.025813	4.118863
15	1	4.443959	0.818199	1.716019	1	0.306874	0.653238	5.124141
16	1	4.414756	-0.932258	1.678472	8	-0.589165	-1.181466	5.150083

Tabla C.7. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* para F.

Posición	IPSO				ORTO			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.001532	-0.000179	0.000358	6	0.000000	0.000000	0.000000
2	6	-0.000832	-0.000449	1.525403	6	0.000000	0.000000	1.343200
3	6	2.298358	0.001030	3.258898	6	1.214416	0.000000	-0.727404
4	6	0.616864	1.244876	2.074337	1	-0.937719	0.004363	-0.540005
5	6	0.618729	-1.244937	2.074034	6	1.263213	-0.022965	-2.131730
6	6	1.705102	-1.223695	2.862501	6	2.448804	0.052301	-0.034770
7	6	1.703188	1.225065	2.862732	1	-0.921199	0.014918	1.909220
8	1	0.146119	2.175310	1.784654	1	1.200388	0.000140	-1.807212
9	1	0.149340	-2.175986	1.784114	6	2.512766	0.057718	1.309105
10	1	2.133124	-2.152668	3.215952	1	1.301732	-0.918028	2.768784
11	1	2.129920	2.154521	3.216483	1	3.366869	0.096596	-0.608501
12	1	3.171611	0.001504	3.894051	9	1.255472	1.063350	3.052246
13	1	-0.515408	-0.886412	-0.365846	6	3.789655	0.149231	2.080474
14	1	1.023046	0.000090	-0.374973	1	3.895295	-0.703577	2.755258
15	1	-0.515763	0.885988	-0.365530	1	3.789219	1.046062	2.699457
16	9	-1.379161	-0.001560	1.899318	1	4.651955	0.175883	1.417546
	META				PARA			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.000000	0.000000	0.000000
2	6	0.000000	0.000000	1.490174	6	0.000000	0.000000	1.497316
3	6	1.145188	0.000000	-0.708861	1	1.015814	0.000000	-0.393331
4	1	-0.965300	-0.007389	-0.486626	1	-0.518607	0.873446	-0.393357
5	6	1.362599	-0.076421	2.089773	1	-0.504279	-0.885865	-0.394881
6	6	2.400578	-0.013029	-0.066286	6	1.035209	-0.643623	2.227729
7	1	-0.529471	0.884926	1.866889	6	-1.081840	0.561456	2.227797
8	1	1.109960	0.007241	-1.790488	6	-1.125983	0.535896	3.568417
9	9	-0.772107	-1.100894	1.951159	6	1.035894	-0.694659	3.568309
10	6	2.485522	-0.076322	1.360473	1	1.849826	-1.096050	1.674473
11	1	1.403190	-0.137824	3.169985	1	-1.886836	1.030947	1.674662
12	1	3.308999	-0.014221	-0.652932	6	-0.054668	-0.096327	4.388769
13	6	3.848370	-0.148247	1.993442	1	-1.960586	0.962239	4.107936
14	1	3.775351	-0.189718	3.078084	1	1.828614	-1.194645	4.107771
15	1	4.445783	0.722699	1.722682	1	0.356333	0.625663	5.105168
16	1	4.384771	-1.033405	1.651116	9	-0.633143	-1.112695	5.200063

Tabla C.8. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* para F.

		IPSO					ORTO		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.000000	0.000000	0.000000	
2	6	0.000000	0.000000	1.534155	6	0.000000	0.000000	1.365093	
3	6	2.222323	0.000000	3.408071	6	1.217780	0.000000	-0.726398	
4	6	0.613338	1.250045	2.094200	1	-0.942496	0.007556	-0.540720	
5	6	0.614030	-1.250000	2.093925	6	1.266576	-0.022880	2.155104	
6	6	1.665722	-1.226512	2.964717	6	2.453611	0.029158	-0.037095	
7	6	1.664966	1.226417	2.964939	1	-0.925740	0.014413	1.932247	
8	1	0.174420	2.188479	1.766986	1	1.203937	0.001467	-1.811250	
9	1	0.175352	-2.188455	1.766445	6	2.524000	0.034146	1.332322	
10	1	2.078746	-2.160988	3.335089	1	1.293697	-0.916380	2.804298	
11	1	2.077720	2.160880	3.335664	1	3.376404	0.060262	-0.611885	
12	1	3.053628	0.001314	4.105245	9	1.264828	1.066571	3.076752	
13	1	-0.520541	-0.888175	-0.370733	6	3.813751	0.099165	2.092560	
14	1	1.020907	-0.000019	-0.391542	1	3.929547	-0.771976	2.752426	
15	1	-0.520503	0.888183	-0.370783	1	3.830343	0.982105	2.741443	
16	9	-1.385840	-0.000482	1.900117	1	4.676846	0.138717	1.423177	
		META					PARA		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	-0.019471	-0.024050	0.000795	6	0.000000	0.000000	0.000000	
2	6	-0.006120	0.030284	1.493408	6	0.000000	0.000000	1.502663	
3	6	1.138055	0.002382	-0.726113	1	1.017750	0.000000	-0.402220	
4	1	-0.990489	-0.083924	-0.480923	1	-0.526898	0.871404	-0.402082	
5	6	1.365732	0.037746	2.086344	1	-0.504465	-0.891114	-0.400360	
6	6	2.401033	0.057149	-0.091250	6	1.073606	-0.579126	2.236850	
7	1	-0.568309	0.914864	1.840821	6	-1.102095	0.528585	2.234397	
8	1	1.093941	-0.029593	-1.811548	6	-1.144903	0.507101	3.597697	
9	9	-0.740205	-1.071800	2.013590	6	1.078696	-0.624819	3.600749	
10	6	2.506228	0.060751	1.332674	1	1.911073	-1.001040	1.685493	
11	1	1.418998	0.025181	3.171646	1	-1.934517	0.957555	1.680772	
12	1	3.305770	0.072245	-0.692043	6	-0.037484	-0.065355	4.420583	
13	6	3.875429	0.076816	1.970166	1	-1.998800	0.906224	4.136879	
14	1	3.809541	0.073770	3.061021	1	1.902467	-1.080375	4.142053	
15	1	4.441681	0.965512	1.668050	1	0.347780	0.693592	5.122430	
16	1	4.462665	-0.796653	1.664315	9	-0.558271	-1.085949	5.268316	

Tabla C.9. Parámetros geométricos BH&HLYP/6-31G\*\* de los aductos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* para O.

		IPSO			ORTO			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.012250	-0.000202	-0.002210	6	0.002214	0.000378	-0.006993
2	6	-0.002362	-0.000388	1.520645	6	0.000050	0.012408	1.348203
3	6	2.293525	0.000999	3.277996	6	1.214993	-0.002015	-0.728747
4	6	0.621357	1.243596	2.065811	1	-0.932398	0.003022	-0.544608
5	6	0.623103	-1.243635	2.065495	6	1.260174	-0.016670	2.137752
6	6	1.712733	-1.219871	2.871662	6	2.444018	0.046413	-0.039570
7	6	1.711018	1.221157	2.871971	1	-0.919347	0.032136	1.909837
8	1	0.162381	2.173793	1.771510	1	1.202898	-0.011436	-1.805187
9	1	0.165432	-2.174400	1.770959	6	2.510324	0.063344	1.318960
10	1	2.138143	-2.146924	3.221407	1	1.292323	-0.920338	2.755225
11	1	2.135129	2.148716	3.221952	1	3.360161	0.084286	-0.608617
12	1	3.158392	0.001526	3.919088	9	1.250732	1.035075	3.062911
13	1	-0.530918	-0.882092	-0.367057	6	3.790132	0.154529	2.080045
14	1	0.999482	0.000560	-0.394581	1	3.912594	-0.700784	2.745005
15	1	-0.532158	0.881051	-0.366833	1	3.795114	1.041334	2.709319
16	9	-1.357240	-0.001388	1.898669	1	4.646884	0.194313	1.415595
		META			PARA			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.006400	-0.013493	0.003506	6	0.006327	0.011041	-0.001888
2	6	-0.004678	-0.005530	1.491063	6	-0.005474	-0.009510	1.493516
3	6	1.148677	0.000307	-0.708908	1	1.020733	0.014849	-0.390700
4	1	-0.967847	-0.022734	-0.482679	1	-0.508330	0.885111	-0.390960
5	6	1.355543	-0.090694	2.089222	1	-0.493237	-0.866681	-0.413778
6	6	2.402000	-0.014216	-0.066850	6	1.028183	-0.649227	2.221892
7	1	-0.510989	0.893481	1.854865	6	-1.083233	0.552527	2.222027
8	1	1.112497	0.011121	-1.786605	6	-1.135179	0.515878	3.575036
9	9	-0.787202	-1.064177	1.962725	6	1.023373	-0.712688	3.574886
10	6	2.492644	-0.078672	1.350608	1	1.839198	-1.104162	1.673729
11	1	1.397658	-0.155908	3.164883	1	-1.888447	1.017778	1.673989
12	1	3.305078	-0.005083	-0.655015	6	-0.054863	-0.096663	4.394334
13	6	3.849153	-0.146140	1.991822	1	-1.969609	0.937408	4.111108
14	1	3.773950	-0.198115	3.072740	1	1.811725	-1.215220	4.110888
15	1	4.445096	0.727777	1.737467	1	0.370172	0.649934	5.070678
16	1	4.398253	-1.020528	1.649739	9	-0.605592	-1.064592	5.242084

Tabla C.10. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* para Cl.

		IPSO			ORTO			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.037232	-0.000213	-0.024338	6	0.000000	0.000000	0.000000
2	6	0.062041	-0.000342	1.498870	6	0.000000	0.000000	1.344794
3	6	2.267298	0.000971	3.349665	6	1.213687	0.000000	-0.720920
4	6	0.702810	1.240535	2.012057	1	-0.937511	-0.026972	-0.539162
5	6	0.704560	-1.240448	2.011732	6	1.256657	0.093603	2.121522
6	6	1.729854	-1.219973	2.880358	6	2.441401	-0.050921	-0.026321
7	6	1.728131	1.221279	2.880678	1	-0.924217	-0.010281	1.905558
8	1	0.293260	2.175469	1.652465	1	1.204272	0.004993	-1.800931
9	1	0.296331	-2.175865	1.651894	6	2.503515	-0.049932	1.320798
10	1	2.157439	-2.152163	3.225409	1	1.258921	-0.586228	2.975055
11	1	2.154400	2.153981	3.225973	1	3.359995	-0.124472	-0.595738
12	1	3.087032	0.001458	4.052471	17	1.276017	1.749097	2.986783
13	1	-0.567364	-0.885943	-0.370830	6	3.790289	-0.157757	2.075005
14	1	0.968552	0.000552	-0.444077	1	3.763067	-1.006040	2.762533
15	1	-0.568613	0.884860	-0.370598	1	3.963094	0.736503	2.674704
16	17	-1.692728	-0.001661	2.114758	1	4.630703	-0.291670	1.396988
		META			PARA			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.000000	0.000000	0.000000
2	6	0.000000	0.000000	1.481424	6	0.000000	0.000000	1.497200
3	6	1.151235	0.000000	-0.702294	1	1.015636	0.000000	-0.393499
4	1	-0.959149	-0.045428	-0.496098	1	-0.520404	0.872493	-0.393355
5	6	1.341432	0.170718	2.088357	1	-0.504038	-0.886554	-0.392657
6	6	2.398382	0.067390	-0.054424	6	1.059586	-0.592425	2.228090
7	1	-0.714921	0.719738	1.881847	6	-1.075306	0.567007	2.226453
8	1	1.120269	-0.033697	-1.783412	6	-1.126719	0.525053	3.568213
9	17	-0.729720	-1.603059	2.074934	6	1.050460	-0.657133	3.570300
10	6	2.471671	0.173260	1.366345	1	1.912710	-0.976896	1.681892
11	1	1.377734	0.255407	3.166868	1	-1.861271	1.073106	1.678643
12	1	3.311124	0.059500	-0.634428	6	-0.106547	-0.190671	4.366949
13	6	3.824340	0.305799	2.010627	1	-1.948183	0.976488	4.106897
14	1	3.736698	0.400564	3.090791	1	1.875563	-1.100000	4.110532
15	1	4.350746	1.180957	1.629405	1	0.204908	0.384569	5.238716
16	1	4.438392	-0.568317	1.792805	17	-0.908075	-1.665161	5.182205

Tabla C.11. Parámetros geométricos BHandHLYP/6-31G\*\* de los aductos *ipso*, *orto*, *meta* y *para* para Cl.

		IPSO			ORTO			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.084090	-0.000241	-0.044636	6	0.034039	-0.022288	0.004197
2	6	0.127678	-0.000292	1.459726	6	0.039836	-0.038650	1.364248
3	6	2.240213	0.000944	3.404539	6	1.242847	-0.002858	-0.713123
4	6	0.754495	1.237226	1.967630	1	-0.902221	-0.043838	-0.528851
5	6	0.756248	-1.237057	1.967299	6	1.292133	0.051821	2.117892
6	6	1.739515	-1.215889	2.906197	6	2.468208	-0.046461	-0.030286
7	6	1.737794	1.217199	2.906521	1	-0.878157	-0.062503	1.926063
8	1	0.375128	2.168908	1.581807	1	1.230497	0.013778	-1.789708
9	1	0.378203	-2.169172	1.581224	6	2.534645	-0.064354	1.335015
10	1	2.150591	-2.145206	3.265556	1	1.299986	-0.547489	3.018743
11	1	2.147555	2.147002	3.266126	1	3.383776	-0.091570	-0.598535
12	1	3.015880	0.001393	4.151092	17	1.295154	1.811991	2.975216
13	1	-0.634758	-0.881300	-0.355528	6	3.825925	-0.158780	2.077811
14	1	0.884041	0.000477	-0.539703	1	3.825365	-1.011654	2.755494
15	1	-0.635952	0.880152	-0.355297	1	3.986621	0.729352	2.684947
16	17	-1.666771	-0.001663	2.183917	1	4.664056	-0.267703	1.397872
		META			PARA			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.001146	0.040199	-0.003227	6	-0.004537	-0.008525	-0.009712
2	6	0.012071	0.053903	1.465483	6	0.001452	0.003521	1.485837
3	6	1.164849	0.017228	-0.709663	1	1.004763	-0.006358	-0.410954
4	1	-0.954272	0.003337	-0.497690	1	-0.533088	0.851157	-0.411608
5	6	1.337333	0.216359	2.079442	1	-0.502043	-0.900447	-0.390779
6	6	2.407233	0.072878	-0.059029	6	1.066109	-0.572622	2.212379
7	1	-0.733857	0.713919	1.889411	6	-1.061490	0.585229	2.210905
8	1	1.134569	-0.029963	-1.786090	6	-1.100508	0.563911	3.569565
9	17	-0.714857	-1.625211	2.066955	6	1.067876	-0.616026	3.571243
10	6	2.486152	0.192023	1.350714	1	1.908715	-0.972406	1.670076
11	1	1.372034	0.312551	3.152013	1	-1.853909	1.075574	1.667260
12	1	3.315723	0.048178	-0.638539	6	-0.075624	-0.133995	4.350657
13	6	3.832598	0.303143	2.005774	1	-1.913192	1.022480	4.106543
14	1	3.741104	0.440625	3.077811	1	1.893620	-1.049213	4.109365
15	1	4.396572	1.141699	1.604016	1	0.204332	0.381706	5.259076
16	1	4.421380	-0.594960	1.832775	17	-0.919970	-1.684056	5.170585

Tabla C.12. Densidad de espín, contacto de Fermi y constante acoplamiento para los aductos *ipso* de Hidrógeno, Oxígeno y Fluor con B3LYP/EPR-II, y Cloro con B3LYP/6-311G\*\*//BHandHLYP/6-31g\*\*.

Posición	HIDRÓGENO				OXÍGENO			
	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)
1	C	-0.057534	-0.03072	-12.32291	C	-0.062374	-0.04631	-9.28817
2	C	0.421761	0.03626	14.54474	C	0.406667	0.03911	7.84489
3	C	-0.189922	-0.03588	-14.39426	C	-0.171960	-0.03122	-6.26110
4	C	0.542035	0.04641	18.61717	C	0.555515	0.04531	9.08696
5	C	-0.189906	-0.03589	-14.39612	C	-0.171319	-0.03127	-6.27174
6	C	0.421858	0.03627	14.54938	C	0.405975	0.03904	7.83043
7	C	0.056764	0.07984	32.02784	C	0.107734	0.10733	21.52664
8	H	-0.023143	-0.00667	-10.64437	H	-0.020686	-0.00634	-5.05829
9	H	0.009560	0.00272	4.33355	H	0.009138	0.00281	2.23758
10	H	-0.030759	-0.00860	-13.70931	H	-0.030525	-0.00857	-6.83491
11	H	0.009561	0.00272	4.33450	H	0.009131	0.00281	2.23899
12	H	-0.023152	-0.00668	-10.64710	H	-0.020676	-0.00634	-5.05406
13	H	0.000179	-0.00022	-0.35170	H	0.000077	0.00005	0.03814
14	H	-0.001875	-0.00108	-1.72160	H	0.014812	0.00805	6.42177
15	H	0.000177	-0.00022	-0.35153	H	0.000075	0.00005	0.03613
16	H	0.054395	0.03200	51.03408	O	0.968417	0.11326	-12.25030
Posición	FLUOR				CLORO			
	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)
1	C	-0.005025	-0.01497	-6.00398	C	-0.049696	0.00182	0.7303
2	C	0.403796	0.03110	12.47436	C	0.3947	0.02421	9.7099
3	C	-0.170422	-0.03115	-12.49442	C	-0.193093	-0.02747	-11.01787
4	C	0.525422	0.04049	16.24289	C	0.5108	0.03187	12.7825
5	C	-0.170490	-0.03116	-12.49986	C	-0.193093	-0.02747	-11.01785
6	C	0.404216	0.03114	12.49081	C	0.394697	0.02421	9.70984
7	C	0.032048	0.04251	17.05328	C	0.013543	0.0309	12.39619
8	H	-0.020521	-0.00596	-9.50614	H	-0.020858	-0.00539	-8.60109
9	H	0.007765	0.00228	3.64099	H	0.008364	0.00197	3.14514
10	H	-0.027754	-0.00778	-12.40607	H	-0.028541	-0.00693	-11.05143
11	H	0.007768	0.00228	3.64338	H	0.008364	0.00197	3.14514
12	H	-0.020543	-0.00597	-9.51472	H	-0.020858	-0.00539	-8.60104
13	H	0.003870	0.00163	2.59206	H	0.003131	0.00077	1.22699
14	H	-0.000161	0.00154	2.44943	H	0.001263	0.00048	0.77276
15	H	0.003872	0.00163	2.59317	H	0.003131	0.00077	1.22673
16	F	0.026159	0.07290	109.43903	Cl	0.168144	0.12797	20.02172

Tabla C.13. Densidad de espín, contacto de Fermi y constante acoplamiento para los aductos *orto* de Hidrógeno, Oxígeno y Fluor con B3LYP/EPR-II, y Cloro con B3LYP/6-311G\*\*//BHandHLYP/6-31g\*\*.

Posición	HIDRÓGENO				OXÍGENO			
	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)
1	C	0.395807	0.03010	12.07232	C	0.408840	0.04525	9.07495
2	C	-0.069425	-0.03011	-12.07639	C	-0.050843	-0.05793	-11.61927
3	C	0.423847	0.02915	11.69136	C	0.425801	0.04821	9.67009
4	C	-0.189975	-0.03248	-13.02957	C	-0.178696	-0.03115	-6.24673
5	C	0.537999	0.03743	15.01481	C	0.524371	0.04386	8.79770
6	C	-0.187845	-0.03255	-13.05806	C	-0.181572	-0.03166	-6.34927
7	C	-0.029199	-0.01382	-5.54218	C	-0.027674	-0.01325	-2.65771
8	H	0.057804	0.02897	46.20963	H	0.165930	0.08394	66.94056
9	H	-0.022972	-0.00615	-9.80850	H	-0.021391	-0.00668	-5.32913
10	H	0.009537	0.00229	3.65978	H	0.010393	0.00333	2.65367
11	H	-0.030290	-0.00781	-12.45403	H	-0.028829	-0.00819	-6.53393
12	H	0.009544	0.00224	3.57576	H	0.010113	0.00308	2.45571
13	H	0.000791	0.00028	0.45298	H	0.000847	0.00042	0.33246
14	H	0.018215	0.00792	12.63719	H	0.019329	0.00964	7.68503
15	H	0.018263	0.00795	12.68154	H	0.014888	0.00971	7.74362
16	H	0.057897	0.02902	46.28256	O	0.908491	0.11818	-12.78255
Posición	FLUOR				CLORO			
	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)
1	C	0.381268	0.03486	13.98424	C	0.364041	0.02375	9.5267
2	C	0.021344	-0.01830	-7.34021	C	-0.043963	0.00965	3.86953
3	C	0.388190	0.03139	12.59247	C	0.365322	0.02181	8.7493
4	C	-0.167258	-0.03182	-12.76389	C	-0.178979	-0.0254	-10.18905
5	C	0.513515	0.04080	16.36613	C	0.475083	0.02953	11.84738
6	C	-0.177223	-0.03314	-13.29414	C	-0.187515	-0.02628	-10.54232
7	C	-0.024885	-0.01304	-5.23062	C	-0.026732	-0.01093	-4.38267
8	H	0.039563	0.02340	37.31626	H	0.023201	0.01307	20.83982
9	H	-0.019671	-0.00578	-9.22130	H	-0.018943	-0.00501	-7.98382
10	H	0.008342	0.00254	4.05199	H	0.007785	0.00183	2.92594
11	H	-0.026882	-0.00765	-12.20311	H	-0.026711	-0.00644	-10.26796
12	H	0.008973	0.00270	4.31400	H	0.008435	0.002000	3.18942
13	H	0.000944	0.00051	0.81895	H	0.000648	0.00025	0.39308
14	H	0.018597	0.00954	15.21697	H	0.013775	0.00704	11.2231
15	H	0.016294	0.01036	16.52916	H	0.01627	0.00835	13.31497
16	F	0.018891	0.07729	116.02968	Cl	0.208282	0.14163	22.15867



Tabla C.14. Densidad de espín, contacto de Fermi y constante acoplamiento para los aductos *meta* de Hidrógeno, Oxígeno y Fluor con B3LYP/EPR-II, y Cloro con B3LYP/6-311G\*\*//BHandHLYP/6-31g\*\*.

Posición	HIDRÓGENO				OXÍGENO			
	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)
1	C	-0.170669	-0.03626	-14.54556	C	-0.159837	-0.03142	-6.30244
2	C	0.551769	0.04726	18.95636	C	0.544899	0.04517	9.05983
3	C	-0.192818	-0.03689	-14.79804	C	-0.186873	-0.03237	-6.49177
4	C	0.437319	0.03732	14.96881	C	0.448736	0.04854	9.73469
5	C	-0.070207	-0.03321	-13.32011	C	-0.064652	-0.05718	-11.46851
6	C	0.397548	0.03450	13.83918	C	0.395374	0.04322	8.66939
7	C	0.011536	0.00540	2.16463	C	0.010352	0.00523	1.04987
8	H	-0.031427	-0.00868	-13.83944	H	-0.030064	-0.0084	-6.70069
9	H	0.009645	0.00277	4.41698	H	0.010519	0.00332	2.64952
10	H	-0.023723	-0.00697	-11.11726	H	-0.022507	-0.00697	-5.56211
11	H	0.057272	0.03383	53.95912	H	0.165378	0.08492	67.72299
12	H	-0.021915	-0.00640	-10.21390	H	-0.020064	-0.0062	-4.94179
13	H	-0.001152	-0.00047	-0.75697	H	-0.000888	-0.00036	-0.28501
14	H	-0.005312	-0.00339	-5.40400	H	-0.004551	-0.0029	-2.31621
15	H	-0.005344	-0.00340	-5.42739	H	-0.005249	-0.00316	-2.51915
16	H	0.057479	0.03394	54.13366	O	0.919426	0.1216	-13.15245
Posición	FLUOR				CLORO			
	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)
1	C	-0.162293	-0.03250	-13.03778	C	-0.181365	-0.02647	-10.61734
2	C	0.542811	0.04435	17.79190	C	0.520462	0.03199	12.83273
3	C	-0.186054	-0.03368	-13.51088	C	-0.196969	-0.0278	-11.14959
4	C	0.427221	0.03511	14.08475	C	0.408338	0.02448	9.82078
5	C	0.008853	-0.01709	-6.85381	C	-0.0542	0.00378	1.51477
6	C	0.375012	0.03158	12.66803	C	0.358535	0.0212	8.5049
7	C	0.010426	0.00473	1.89644	C	0.011207	0.0037	1.48532
8	H	-0.029705	-0.00832	-13.26587	H	-0.028555	-0.00695	-11.08582
9	H	0.008795	0.00256	4.08743	H	0.008557	0.00202	3.21704
10	H	-0.022027	-0.00649	-10.35447	H	-0.02122	-0.00556	-8.86475
11	H	0.038509	0.02448	39.04399	H	0.026594	0.01596	25.44959
12	H	-0.019772	-0.00575	-9.16645	H	-0.018428	-0.0048	-7.65711
13	H	-0.001009	-0.00041	-0.66175	H	-0.000924	-0.00034	-0.54152
14	H	-0.005208	-0.00316	-5.03351	H	-0.004308	-0.00243	-3.86921
15	H	-0.005254	-0.00308	-4.91099	H	-0.005049	-0.00269	-4.29799
16	F	0.019694	0.07998	120.07218	Cl	0.177324	0.14234	22.26907

Tabla C.15. Densidad de espín, contacto de Fermi y constante acoplamiento para los aductos *meta* de Hidrógeno y Oxígeno y Fluor con B3LYP/EPR-II, y Cloro con B3LYP/6-311G\*\*//BHandHLYP/6-31g\*\*.

Posición	HIDRÓGENO				OXÍGENO			
	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)
1	C	0.522833	0.05008	20.08704	C	0.504419	0.04505	9.03462
2	C	-0.187130	-0.03642	-14.60804	C	-0.169674	-0.02919	-5.85450
3	C	0.412073	0.03541	14.20224	C	0.411151	0.04412	8.84960
4	C	-0.068929	-0.03278	-13.14764	C	-0.063271	-0.05480	-10.99032
5	C	0.412079	0.03541	14.20251	C	0.410149	0.04445	8.91506
6	C	-0.187132	-0.03642	-14.60814	C	-0.169054	-0.02912	-5.84074
7	C	-0.040307	-0.01964	-7.87695	C	-0.033475	-0.01702	-3.41319
8	H	0.009451	0.00265	4.22704	H	0.008751	0.00262	2.08569
9	H	-0.022320	-0.00660	-10.52880	H	-0.020415	-0.00636	-5.07050
10	H	0.054833	0.03269	52.14310	H	0.159915	0.08210	65.47141
11	H	-0.022320	-0.00660	-10.52896	H	-0.020329	-0.00635	-5.06074
12	H	0.009451	0.00265	4.22711	H	0.008799	0.00263	2.10026
13	H	0.008542	0.00494	7.87402	H	0.008191	0.00483	3.84996
14	H	0.008536	0.00493	7.86885	H	0.007735	0.00454	3.62038
15	H	0.033393	0.01878	29.94761	H	0.032517	0.01847	14.73264
16	H	0.056946	0.03375	53.83272	O	0.924592	0.12437	-13.45154
e	FLUOR				CLORO			
Posición	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)	Átomo	Densidad de espín	Fermi Contact (a.u.)	hcc (Gauss)
1	C	0.503499	0.04505	18.07196	C	0.560655	0.03872	15.5339
2	C	-0.168824	-0.03139	-12.59089	C	-0.194904	-0.03005	-12.05374
3	C	0.385636	0.03144	12.61278	C	0.410974	0.02556	10.25148
4	C	0.012077	-0.01412	-5.66280	C	-0.052716	-0.02036	-8.16813
5	C	0.391013	0.03179	12.75017	C	0.414268	0.02575	10.33098
6	C	-0.170098	-0.03160	-12.67397	C	-0.195864	-0.03018	-12.10436
7	C	-0.035583	-0.01782	-7.14806	C	-0.046111	-0.01785	-7.16006
8	H	0.007912	0.00224	3.57317	H	0.00848	0.00194	3.09889
9	H	-0.019839	-0.00584	-9.31576	H	-0.022009	-0.00558	-8.90673
10	H	0.033982	0.02212	35.28231	H	0.034798	0.01829	29.17001
11	H	-0.020071	-0.00591	-9.42767	H	-0.022188	-0.00563	-8.97629
12	H	0.007953	0.00225	3.59063	H	0.008519	0.00195	3.11217
13	H	0.007377	0.00427	6.81496	H	0.008507	0.0043	6.8516
14	H	0.009630	0.00563	8.97289	H	0.009576	0.00486	7.74925
15	H	0.032933	0.01882	30.02444	H	0.034693	0.01758	28.03831
16	F	0.022404	0.08647	129.81435	Cl	0.043322	0.14745	23.06918

# Apéndice D

Tabla D.1. Calores de formación (en kcal/mol) para los aductos X-aromático.

Molécula	Posición	H	F	O	Cl	Br	I
Benceno		49.16	4.16	61.96	39.56	50.76	64.66
Tolueno	I	41.76	-4.34	52.76	31.26	42.76	57.56
	O	41.36	-3.64	54.16	32.36	43.56	57.97
	M	41.36	-3.64	54.16	31.76	42.96	56.86
	P	39.16	-4.84	51.96	29.56	40.76	54.66
<i>o</i> -xileno	I	33.96	-11.46	44.96	24.14	35.64	50.44
	3	33.56	-10.76	47.04	25.24	36.44	50.34
	4	31.36	-12.96	44.84	22.44	33.64	47.54
<i>m</i> -xileno	I	33.96	-12.14	44.96	22.86	34.36	49.76
	2	33.56	-11.44	46.36	25.16	35.26	50.26
	4	31.36	-13.64	44.16	22.36	32.46	47.46
<i>p</i> -xileno	5	33.56	-11.44	46.36	23.96	34.06	49.06
	I	31.76	-14.34	42.76	21.26	32.76	49.66
	2	33.56	-11.44	46.36	24.56	34.66	47.56

Tabla D.2. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos con H en la posición 1, 2, 4 y 5 del *m*-xileno.

		1			2			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.016239	0.004697	0.000345	6	0.053269	0.000000	-0.073610
2	6	-0.019301	-0.001097	1.542390	1	0.173173	0.000000	1.022283
3	6	2.267775	-0.001018	3.302762	1	1.091125	0.000000	-0.445361
4	6	0.618449	1.241145	2.087908	6	-0.630155	1.266962	-0.501055
5	6	0.614280	-1.247414	2.079028	6	-0.630155	-1.266962	-0.501055
6	6	1.694780	-1.220873	2.881594	6	0.028905	2.544883	-0.088545
7	6	1.693150	1.240851	2.887965	6	-1.769706	1.225062	-1.213899
8	1	0.181713	2.184048	1.775803	6	-1.769706	-1.225062	-1.213900
9	1	0.186378	-2.192609	1.767836	6	0.028905	-2.544883	-0.088545
10	1	2.132744	-2.150167	3.224270	6	-2.372691	0.000000	-1.591182
11	1	3.135512	-0.000470	3.948065	1	1.044880	2.605637	-0.487037
12	1	-0.486320	-0.876026	-0.400649	1	0.113873	2.605922	0.999461
13	1	1.049173	0.003132	-0.343709	1	-0.528830	3.412000	-0.438021
14	1	-0.480137	0.892576	-0.392221	1	-2.243507	2.153880	-1.510279
15	1	-1.083428	-0.000694	1.824856	1	-2.243507	-2.153880	-1.510279
16	6	2.318117	2.518022	3.381618	1	1.044880	-2.605637	-0.487037
17	1	2.307955	2.557551	4.471336	1	-0.528830	-3.412000	-0.438021
18	1	3.358614	2.587387	3.062473	1	0.113873	-2.605922	0.999461
19	1	1.785880	3.388457	3.002694	1	-3.288271	0.000000	-2.164003
		4			5			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.008591	-0.003995	0.003517	6	0.000318	0.035665	-0.030042
2	6	0.003091	0.004232	1.501382	1	0.000461	0.051966	1.052845
3	1	1.001883	-0.084366	-0.406933	6	1.240293	0.014465	-0.729511
4	1	-0.451950	0.909033	-0.391751	6	-1.239837	0.036412	-0.729513
5	1	-0.578925	-0.850228	-0.382288	6	2.514426	0.015113	0.072562
6	6	0.215834	-1.206357	2.227176	6	1.250103	-0.005487	-2.072145
7	6	-0.136975	1.203911	2.238202	6	-1.249997	0.016637	-2.072147
8	1	-0.300839	2.127656	1.694965	6	-2.513760	0.059608	0.072557
9	1	0.320985	-2.126946	1.661132	6	-0.000055	-0.006810	-2.893329
10	6	0.282040	-1.255993	3.564138	1	3.387958	-0.001480	-0.576467
11	6	-0.082341	1.227635	3.582864	1	2.558848	-0.855017	0.728218
12	6	0.496974	-2.529657	4.319426	1	2.573706	0.902617	0.703285
13	6	0.141799	-0.010309	4.392966	1	2.193709	-0.021572	-2.604591
14	1	-0.200340	2.161379	4.117207	1	-2.193738	0.017254	-2.604595
15	1	1.033885	0.105226	5.028223	1	-3.387448	0.058479	-0.576474
16	1	-0.677340	-0.146435	5.115866	1	-2.557326	0.948021	0.703282
17	1	0.590653	-3.381111	3.647603	1	-2.573576	-0.809601	0.728211
18	1	-0.333292	-2.720436	5.004068	1	0.007516	0.848732	-3.584617
19	1	1.401293	-2.471353	4.930393	1	-0.007807	-0.882821	-3.558474

Tabla D.3. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos con H en la posición 1, 3 y 4 *o*-xileno.

		1					3		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	0.095487	-0.019070	-0.015662	6	0.166722	0.182520	-2.221618	
2	6	-0.022338	0.009723	1.524477	6	0.148358	0.098213	-0.726015	
3	6	2.226774	-0.003180	3.334841	1	0.637783	1.114239	-2.546504	
4	6	0.577714	1.268762	2.098399	1	-0.852820	0.194989	-2.616453	
5	6	0.580463	-1.237775	2.098360	1	0.697842	-0.643488	-2.686148	
6	6	1.648305	-1.224408	2.913009	6	0.730561	-0.895989	-0.016875	
7	6	1.643662	1.219794	2.917723	6	-0.581771	1.226206	-0.050331	
8	1	0.140351	-2.177849	1.787730	1	-0.140425	2.183232	-0.370627	
9	1	2.065746	-2.157266	3.270486	6	1.467190	-2.034864	-0.686106	
10	1	2.061411	2.146994	3.293790	6	0.661032	-0.892507	1.401427	
11	1	3.084059	-0.000552	3.991519	6	-0.604770	1.148691	1.441125	
12	1	-0.325737	-0.945008	-0.407601	1	-1.610707	1.273476	-0.440578	
13	1	1.144540	0.031768	-0.303774	6	-0.012083	0.140999	2.098283	
14	1	-0.436396	0.814326	-0.472394	1	1.130665	-1.693248	1.955516	
15	1	-1.100944	0.016811	1.748059	1	-1.117360	1.935190	1.979564	
16	6	-0.055741	2.567188	1.699836	1	1.862490	-2.722079	0.059443	
17	1	0.368178	3.397268	2.262487	1	2.306009	-1.675994	-1.282210	
18	1	0.080099	2.777330	0.637214	1	0.812827	-2.604112	-1.346107	
19	1	-1.132829	2.542956	1.882919	1	-0.043018	0.107831	3.180076	
		4							
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)							
		X	Y	Z					
1	6	-0.005660	0.000183	0.003922					
2	6	0.005007	0.006429	1.509945					
3	1	1.007914	-0.004052	-0.398897					
4	1	-0.519573	0.879275	-0.380017					
5	1	-0.510661	-0.885219	-0.384303					
6	6	0.645815	-1.076791	2.206395					
7	6	-0.573125	1.004011	2.192452					
8	1	-1.050994	1.811542	1.649706					
9	6	1.300199	-2.198034	1.457387					
10	6	0.648165	-1.058866	3.622071					
11	6	-0.606862	1.082953	3.686282					
12	6	0.077637	-0.074009	4.339673					
13	1	1.133135	-1.878597	4.140291					
14	1	-0.154863	2.027746	4.022350					
15	1	-1.648247	1.150421	4.034377					
16	1	1.721689	-2.926257	2.148308					
17	1	2.109740	-1.841872	0.815628					
18	1	0.593803	-2.723619	0.810543					
19	1	0.103644	-0.102228	5.421155					

Tabla D.4. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos con H en la posición 1 y 2 del *p*-xileno.

Posición	1				2			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.049632	0.003128	0.005395	6	0.017477	0.014537	0.001241
2	6	0.007216	-0.001920	1.546528	6	0.011999	-0.000426	1.496915
3	6	2.430767	0.010252	3.171467	1	1.038668	0.070153	-0.384228
4	6	0.671622	1.241975	2.054991	1	-0.543366	0.861064	-0.391181
5	6	0.689992	-1.239408	2.046197	1	-0.420192	-0.903337	-0.399318
6	6	1.815447	-1.209149	2.776229	6	-0.616283	0.932323	2.237952
7	6	1.797414	1.223217	2.784834	6	0.753989	-1.124974	2.158617
8	1	0.220002	2.187097	1.777727	6	0.715164	-1.089827	3.654524
9	1	0.252414	-2.189132	1.762226	1	1.797734	-1.124786	1.807851
10	1	2.276500	-2.140821	3.085070	1	0.356651	-2.084538	1.792861
11	1	2.244656	2.159388	3.100309	6	-0.610510	0.902001	3.650944
12	1	-0.565446	-0.883753	-0.363896	1	-1.145978	1.735584	1.738115
13	1	0.960736	0.012043	-0.400043	6	0.074732	-0.138117	4.348177
14	1	-0.578533	0.884878	-0.357620	1	1.236888	-1.881695	4.179317
15	1	-1.037848	-0.010880	1.892582	1	-1.127389	1.669958	4.210087
16	6	3.651625	0.016246	4.039261	6	0.053264	-0.129278	5.853144
17	1	3.391138	0.010599	5.101561	1	-0.970098	-0.184525	6.225689
18	1	4.271561	-0.860508	3.853005	1	0.492252	0.790570	6.240794
19	1	4.258504	0.903373	3.859179	1	0.610489	-0.971248	6.259627

Tabla D.5. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos con F en la posición 1, 2, 4 y 5 del *m*-xileno.

		1			2			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.025737	0.000646	0.000123	6	0.078354	0.000000	-0.152665
2	6	0.008013	0.001698	1.525331	9	0.318915	0.000000	1.254211
3	6	2.280359	-0.000955	3.276202	1	1.087085	0.000000	-0.594172
4	6	0.625398	1.244227	2.078480	6	-0.631537	1.265712	-0.515469
5	6	0.612860	-1.245866	2.079770	6	-0.631537	-1.265712	-0.515469
6	6	1.693532	-1.221836	2.881429	6	0.013138	2.528616	-0.042013
7	6	1.698366	1.244318	2.877575	6	-1.770962	1.225085	-1.229121
8	1	0.156575	2.173410	1.776116	6	-1.770962	-1.225085	-1.229121
9	1	0.144176	-2.176332	1.787475	6	0.013138	-2.528616	-0.042013
10	1	2.119029	-2.149304	3.242360	6	-2.357655	0.000000	-1.625946
11	1	3.148360	-0.000239	3.921256	1	1.038267	2.602077	-0.413162
12	1	-0.494158	-0.881509	-0.372069	1	0.068210	2.538074	1.046303
13	1	1.051242	-0.006461	-0.364235	1	-0.540065	3.403897	-0.376481
14	1	-0.480695	0.890886	-0.371131	1	-2.259673	2.152743	-1.502223
15	9	-1.375524	0.007100	1.883020	1	-2.259673	-2.152743	-1.502223
16	6	2.312730	2.518447	3.390297	1	1.038267	-2.602077	-0.413162
17	1	2.295678	2.542776	4.480087	1	-0.540065	-3.403897	-0.376481
18	1	3.354024	2.598153	3.076687	1	0.068210	-2.538074	1.046302
19	1	1.776060	3.389151	3.019422	1	-3.273931	0.000000	-2.197718
		4			5			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.022666	-0.001018	0.003633	6	-0.000128	-0.014712	-0.022107
2	6	-0.007964	-0.000909	1.501029	1	-0.000011	-0.001376	1.060901
3	1	0.992313	-0.013067	-0.402234	6	1.242001	-0.008051	-0.718198
4	1	-0.522608	0.884533	-0.385760	6	-1.241944	0.013930	-0.718200
5	1	-0.536347	-0.880896	-0.383789	6	2.514985	0.022392	0.083920
6	6	0.202292	-1.211653	2.219646	6	1.247890	-0.023838	-2.060233
7	6	-0.109339	1.204751	2.237349	6	-1.248108	-0.001751	-2.060236
8	1	-0.238556	2.133561	1.694351	6	-2.514191	0.066895	0.083915
9	1	0.311905	-2.129504	1.651057	6	-0.000546	-0.062200	-2.871480
10	6	0.265321	-1.263743	3.558326	1	3.387541	0.021090	-0.565899
11	6	-0.060599	1.220707	3.579980	1	2.577014	-0.844099	0.742715
12	6	0.509754	-2.521458	4.328754	1	2.554410	0.914256	0.709494
13	6	0.109109	-0.022106	4.379610	1	2.178449	-0.004593	-2.613093
14	1	-0.133628	2.146630	4.133910	1	-2.178180	0.033960	-2.613097
15	9	1.257685	0.113760	5.214736	1	-3.386631	0.081042	-0.565905
16	1	-0.722987	-0.146985	5.086252	1	-2.537825	0.959313	0.709495
17	1	0.597853	-3.381139	3.667481	1	-2.591548	-0.798366	0.742705
18	1	-0.303860	-2.706659	5.034156	9	0.009079	1.025297	-3.787646
19	1	1.423901	-2.428595	4.914745	1	-0.008463	-0.957008	-3.507995



Tabla D.6. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos con F en la posición 1, 3 y 4 *o*-xileno.

		1					3		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	0.142582	-0.026329	-0.016717	6	0.160034	0.182692	-2.212977	
2	6	0.002541	0.017732	1.504280	6	0.189785	0.106306	-0.718285	
3	6	2.244497	-0.004216	3.293069	1	0.521063	1.157332	-2.549828	
4	6	0.581902	1.278168	2.090519	1	-0.866230	0.088544	-2.569307	
5	6	0.554327	-1.229161	2.115054	1	0.764569	-0.587280	-2.683369	
6	6	1.631611	-1.223626	2.914243	6	0.760319	-0.895760	-0.010081	
7	6	1.661602	1.222306	2.891880	6	-0.501230	1.248277	-0.038074	
8	1	0.058378	-2.149125	1.833970	1	-0.013984	2.191097	-0.325869	
9	1	2.027257	-2.155562	3.296539	6	1.468229	-2.049114	-0.682543	
10	1	2.083230	2.145492	3.271760	6	0.692260	-0.885431	1.406788	
11	1	3.111593	-0.006844	3.936759	6	-0.588712	1.141905	1.442024	
12	1	-0.308532	-0.943714	-0.392700	9	-1.818898	1.361664	-0.571008	
13	1	1.195030	-0.006899	-0.293894	6	-0.007937	0.130556	2.102401	
14	1	-0.366966	0.822267	-0.468851	1	1.152166	-1.690607	1.962656	
15	9	-1.405396	0.033556	1.750349	1	-1.140174	1.917665	1.954957	
16	6	-0.092465	2.563983	1.726059	1	1.887007	-2.725411	0.060045	
17	1	0.340878	3.395631	2.278010	1	2.285575	-1.703371	-1.314653	
18	1	-0.003192	2.780969	0.660105	1	0.786049	-2.623693	-1.308535	
19	1	-1.155797	2.502441	1.954496	1	-0.071362	0.077929	3.181519	
		4							
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)							
		X	Y	Z					
1	6	0.002669	0.004419	0.003839					
2	6	0.000177	0.003539	1.509188					
3	1	1.020356	-0.002799	-0.387627					
4	1	-0.502522	0.888657	-0.378530					
5	1	-0.504128	-0.875841	-0.393044					
6	6	0.632429	-1.082995	2.209462					
7	6	-0.582670	0.995391	2.193720					
8	1	-1.049631	1.820530	1.670434					
9	6	1.287449	-2.202490	1.460298					
10	6	0.660484	-1.053488	3.623333					
11	6	-0.619988	1.064688	3.679990					
12	6	0.083681	-0.069430	4.336689					
13	1	1.164265	-1.861492	4.140680					
14	9	-0.023391	2.287056	4.101621					
15	1	-1.656431	1.131142	4.034566					
16	1	1.695123	-2.940394	2.148328					
17	1	2.104852	-1.841735	0.832032					
18	1	0.582107	-2.711641	0.800411					
19	1	0.127929	-0.059862	5.416946					

Tabla D.7. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos con F en la posición 1 y 2 del *p*-xileno.

Posición	1				2			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.047884	0.002135	0.003126	6	0.061602	0.030295	0.005240
2	6	0.007264	-0.000895	1.526434	6	-0.006395	-0.001195	1.497457
3	6	2.349448	0.011397	3.238292	1	1.099221	0.101646	-0.320354
4	6	0.637100	1.243485	2.059726	1	-0.496069	0.872442	-0.399507
5	6	0.654202	-1.238847	2.054171	1	-0.342614	-0.891462	-0.419931
6	6	1.744625	-1.209733	2.833367	6	-0.646700	0.923938	2.241188
7	6	1.727825	1.225912	2.838799	6	0.701603	-1.141017	2.160350
8	1	0.167194	2.175306	1.772340	6	0.712186	-1.086398	3.647728
9	1	0.197181	-2.175767	1.762613	9	2.044994	-1.174978	1.686091
10	1	2.185497	-2.139726	3.173190	1	0.269586	-2.090789	1.813852
11	1	2.155867	2.160349	3.182805	6	-0.654623	0.873829	3.649971
12	1	-0.572123	-0.886858	-0.345858	1	-1.167243	1.734841	1.745353
13	1	0.958791	0.009996	-0.410459	6	0.067386	-0.144545	4.346651
14	1	-0.584332	0.885375	-0.341890	1	1.276902	-1.863251	4.147827
15	9	-1.359024	-0.011249	1.949620	1	-1.177189	1.634638	4.213678
16	6	3.538433	0.017602	4.148245	6	0.079711	-0.115866	5.850605
17	1	3.232985	0.013390	5.197980	1	-0.933959	-0.186074	6.246037
18	1	4.162336	-0.860607	3.986502	1	0.509370	0.817984	6.213648
19	1	4.150330	0.904881	3.990118	1	0.662608	-0.941213	6.253928

Tabla D.8. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos con O(<sup>3</sup>P) en la posición 1, 2, 4 y 5 del *m*-xileno.

		1			2			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.036193	0.002076	0.007184	6	0.063422	0.000000	-0.074875
2	6	-0.030349	0.000205	1.563523	8	0.113927	0.000000	1.345055
3	6	2.289027	-0.000237	3.256775	1	1.094990	0.000000	-0.466578
4	6	0.605195	1.247385	2.099870	6	-0.629914	1.271421	-0.504835
5	6	0.597422	-1.251207	2.095491	6	-0.629913	-1.271421	-0.504835
6	6	1.696021	-1.221718	2.873932	6	0.041670	2.543338	-0.093296
7	6	1.697059	1.243823	2.876413	6	-1.778598	1.223451	-1.199400
8	1	0.121393	2.174878	1.816437	6	-1.778598	-1.223451	-1.199400
9	1	0.118987	-2.181042	1.817158	6	0.041670	-2.543338	-0.093296
10	1	2.130472	-2.148359	3.226919	6	-2.383880	0.000000	-1.569574
11	1	3.169739	0.000141	3.884471	1	1.077131	2.564024	-0.440655
12	1	-0.460087	-0.883587	-0.385736	1	0.069086	2.632533	0.994466
13	1	1.083610	-0.002569	-0.284227	1	-0.477066	3.410578	-0.497640
14	1	-0.450104	0.895419	-0.380519	1	-2.249411	2.151890	-1.500859
15	8	-1.416019	0.004141	1.791443	1	-2.249411	-2.151890	-1.500859
16	6	2.317543	2.518325	3.382484	1	1.077131	-2.564024	-0.440655
17	1	2.322313	2.539151	4.472505	1	-0.477065	-3.410578	-0.497641
18	1	3.352150	2.602558	3.048532	1	0.069086	-2.632533	0.994466
19	1	1.771194	3.388927	3.025539	1	-3.306731	0.000000	-2.130210
		4			5			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.020619	-0.004069	0.000808	6	-0.000577	-0.015883	-0.019909
2	6	-0.005130	-0.000436	1.498756	1	-0.001018	-0.004233	1.063197
3	1	0.993526	-0.009341	-0.407248	6	1.241692	-0.007204	-0.712976
4	1	-0.528004	0.876713	-0.389972	6	-1.241840	0.013437	-0.714210
5	1	-0.528586	-0.888303	-0.384457	6	2.513589	0.020589	0.091999
6	6	0.210360	-1.209121	2.218367	6	1.254609	-0.019794	-2.056571
7	6	-0.120846	1.204940	2.231130	6	-1.253629	0.001051	-2.057818
8	1	-0.267791	2.129893	1.685687	6	-2.513900	0.062360	0.089499
9	1	0.309592	-2.128200	1.649411	6	0.000746	-0.027333	-2.872715
10	6	0.279997	-1.265649	3.557741	1	3.387768	0.012585	-0.555695
11	6	-0.068609	1.229498	3.574861	1	2.569830	-0.843795	0.754068
12	6	0.500500	-2.531357	4.322212	1	2.556449	0.914456	0.714579
13	6	0.162174	-0.009462	4.379272	1	2.184728	0.006347	-2.609866
14	1	-0.146102	2.155055	4.128653	1	-2.182635	0.042647	-2.612037
15	8	1.243749	0.146618	5.265916	1	-3.387442	0.069033	-0.559068
16	1	-0.666714	-0.141803	5.111743	1	-2.542455	0.956739	0.712165
17	1	0.585921	-3.385627	3.653554	1	-2.585228	-0.801049	0.751387
18	1	-0.327380	-2.714204	5.012146	8	0.009573	0.975903	-3.857823
19	1	1.405543	-2.458932	4.924653	1	-0.006465	-0.933677	-3.519147

Tabla D.9. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos con O(<sup>3</sup>P) en la posición 1, 3 y 4 del *o*-xileno.

		1			3			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.110405	-0.021153	-0.026592	6	0.174045	0.181044	-2.218015
2	6	-0.018648	0.006870	1.503227	6	0.174587	0.095110	-0.723504
3	6	2.214468	-0.003581	3.341393	1	0.585855	1.140614	-2.541956
4	6	0.577802	1.275298	2.093906	1	-0.846532	0.134620	-2.598264
5	6	0.586572	-1.243779	2.088911	1	0.756170	-0.610465	-2.680636
6	6	1.639357	-1.225351	2.916895	6	0.748749	-0.903630	-0.011062
7	6	1.634025	1.216881	2.922847	6	-0.560053	1.218075	-0.037193
8	1	0.142906	-2.176515	1.765311	1	-0.099362	2.181695	-0.356459
9	1	2.058319	-2.157980	3.272431	6	1.470827	-2.049858	-0.682221
10	1	2.052785	2.144188	3.296646	6	0.689626	-0.891074	1.405570
11	1	3.065065	-0.000743	4.006303	6	-0.575622	1.147873	1.454849
12	1	-0.322460	-0.946338	-0.406786	8	-1.858503	1.391995	-0.550161
13	1	1.157533	0.025311	-0.322956	6	0.011284	0.133366	2.107518
14	1	-0.428633	0.814171	-0.469662	1	1.150976	-1.697578	1.958351
15	8	-1.392625	0.018652	1.868473	1	-1.115786	1.929400	1.970945
16	6	-0.064817	2.570614	1.699699	1	1.859313	-2.743390	0.060917
17	1	0.406312	3.403447	2.218484	1	2.311918	-1.697908	-1.279030
18	1	0.011734	2.752008	0.626669	1	0.807164	-2.607516	-1.342277
19	1	-1.127018	2.565069	1.949730	1	-0.026128	0.090931	3.188488
		4						
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)						
		X	Y	Z				
1	6	0.006906	0.001229	0.000206				
2	6	0.004445	0.001005	1.506076				
3	1	1.024277	-0.007322	-0.392221				
4	1	-0.497776	0.885484	-0.382972				
5	1	-0.500837	-0.878993	-0.395577				
6	6	0.632130	-1.085933	2.206236				
7	6	-0.575324	0.999310	2.187435				
8	1	-1.034279	1.830457	1.666577				
9	6	1.281181	-2.209564	1.456721				
10	6	0.665387	-1.055998	3.619800				
11	6	-0.593160	1.078748	3.680921				
12	6	0.095330	-0.071771	4.340206				
13	1	1.169724	-1.865523	4.134681				
14	8	-0.115090	2.316945	4.147673				
15	1	-1.646436	1.132412	4.035699				
16	1	1.690362	-2.946180	2.145388				
17	1	2.096770	-1.853984	0.823106				
18	1	0.571726	-2.720219	0.802316				
19	1	0.147425	-0.056847	5.420067				

Tabla D.10. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos con O(<sup>3</sup>P) en la posición 1 y 2 del *p*-xileno.

Posición	1				2			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.048331	-0.000010	0.003297	6	0.036927	0.027484	-0.001109
2	6	0.009920	-0.000005	1.533105	6	0.004864	0.007715	1.492665
3	6	2.294555	0.003750	3.353491	1	1.064413	0.085784	-0.359223
4	6	0.676856	1.246707	2.054249	1	-0.525535	0.871298	-0.395813
5	6	0.680739	-1.244659	2.054179	1	-0.389778	-0.892564	-0.408798
6	6	1.723523	-1.213035	2.892234	6	-0.632463	0.931112	2.242079
7	6	1.720106	1.218194	2.892669	6	0.757245	-1.110745	2.161994
8	1	0.266027	2.186400	1.708322	6	0.714516	-1.086556	3.657582
9	1	0.272668	-2.185561	1.708202	8	2.077400	-1.216069	1.689079
10	1	2.167602	-2.145647	3.221456	1	0.344132	-2.078464	1.794558
11	1	2.161147	2.152211	3.221911	6	-0.639211	0.883639	3.651220
12	1	-0.580432	-0.885364	-0.344512	1	-1.163796	1.736126	1.747534
13	1	0.954760	0.001544	-0.420885	6	0.067372	-0.139581	4.351235
14	1	-0.583156	0.883756	-0.344345	1	1.275165	-1.865994	4.158105
15	8	-1.310416	-0.002049	2.066293	1	-1.159854	1.647990	4.212030
16	6	3.420443	0.004025	4.340118	6	0.061022	-0.119868	5.856008
17	1	3.047187	-0.018489	5.367390	1	-0.958426	-0.178571	6.238111
18	1	4.060345	-0.867779	4.207363	1	0.498914	0.805552	6.230723
19	1	4.035171	0.897296	4.235764	1	0.627471	-0.955464	6.261832

Tabla D.11. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos con Cl en la posición 1, 2, 4 y 5 del *m*-xileno.

		1			2			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.000000	0.000000	0.000000
2	6	0.000000	0.000000	1.526502	17	0.000000	0.000000	1.881037
3	6	2.069817	0.000000	3.511461	1	1.073432	0.000000	-0.200201
4	6	0.610732	1.238505	2.078136	6	-0.636722	1.259690	-0.462621
5	6	0.599182	-1.242758	2.079250	6	-0.636722	-1.259690	-0.462621
6	6	1.566474	-1.218012	3.016493	6	0.112538	2.531550	-0.222694
7	6	1.574629	1.240556	3.008673	6	-1.858869	1.220750	-1.030448
8	1	0.224398	2.171349	1.684469	6	-1.858869	-1.220750	-1.030448
9	1	0.212970	-2.178252	1.696580	6	0.112538	-2.531550	-0.222694
10	1	1.969266	-2.148248	3.395572	6	-2.512167	0.000000	-1.295494
11	1	2.841883	0.001453	4.268663	1	1.092087	2.498066	-0.704856
12	1	-0.511384	-0.882472	-0.381492	1	0.283344	2.684172	0.843578
13	1	1.031303	-0.004553	-0.352582	1	-0.434127	3.386769	-0.614871
14	1	-0.502189	0.888424	-0.379717	1	-2.336393	2.147033	-1.325785
15	17	-1.793473	0.003573	2.024273	1	-2.336393	-2.147033	-1.325785
16	6	2.158852	2.519961	3.542230	1	1.092087	-2.498066	-0.704856
17	1	1.997713	2.594705	4.617912	1	-0.434127	-3.386769	-0.614871
18	1	3.234392	2.556697	3.367583	1	0.283344	-2.684172	0.843578
19	1	1.703793	3.386708	3.067622	1	-3.493752	0.000000	-1.746714
		4			5			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.000656	0.073858	-0.013585
2	6	0.000000	0.000000	1.497400	1	0.001478	0.166937	1.065588
3	1	1.019903	0.000000	-0.392555	6	1.238688	-0.010991	-0.703756
4	1	-0.502628	0.882456	-0.393845	6	-1.238683	0.010932	-0.703759
5	1	-0.500543	-0.884326	-0.393138	6	2.514404	-0.000296	0.094010
6	6	0.050739	-1.216595	2.220967	6	1.243184	-0.114759	-2.044037
7	6	-0.035921	1.210403	2.228003	6	-1.245012	-0.092741	-2.044040
8	1	-0.150647	2.141960	1.686937	6	-2.514011	0.044200	0.094005
9	1	-0.005854	-2.145423	1.663248	6	-0.000722	-0.082117	-2.846573
10	6	0.118201	-1.267892	3.564304	1	3.382872	-0.092110	-0.554719
11	6	0.025545	1.224016	3.570573	1	2.530979	-0.822243	0.809805
12	6	0.110038	-2.553205	4.329041	1	2.605530	0.928784	0.657012
13	6	0.242807	-0.012362	4.348836	1	2.175317	-0.184378	-2.589549
14	1	-0.020254	2.153038	4.121817	1	-2.178230	-0.145852	-2.589553
15	17	1.961119	0.067832	5.101732	1	-3.383967	-0.032224	-0.554726
16	1	-0.369531	-0.044869	5.250789	1	-2.588679	0.974744	0.657013
17	1	-0.004095	-3.405142	3.661721	1	-2.545133	-0.777328	0.809795
18	1	-0.710928	-2.566927	5.049434	17	0.012786	1.444169	-3.909235
19	1	1.035526	-2.671694	4.893677	1	-0.007661	-0.866404	-3.604640

Tabla D.12. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos con Cl en la posición 1, 3 y 4 del *o*-xileno.

		1					3		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.276778	0.222879	-2.203874	
2	6	0.000000	0.000000	1.526548	6	0.211938	0.128354	-0.709609	
3	6	1.943538	0.000000	3.638349	1	0.403056	1.260902	-2.514096	
4	6	0.548444	1.263451	2.115865	1	-0.650458	-0.134138	-2.656990	
5	6	0.630247	-1.234105	2.064249	1	1.100613	-0.356657	-2.612986	
6	6	1.524123	-1.220583	3.066271	6	0.716460	-0.918425	-0.007565	
7	6	1.443545	1.214381	3.123754	6	-0.521684	1.220345	-0.019534	
8	1	0.305084	-2.165359	1.618760	1	-0.259247	2.193320	-0.437262	
9	1	1.935943	-2.151318	3.433517	6	1.400987	-2.074954	-0.695493	
10	1	1.805937	2.144538	3.544887	6	0.642687	-0.921580	1.402714	
11	1	2.655756	0.007493	4.450181	6	-0.438951	1.213097	1.454926	
12	1	-0.408764	-0.938460	-0.370542	17	-2.334799	1.123126	-0.493630	
13	1	1.026552	0.102380	-0.353934	6	0.085026	0.166424	2.110820	
14	1	-0.598657	0.816237	-0.396892	1	1.046405	-1.762461	1.949756	
15	17	-1.807837	-0.094983	2.014052	1	-0.866199	2.055289	1.980940	
16	6	0.065900	2.567427	1.558168	1	1.634319	-2.860701	0.020249	
17	1	0.411174	3.394975	2.174767	1	2.335721	-1.763479	-1.162914	
18	1	0.434719	2.728053	0.543505	1	0.770546	-2.505742	-1.472190	
19	1	-1.023273	2.594493	1.519382	1	0.105331	0.157705	3.192599	
		4							
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)							
		X	Y	Z					
1	6	0.000000	0.000000	0.000000					
2	6	0.000000	0.000000	1.504905					
3	1	1.017942	0.000000	-0.391036					
4	1	-0.509657	0.881562	-0.382452					
5	1	-0.500785	-0.883756	-0.396571					
6	6	0.621207	-1.086028	2.206971					
7	6	-0.594575	0.989056	2.187912					
8	1	-1.069212	1.805881	1.659207					
9	6	1.318352	-2.183172	1.462567					
10	6	0.548830	-1.110443	3.615616					
11	6	-0.589880	1.072587	3.664025					
12	6	-0.048632	-0.132817	4.324703					
13	1	0.971699	-1.961106	4.136634					
14	17	0.431115	2.548768	4.181794					
15	1	-1.567161	1.351350	4.058238					
16	1	1.704858	-2.931689	2.151200					
17	1	2.157457	-1.798913	0.878787					
18	1	0.647183	-2.683734	0.761808					
19	1	-0.099873	-0.177985	5.403469					

Tabla D.13. Parámetros geométricos MP2/6-31G\*\* de los aductos con Cl en la posición 1 y 2 del *p*-xileno.

Posición	1				2			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	0.000000	0.000000	0.000000	6	0.000000	0.000000	0.000000
2	6	0.000000	0.000000	1.525635	6	0.000000	0.000000	1.494947
3	6	2.049448	0.000000	3.574530	1	1.019684	0.000000	-0.386835
4	6	0.605391	1.235969	2.084763	1	-0.522025	0.871074	-0.390962
5	6	0.605365	-1.236015	2.084739	1	-0.490042	-0.897096	-0.385013
6	6	1.544552	-1.214066	3.043297	6	-0.528401	1.002946	2.231645
7	6	1.544607	1.213963	3.043477	6	0.645258	-1.150746	2.180933
8	1	0.240292	2.173618	1.685910	6	0.448507	-1.200329	3.646500
9	1	0.240231	-2.173634	1.685837	17	2.483916	-1.102105	1.843232
10	1	1.943929	-2.149015	3.418475	1	0.374295	-2.093566	1.702870
11	1	1.943914	2.148899	3.418739	6	-0.563633	0.958843	3.635416
12	1	-0.506933	-0.885313	-0.380661	1	-0.965165	1.855496	1.725379
13	1	1.031045	-0.000018	-0.353433	6	-0.087088	-0.185185	4.338896
14	1	-0.506897	0.885337	-0.380652	1	0.812132	-2.084411	4.154522
15	17	-1.800182	-0.000027	2.019695	1	-0.988722	1.784740	4.189733
16	6	3.046172	-0.000357	4.691508	6	-0.226803	-0.227279	5.835716
17	1	2.547886	-0.005839	5.664325	1	-1.270728	-0.121404	6.131350
18	1	3.686011	-0.880978	4.647662	1	0.329487	0.590711	6.294122
19	1	3.679491	0.885209	4.654076	1	0.151585	-1.164403	6.238432



Tabla D.14. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos con H en la posición 1, 2, 4 y 5 del *m*-xileno.

		1					2		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	-0.050747	-0.006927	-0.030221	6	0.006639	0.000000	0.005871	
2	6	0.017631	-0.005401	1.521864	1	0.013203	0.000000	1.114494	
3	6	2.326301	-0.000326	3.294501	1	1.086456	0.000000	-0.245298	
4	6	0.680046	1.243771	2.039706	6	-0.625781	1.274861	-0.493221	
5	6	0.668345	-1.257293	2.043295	6	-0.625781	-1.274861	-0.493221	
6	6	1.756684	-1.224365	2.869381	6	-0.021402	2.562205	-0.016525	
7	6	1.769117	1.242515	2.866560	6	-1.699835	1.227008	-1.341309	
8	1	0.255546	2.191527	1.713102	6	-1.699835	-1.227008	-1.341309	
9	1	0.246046	-2.208377	1.727631	6	-0.021402	-2.562205	-0.016525	
10	1	2.198515	-2.156986	3.212497	6	-2.255478	0.000000	-1.780135	
11	1	3.190649	-0.003130	3.952005	1	1.038170	2.636998	-0.300370	
12	1	-0.586262	-0.890302	-0.394076	1	-0.049801	2.636642	1.080065	
13	1	0.955668	-0.013912	-0.458607	1	-0.542534	3.431579	-0.427107	
14	1	-0.574424	0.882666	-0.396042	1	-2.140215	2.159310	-1.688885	
15	1	-1.038179	0.000222	1.859215	1	-2.140215	-2.159310	-1.688885	
16	6	2.399536	2.531508	3.340891	1	1.038170	-2.636998	-0.300370	
17	1	2.393342	2.595584	4.435395	1	-0.542534	-3.431579	-0.427107	
18	1	3.446882	2.599879	3.023724	1	-0.049801	-2.636642	1.080065	
19	1	1.871660	3.405165	2.949389	1	-3.107338	0.000000	-2.452059	
		4					5		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	-0.003277	0.002911	-0.017339	6	0.000323	0.036215	-0.023109	
2	6	0.008247	0.001963	1.486488	1	0.000462	0.052285	1.063978	
3	1	1.014714	0.001423	-0.433773	6	1.243957	0.014862	-0.718138	
4	1	-0.512813	0.886061	-0.414625	6	-1.243494	0.036785	-0.718138	
5	1	-0.506612	-0.884802	-0.418429	6	2.527979	0.015021	0.079374	
6	6	0.301971	-1.192515	2.207718	6	1.255631	-0.005637	-2.085780	
7	6	-0.238366	1.186700	2.231204	6	-1.255525	0.016543	-2.085779	
8	1	-0.469384	2.102053	1.689846	6	-2.527314	0.059662	0.079371	
9	1	0.484436	-2.103665	1.639025	6	-0.000054	-0.006730	-2.905994	
10	6	0.362734	-1.250271	3.571828	1	3.405763	-0.002693	-0.572165	
11	6	-0.196096	1.209486	3.595988	1	2.581873	-0.856606	0.742254	
12	6	0.668546	-2.517160	4.315164	1	2.598042	0.904781	0.716132	
13	6	0.117241	-0.015868	4.403721	1	2.203147	-0.022199	-2.619327	
14	1	-0.394247	2.132351	4.134473	1	-2.203183	0.016885	-2.619331	
15	1	0.992146	0.169510	5.057883	1	-3.405266	0.058113	-0.572180	
16	1	-0.696657	-0.214866	5.128222	1	-2.581299	0.950210	0.716597	
17	1	0.831690	-3.358269	3.635544	1	-2.596958	-0.811197	0.741794	
18	1	-0.148994	-2.786755	4.998935	1	0.007481	0.849179	-3.608224	
19	1	1.566173	-2.407049	4.940295	1	-0.007772	-0.883299	-3.582280	

Tabla D.15. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos con H en la posición 1, 3 y 4 del *o*-xileno.

		1					3		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	-0.050771	-0.005878	-0.022739	6	0.164083	0.187216	-2.234290	
2	6	0.013534	-0.007673	1.532136	6	0.143404	0.107211	-0.734238	
3	6	2.379054	-0.000059	3.234121	1	0.635492	1.121663	-2.571822	
4	6	0.629453	1.264649	2.084441	1	-0.857462	0.199720	-2.641214	
5	6	0.702419	-1.255782	2.019784	1	0.697746	-0.641820	-2.701602	
6	6	1.820936	-1.229182	2.801314	6	0.736300	-0.905789	-0.008360	
7	6	1.752241	1.216708	2.870368	6	-0.588398	1.236411	-0.048107	
8	1	0.281568	-2.205188	1.696458	1	-0.152398	2.202774	-0.370828	
9	1	2.288936	-2.162570	3.104578	6	1.474835	-2.047216	-0.681385	
10	1	2.171242	2.150656	3.240267	6	0.663750	-0.897690	1.411331	
11	1	3.267850	0.010770	3.856117	6	-0.611804	1.160379	1.447712	
12	1	-0.503361	-0.935078	-0.384023	1	-1.623402	1.291656	-0.440257	
13	1	0.954625	0.070452	-0.447474	6	-0.008451	0.134784	2.112402	
14	1	-0.651826	0.827184	-0.398699	1	1.135485	-1.702282	1.967141	
15	1	-1.042648	-0.039474	1.866144	1	-1.125894	1.949547	1.989679	
16	6	-0.045117	2.566546	1.754790	1	1.871434	-2.742958	0.062577	
17	1	0.408063	3.399090	2.300206	1	2.320047	-1.691360	-1.281149	
18	1	0.009064	2.803478	0.683988	1	0.822319	-2.619332	-1.350450	
19	1	-1.113825	2.536138	2.009687	1	-0.038562	0.100390	3.198722	
		4							
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)							
		X	Y	Z					
1	6	-0.000719	0.003960	-0.012346					
2	6	0.004413	-0.007342	1.499395					
3	1	1.017398	0.010070	-0.419728					
4	1	-0.520303	0.884980	-0.397744					
5	1	-0.497668	-0.884011	-0.421129					
6	6	0.643028	-1.090910	2.199216					
7	6	-0.593300	1.005326	2.195780					
8	1	-1.070880	1.816012	1.649742					
9	6	1.307801	-2.215592	1.453671					
10	6	0.634894	-1.077708	3.620321					
11	6	-0.635830	1.074946	3.693961					
12	6	0.048962	-0.084755	4.351752					
13	1	1.120700	-1.901084	4.140744					
14	1	-0.192603	2.028095	4.041740					
15	1	-1.685152	1.145774	4.040176					
16	1	1.729603	-2.949962	2.145478					
17	1	2.125408	-1.861074	0.811076					
18	1	0.608102	-2.747047	0.794457					
19	1	0.069001	-0.119039	5.437609					

Tabla D.16. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos con H en la posición 1 y 2 del *m*-xileno.

Posición	1				2			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.072216	0.000000	-0.028989	6	-0.001563	0.001440	-0.017975
2	6	0.015534	0.000000	1.522093	6	0.003822	-0.006700	1.481743
3	6	2.404258	0.000000	3.247516	1	1.020698	0.003603	-0.422568
4	6	0.686253	1.246434	2.035448	1	-0.523672	0.875527	-0.417273
5	6	0.686253	-1.246434	2.035448	1	-0.488332	-0.897720	-0.422068
6	6	1.799033	-1.218115	2.824681	6	-0.581318	0.978772	2.233859
7	6	1.799034	1.218114	2.824681	6	0.691962	-1.162425	2.161387
8	1	0.253271	2.199771	1.740836	6	0.661297	-1.111654	3.661484
9	1	0.253270	-2.199771	1.740836	1	1.739371	-1.227570	1.806515
10	1	2.242434	-2.157017	3.151581	1	0.250819	-2.114363	1.805807
11	1	2.242435	2.157016	3.151581	6	-0.570000	0.961128	3.647925
12	1	-0.606299	-0.886594	-0.387279	1	-1.073167	1.806143	1.725829
13	1	0.928855	0.000000	-0.469832	6	0.061681	-0.102300	4.360398
14	1	-0.606298	0.886594	-0.387279	1	1.145197	-1.926398	4.195455
15	1	-1.034985	0.000000	1.874004	1	-1.047524	1.765486	4.199778
16	6	3.656919	-0.000001	4.078805	6	0.050428	-0.084790	5.871287
17	1	3.714423	0.885848	4.720095	1	-0.975014	-0.086854	6.259401
18	1	3.714403	-0.885833	4.720123	1	0.536700	0.817637	6.260305
19	1	4.562058	-0.000022	3.453500	1	0.569310	-0.952540	6.287386

Tabla D.17. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos con O(<sup>3</sup>P) en la posición 1, 2, 4 y 5 del *m*-xileno.

		1			2			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.031425	-0.004774	-0.026678	6	-0.008716	0.000000	0.060193
2	6	-0.012370	-0.005288	1.559077	8	-0.126157	-0.000001	1.456256
3	6	2.393093	-0.001348	3.178419	1	1.060636	0.000000	-0.233604
4	6	0.663816	1.250723	2.052741	6	-0.669557	1.281741	-0.442042
5	6	0.654824	-1.264996	2.051000	6	-0.669557	-1.281741	-0.442042
6	6	1.793817	-1.227547	2.805834	6	0.001720	2.564426	-0.049377
7	6	1.802171	1.244523	2.810109	6	-1.819593	1.224432	-1.181344
8	1	0.175811	2.184003	1.783271	6	-1.819593	-1.224432	-1.181344
9	1	0.171781	-2.201486	1.788263	6	0.001720	-2.564426	-0.049377
10	1	2.243699	-2.157727	3.144055	6	-2.426402	0.000000	-1.545900
11	1	3.295895	-0.004997	3.782196	1	1.058719	2.566371	-0.347714
12	1	-0.550336	-0.894062	-0.391423	1	-0.014433	2.704384	1.038937
13	1	1.004451	-0.010100	-0.373003	1	-0.485733	3.427612	-0.510968
14	1	-0.540196	0.891009	-0.389759	1	-2.265509	2.155611	-1.524927
15	8	-1.373206	-0.000490	1.840432	1	-2.265509	-2.155611	-1.524927
16	6	2.438449	2.530679	3.285272	1	1.058719	-2.566371	-0.347713
17	1	2.482219	2.569038	4.379823	1	-0.485732	-3.427612	-0.510968
18	1	3.468140	2.620149	2.919780	1	-0.014433	-2.704384	1.038937
19	1	1.881319	3.405056	2.939417	1	-3.336656	0.000000	-2.135556
		4			5			
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.013605	0.001182	-0.016902	6	-0.000572	-0.011980	-0.013237
2	6	0.006281	0.001969	1.486623	1	-0.001055	-0.007794	1.074037
3	1	1.003815	-0.001130	-0.433618	6	1.246108	-0.007591	-0.702094
4	1	-0.522248	0.885233	-0.412895	6	-1.246291	0.012912	-0.703269
5	1	-0.518625	-0.887120	-0.411797	6	2.527910	0.017284	0.098706
6	6	0.210804	-1.208768	2.206888	6	1.262400	-0.011127	-2.069975
7	6	-0.124455	1.210834	2.222665	6	-1.261286	0.009459	-2.071209
8	1	-0.263255	2.141210	1.675876	6	-2.528323	0.059350	0.096265
9	1	0.322989	-2.130906	1.638102	6	0.000946	-0.008790	-2.889923
10	6	0.279064	-1.273476	3.571914	1	3.406449	0.003374	-0.551179
11	6	-0.073699	1.239481	3.586214	1	2.590019	-0.846835	0.770209
12	6	0.494211	-2.548903	4.328323	1	2.584692	0.915173	0.724760
13	6	0.152818	-0.007137	4.397287	1	2.196383	0.016385	-2.623859
14	1	-0.153634	2.169004	4.140942	1	-2.194196	0.052327	-2.625902
15	8	1.176345	0.147581	5.327447	1	-3.406281	0.060794	-0.554547
16	1	-0.716717	-0.142330	5.102245	1	-2.570338	0.957795	0.722695
17	1	0.628997	-3.398794	3.654318	1	-2.606014	-0.803878	0.767303
18	1	-0.358399	-2.768877	4.987082	8	0.009328	0.954694	-3.894121
19	1	1.372909	-2.469541	4.977760	1	-0.006084	-0.939373	-3.525603

Tabla D.18. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos con H en la posición 1, 3 y 4 del *o*-xileno.

		1					3		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	-0.030060	-0.012582	-0.006846	6	0.168101	0.177884	-2.232237	
2	6	-0.024108	-0.003112	1.582705	6	0.147928	0.090244	-0.734575	
3	6	2.412497	0.001557	3.166449	1	0.843155	0.978669	-2.571439	
4	6	0.621338	1.280914	2.096724	1	-0.829191	0.431011	-2.605776	
5	6	0.667375	-1.259236	2.059548	1	0.493685	-0.749300	-2.706348	
6	6	1.820247	-1.228993	2.788851	6	0.760544	-0.908109	-0.002565	
7	6	1.780500	1.221438	2.829003	6	-0.609801	1.208960	-0.038024	
8	1	0.182035	-2.193081	1.791681	1	-0.133998	2.183212	-0.350156	
9	1	2.282042	-2.161985	3.101974	6	1.506899	-2.041286	-0.679491	
10	1	2.218595	2.151758	3.184833	6	0.698486	-0.891659	1.415647	
11	1	3.326963	0.009927	3.750187	6	-0.611564	1.144253	1.463624	
12	1	-0.468405	-0.946885	-0.362532	8	-1.889110	1.406887	-0.547983	
13	1	1.006726	0.063105	-0.342689	6	0.009877	0.125764	2.121803	
14	1	-0.609379	0.828874	-0.390942	1	1.182206	-1.689275	1.971185	
15	8	-1.382107	-0.054714	1.858719	1	-1.165137	1.919365	1.983586	
16	6	-0.073266	2.576597	1.794891	1	1.948114	-2.712746	0.061496	
17	1	0.372258	3.402170	2.356008	1	2.318414	-1.672276	-1.315847	
18	1	-0.019559	2.835015	0.728387	1	0.845351	-2.641222	-1.314501	
19	1	-1.136371	2.509878	2.048266	1	-0.025432	0.082927	3.207462	
		4							
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)							
		X	Y	Z					
1	6	0.000739	0.004964	-0.013649					
2	6	0.004979	-0.006448	1.498146					
3	1	1.019357	0.011845	-0.419012					
4	1	-0.518674	0.885998	-0.397993					
5	1	-0.496544	-0.882828	-0.421737					
6	6	0.644831	-1.086189	2.201358					
7	6	-0.585690	1.011779	2.192980					
8	1	-1.051093	1.842543	1.669721					
9	6	1.296531	-2.217560	1.455313					
10	6	0.677260	-1.056075	3.621707					
11	6	-0.597528	1.092876	3.694899					
12	6	0.103418	-0.059445	4.357531					
13	1	1.193352	-1.862924	4.138066					
14	8	-0.183450	2.331345	4.176997					
15	1	-1.669053	1.108594	4.043063					
16	1	1.719949	-2.952446	2.144791					
17	1	2.108552	-1.866360	0.804728					
18	1	0.585450	-2.742522	0.804176					
19	1	0.161235	-0.044010	5.441238					

Tabla D.19. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos con O(<sup>3</sup>P) en la posición 1 y 2 del *p*-xileno.

Posición	1-pxil				2-pxil			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.017972	-0.003745	-0.020252	6	-0.000069	0.004831	-0.019829
2	6	-0.039879	0.001739	1.563583	6	0.007872	-0.002114	1.477580
3	6	2.322168	0.003097	3.307489	1	1.021864	-0.039745	-0.412106
4	6	0.623673	1.255677	2.076303	1	-0.491900	0.897333	-0.415188
5	6	0.618469	-1.251464	2.084969	1	-0.522864	-0.876482	-0.419062
6	6	1.718518	-1.217992	2.891104	6	-0.584064	0.966709	2.247724
7	6	1.724163	1.223000	2.882953	6	0.732793	-1.149038	2.154942
8	1	0.163974	2.195419	1.783879	6	0.717470	-1.106431	3.659792
9	1	0.154850	-2.191242	1.798845	8	2.010816	-1.363604	1.649208
10	1	2.146541	-2.154445	3.243559	1	0.238637	-2.106359	1.821038
11	1	2.156148	2.160052	3.228754	6	-0.557903	0.937776	3.659760
12	1	-0.523971	-0.896364	-0.395049	1	-1.087555	1.794386	1.752251
13	1	1.026312	-0.006997	-0.340503	6	0.110856	-0.106362	4.365773
14	1	-0.520237	0.888422	-0.401069	1	1.257306	-1.904516	4.161435
15	8	-1.408470	0.005651	1.809714	1	-1.039280	1.734506	4.219358
16	6	3.510014	0.001349	4.229037	6	0.142768	-0.074981	5.876165
17	1	3.201785	-0.046610	5.283482	1	-0.871355	-0.083492	6.292278
18	1	4.158008	-0.862402	4.047774	1	0.631817	0.835483	6.241329
19	1	4.111031	0.908443	4.112111	1	0.681834	-0.933831	6.283859

Tabla D.20. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos con F en la posición 1, 2, 4 y 5 del *m*-xileno.

		1					2		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	-0.045946	-0.005444	-0.024145	6	-0.007112	0.000000	0.027412	
2	6	0.008082	-0.005739	1.509353	9	-0.030199	0.000000	1.457627	
3	6	2.287495	-0.001080	3.295901	1	1.072410	0.000000	-0.212211	
4	6	0.643937	1.242366	2.045689	6	-0.632062	1.272342	-0.468158	
5	6	0.635346	-1.257232	2.045716	6	-0.632062	-1.272342	-0.468158	
6	6	1.718443	-1.227071	2.877791	6	-0.076458	2.547687	0.090449	
7	6	1.725897	1.243891	2.880357	6	-1.650612	1.226936	-1.383335	
8	1	0.190543	2.178054	1.727478	6	-1.650612	-1.226936	-1.383335	
9	1	0.185317	-2.196288	1.736535	6	-0.076458	-2.547687	0.090449	
10	1	2.148899	-2.158290	3.236637	6	-2.166019	0.000000	-1.864841	
11	1	3.146520	-0.003915	3.960568	1	0.998507	2.639037	-0.119601	
12	1	-0.584717	-0.890055	-0.377005	1	-0.180195	2.566714	1.181233	
13	1	0.960767	-0.011516	-0.450873	1	-0.581292	3.423680	-0.324771	
14	1	-0.573256	0.886234	-0.376467	1	-2.080558	2.158959	-1.742755	
15	9	-1.365536	-0.001811	1.922128	1	-2.080558	-2.158959	-1.742755	
16	6	2.334641	2.531817	3.383554	1	0.998507	-2.639037	-0.119601	
17	1	2.307167	2.579589	4.478216	1	-0.581292	-3.423680	-0.324771	
18	1	3.386193	2.615703	3.085255	1	-0.180195	-2.566714	1.181233	
19	1	1.803610	3.404336	2.994819	1	-2.975339	0.000000	-2.587503	
		4					5		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	-0.004384	0.003602	-0.017841	6	-0.000010	-0.000931	-0.014936	
2	6	0.012619	-0.003741	1.485182	1	0.000111	0.013162	1.072305	
3	1	0.989599	0.230166	-0.429645	6	1.245396	-0.005670	-0.706314	
4	1	-0.689842	0.763117	-0.408573	6	-1.245303	0.016321	-0.706324	
5	1	-0.305734	-0.967719	-0.421537	6	2.529150	0.018181	0.090131	
6	6	0.203868	-1.211654	2.208463	6	1.251712	-0.020580	-2.073907	
7	6	-0.104697	1.209593	2.221572	6	-1.251890	0.001643	-2.073922	
8	1	-0.232893	2.141118	1.674646	6	-2.528427	0.062814	0.090133	
9	1	0.314416	-2.137177	1.645857	6	-0.000478	-0.053741	-2.885449	
10	6	0.264106	-1.263119	3.575893	1	3.405402	0.010881	-0.562946	
11	6	-0.057204	1.231362	3.583708	1	2.597020	-0.849414	0.756630	
12	6	0.494452	-2.531104	4.341663	1	2.584931	0.912767	0.720898	
13	6	0.110078	-0.011254	4.391252	1	2.186859	-0.009347	-2.626952	
14	1	-0.140208	2.163373	4.134628	1	-2.186700	0.029537	-2.626946	
15	9	1.248703	0.130421	5.243512	1	-3.404668	0.071633	-0.562942	
16	1	-0.730533	-0.128309	5.097432	1	-2.568082	0.957901	0.721410	
17	1	0.602154	-3.392347	3.677298	1	-2.611934	-0.803791	0.756146	
18	1	-0.334369	-2.732969	5.034622	9	0.009178	1.025612	-3.814228	
19	1	1.397584	-2.446387	4.956714	1	-0.008474	-0.954795	-3.523731	

Tabla D.21. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos con F en la posición 1, 3 y 4 del *o*-xileno.

		1					3		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	-0.069994	-0.001765	-0.012301	6	0.160364	0.187535	-2.225805	
2	6	0.007053	-0.009589	1.522834	6	0.173744	0.110256	-0.726771	
3	6	2.393519	-0.000549	3.170767	1	0.629146	1.119410	-2.572744	
4	6	0.606970	1.263003	2.084600	1	-0.872737	0.211679	-2.590755	
5	6	0.682603	-1.256359	2.013010	1	0.676816	-0.647131	-2.701022	
6	6	1.820269	-1.231947	2.764644	6	0.764419	-0.906356	-0.001777	
7	6	1.752294	1.215564	2.838426	6	-0.529146	1.248413	-0.038059	
8	1	0.223325	-2.193554	1.711430	1	-0.052819	2.200463	-0.333949	
9	1	2.286484	-2.164793	3.070260	6	1.487336	-2.054359	-0.678042	
10	1	2.169196	2.147300	3.214272	6	0.688998	-0.894715	1.415661	
11	1	3.297851	0.009739	3.770077	6	-0.600012	1.150563	1.446809	
12	1	-0.538355	-0.927278	-0.359546	9	-1.854389	1.359650	-0.560993	
13	1	0.929578	0.070446	-0.450038	6	-0.002296	0.125805	2.116377	
14	1	-0.672976	0.840072	-0.362193	1	1.155371	-1.700994	1.973667	
15	9	-1.359865	-0.063485	1.956361	1	-1.145211	1.933158	1.965272	
16	6	-0.113245	2.549131	1.799454	1	1.919697	-2.730853	0.063586	
17	1	0.316192	3.376609	2.369976	1	2.303373	-1.702876	-1.318508	
18	1	-0.071284	2.819587	0.736047	1	0.812492	-2.644593	-1.307775	
19	1	-1.173106	2.455737	2.059304	1	-0.056615	0.078246	3.200687	
		4							
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)							
		X	Y	Z					
1	6	-0.001255	0.004051	-0.012889					
2	6	0.006102	-0.007630	1.498214					
3	1	1.016704	0.012784	-0.419801					
4	1	-0.522359	0.884821	-0.395530					
5	1	-0.497950	-0.883913	-0.421391					
6	6	0.649626	-1.085646	2.201136					
7	6	-0.588128	1.004043	2.198910					
8	1	-1.064410	1.826803	1.672245					
9	6	1.309384	-2.212090	1.456059					
10	6	0.671941	-1.057909	3.621697					
11	6	-0.625343	1.070863	3.688773					
12	6	0.089771	-0.059172	4.347615					
13	1	1.181625	-1.865922	4.141868					
14	9	-0.059512	2.306571	4.120341					
15	1	-1.669916	1.120241	4.041153					
16	1	1.734932	-2.945937	2.145219					
17	1	2.120687	-1.854240	0.808349					
18	1	0.602622	-2.738737	0.801579					
19	1	0.133256	-0.053088	5.432388					



Tabla D.22. Parámetros geométricos B3LYP/6-31G\*\* de los aductos con F en la posición 1 y 2 del *p*-xileno.

Posición	1				2			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.040510	-0.001984	0.003587	6	0.052581	0.028139	-0.013231
2	6	0.006108	0.001022	1.536010	6	0.001580	-0.006961	1.483676
3	6	2.268085	0.014766	3.401731	1	1.091484	0.076256	-0.358970
4	6	0.631250	1.250208	2.080116	1	-0.491740	0.885639	-0.417042
5	6	0.642396	-1.240686	2.084568	1	-0.375570	-0.886290	-0.447257
6	6	1.698159	-1.208977	2.946662	6	-0.650344	0.930895	2.243903
7	6	1.687774	1.230866	2.942800	6	0.721075	-1.141849	2.154951
8	1	0.196758	2.189843	1.750170	6	0.721983	-1.091001	3.646160
9	1	0.216106	-2.185214	1.757841	9	2.068273	-1.179757	1.684659
10	1	2.120571	-2.144280	3.307738	1	0.296085	-2.101003	1.808388
11	1	2.101690	2.171154	3.300572	6	-0.648537	0.887593	3.655226
12	1	-0.567728	-0.893071	-0.350551	1	-1.176784	1.741369	1.744708
13	1	0.968188	0.001848	-0.418601	6	0.061858	-0.131392	4.359481
14	1	-0.575782	0.883010	-0.353722	1	1.281697	-1.873689	4.151108
15	9	-1.371060	-0.004636	1.942374	1	-1.175316	1.654457	4.215718
16	6	3.404834	0.018969	4.384168	6	0.071541	-0.117119	5.869625
17	1	3.039342	-0.038767	5.419629	1	-0.945191	-0.194033	6.272258
18	1	4.069895	-0.837683	4.233623	1	0.497809	0.817423	6.252146
19	1	4.001553	0.932954	4.305621	1	0.657894	-0.945854	6.274305

Tabla D.23. Parámetros geométricos BH&HLYP/6-31G\*\* de los aductos con Cl en la posición 1 y 5 del *m*-xileno, y, 1 y 4 del *o*-xileno.

		1					5		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	-0.060304	-0.006298	-0.024369	6	0.000607	0.067289	-0.012014	
2	6	0.071943	-0.001873	1.488757	1	0.001469	0.164721	1.062733	
3	6	2.053212	0.003178	3.549465	6	1.235593	-0.021734	-0.693092	
4	6	0.675642	1.233119	2.024711	6	-1.235752	0.000088	-0.693079	
5	6	0.655994	-1.240509	2.035581	6	2.514213	0.000063	0.094318	
6	6	1.580732	-1.213240	3.033531	6	1.239058	-0.137451	-2.049926	
7	6	1.599769	1.237370	3.022392	6	-1.241237	-0.115688	-2.049901	
8	1	0.321891	2.161445	1.605562	6	-2.513806	0.044734	0.094285	
9	1	0.295759	-2.173075	1.634384	6	-0.000886	-0.102399	-2.834334	
10	1	1.966064	-2.139678	3.427460	1	3.377192	-0.131372	-0.549536	
11	1	2.782130	0.001947	4.343457	1	2.527987	-0.788236	0.843301	
12	1	-0.600598	-0.884068	-0.361582	1	2.629358	0.946216	0.618407	
13	1	0.933071	-0.014888	-0.466747	1	2.166274	-0.212121	-2.593206	
14	1	-0.587284	0.877352	-0.367227	1	-2.169618	-0.174053	-2.593191	
15	17	-1.768618	0.008880	2.111811	1	-3.378927	-0.072340	-0.549470	
16	6	2.157099	2.520652	3.567808	1	-2.612566	0.993253	0.617453	
17	1	1.915640	2.629201	4.622857	1	-2.541237	-0.742476	0.844033	
18	1	3.240836	2.546931	3.480106	17	0.013236	1.519383	-3.879407	
19	1	1.755378	3.381191	3.043669	1	-0.007161	-0.815696	-3.648317	
		1					4		
Posición	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)			
		X	Y	Z		X	Y	Z	
1	6	-0.061286	0.002828	-0.019029	6	0.006086	0.003255	-0.000190	
2	6	0.087836	0.001083	1.490609	6	-0.005214	-0.016691	1.501600	
3	6	1.905822	0.000590	3.689388	1	1.022527	0.040928	-0.386162	
4	6	0.585175	1.259645	2.089865	1	-0.525195	0.868751	-0.380314	
5	6	0.703067	-1.223468	2.016047	1	-0.460397	-0.886838	-0.416604	
6	6	1.543487	-1.213613	3.084772	6	0.617886	-1.089859	2.204215	
7	6	1.427822	1.209900	3.166770	6	-0.621462	0.978483	2.196238	
8	1	0.422915	-2.148867	1.541035	1	-1.098962	1.788634	1.670453	
9	1	1.943859	-2.140682	3.460857	6	1.320596	-2.185011	1.465456	
10	1	1.748274	2.136197	3.616704	6	0.541514	-1.118416	3.610063	
11	1	2.566790	0.006992	4.539396	6	-0.614529	1.045317	3.657505	
12	1	-0.492302	-0.933299	-0.354928	6	-0.071322	-0.136077	4.325079	
13	1	0.922124	0.113943	-0.471874	1	0.973033	-1.958217	4.131670	
14	1	-0.696242	0.810890	-0.358850	17	0.500672	2.566274	4.171166	
15	17	-1.811022	-0.127158	2.109897	1	-1.543895	1.400319	4.080949	
16	6	0.116782	2.563488	1.528340	1	1.723069	-2.922973	2.150883	
17	1	0.451812	3.389675	2.146000	1	2.146632	-1.798731	0.870369	
18	1	0.496367	2.726719	0.521018	1	0.652106	-2.698579	0.776185	
19	1	-0.968853	2.593758	1.474872	1	-0.124280	-0.181010	5.399217	

Tabla D.24. Parámetros geométricos BH&HLYP/6-31G\*\* de los aductos con Cl en la posición 1 y 2 del *m*-xileno.

Posición	1				2			
	Átomo	Coordenadas (Angstroms)			Átomo	Coordenadas (Angstroms)		
		X	Y	Z		X	Y	Z
1	6	-0.073049	0.000049	-0.023059	6	-0.008500	-0.007549	-0.001627
2	6	0.080366	-0.000022	1.486632	6	-0.013618	-0.016718	1.490676
3	6	2.054632	-0.000064	3.596321	1	1.010236	-0.012229	-0.382910
4	6	0.675706	1.231076	2.030910	1	-0.518468	0.866970	-0.391511
5	6	0.675764	-1.231169	2.030782	1	-0.501421	-0.893532	-0.400138
6	6	1.583259	-1.209699	3.041484	6	-0.536209	1.003898	2.236911
7	6	1.583206	1.209535	3.041695	6	0.607151	-1.155825	2.184402
8	1	0.336664	2.165156	1.614416	6	0.424139	-1.214154	3.634987
9	1	0.336752	-2.165211	1.614176	17	2.541248	-1.051194	1.869123
10	1	1.968256	-2.142213	3.423965	1	0.434899	-2.101898	1.688649
11	1	1.968104	2.142026	3.424315	6	-0.570014	0.956703	3.635552
12	1	-0.611477	-0.880493	-0.355735	1	-0.954836	1.860444	1.732352
13	1	0.913877	0.000078	-0.480019	6	-0.105068	-0.178886	4.341029
14	1	-0.611487	0.880616	-0.355648	1	0.780864	-2.096748	4.139534
15	17	-1.772066	-0.000118	2.128991	1	-0.987358	1.785288	4.184673
16	6	3.011395	-0.000328	4.745639	6	-0.222500	-0.222866	5.836884
17	1	2.479142	-0.005264	5.696998	1	-1.252401	-0.078870	6.155293
18	1	3.650690	-0.878421	4.730269	1	0.370546	0.566083	6.294197
19	1	3.644590	0.882200	4.735789	1	0.123568	-1.171630	6.232806

# *Estudio teórico de la reacción de adición de radicales a hidrocarburos aromáticos (Tolueno y Xilenos)*

**Víctor Hugo Uc Rosas**

**Annik Vivier**

Depto. de Química  
Área de Química Cuántica  
Universidad Autónoma Metropolitana,  
Unidad Iztapalapa  
México

**André Grand**

Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée  
CEA-Grenoble  
Université Joseph Fourier  
Grenoble  
Francia

- 1. Contaminación ambiental en zonas urbanas**
- 2. Formación de ozono en la troposfera**
- 3. Reacción de adición del radical OH con tolueno**
- 4. Reacción de adición del radical OH con xileno**
- 5. Reacción de adición de radicales átomicos con tolueno**
- 6. Reacción de adición de radicales átomicos con xileno**
- 7. Identificación del isómero *ipso* con EPR**
- 8. Conclusiones**
- 9. Perspectivas**

# *Contaminación ambiental en zonas urbanas*





©carlosoruiz



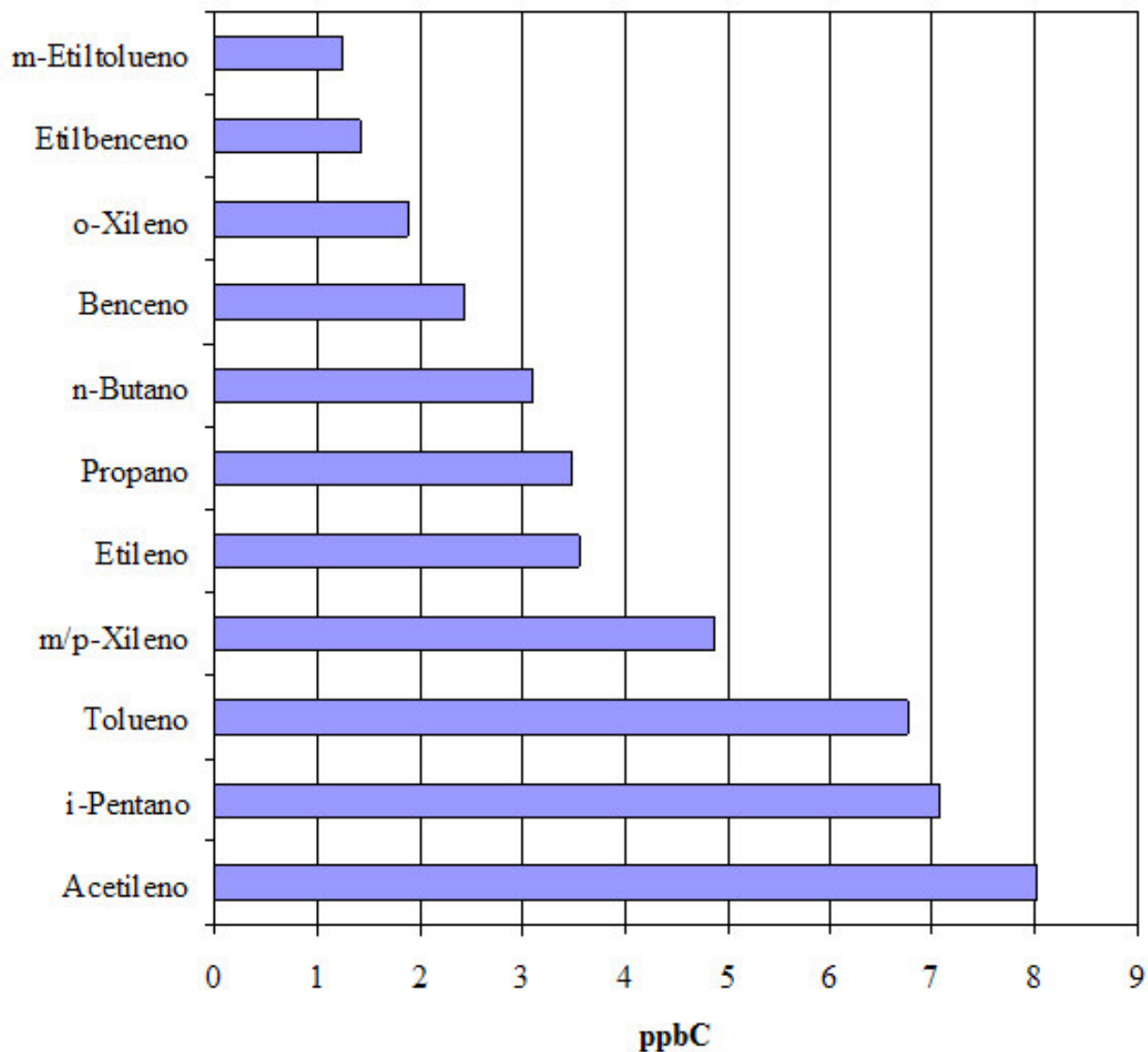
La atmósfera se contamina al introducir en ella sustancias distintas de las que la forman o al modificar las cantidades en que se hallan sus componentes.

Las sustancias que alteran la composición de la atmósfera provienen principalmente de la actividad humana, como son las industrias y los vehículos automotores.

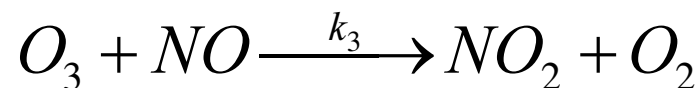
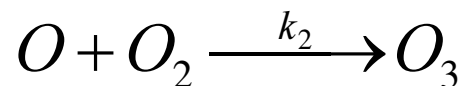
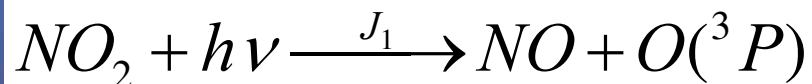
La cantidad promedio diaria de contaminantes emitida por los autos en el D. F. se estima en:

$CO$	5422.12 ton
$HC$	<u>440.82 ton</u>
$NO_x$	<u>324.72 ton</u>
$SO_2$	3.10 ton

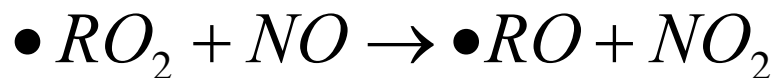
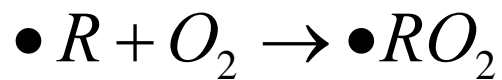
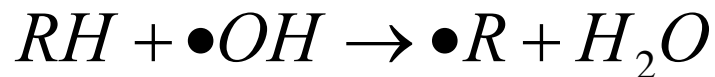
### Emisión de hidrocarburos por vehículos automotores



## Formación del ozono en la troposfera

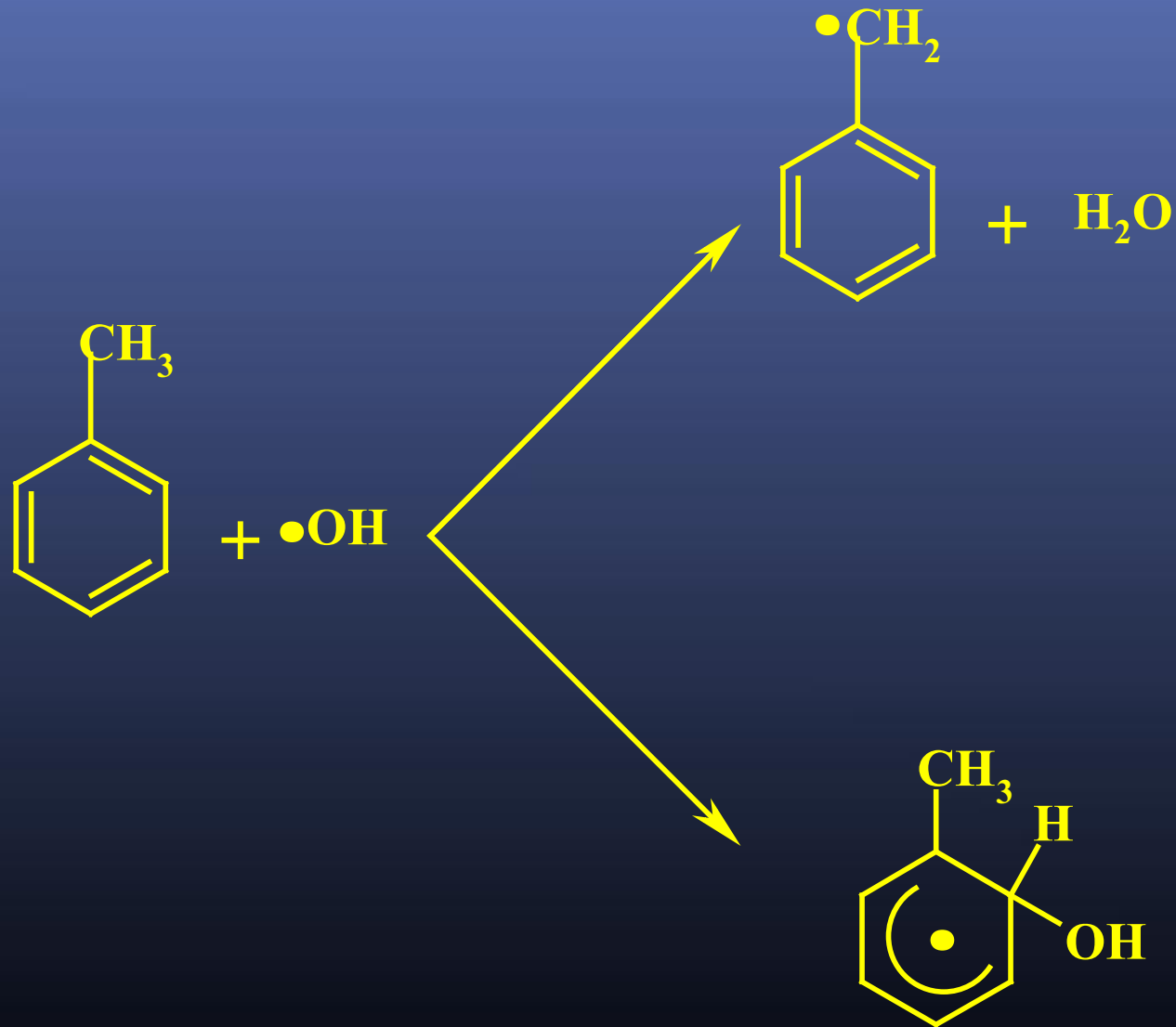


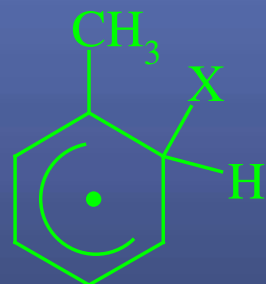
$$[O_3] = \frac{J_1[NO_2]}{k_3[NO]}$$



**En nuestro grupo en la UAM-I, se han estudiado las reacciones de OH con alquenos sustituidos, con dienos y con alcanos e hidrocarburos aromáticos.**

# *Reacción de adición de $\bullet OH$ + tolueno*

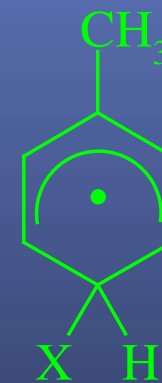




**ORTO**



**META**



**PARA**



**IPSO**

## Objetivo

**Estudiar los mecanismos de las reacciones troposféricas de compuestos aromáticos utilizando métodos de la química cuántica.**

**Determinar la selectividad en reacciones radical-molécula.**



## *Métodos*

Métodos perturbativos: MP2 y MP4

TFD

B3LYP

BH&HLYP

Bases

6-31G\*

6-31G\*\*

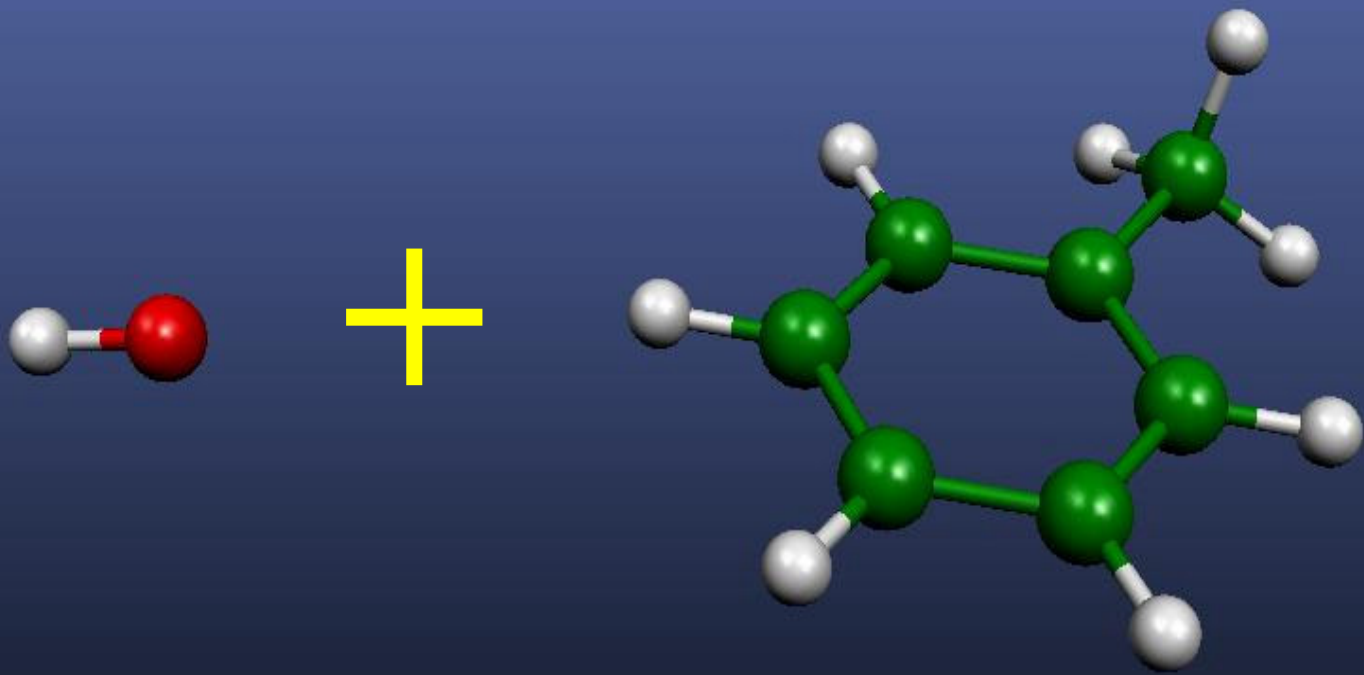
EPR-II

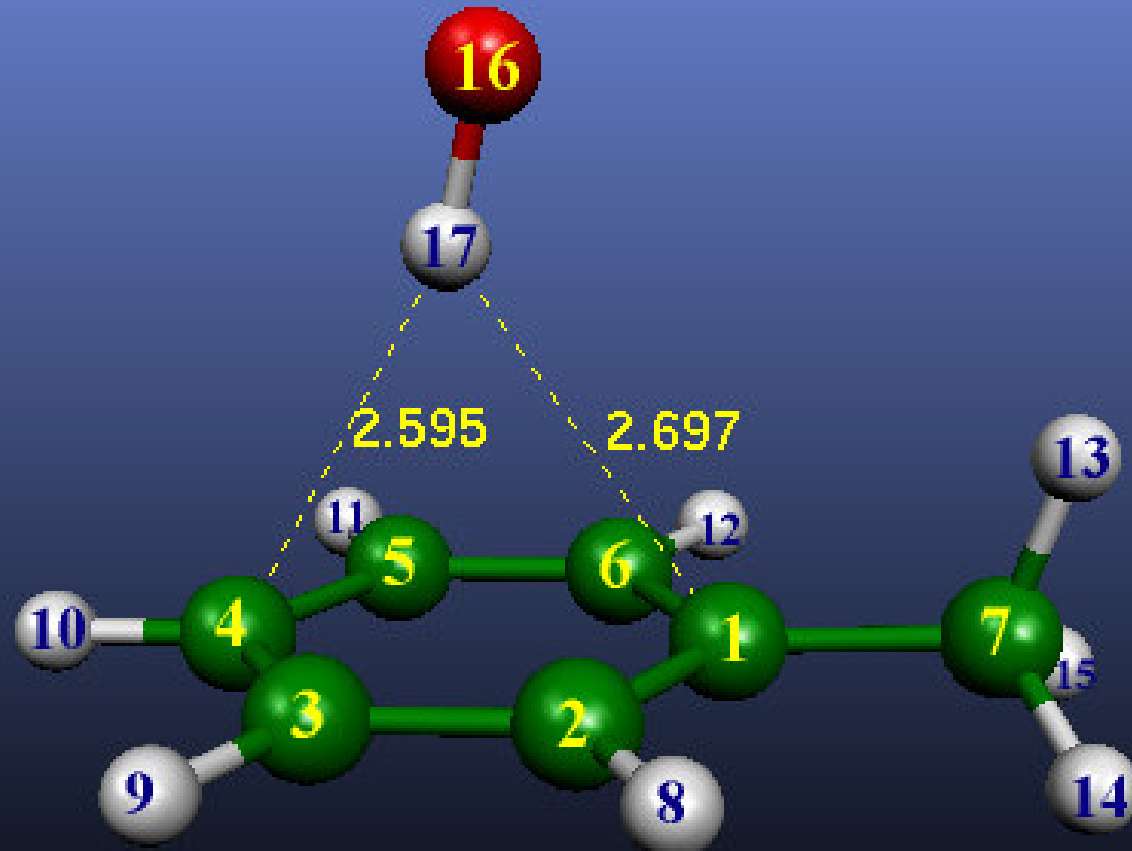
*Programa:*

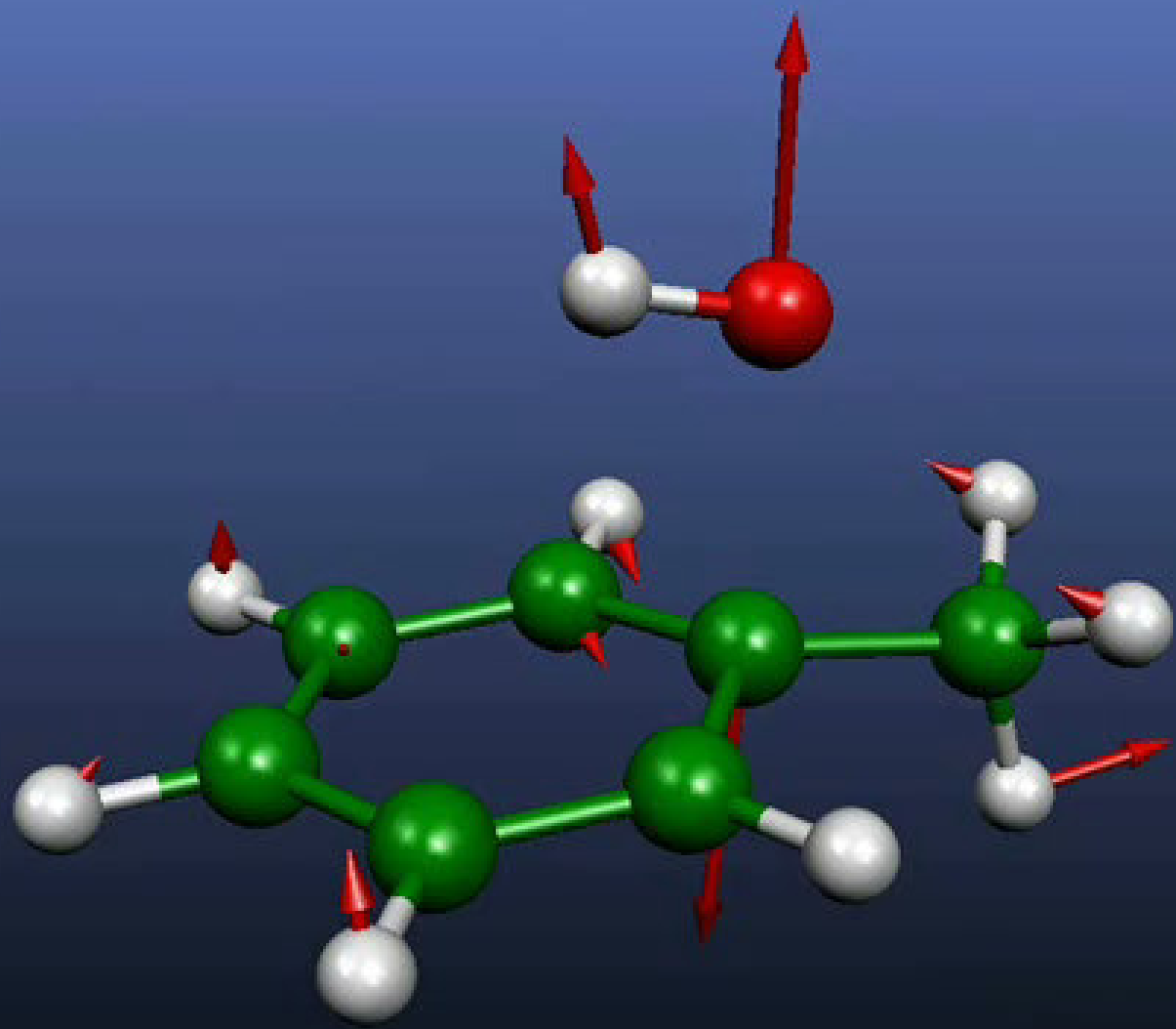
Gaussian 98, Spartan,

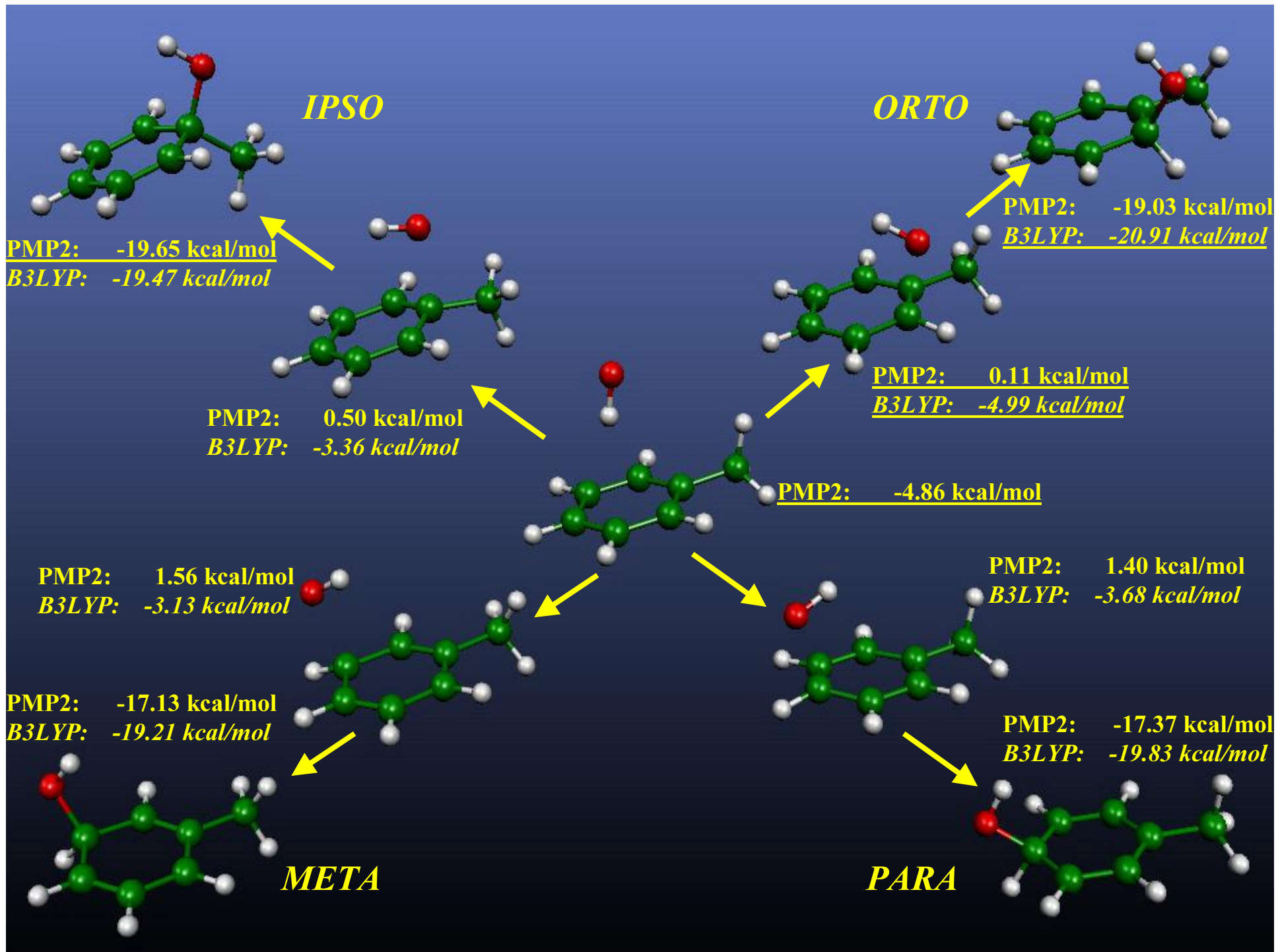
*Programa de visualización:*

Molden, Gaussview y Molekel

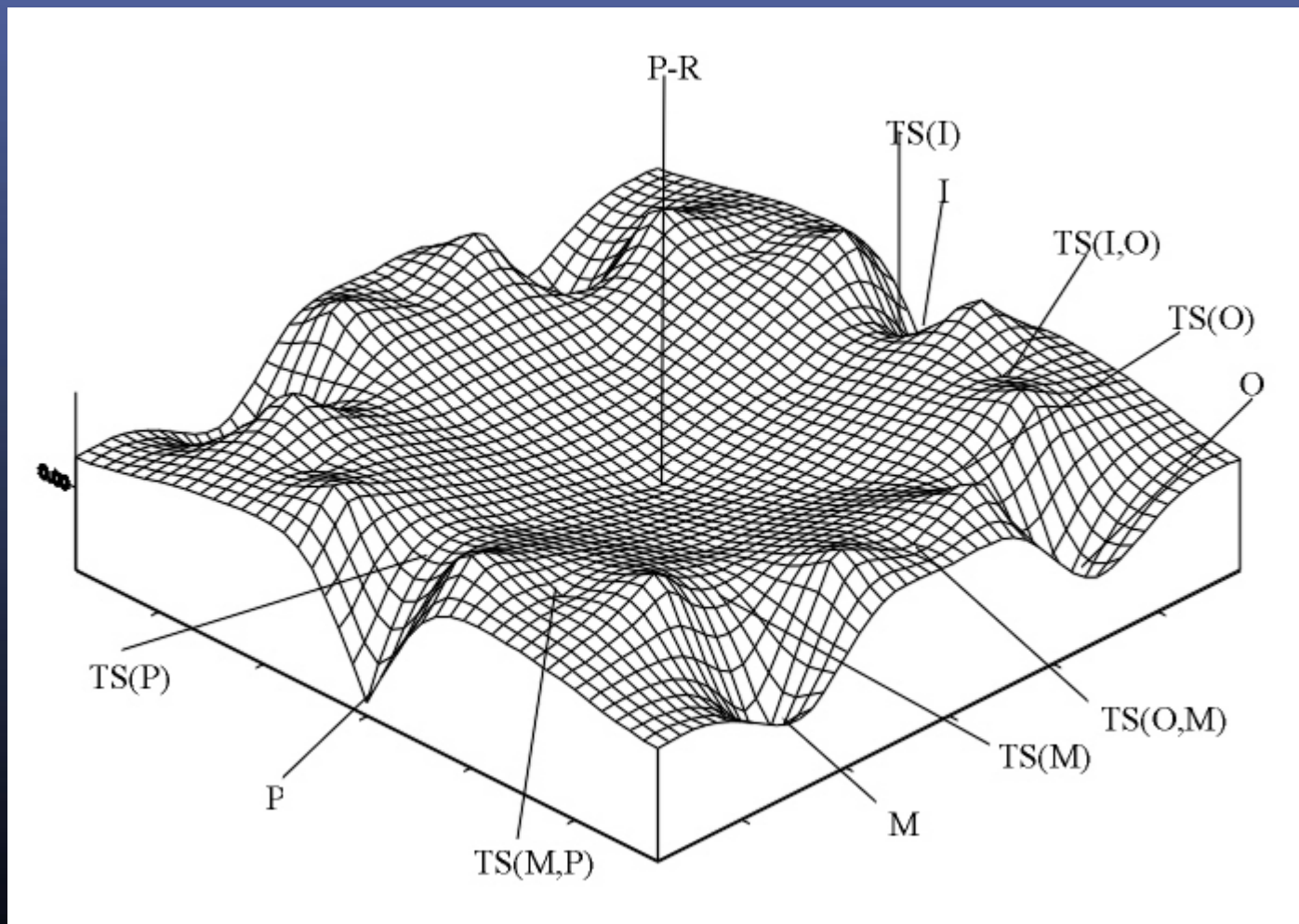








Esquema de la superficie de potencial de la adición del radical OH al tolueno (P-R corresponde al pre-reactivo, I, O, M y P indican los isómeros *ipso*, *orto*, *meta* y *para*, respectivamente).



# *Reacción de adición de $\bullet\text{OH}$ + xilenos*



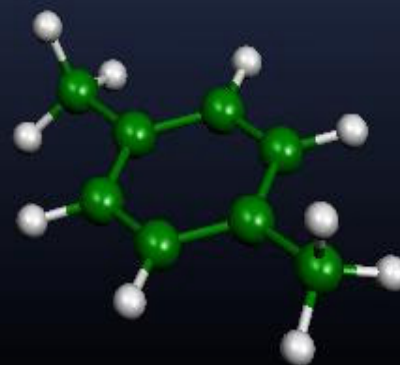
+



*o*-xileno

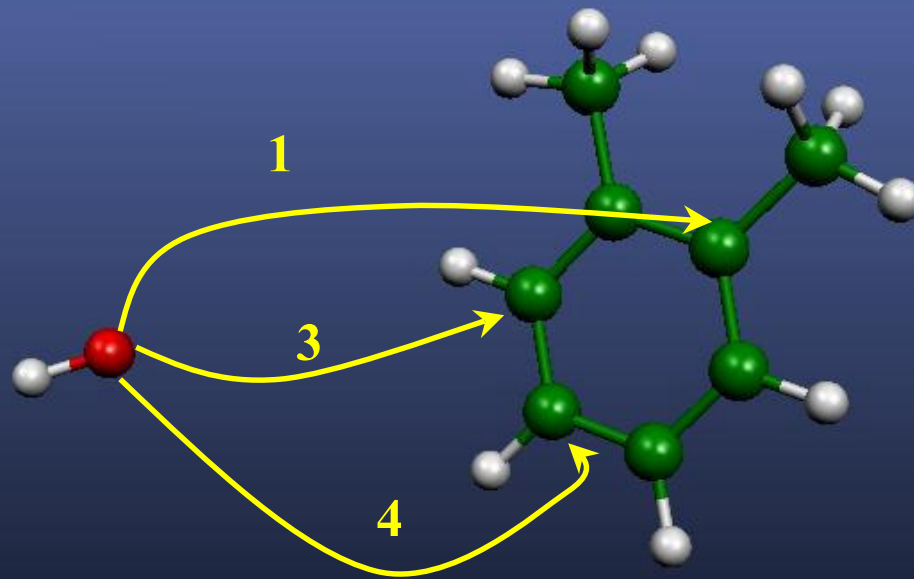


*m*-xileno



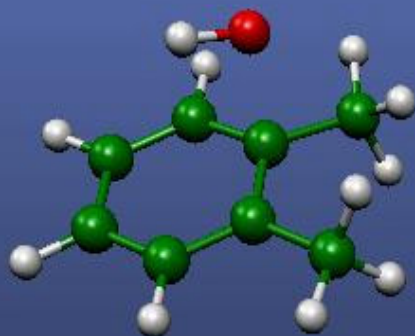
*p*-xileno





# *OH + o-xileno*

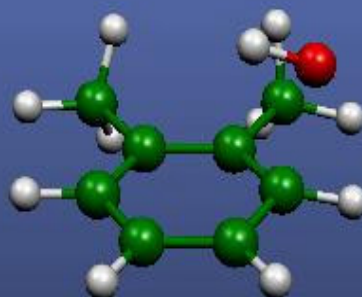
1



PMP2: 2.63 kcal/mol

B3LYP: -0.32 kcal/mol

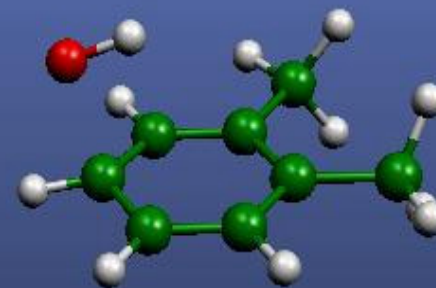
3



PMP2: 3.52 kcal/mol

B3LYP: 0.04 kcal/mol

4



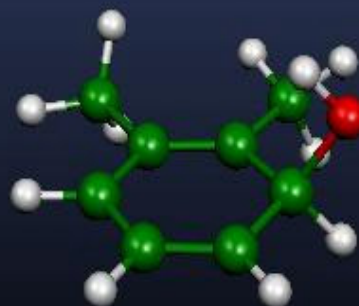
PMP2: 4.19 kcal/mol

B3LYP: 0.23 kcal/mol



PMP2: -17.28 kcal/mol

B3LYP: -16.81 kcal/mol



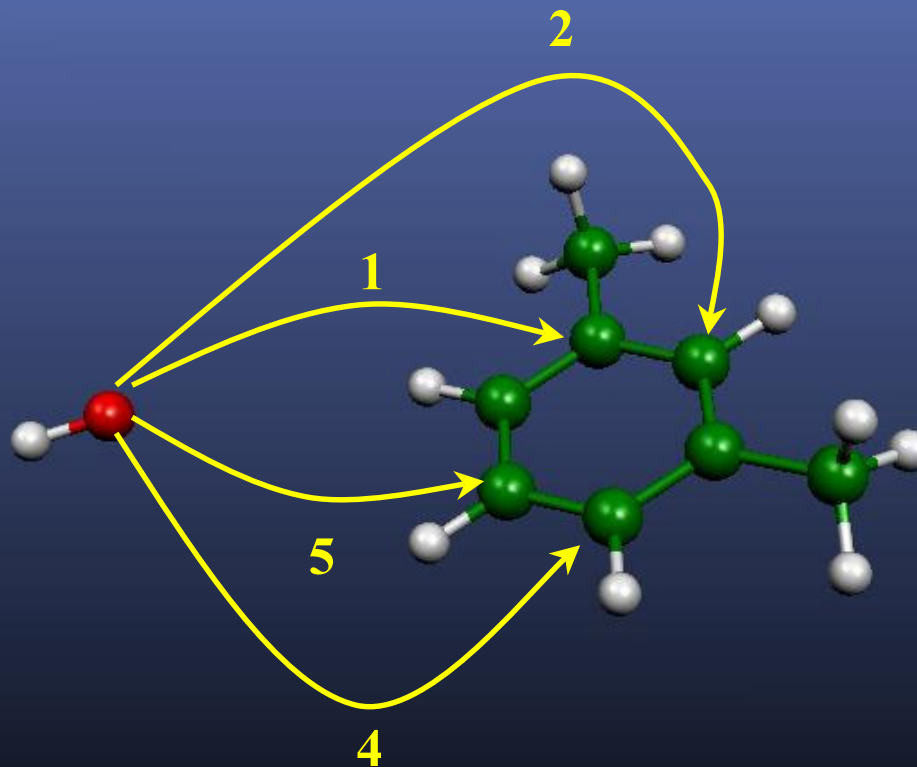
PMP2: -14.00 kcal/mol

B3LYP: -15.42 kcal/mol



PMP2: -13.75 kcal/mol

B3LYP: -15.74 kcal/mol



# *OH + m-xileno*

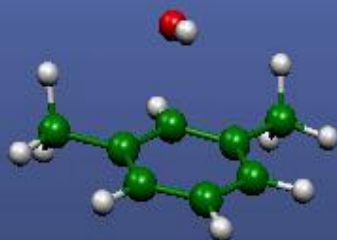
1



PMP2: 3.28 kcal/mol

B3LYP: 0.51 kcal/mol

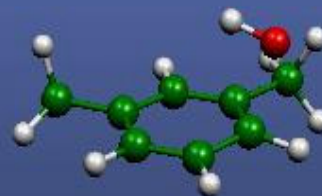
2



PMP2: 1.77 kcal/mol

B3LYP: -2.54 kcal/mol

4



PMP2: 2.81 kcal/mol

B3LYP: -1.53 kcal/mol

5



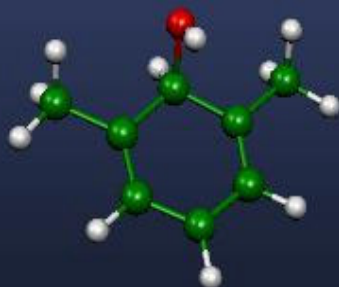
PMP2: 4.11 kcal/mol

B3LYP: 0.55 kcal/mol



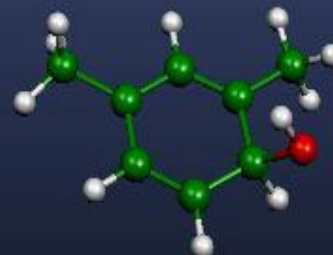
PMP2: -16.48 kcal/mol

B3LYP: -16.08 kcal/mol



PMP2: -17.25 kcal/mol

B3LYP: -18.52 kcal/mol



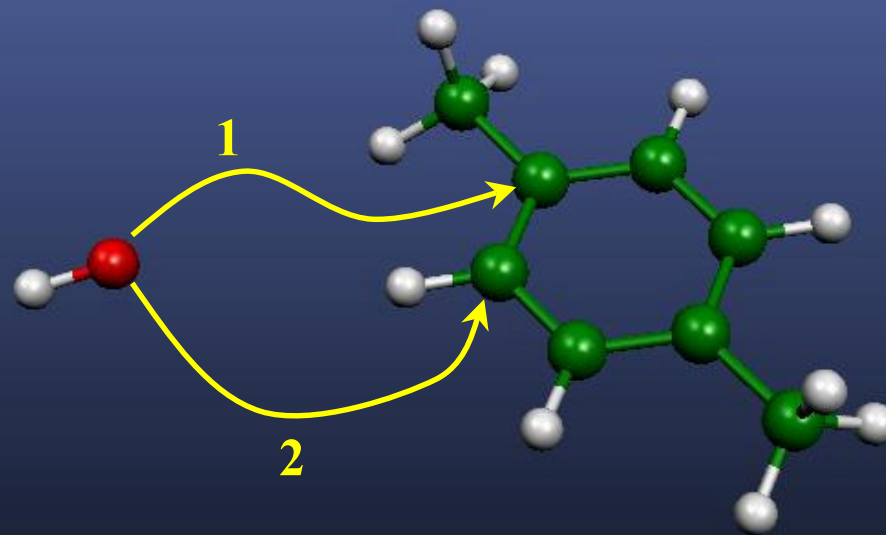
PMP2: -15.80 kcal/mol

B3LYP: -17.63 kcal/mol



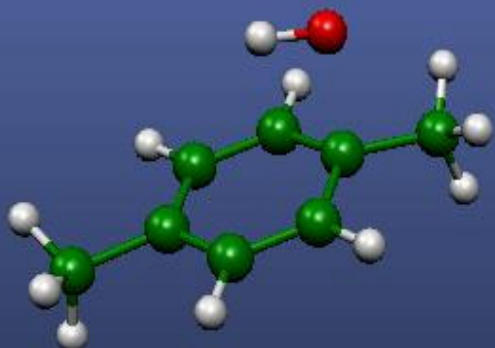
PMP2: -13.97 kcal/mol

B3LYP: -15.60 kcal/mol



# *OH + p-xileno*

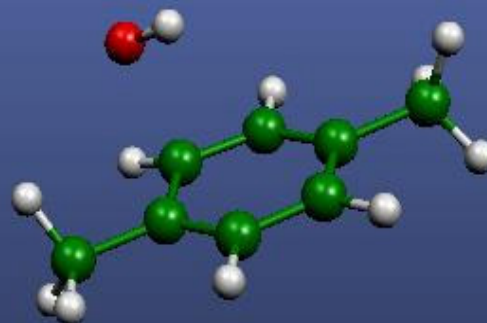
1



**PMP2:** 3.25 kcal/mol

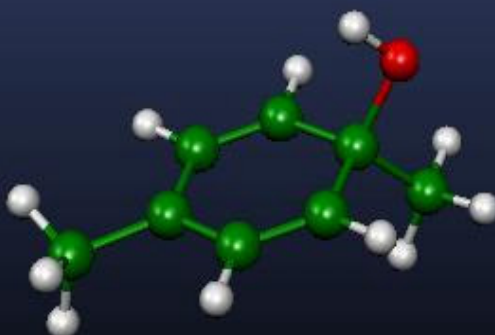
**B3LYP:** 0.04 kcal/mol

2



**PMP2:** 2.97 kcal/mol

**B3LYP:** -1.13 kcal/mol



**PMP2:** -16.71 kcal/mol

**B3LYP:** -16.80 kcal/mol



**PMP2:** -15.67 kcal/mol

**B3LYP:** -17.16 kcal/mol

*Reacción de adición del*

*X + Tolueno*

*X = H, O( $\beta$ P), F y Cl*

## *H* + tolueno



*IPSO*



*ORTO*



*META*



*PARA*

<b>PMP2:</b>	<b>-12.73 kcal/mol</b>	<b><u>-15.61</u> kcal/mol</b>	<b>-14.16 kcal/mol</b>	<b>-14.04 kcal/mol</b>
<b>QCISD(T):</b>	<b>-16.60 kcal/mol</b>	<b><u>-19.45</u> kcal/mol</b>	<b>-18.13 kcal/mol</b>	<b>-18.06 kcal/mol</b>
<b>B3LYP:</b>	<b>-22.05 kcal/mol</b>	<b><u>-26.27</u> kcal/mol</b>	<b>-24.85 kcal/mol</b>	<b>-25.01 kcal/mol</b>
<b>BH&amp;HLYP:</b>	<b>-24.73 kcal/mol</b>	<b><u>-28.57</u> kcal/mol</b>	<b>-27.24 kcal/mol</b>	<b>-27.83 kcal/mol</b>



## $O(^3P)$ + tolueno



*IPSO*



*ORTO*



*META*



*PARA*

<b>PMP2:</b>	<b>-2.09 kcal/mol</b>	<b><u>-2.15</u> kcal/mol</b>	<b>-0.40 kcal/mol</b>	<b>-0.37 kcal/mol</b>
<b>QCISD(T):</b>	<b>-6.40 kcal/mol</b>	<b><u>-6.43</u> kcal/mol</b>	<b>-4.70 kcal/mol</b>	<b>-4.83 kcal/mol</b>
<b>B3LYP:</b>	<b>-17.89 kcal/mol</b>	<b><u>-19.96</u> kcal/mol</b>	<b>-18.11 kcal/mol</b>	<b>-18.52 kcal/mol</b>
<b>BH&amp;HLYP:</b>	<b>-12.52 kcal/mol</b>	<b><u>-14.21</u> kcal/mol</b>	<b>-12.62 kcal/mol</b>	<b>-7.45 kcal/mol</b>

## *F* + tolueno



*IPSO*



*ORTO*



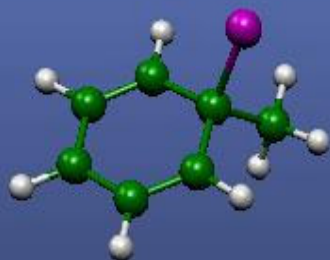
*META*



*PARA*

<b>PMP2:</b>	<b><u>-33.05</u> kcal/mol</b>	<b>-31.87 kcal/mol</b>	<b>-29.86 kcal/mol</b>	<b>-29.89 kcal/mol</b>
<b>QCISD(T):</b>	<b><u>-30.98</u> kcal/mol</b>	<b>-29.81 kcal/mol</b>	<b>-27.94 kcal/mol</b>	<b>-28.14 kcal/mol</b>
<b>B3LYP:</b>	<b>-38.34 kcal/mol</b>	<b><u>-38.78</u> kcal/mol</b>	<b>-36.79 kcal/mol</b>	<b>-37.35 kcal/mol</b>
<b>BH&amp;HLYP:</b>	<b><u>-33.22</u> kcal/mol</b>	<b><u>-33.22</u> kcal/mol</b>	<b>-31.39 kcal/mol</b>	<b>-31.68 kcal/mol</b>

## *Cl* + tolueno



*IPSO*



*ORTO*



*META*



*PARA*

<b>PMP2:</b>	<b>-2.46 kcal/mol</b>	<b><u>-2.70</u> kcal/mol</b>	<b>-1.07 kcal/mol</b>	<b>-1.23 kcal/mol</b>
<b>QCISD(T):</b>	<b>-1.90 kcal/mol</b>	<b><u>-2.28</u> kcal/mol</b>	<b>-0.87 kcal/mol</b>	<b>-1.15 kcal/mol</b>
<b>BH&amp;HLYP:</b>	<b>-4.71 kcal/mol</b>	<b><u>-6.78</u> kcal/mol</b>	<b>-5.52 kcal/mol</b>	<b>-5.99 kcal/mol</b>

*Reacción de adición de*

*X + xilenos*

*X = H, O(<sup>β</sup>P), F y Cl*

# *H* + xileno



PMP2: -12.50 kcal/mol

B3LYP: -22.57 kcal/mol



-15.40 kcal/mol

-26.53 kcal/mol



PMP2: -13.04 kcal/mol

B3LYP: -22.99 kcal/mol



-13.62 kcal/mol

-24.69 kcal/mol



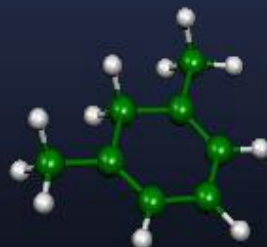
-13.41 kcal/mol

-24.90 kcal/mol



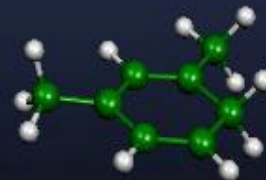
PMP2: -12.61 kcal/mol

B3LYP: -22.26 kcal/mol



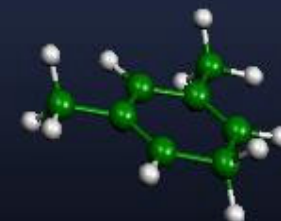
-16.92 kcal/mol

-27.95 kcal/mol



-15.34 kcal/mol

-26.63 kcal/mol



-14.05 kcal/mol

-25.04 kcal/mol

$O(^3P)$  + xileno



PMP2: 2.62 kcal/mol

B3LYP: -17.72 kcal/mol



-2.16 kcal/mol

-20.30 kcal/mol



PMP2: 2.10 kcal/mol

B3LYP: -19.30 kcal/mol



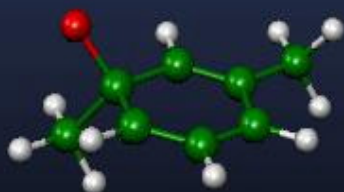
-0.32 kcal/mol

-18.61 kcal/mol



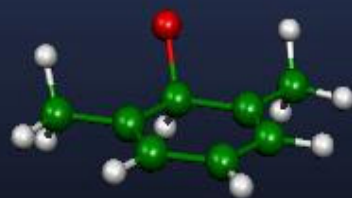
0.05 kcal/mol

-18.55 kcal/mol



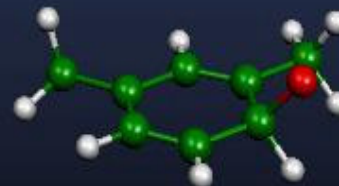
PMP2: -2.12 kcal/mol

B3LYP: -18.07 kcal/mol



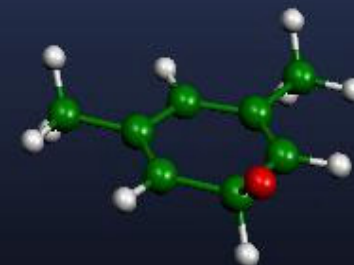
1.52 kcal/mol

-15.46 kcal/mol



-2.18 kcal/mol

-20.60 kcal/mol



-4.73 kcal/mol

-18.35 kcal/mol

# *F* + xileno



PMP2: -33.12 kcal/mol



-31.81 kcal/mol

B3LYP: -39.37 kcal/mol

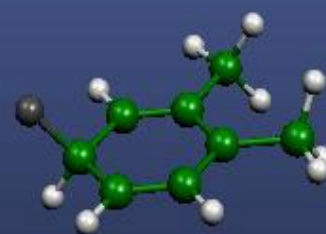
-39.20 kcal/mol



PMP2: -34.00 kcal/mol



-30.19 kcal/mol

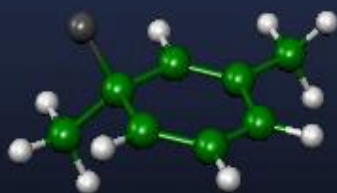


-30.94 kcal/mol

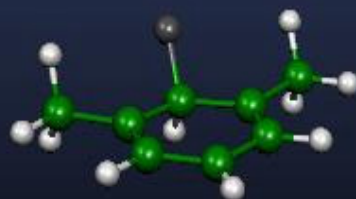
B3LYP: -39.88 kcal/mol

-37.49 kcal/mol

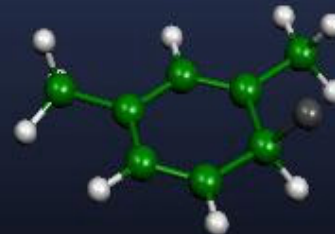
-37.41 kcal/mol



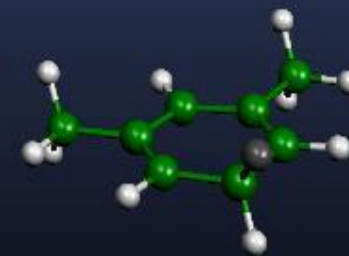
PMP2: -33.03 kcal/mol



-33.77 kcal/mol



-31.91 kcal/mol



-29.90 kcal/mol

B3LYP: -38.63 kcal/mol

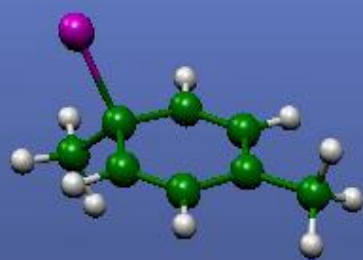
-40.96 kcal/mol

-39.60 kcal/mol

-37.10 kcal/mol



# Cl + xileno



PMP2: -2.74 kcal/mol



-2.83 kcal/mol

BH&HLYP: -5.16 kcal/mol

-6.77 kcal/mol



PMP2: -3.10 kcal/mol



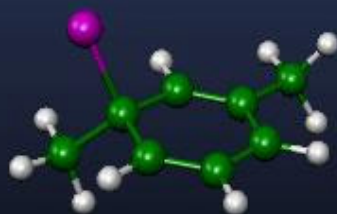
-1.33 kcal/mol

BH&HLYP: -5.49 kcal/mol



-0.95 kcal/mol

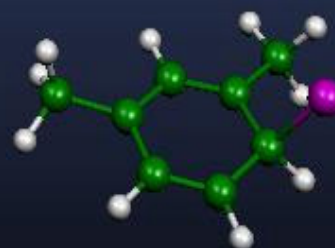
-6.11 kcal/mol



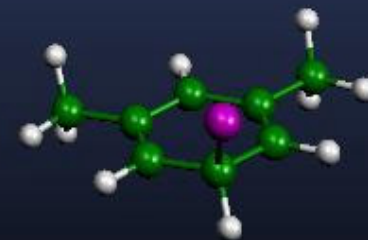
PMP2: -2.61 kcal/mol



-4.48 kcal/mol



-3.07 kcal/mol



-1.28 kcal/mol

BH&HLYP: -4.56 kcal/mol

-

-

-5.38 kcal/mol

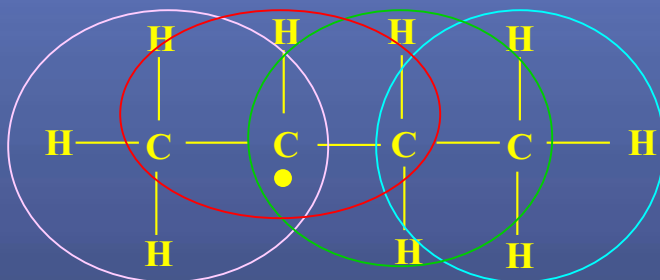


Es interesante notar, que se observa el siguiente orden de estabilidad de los aductos:

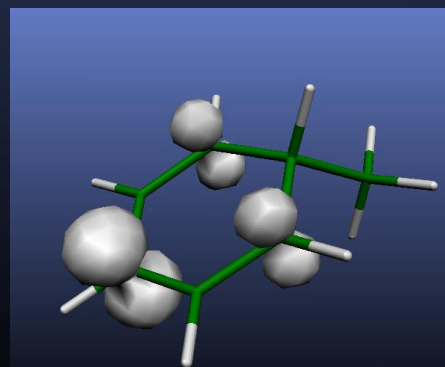
*F*-aromático > *H*-aromático > *O*-aromático > *Cl*-aromático

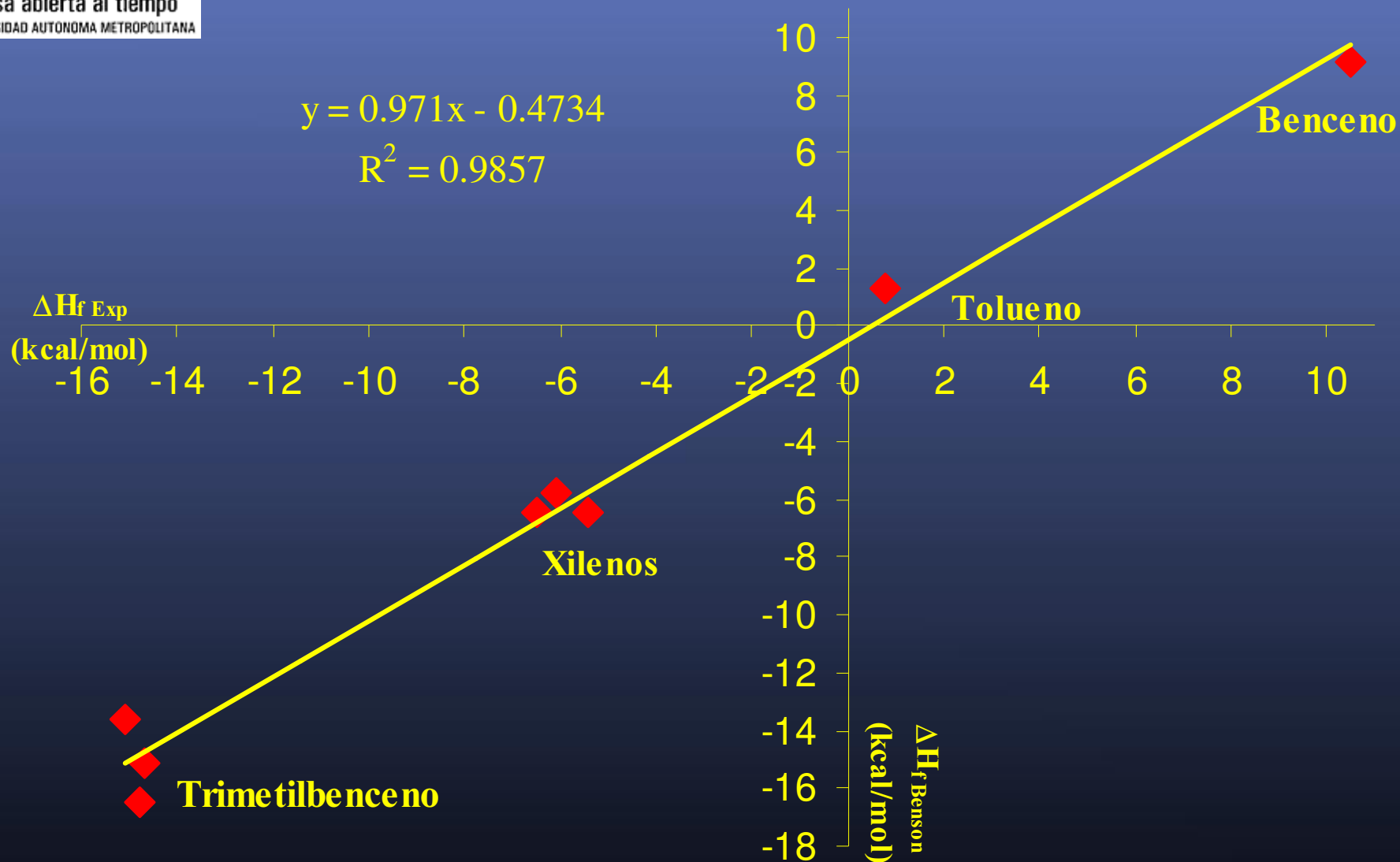
Por otro lado, se encuentra una diferencia de estabilidad entre los compuestos con *F* y *H*, y entre *H* y *Cl* de más de 10 kcal/mol en todos los casos. En cambio, las diferencias entre isómeros de un mismo aducto son mucho más pequeñas, en general menores de 2 kcal/mol.

## Método de grupos de adición de Benson

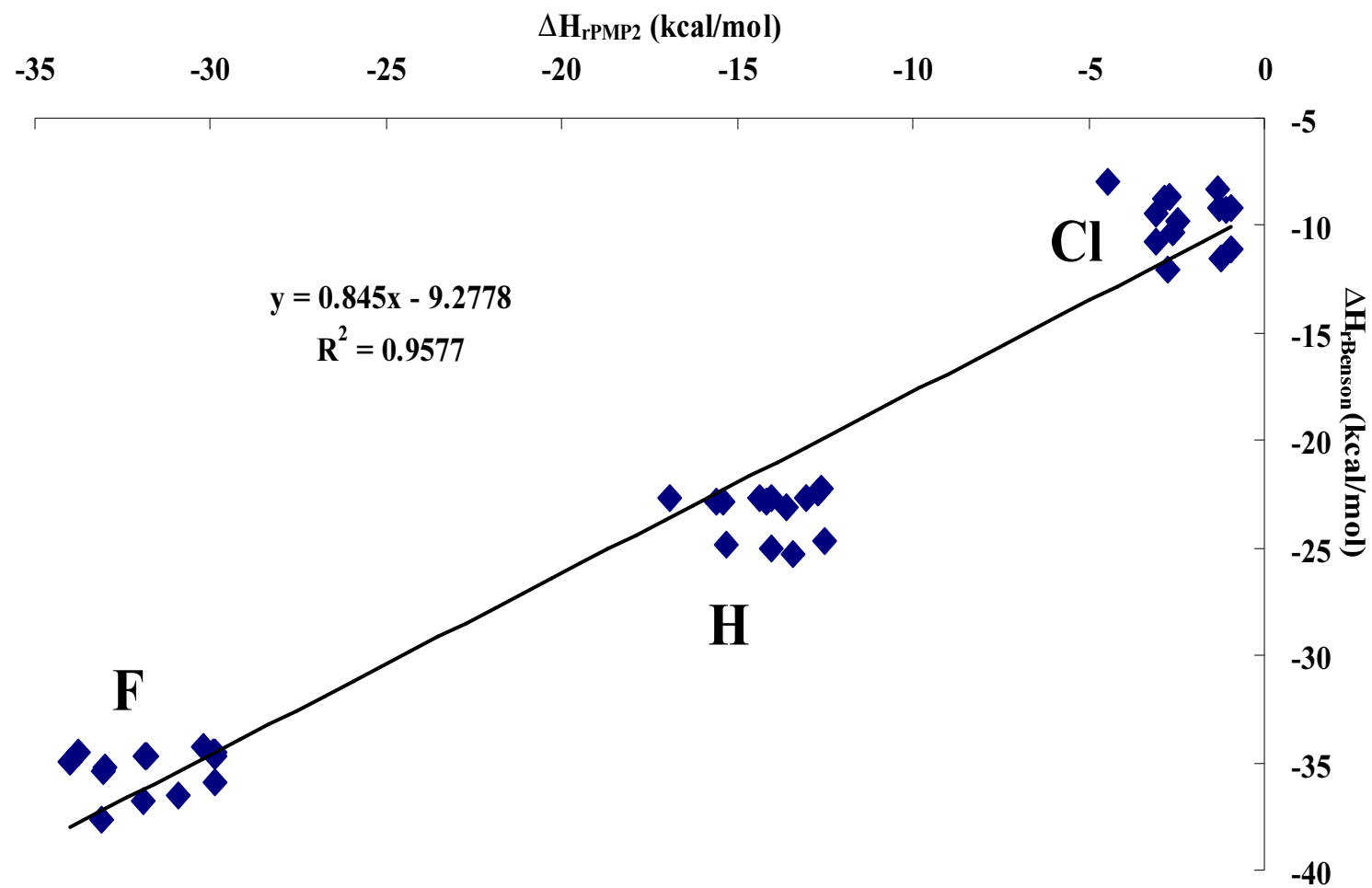


Grupo	(Kcal/mol)
1) [C-(C)(H) <sub>3</sub> ]	-10.0
2) [C-(•C)(H) <sub>3</sub> ]	-10.0
3) [C-(•C)(C)(H) <sub>2</sub> ]	-5.0
4) [•C-(C) <sub>2</sub> (H)]	<u>41.0</u>
	16.0 ΔH <sub>f</sub>

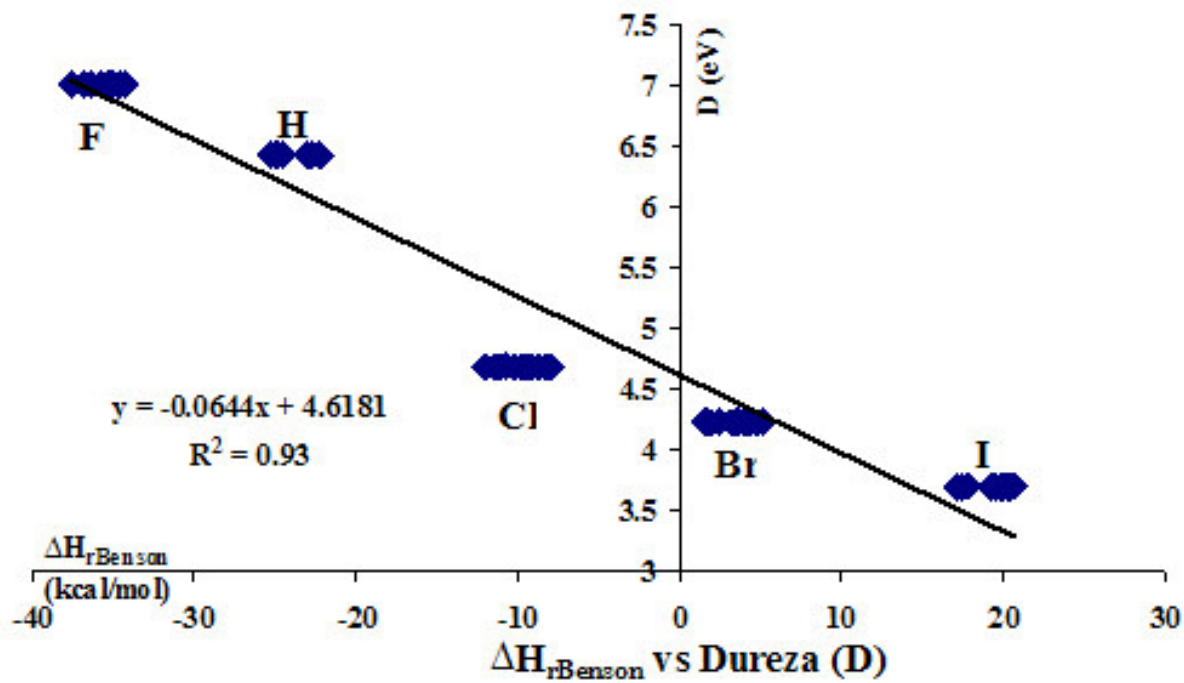
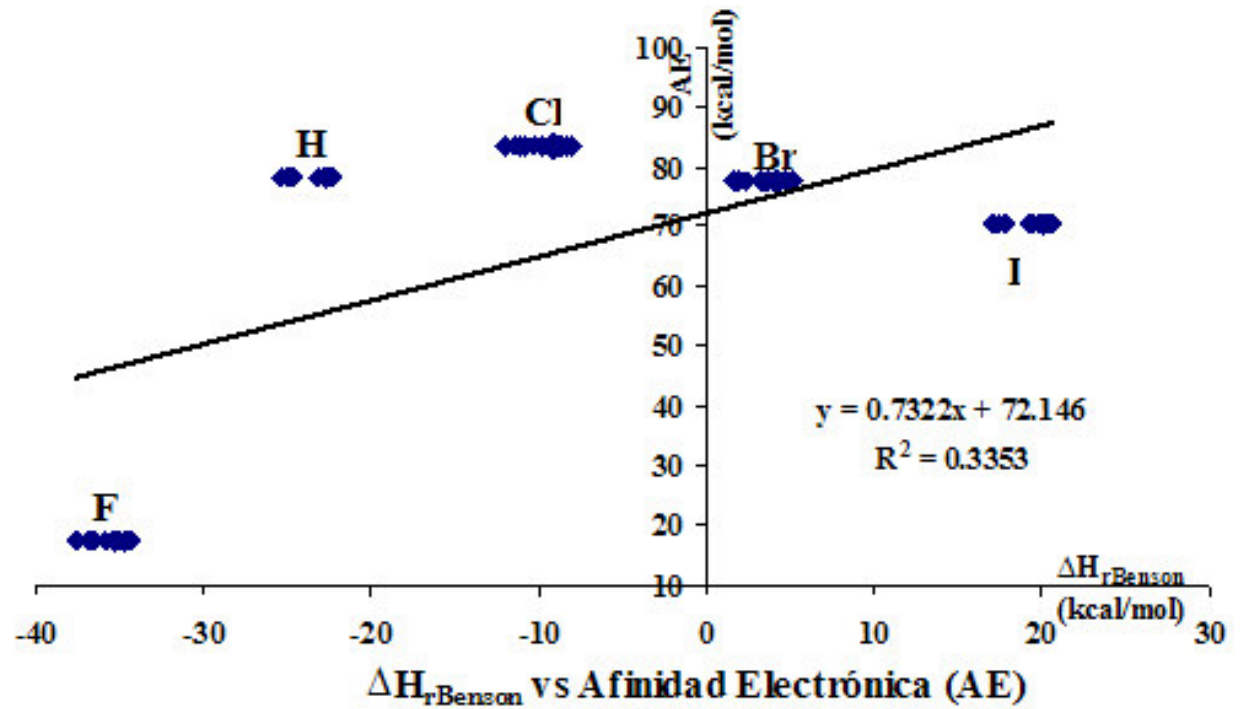


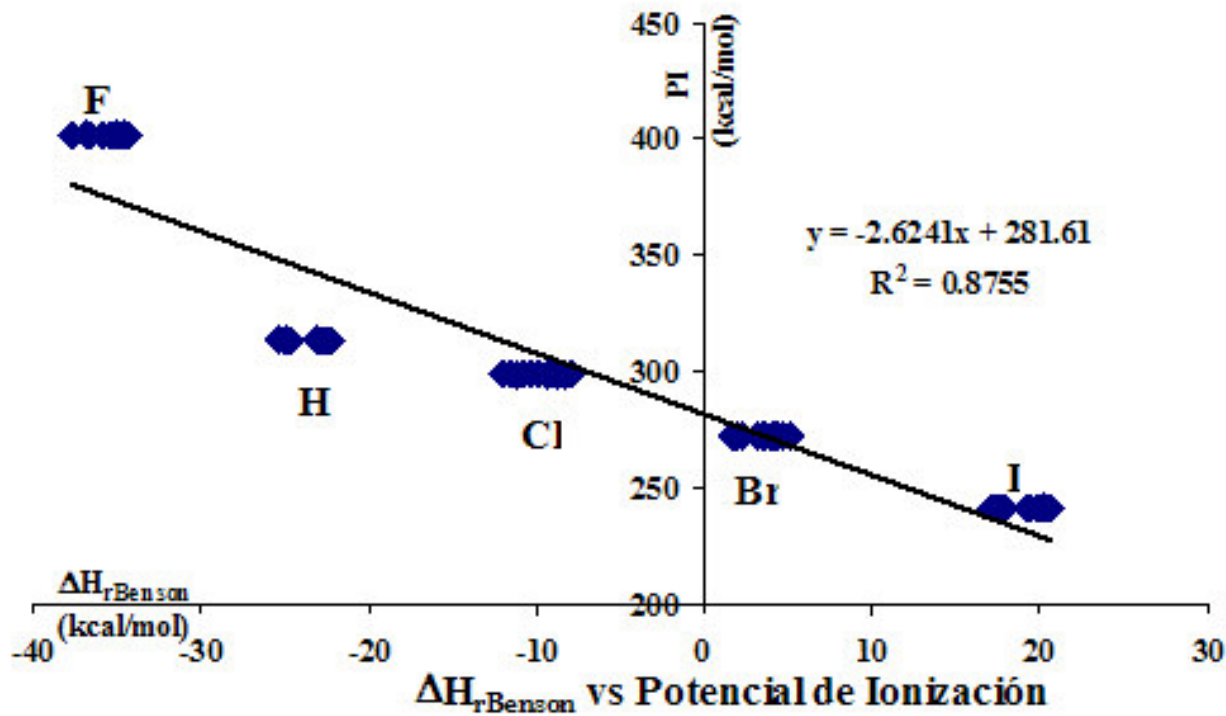
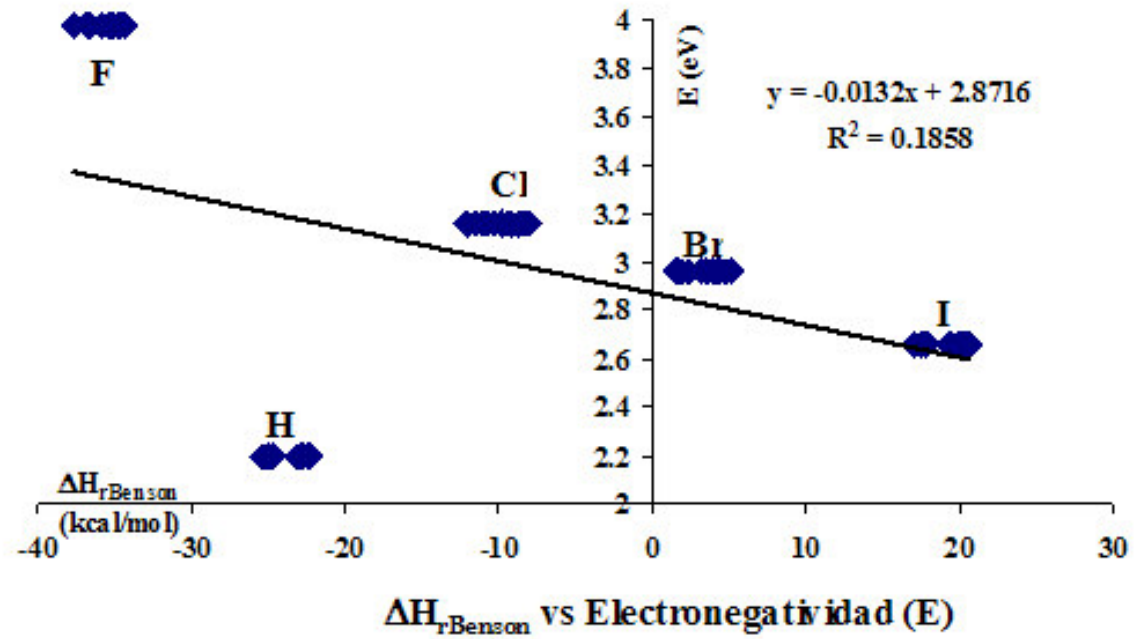


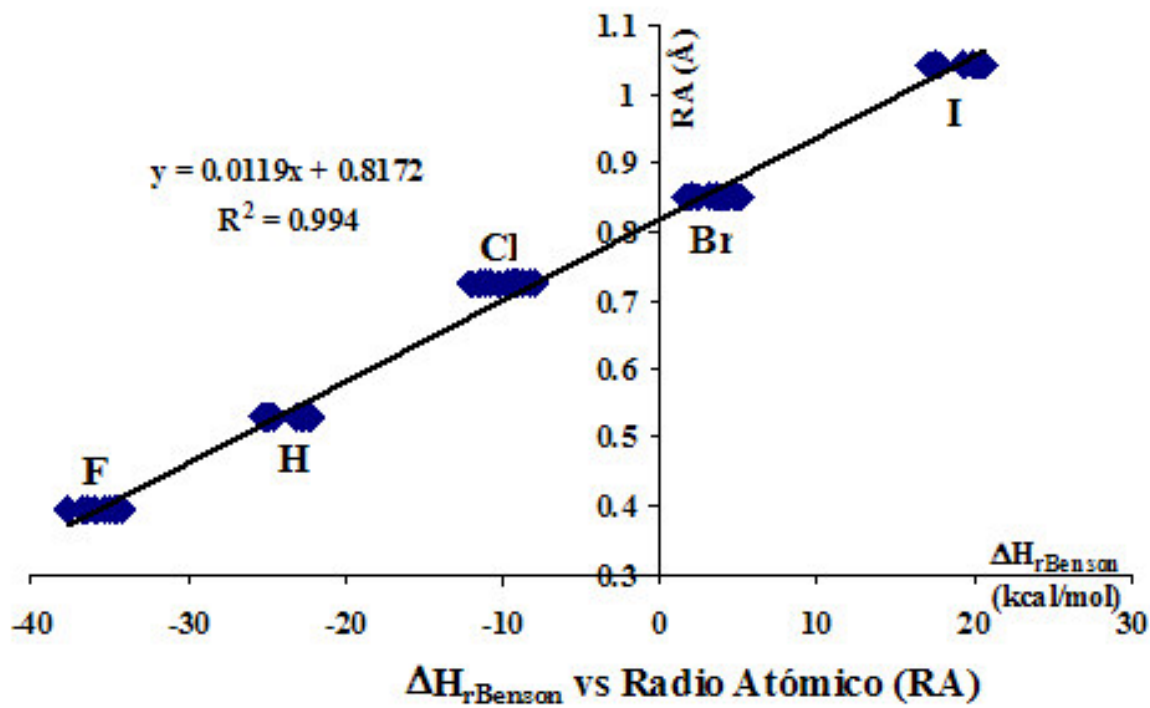
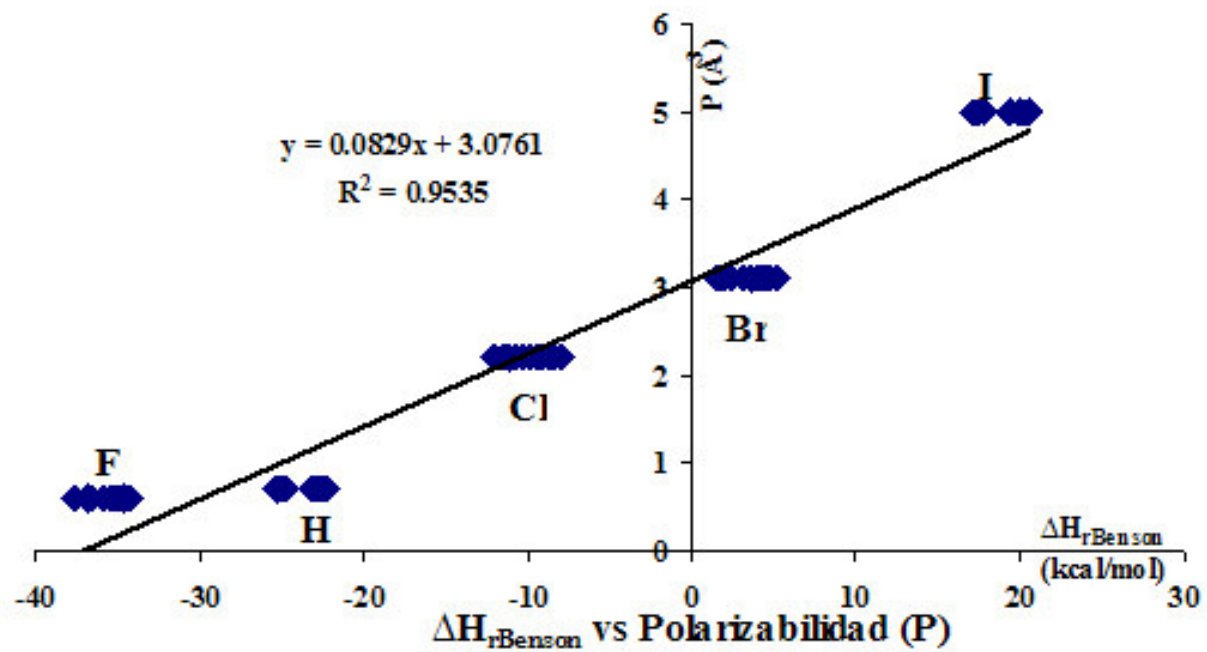
$\Delta H_f$  de los aductos *OH*-Aromático ( $\Delta H_f^{\text{Exp}}$  vs  $\Delta H_f^{\text{Benson}}$ )



$\Delta H_r$  de los aductos X-Aromático ( $\Delta H_{rPMP2}$  vs  $\Delta H_{rBenson}$ )





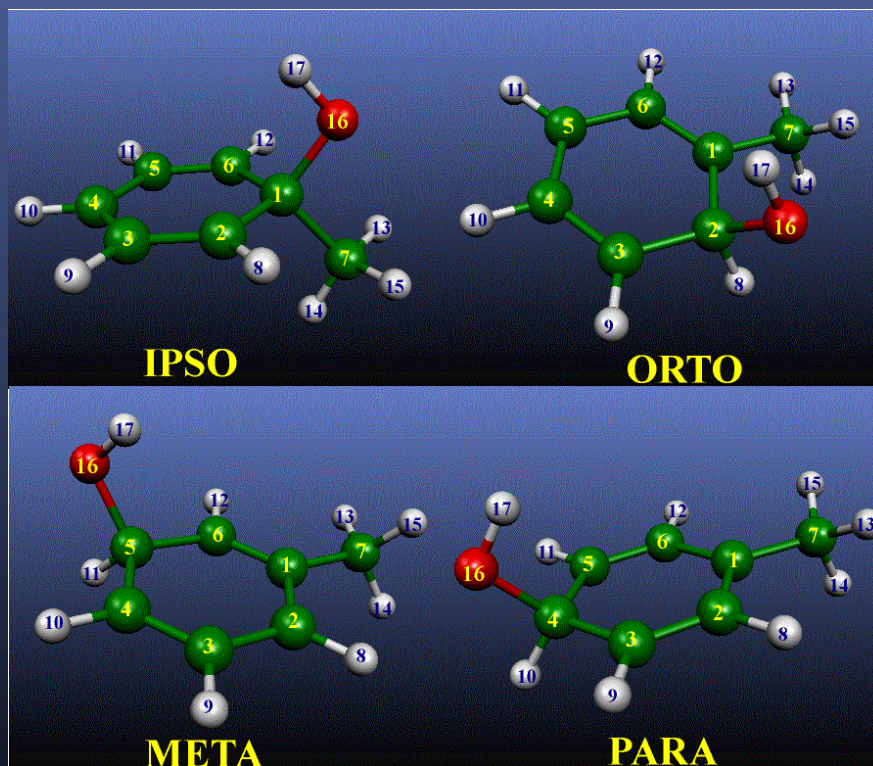


# *Identificación del isómero IPSO utilizando EPR*



## Constantes de acoplamiento hiperfino en gauss, de los diferentes isómeros OH-tolueno, calculados con B3LYP/EPR-II.

Átomo	<i>ipso</i>	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
C <sub>1</sub>	-10.32	15.20	-14.14	19.60
C <sub>2</sub>	14.22	-11.09	18.89	-14.03
C <sub>3</sub>	-14.02	13.68	-14.50	14.11
C <sub>4</sub>	18.25	-13.73	15.07	-11.07
C <sub>5</sub>	-14.02	17.97	-11.27	14.11
C <sub>6</sub>	14.22	-14.18	13.84	-14.03
C <sub>7</sub>	<u>18.69</u>	-5.48	2.22	-7.70
H <sub>8</sub>	-10.51	<u>36.21</u>	-13.77	4.20
H <sub>9</sub>	4.31	-10.19	4.51	-10.24
H <sub>10</sub>	-13.47	4.18	-10.92	39.86
H <sub>11</sub>	4.31	-13.31	<u>41.63</u>	-10.24
H <sub>12</sub>	-10.51	4.41	-9.87	4.20
H <sub>13</sub>	1.97	0.55	-0.77	7.93
H <sub>14</sub>	1.02	16.46	-5.47	<u>30.66</u>
H <sub>15</sub>	1.97	15.63	-5.36	7.93
O <sub>16</sub>	-10.52	-14.08	-14.96	-15.60
H <sub>17</sub>	-2.52	-2.08	-1.96	-1.98

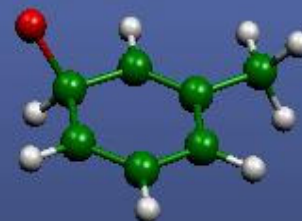


*Constantes de acoplamiento hiperfino en gauss, calculados a nivel B3LYP/EPR-II para H.*



<i>IPSO</i>		<i>ORTO</i>		<i>META</i>		<i>PARA</i>	
$C_1$	-12.323	$C_2$	-12.076	$C_5$	-13.320	$C_4$	-13.148
$C_4$	18.617	$C_7$	-5.542	$C_7$	2.165	$C_7$	-7.877
$C_7$	<u>32.028</u>	$H_8$	<u>46.210</u>	$H_9$	4.417	$H_8$	4.227
$H_9$	4.334	$H_{10}$	3.660	$H_{11}$	<u>53.959</u>	$H_{10}$	<u>52.143</u>
$H_{13}$	-0.352	$H_{12}$	3.576	$H_{13}$	-0.757	$H_{13}$	7.874
$H_{14}$	-1.722	$H_{13}$	0.453	$H_{14}$	-5.404	$H_{14}$	7.869
$H_{15}$	-0.352	$H_{14}$	12.637	$H_{15}$	-5.427	$H_{15}$	29.948
$H_{am}$	-0.809	$H_{15}$	12.681	$H_{am}$	-3.863	$H_{am}$	15.230
$H_{16}$	<u>51.034</u>	$H_{am}$	8.590	$H_{16}$	<u>54.133</u>	$H_{16}$	<u>53.838</u>
		$H_{16}$	<u>46.283</u>				

*Constantes de acoplamiento hiperfino en gauss, calculados a nivel B3LYP/EPR-II para O.*



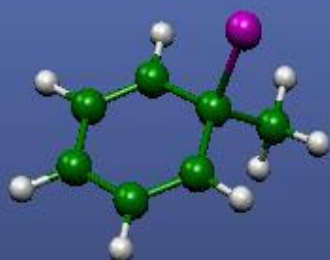
<i>IPSO</i>		<i>ORTO</i>		<i>META</i>		<i>PARA</i>	
$C_7$	<u>21.527</u>	$C_7$	-2.658	$C_7$	1.050	$C_7$	-3.413
		$H_8$	<u>66.941</u>	$H_{11}$	<u>67.723</u>	$H_{10}$	<u>65.471</u>
$H_{13}$	0.038	$H_{12}$	2.456	$H_{13}$	-0.285	$H_{13}$	3.850
$H_{14}$	6.422	$H_{13}$	0.332	$H_{14}$	-2.316	$H_{14}$	3.620
$H_{15}$	0.361	$H_{14}$	12.637	$H_{15}$	-2.519	$H_{15}$	14.733
$H_{am}$	2.2	$H_{15}$	7.744	$H_{am}$	-1.707	$H_{am}$	7.401
$O_{16}$	-12.250	$H_{am}$	5.254	$O_{16}$	-13.152	$O_{16}$	-13.451
		$O_{16}$	-12.782				

*Constantes de acoplamiento hiperfino en gauss, calculados a nivel B3LYP/EPR-II para F.*



<i>IPSO</i>		<i>ORTO</i>		<i>META</i>		<i>PARA</i>	
$C_1$	-6.004	$C_2$	-7.340	$C_5$	-6.854	$C_4$	-5.664
$C_4$	16.243	$C_7$	-5.231	$C_7$	1.896	$C_7$	-7.148
$C_7$	<u>17.053</u>	$H_8$	<u>37.316</u>	$H_9$	4.087	$H_8$	3.573
$H_9$	3.641	$H_{10}$	4.052	$H_{11}$	<u>39.044</u>	$H_{10}$	<u>35.282</u>
$H_{13}$	2.592	$H_{12}$	4.314	$H_{13}$	-0.662	$H_{13}$	6.815
$H_{14}$	2.449	$H_{13}$	0.819	$H_{14}$	-5.033	$H_{14}$	8.973
$H_{15}$	2.593	$H_{14}$	15.217	$H_{15}$	-4.911	$H_{15}$	30.024
$H_{am}$	2.545	$H_{15}$	16.529	$H_{am}$	-3.535	$H_{am}$	15.271
$F_{16}$	109.439	$H_{am}$	10.855	$F_{16}$	120.072	$F_{16}$	129.814
		$F_{16}$	116.030				

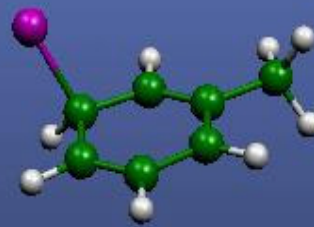
*Constantes de acoplamiento hiperfino en gauss, calculados a nivel  
B3LYP/6-311G\*\* para Cl.*



***IPSO***



***ORTO***



***META***



***PARA***

$C_1$	0.730	$C_2$	3.869	$C_5$	1.515	$C_4$	-8.168
$C_4$	12.782	$C_7$	-4.383	$C_7$	1.485	$C_7$	-7.160
$C_7$	<b><u>12.396</u></b>	$H_8$	20.840	$H_9$	3.217	$H_8$	2.984
$H_9$	3.145	$H_{10}$	2.926	$H_{11}$	25.450	$H_{10}$	29.170
$H_{13}$	1.227	$H_{12}$	3.189	$H_{13}$	-0.541	$H_{13}$	6.852
$H_{14}$	0.773	$H_{13}$	0.393	$H_{14}$	-3.869	$H_{14}$	7.749
$H_{15}$	1.227	$H_{14}$	11.223	$H_{15}$	-4.298	$H_{15}$	28.038
$H_{am}$	1.076	$H_{15}$	13.315	$H_{am}$	-2.903	$H_{am}$	14.213
$Cl_{16}$	20.022	$H_{am}$	8.310	$Cl_{16}$	22.269	$Cl_{16}$	23.069
		$Cl_{16}$	22.159				

# *Conclusiones*

## Conclusiones

- 1) La importancia de la adición de radicales libres a la posición *ipso* de hidrocarburos aromáticos sustituidos.
- 2) La identificación de un complejo pre-reactivo formado entre radicales libres polares y anillos aromáticos.
- 3) La determinación de calores de reacción para la reacción de adición  $X + \text{tolueno}$  y  $X + \text{xilenos}$ .
- 4) La determinación teórica de constantes de acoplamiento hiperfino para todos los aductos de  $X$ -tolueno ( $X = F, O(\beta P), H$  y  $Cl$ ).



## Conclusiones

- 6) La obtención de una correlación entre los calores de reacción de la adición de radicales libres atómicos a compuestos aromáticos y el radio atómico del radical. El orden de las estabilidades de los radicales  $X$  con tolueno y xilenos es el siguiente:  $F > H > OH > O > Cl$
- 7) Se ensayaron diferentes métodos para el cálculo de las energías totales y se llegó a las siguientes conclusiones: (i) utilizar en paralelo un método como MP2 y un método de TFD. (ii) El funcional más recomendable es el BH&HLYP para conseguir los aductos con  $Cl$ . (iii) Las estructuras tienden a estar mejor calculadas con MP2, mientras que los calores de reacción BH&HLYP coinciden mejor con los valores experimentales.



## Conclusiones

8) Se desarrolló y se validó una metodología clara para la aplicación de las reglas empíricas de Benson al cálculo de calores de formación de los aductos aromáticos.

# *Perspectivas*

## Perspectivas

- 1) El estudio de otros sistemas aromáticos, por ejemplo los trimetilbencenos, a fin de verificar la propuesta de que para radicales los metilos del anillo orientan principalmente a *orto* e *ipso*.
- 2) El desarrollo de un conjunto de funciones base adaptado al estudio de reacciones radical-molécula.
- 3) El estudio de la adición de oxígeno atómico en los estados singulete y triplete a tolueno y xilenos.
- 4) La determinación de los perfiles de reacción para la abstracción del *H* del metilo en tolueno y xilenos, por parte de los distintos átomos.

## Perspectivas

- 5) El cálculo de las constantes de velocidad de las reacciones estudiadas utilizando la Teoría del Estado de Transición.
- 6) El estudio de las reacciones subsecuentes a la adición de  $OH$  y de radicales atómicos a tolueno y xilenos, principalmente las generadas a partir de los aductos *ipso*.

*Sistema*

*PMP2*

*B3LYP*

*Experimental*

**ipso**

**Estado de transición**

**0.50**

**-3.36**

**-0.7 ± 2**

**Aductos**

**-19.65**

**-19.47**

**-18.4 ± 2**

**orto**

**Estados de transición**

**0.11**

**-4.99**

**-0.1 ± 2**

**Aductos**

**-19.03**

**-20.91**

**-17.9 ± 2**

**meta**

**Estados de transición**

**-0.6 ± 1.0**

**1-TS**

**3.25**

**0.04**

**2-TS**

**2.97**

**-1.13**

**Aductos**

**-18.7 ± 2**

**1-OH**

**-16.71**

**-16.80**

**-17.62**

**2-OH (IX)**

**-15.67**

**-17.16**

**-18.12**

**Energías PMP2/6-31G\* y B3LYP/6-31G\*\* (en kcal/mol) para los sistemas OH-*o,m,p*-xileno, relativas a la energía de los reactivos.**

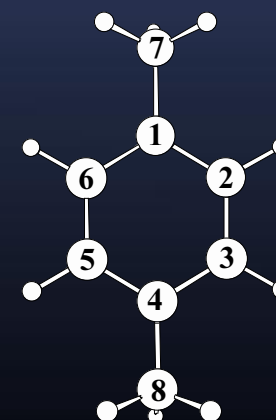
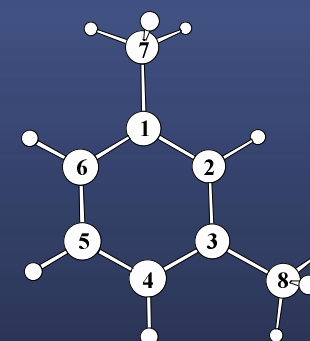
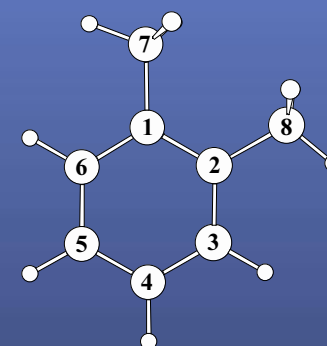
<i>Sistema</i>	<i>PMP2</i>	<i>B3LYP(sp)</i>	<i>B3LYP(opt)</i>	<i>Experimental</i>
<b>o-XILENO + OH</b>				
Estados de transición				-0.7 ± 2
1-TS	2.63	-0.32		
Aductos				-18.4 ± 2
1-OH	-17.28	-16.81	-17.69	
<b>m-XILENO + OH</b>				
Estados de transición				-0.1 ± 2
2-TS	1.77	-2.54		
Aductos				-17.9 ± 2
2-OH (VI)	-17.25	-18.52	-19.35	
<b>p-XILENO + OH</b>				
Estados de transición				-0.6 ± 1.0
1-TS	3.25	0.04		
2-TS	2.97	-1.13		
Aductos				-18.7 ± 2
1-OH	-16.71	-16.80	-17.62	
2-OH (IX)	-15.67	-17.16	-18.12	

## $\Delta H_r^0$ para X-Tolueno (kcal/mol)

Átomo	PMP2	QCISD(T)	B3LYP	BH&HLYP	Estimado	Benson
H	-15.61 Orto	-19.45 Orto	-26.27 Orto	-28.57 Orto	-22.4	≈ -24.00
O	-2.15 Orto	-6.43 Orto	-19.96 Orto	-14.21 Orto	—	≈ -17.00
F	-33.05 Ipsó	-30.98 Ipsó	-38.78 Orto	-33.22 I-O	-41.0 -50.0	≈ -35.48
Cl	-2.70 Orto	-2.28 Orto	—	-6.78 Orto	-19.0	≈ -10.22

$\Delta H_r$   
(kcal/mol)

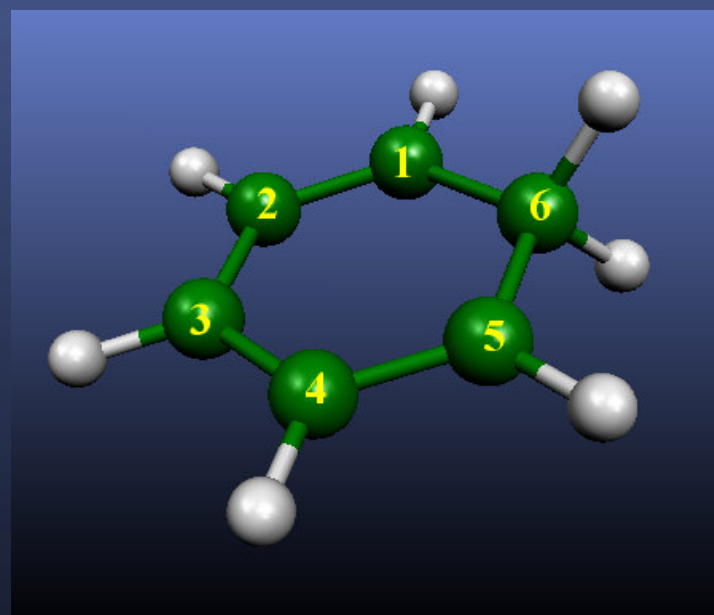
Átomo	PMP2(pos)	DFT(pos)	Benson
<b>o-xileno</b>			
H	-13.62 (3)	-24.90(4)	≈ -23.00
O	-0.32 (3)	-19.29 (1)	≈ -19.00
F	-34.00 (1)	-39.88 (1)	≈ -35.00
Cl	-3.1 (1)	-6.00	≈ -10.00
<b>m-xileno</b>			
H	-16.92 (2)	-27.95 (2)	≈ -24.00
O	-2.17 (4)	-20.60 (4)	≈ -18.00
F	-33.77 (2)	-40.96 (2)	≈ -35.00
Cl	-4.48 (2)	-5.00	≈ -9.00
<b>p-xileno</b>			
H	-15.40 (2)	-26.53 (2)	≈ -24.00
O	-2.16 (2)	-20.30 (2)	≈ -19.00
F	-33.12 (1)	-39.37 (1)	≈ -35.5
Cl	-2.83 (2)	-6.77 (2)	≈ -10.0





Constantes de acoplamiento hiperfino en gauss, para los radicales ciclohexadienilo y el  $C_6H_6F$ , calculados con el funcional B3LYP y los conjuntos de funciones base 6-311G\*\* y EPR-II.

	B3LYP (6-311**)	B3LYP (EPR-II)	Exp.
$C_6$	-11.87	-11.97	-12.2
$C_1$	11.27	13.31	14.1
$C_2$	-12.71	-13.41	-12.6
$C_3$	15.01	17.76	19.3
$H_6$	49.34	53.32	47.7
$H_1$	-9.55	-10.14	-9.0
$H_2$	3.37	3.61	2.7
$H_3$	-12.52	-13.40	-13.0



<i>Compound</i>	<i>Clean Troposphere (ppb)</i>	<i>Polluted Air (ppb)</i>
<i>SO<sub>2</sub></i>	1-10	20-200
<i>CO</i>	120	1000-10,000
<i>NO</i>	0.01-0.05	50-750
<i>NO<sub>2</sub></i>	0.1-0.5	50-250
<i>O<sub>3</sub></i>	20-80	100-500
<i>NH<sub>3</sub></i>	1	10-25
<i>NMHC</i>	0	500-1200

## Lifetime, $\tau$ (for a second order process)

$$\tau_{\text{species}} = \frac{1}{k [\text{Species}]}$$

Species	[Species] molecules cm <sup>-3</sup>
OH	1*10 <sup>6</sup>
NO <sub>3</sub>	5*10 <sup>8</sup>
O <sub>3</sub>	7*10 <sup>11</sup>