



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**PROPIEDADES INTRÍNSECAS DETERMINANTES DE LA REACTIVIDAD  
TIPO FENTON**

**DANILO JAVIER CARMONA RAMMSY**



Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción para optar al Grado Académico de Doctor en Ciencias con mención en Química

Profesor Director  
Dr. Esteban Vöhringer-Martinez

Profesor Co-Director  
Dr. David Contreras Pérez

Julio 2019  
Concepción, Chile

# Agradecimientos

A la *Universidad de Concepción* y *Universidad Andrés Bello*, por proveer la infraestructura y otras condiciones necesarias para el desarrollo de esta investigación.

A la *Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT)* por el financiamiento otorgado a través de la beca de doctorado nacional 21131021.

A los profesores *Dr. Esteban Vöhringer-Martinez* y *Dr. Pablo Jaque Olmedo* por su guía imprescindible para realizar esta tesis doctoral.



A los integrantes del grupo de investigación en *Química Cuántica y Modelamiento Molecular (QCMM)* de la Universidad de Concepción, por su ayuda y asistencia profesional a diario.

En general, a todas las personas que contribuyeron de forma académica o extra-académica con el presente trabajo.

# Resumen

En este trabajo se validó una amplia gama de métodos DFT para el estudio de reacciones tipo Fenton. Para ello, se escogieron 64 combinaciones funcional–base de forma sistemática, para luego probar el grado en el cual éstas reproducen valores de referencia de afinidad electrónica del radical hidroxilo (EA), energías de disociación de enlace O–O (BDE y eBDE) en un conjunto de catorce peróxidos y la geometría experimental del peróxido de hidrógeno, radical hidroxilo y anión hidroxilo. En general, puede asegurarse que la inclusión de correlación electrónica es crucial en el cálculo de estas propiedades, lo que justifica el uso de métodos DFT, los cuales, aunque no describieron bien propiedades en las que intervienen aniones (EA de  $\cdot OH$  y energías de disociación del anión  $H_2O_2^-$ ), mostraron ser más exactos en la reproducción de energías de disociación de peróxidos  $ROOH$  y geometrías. Además, fue posible verificar tendencias sistemáticas dependientes de las características de las combinaciones funcional–base y el número de átomos de los peróxidos considerados, resultados que pueden ser interpretados en términos de argumentos basados en la estructura electrónica de los sistemas.

La validación además contempló la reproducción del orden que los valores de BDE asumen al ser comparados entre los diferentes peróxidos. La mejor descripción fue realizada por funcionales que incluyen función de separación del rango (familia  $\omega B97$  y M11), principalmente en peróxidos de la forma  $ROOH$  cuyo grupo R consiste en menos de dos átomos. Para el resto, los errores son originados principalmente en que los valores de energía de disociación reproducidos por funcionales tipo GGA fluctúan ampliamente en torno a los valores de referencia.

---

Finalmente, se compararon las energías de disociación de  $H_2O_2$  y  $H_2O_2^-$  a través de su análisis detallado mediante el esquema EDA (*Energy Decomposition Analysis*). Los resultados muestran que la principal contribución corresponde a la variación de energía cinética durante la disociación de  $H_2O_2$  y  $H_2O_2^-$ , lo cual es consecuencia de diferencias en el solapamiento orbital entre fragmentos.



# Contenidos

<b>Lista de Figuras</b>	<b>6</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>7</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Reacciones tipo Fenton	1
1.2. Reactividad tipo Fenton y factores determinantes	5
1.2.1. Factores extrínsecos	5
1.2.2. Factores intrínsecos	6
1.3. Métodos de cálculo de estructura electrónica	7
1.3.1. Métodos <i>ab initio</i> basados en el teorema variacional	7
1.3.2. Métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad electrónica (DFT)	13
1.3.3. Análisis detallado de la disociación de enlace mediante el método EDA	19
1.4. Una estrategia para el estudio de los factores intrínsecos	23
1.5. Hipótesis y objetivos	25
<b>2. Metodología</b>	<b>27</b>
2.1. Valores de referencia para $H_2O_2$ , $\cdot OH$ y $OH^-$	27
2.1.1. Valores de referencia experimentales	27
2.1.2. Valores de referencia <i>ab-initio</i>	28
2.2. Valores de referencia para peróxidos de la forma <i>ROOH</i>	29
2.2.1. Valores de referencia experimentales de BDE	29
2.2.2. Orden de valores experimentales de BDE	32
2.2.3. Valores de referencia <i>ab initio</i> para eBDE	33
2.3. Elección de métodos DFT	34
2.3.1. Elección del funcional $E_{xc}[\rho]$	35
2.3.2. Elección de conjuntos base	35
2.4. Cálculo DFT de eBDE, BDE, EA y geometrías	36
2.5. Validación de métodos DFT	37
2.5.1. Reproducción de valores de referencia	37
2.5.2. Reproducción de la tendencia de BDE en los peróxidos	37
2.6. Análisis de descomposición de la energía	38

<b>3. Resultados y Discusión</b>	<b>39</b>
3.1. Descripción de $H_2O_2$ mediante métodos DFT	39
3.1.1. Valores de referencia <i>ab initio</i>	40
3.1.2. Errores en valores de parámetros energéticos y geométricos	43
3.2. Descripción de peróxidos <i>ROOH</i> mediante métodos DFT	54
3.2.1. Análisis de errores para BDE	54
3.2.2. Reproducción del orden en valores de BDE	60
3.2.3. Cálculo de errores para eBDE	67
3.3. Valores de BDE y eBDE calculados para el anión $H_2O_2^-$	72
3.4. Análisis de Descomposición de la Energía (EDA)	74
<b>4. Conclusiones</b>	<b>78</b>
4.1. Valores de referencia e inclusión de correlación electrónica	79
4.2. Descripción de sistemas que incluyen aniones por parte de métodos DFT	80
4.3. Descripción de geometrías y energías de disociación por parte de métodos DFT	81
4.4. Descripción del orden en energías de disociación por parte de métodos DFT	83
4.5. Descripción detallada de eBDE en $H_2O_2$ y $H_2O_2^-$ mediante el esquema EDA	84
4.6. Conclusiones finales	85
<b>Bibliografía</b>	<b>86</b>
<b>A. Apéndice</b>	<b>94</b>

# Lista de Figuras

1.1. Límite HF y cálculo Full CI . . . . .	13
1.2. Contribuciones a $\Delta E^0$ para el enlace NC–CN . . . . .	20
2.1. Relaciones de orden entre BDE experimentales . . . . .	33
3.1. Errores para eBDE de $H_2O_2$ . . . . .	44
3.2. Errores para BDE de $H_2O_2$ . . . . .	48
3.3. Errores para EA de $\cdot OH$ , referencia experimental . . . . .	50
3.4. Errores absolutos de $R_{OH}(\cdot OH)$ , $R_{OH}(H_2O_2)$ , $R_{OH}(OH^-)$ y $R_{OO}(H_2O_2)$ . Referencias experimentales . . . . .	52
3.5. Errores con signo ángulo HOO y dihedro HOOH en $H_2O_2$ . Referencias experi- mentales . . . . .	53
3.6. Errores promedio de BDE . . . . .	56
3.7. Errores para BDE en cada peróxido considerado (a-e) . . . . .	57
3.7. Errores para BDE en cada peróxido considerado (f-j) . . . . .	58
3.7. Errores para BDE en cada peróxido considerado (k-m) . . . . .	59
3.8. Relaciones de orden y penalidades . . . . .	61
3.9. Penalidades por peróxido . . . . .	62
3.10. Parámetro $\Delta$ y sus consecuencias . . . . .	65
3.11. Relaciones de orden y penalidades para $\Delta > 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ . . . . .	66
3.12. Errores para eBDE en los peróxidos considerados . . . . .	71

# Lista de Tablas

1.1. Condiciones experimentales y factores extrínsecos . . . . .	6
1.2. Entalpías de enlaces de oxígeno . . . . .	7
2.1. Geometrías experimentales de $H_2O_2$ , $\cdot OH$ y $OH^-$ . . . . .	28
2.2. Peróxidos y sus BDE . . . . .	29
2.2. Peróxidos y sus BDE (Continuación) . . . . .	30
2.2. Peróxidos y sus BDE (Continuación) . . . . .	31
2.3. Funcionales $E_{xc}$ y métodos WFT considerados . . . . .	36
3.1. Cálculo en el límite CBS de eBDE para $H_2O_2$ . . . . .	40
3.2. Cálculo en el límite CBS de la descomposición de $H_2O_2$ en $O_2$ y $H_2$ . . . . .	41
3.3. Contribuciones entálpica y ZPE para BDE calculada de $H_2O_2$ . . . . .	42
3.4. Cálculo en el límite CBS de EA para $\cdot OH$ . . . . .	43
3.5. Error absoluto de HF y MP2 en cálculo de eBDE . . . . .	46
3.6. Penalidades para $\Delta \leq 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ . . . . .	63
3.7. Penalidades para $\Delta > 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ . . . . .	64
3.8. Cálculo en el límite CBS de eBDE para $H_2O_2$ . Geom. M06L/6-311+G(d,p) . . . . .	68
3.9. Cálculo en el límite CBS de eBDE para $H_2O_2$ . Geom. BLYP/6-311+G(d,p) . . . . .	68
3.10. Cálculo lím. CBS hasta cc-pvQz de eBDE para $H_2O_2$ . Geom. B3LYP/6-31+G(d,p) . . . . .	68
3.11. Cálculo lím. CBS hasta cc-pvtz de eBDE para $H_2O_2$ . Geom. B3LYP/6-31+G(d,p) . . . . .	69
3.12. Cálculo en el límite CBS de eBDE para $CMeO - OH$ . . . . .	69
3.13. Cálculo en el límite CBS de eBDE para $EtO - OH$ . . . . .	70
3.14. Cálculo en el límite CBS de eBDE para $ClO - OH$ . . . . .	70
3.15. Cálculo en el límite CBS de eBDE para $H_2O_2^-$ . . . . .	72
3.16. BDE calculados para el anión $H_2O_2^-$ . . . . .	73
3.17. Ránking de BDE calculado para el anión $H_2O_2^-$ . . . . .	74
3.18. Contribuciones a $\Delta E_{asoc}^{EDA}$ para el peróxido de hidrógeno y su anión . . . . .	75
3.19. Contribuciones a $\Delta E_{Pauli}$ para el peróxido de hidrógeno y su anión . . . . .	76
3.20. Valores de $C_{Pauli}$ , $C_{es}$ y $C_{VP}$ para el peróxido de hidrógeno y su anión . . . . .	76
A.1. eBDE calculados para el anión $H_2O_2^-$ . . . . .	94
A.2. Ránking de eBDE calculado para el anión $H_2O_2^-$ . . . . .	95

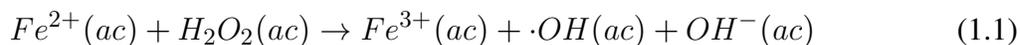
# Capítulo 1

## Introducción

El presente documento corresponde a la tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción. El estudio presentado es una aproximación sistemática hacia la descripción teórica de sistemas tipo Fenton. A continuación, se exponen las características generales de los procesos tipo Fenton, una clasificación satisfactoria de los factores determinantes de su reactividad, los métodos de estructura electrónica más relevantes para su estudio, y finalmente una estrategia general para dar un primer paso en su descripción sistemática.

### 1.1. Reacciones tipo Fenton

En 1894, Henry J. H. Fenton reportó que cantidades catalíticas de sulfato ferroso promueven la oxidación de ácido tartárico por parte de peróxido de hidrógeno en solución.<sup>1</sup> Actualmente, una disolución acuosa de  $Fe^{2+}$  y  $H_2O_2$  se denomina reactivo de Fenton y se caracteriza por oxidar compuestos orgánicos principalmente mediante la generación de radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) a través de la reacción de Fenton:

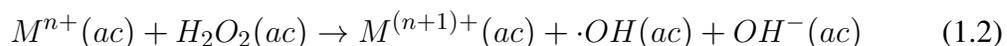


A lo largo del último siglo, el desarrollo de los procesos Fenton ha sido motivado por sus aplicaciones prácticas, algunas de las cuales se mencionan a continuación:

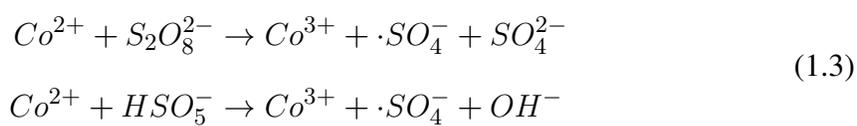
- **Utilización como AOP en tratamientos de aguas residuales:** Los procesos de oxidación avanzada (AOPs) corresponden a una estrategia ampliamente usada en remediación de RILes provenientes de diversas industrias: farmacéutica, petrolífera, textil, minera, papelera, agrícola, etc. En este contexto, los procesos Fenton son utilizados para la eliminación de contaminantes principalmente orgánicos mediante su oxidación.<sup>2,3</sup>
- **Posible rol en procesos de estrés oxidativo celular:** La respiración celular aerobia trae consigo la producción de oxidantes derivados del oxígeno (especies reactivas del oxígeno; ROS) como el peróxido de hidrógeno y radical hidroxilo.<sup>4-6</sup> Dada la presencia celular y sobretodo mitocondrial de cationes metálicos, los procesos Fenton son potencialmente responsables de la oxidación *in vivo* de componentes celulares, propiciando así la destrucción celular, inflamación e incluso cáncer y envejecimiento.<sup>7-10</sup>

Dado el interés práctico de la reacción de Fenton y su rol en procesos biológicos, se han estudiado modificaciones de la misma que varían su eficiencia como oxidante, dando origen a las reacciones tipo Fenton (Fenton-like reactions).<sup>11</sup> Algunas de las modificaciones más relevantes son:

- **Reacciones de Fenton con distintos metales:** Reacciones tipo Fenton que contemplan cationes metálicos distintos de  $Fe^{2+}$ , por lo que pueden ser representadas por la ecuación más general:<sup>12-16</sup>



- **Reacciones de Fenton con distintos ligandos:** Reacciones tipo Fenton que contemplan ligandos que al formar compuestos de coordinación con el centro metálico pueden modificar la eficiencia de oxidación.<sup>17</sup>
- **Reacciones de Fenton con distintos oxidantes:** Reacciones tipo Fenton que contemplan oxidantes distintos de  $H_2O_2$ , como persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ) y peroximonosulfato ( $HSO_5^-$ ), los que han sido probados mediante catálisis con  $Co^{2+}$ :<sup>15</sup>



- **Reacciones de Fenton en fase heterogénea:** Los procesos Fenton en fase heterogénea contemplan la reacción del peróxido con el metal adherido a una matriz sólida como una zeolita, un óxido, etc.<sup>18</sup>
- **Procesos foto-Fenton:** En los procesos foto-Fenton, el reactivo de Fenton es irradiado con luz solar o UV, por una parte propiciando la regeneración del catalizador mediante la reducción fotosensible de  $Fe^{3+}$ , la cual genera además un nuevo radical (Ecuación 1.4), y por otro lado, la ruptura homolítica del peróxido promovida por radiación de longitud de onda inferior a 260 nm (Ecuación 1.5):<sup>19</sup>



- **Procesos electro-Fenton:** En procesos electro-Fenton, se genera continuamente peróxido de hidrógeno a partir de oxígeno (Ecuación 1.6) junto con la adición continua del catalizador metálico.<sup>20</sup>



- **Procesos sono-Fenton:** En procesos sono-Fenton se producen radicales a través de la ruptura de agua por ultrasonido; proceso denominado cavitación. Con este método se generan radicales hidroxilo y peróxido de hidrógeno.<sup>11</sup>



- **Procesos híbridos:** Algunas veces se utilizan combinaciones de los procesos anteriores, como es el caso del foto-sono-Fenton, foto-electro-Fenton y sono-electro-Fenton.<sup>11</sup>

Considerando la relevancia tecnológica y biológica de las reacciones tipo Fenton, es importante describir los factores que determinan su eficiencia en la oxidación. Esta descripción debe apuntar en dos direcciones que se espera sean convergentes:

1. **Predictiva:** El enriquecimiento de la descripción en estos términos permitiría anticipar las condiciones prácticas de la aplicación de procesos Fenton. Por ejemplo, distinguir cuál metal o ligando utilizar y a qué concentración, temperatura o pH desarrollar la remediación de determinados contaminantes.
2. **Explicativa:** Por otra parte, la descripción teórica permitiría explicar el curso de la reacción en términos de las propiedades fisicoquímicas tanto macroscópicas como microscópicas del sistema. De este modo sería posible obtener un modelo general de la reacción que además de permitir el manejo de las condiciones, eventualmente daría lugar a la descripción de otras reacciones químicas relacionadas con los procesos Fenton.

Con el fin de dar un primer paso hacia la descripción teórica sistemática de los procesos Fenton, en la siguiente sección se define la reactividad tipo Fenton y se describen los factores que la determinan.

## 1.2. Reactividad tipo Fenton y factores determinantes

En virtud de las aplicaciones referidas en la sección anterior, es conveniente definir la reactividad tipo Fenton en términos de la capacidad oxidante del sistema. Se han propuesto principalmente dos especies oxidantes: el ion Ferril ( $FeO^{2+}$ )<sup>21</sup> y el radical hidroxilo ( $\cdot OH$ ); propuesto por primera vez por Haber y Weiss en 1934,<sup>22</sup> y para cuya presencia se dispone de vasta evidencia experimental.<sup>23-27</sup>

En este trabajo, la reactividad tipo Fenton se define como la capacidad del sistema para generar radicales  $\cdot OH$ , y sus factores determinantes son clasificados en extrínsecos e intrínsecos, como se expone a continuación.

### 1.2.1. Factores extrínsecos

Los factores extrínsecos son aquellos independientes de los reactantes y productos que determinan la identidad de una reacción tipo Fenton, es decir, las especies participantes de la reacción general de la Ecuación 1.2. Los más importantes son: la concentración de los reactantes, la naturaleza del solvente, el pH y la temperatura del medio. La influencia de estos ha sido investigada desde una perspectiva experimental que consiste principalmente en modificar las condiciones en que los sistemas Fenton actúan, por ejemplo, removiendo contaminantes orgánicos, como muestra la Tabla 1.1.

Un primer estudio teórico sistemático de los procesos Fenton en términos de la descripción de los factores intrínsecos conlleva el cálculo de propiedades que exigen un alto costo computacional y grandes aproximaciones. Por ello, este trabajo se enfoca en los factores intrínsecos, cuya descripción, aunque dista de la del sistema real, es factible de realizar de un modo interpretable a partir de primeros principios, como se describe en la siguiente subsección.

**Tabla 1.1:** Algunas condiciones experimentales empleadas para optimizar la capacidad oxidante de sistemas Fenton modificando los factores extrínsecos.

$[H_2O_2]/$ $mgL^{-1}$	$[M^{n+}]/$ $mgL^{-1}$	pH	$T/^\circ C$	Comentario	Ref.
5250	55	3.0	32	84 % de remoción de TOC <sup>a</sup> en 115 min.	28
680	55	3.5	–	83.3 % de remoción de Penicilina G en 30 min.	29
12	2.8	2.5–2.8	–	73–81 % de remoción de TOC en 240 min.	30
>300	10	2.8	25	98 % de remoción de Sulfometoxazol	31
202	15.9	2.8	25	Remoción de Diurón y Linurón en 60 min.	32
13.6	2.2	4.0	25	Remoción completa de Linurón en 20 min.	33
340.15	2.8	3.0	20	>98 % de remoción de p-nitroanilina en 30 min.	34
400	20	4.0	25–39	Remoción de Ácido protocatecólico en 4 min.	35

<sup>a</sup>Carbono Orgánico Total.

### 1.2.2. Factores intrínsecos

Los factores intrínsecos son aquellos que determinan la identidad de una reacción tipo Fenton, es decir, todo lo que depende de las especies participantes de la reacción general de la Ecuación 1.2. La investigación en este ámbito ha estado centrada en la elucidación de mecanismos de reacción<sup>36–38</sup> y el cálculo computacional de parámetros energéticos principalmente asociados a la ruptura homolítica del enlace  $O - O$ .<sup>39</sup> La energía asociada a este último proceso es muy baja respecto de otros enlaces en que participa el oxígeno (Tabla 1.2), lo cual prácticamente determina la química de los peróxidos y sus múltiples aplicaciones, las cuales van incluso más allá de los procesos Fenton: peróxidos orgánicos como el de benzoilo son ampliamente utilizados como iniciadores y agentes de cura en la polimerización radicalaria de resinas como el poliéster e incluso en la síntesis de explosivos como la peroxiacetona.<sup>40,41</sup>

**Tabla 1.2:** Entalpía estándar a 298 K asociada a la ruptura de algunos enlaces en que participa el oxígeno. Todos los valores obtenidos experimentalmente en kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>42</sup>

Enlace	Grupo <i>R</i>	
	<i>H</i>	<i>CH</i> <sub>3</sub>
<i>RO – H</i>	118.1 ± 0.07	105.2 ± 0.7
<i>RO – CH</i> <sub>3</sub>	92.00 ± 0.17	84.1 ± 1.0
<i>RO – NH</i> <sub>2</sub>	63.0 ± 2	54.6
<i>RO – OH</i>	50.35 ± 0.10	45.2 ± 1
<i>RO – F</i>	51.4	47.0
<i>RO – Cl</i>	55.8	48.0

Por lo anterior, un estudio teórico sistemático de los procesos Fenton debe incluir necesariamente una descripción de la ruptura homolítica del enlace *O – O*. Ésta debe considerar a su vez la utilización de métodos de cálculo de estructura electrónica como los que se describen en la siguiente sección.



### 1.3. Métodos de cálculo de estructura electrónica

En esta sección se describen las principales características de los métodos de cálculo de estructura electrónica utilizados en este trabajo, los cuales se dividen en dos grandes grupos: los basados en el teorema variacional, y los que descansan sobre el teorema de existencia del funcional de la densidad electrónica.

#### 1.3.1. Métodos *ab initio* basados en el teorema variacional

Los métodos *ab initio* proporcionan soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\mathcal{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad (1.8)$$

donde el estado del sistema es representado por la función de onda  $\psi_i$ , la cual pertenece a un conjunto total ortonormal (de aquí en adelante *completo*) de funciones propias del operador Hamiltoniano  $\mathcal{H}$ , y tiene un valor propio  $E_i$  de energía correspondiente.<sup>43</sup>

Cuando se trata de sistemas de interés químico, como átomos o moléculas, el Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  puede ser separado en dos términos bajo la “aproximación de Born–Oppenheimer”, donde se considera que los electrones se mueven en el campo generado por núcleos fijos. En este contexto, la energía cinética de los núcleos es nula, por lo que el movimiento nuclear es desacoplado del electrónico, y el término de repulsión internuclear  $V_N$  es un parámetro para toda posición fija de los núcleos.<sup>43</sup> De este modo, la energía  $E_i$  de la Ecuación 1.8 para un sistema químico viene dada por:

$$E_i = E_{el} + V_N \quad (1.9)$$

donde  $E_{el}$  corresponde al término de energía electrónica, que incluye la energía cinética electrónica, las interacciones núcleo–electrón y las interelectrónicas; y es solución de la ecuación de Schrödinger para el problema electrónico:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (1.10)$$

donde  $\hat{H}_{el}$  es denominado el Hamiltoniano electrónico, y será denotado de aquí en adelante por  $\hat{H}$ . Solo se conocen soluciones exactas de la Ecuación 1.10 para sistemas hidrogenoides. Para el resto de los sistemas, se proponen soluciones aproximadas  $\Phi(\vec{r})$ , las cuales de acuerdo al teorema variacional siempre proporcionan un valor medio de energía superior al del estado fundamental del sistema  $\mathcal{E}_0$ :<sup>43</sup>

$$\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \geq \mathcal{E}_0 \quad (1.11)$$

De este modo, surge una serie de métodos de cálculo de estructura electrónica de acuerdo a la forma en que es escogida la función de onda aproximada  $\Phi(\vec{r})$ :

## Método de Hartree–Fock y correlación electrónica

En el método de Hartree–Fock (HF) la función de onda aproximada  $\Phi(\vec{r})$  corresponde a una “determinante de Slater” donde cada componente es un “orbital molecular”  $\varphi_i(\vec{r})$  que pertenece al espacio expandido por un conjunto base finito de  $K$  orbitales atómicos  $\{\phi_\mu(\vec{r})\}$ :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu(\vec{r}) \quad (1.12)$$

Los coeficientes  $C_{\mu i}$  son optimizados en un proceso iterativo autoconsistente que minimiza el valor medio de la energía del sistema (Ecuación 1.11) considerando en cada ciclo que el sistema se comporta como hidrogenoide, donde el electrón se mueve en el campo creado por los núcleos y el resto de los electrones.

Si la cardinalidad del conjunto base  $\{\phi_\mu(\vec{r})\}$  aumenta, el ajuste de los coeficientes  $C_{\mu i}$  se torna más flexible y el valor de la energía de Hartree–Fock  $E_{HF}$  disminuye hasta un límite  $E_0$  denominado “límite de Hartree–Fock”. En general, el proceso autoconsistente genera más orbitales moleculares linealmente independientes de los que son incluidos en la determinante  $\Phi(\vec{r})$ . Así, es posible construir nuevos determinantes y expresar la función de onda  $\Phi(\vec{r})$  como una combinación lineal de éstos. La optimización autoconsistente de la energía asociada a la combinación lineal que contiene todos los posibles determinantes en el contexto de un conjunto base dado (cálculo *full-CI*) entrega el valor  $\mathcal{E}_0$ ; la energía exacta no relativista del estado fundamental del sistema bajo la aproximación de Born–Oppenheimer. La diferencia entre esta cantidad y el límite de Hartree–Fock constituye la “energía de correlación”  $E_{corr}$ .<sup>43</sup>

$$E_{corr} = \mathcal{E}_0 - E_0 \quad (1.13)$$

Los métodos que incluyen correlación electrónica entregan valores de energía más cercanos a  $\mathcal{E}_0$  en el contexto del teorema variacional (Ecuación 1.11), y son por tanto más exactos.

### Método perturbativo de Møller–Plesset

Estos métodos se desarrollan en el contexto de la teoría de perturbaciones de Rayleigh–Schrödinger, donde el Hamiltoniano electrónico  $\hat{H}$  de la Ecuación 1.10 es expresado como la suma de dos términos:<sup>44</sup>

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V} \quad (1.14)$$

donde  $\hat{H}^{(0)}$  es la suma de los operadores de Fock  $\hat{f}_i$ ; operadores de un electrón sometido al campo generado por  $M$  núcleos y el resto de los electrones  $j$  del sistema:

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_i^{HF}\{j\} \quad (1.15)$$

El término  $\hat{V}$  corrige el efecto de considerar dos veces la repulsión entre cada par de electrones, y permite recuperar el Hamiltoniano de la Ecuación 1.10.<sup>45</sup> Las soluciones a la ecuación de valores propios:

$$(\hat{H}^{(0)} + \hat{V})\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (1.16)$$

donde el subíndice 0 se refiere al estado fundamental del sistema, vienen dadas por las expansiones de Taylor en el parámetro  $0 \leq \lambda \leq 1$ :

$$\psi_0 = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda^i \psi_0^{(i)} \quad (1.17a)$$

$$E_0 = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda^i E_0^{(i)} \quad (1.17b)$$

Puede demostrarse que la energía de Hartree–Fock en el contexto de un conjunto base dado  $E_{HF}$  corresponde a la suma de  $E_0^{(0)}$  y  $E_0^{(1)}$ , por lo que la correlación electrónica aparece al considerar términos superiores de la Ecuación 1.17b, de donde se obtienen las energías MPn (Møller–Plesset de  $n$ -ésimo orden):<sup>44,46</sup>

$$E_{MPn} = \sum_{i=1}^n E_0^{(i)} \quad (1.18a)$$

Por lo tanto, la energía MP2 viene dada por:

$$\begin{aligned} E_{MP2} &= E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \\ &= E_{MP1} + E_0^{(2)} = E_{HF} + E_0^{(2)} \end{aligned} \quad (1.18b)$$

Otros métodos agregan correlación electrónica considerando una función de prueba formada por una combinación lineal de determinantes de Slater. Es el caso del método de clusters acoplados.

### Método de clusters acoplados (CC)

En este método, la función de onda del estado fundamental  $\psi_0$  es obtenida aplicando el operador de cluster  $\hat{T}$  sobre la función de onda  $\psi_{HF}$  de referencia obtenida mediante el método HF en el contexto de un conjunto base determinado.<sup>46</sup>

$$\psi_0 = e^{\hat{T}} \psi_{HF} \quad (1.19)$$

El operador  $\hat{T}$  para un sistema de  $N$  electrones corresponde a la suma de los operadores  $\hat{T}_i$ :

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \hat{T}_i \quad (1.20)$$

donde la acción del operador  $\hat{T}_i$  consiste en generar todas las determinantes de Slater con  $i$  excitaciones electrónicas respecto de la referencia  $\psi_{HF}$ . Tras proponer un conjunto base, la energía del sistema se obtiene mediante un procedimiento iterativo autoconsistente, tal como en el método HF.

Al considerar el operador  $1 + \hat{T}$  en el exponente del miembro derecho de la Ecuación 1.19, se efectúa un cálculo full-CI. Sin embargo, es posible truncar la serie de la Ecuación 1.20 incluyendo sólo algunas excitaciones. Por ejemplo, si la serie se trunca en el segundo término

( $\hat{T} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ ), se obtiene el método CCSD (*Coupled Cluster with Single and Double excitations*<sup>47</sup>). Tomando en cuenta excitaciones de tres electrones sobre CCSD surge el cálculo CCSDT (*Coupled Cluster with Single, Double and Triple excitations*<sup>48</sup>). Dado que la inclusión de nuevas excitaciones aumenta dramáticamente el costo computacional del cálculo, estas son algunas veces añadidas como una perturbación,<sup>49</sup> lo cual se denota por CCSD(T) en este ejemplo.

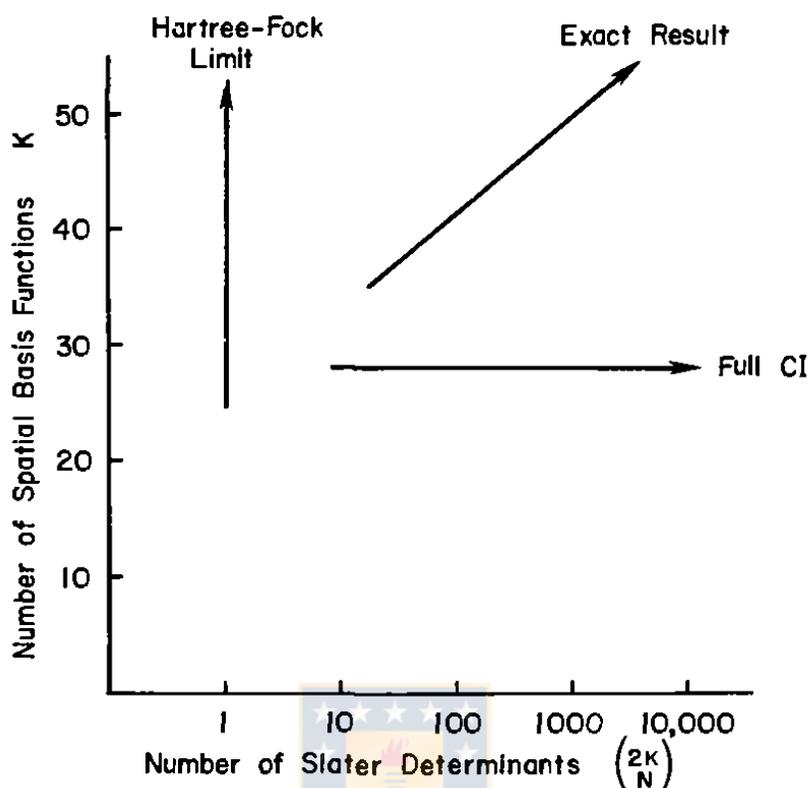
### Método de extrapolación a base completa

De lo discutido anteriormente, queda claro que es posible acercarse de dos formas a la energía  $\mathcal{E}_0$  en el contexto del teorema variacional (Ecuación 1.11): aumentando el tamaño de la base para alcanzar el valor  $E_0$  y agregando correlación electrónica, por ejemplo, mediante el aumento del número de determinantes de Slater en términos de los cuales es expresada la función de prueba (Figura 1.1).

En el marco de un método *ab initio* como los descritos en esta Subsección, “el límite HF” o “límite a base completa”  $E_0$  (*Complete Basis Set limit*; CBS limit) puede ser estimado por extrapolación mediante fórmulas como la propuesta por Halkier et al. en 1999:<sup>50</sup>

$$E_{Total}^X = E_{Total}^{lim} + \beta e^{-\alpha X} \quad (1.21)$$

donde  $E_{Total}^X$  es la energía calculada con una base de Dunning<sup>51-53</sup> cuyo desdoblamiento de la capa de valencia está dado por  $X$  (por ejemplo, cc-pVXZ o aug-cc-pVXZ). El término  $E_{Total}^{lim}$  corresponde a la energía en el límite CBS. Finalmente,  $\alpha$  y  $\beta$  son parámetros ajustables.



**Figura 1.1:** Formas de acercarse a  $\mathcal{E}_0$  aumentando el tamaño de la base y la función de prueba (Extraído de Szabo–Ostlund, 1989<sup>43</sup>).

### 1.3.2. Métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad electrónica (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad electrónica (DFT) se basa en los teoremas de Hohenberg y Kohn, los cuales establecen que la energía de un sistema electrónico sometido a un potencial es un funcional de la densidad electrónica, el cual es minimizado por la densidad del estado fundamental.<sup>54</sup> El anterior es un teorema de existencia, pero la forma analítica del funcional es desconocida, por lo que la aplicación de esta teoría requiere de aproximaciones como la propuesta por Kohn y Sham en 1965,<sup>55</sup> la cual es utilizada en este trabajo y se describe a continuación.

### Principales características del esquema DFT de Kohn y Sham

El Hamiltoniano electrónico no relativista e independiente del tiempo bajo la aproximación de Born–Oppenheimer puede ser entendido como un caso especial del operador:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \hat{V}_{ext,\lambda} + \lambda \hat{V}_{ee} \quad (1.22)$$

donde  $\hat{T}$ ,  $\hat{V}_{ext,\lambda}$  y  $\hat{V}_{ee}$  corresponden a los operadores energía cinética, potencial externa e interelectrónica respectivamente, y  $\lambda$  pertenece al intervalo unitario cerrado en  $\mathbb{R}$ .<sup>56</sup>

Por otra parte, es posible interpretar los teoremas de Hohenberg y Kohn en términos de la existencia de un funcional  $E_\lambda[\rho(\vec{r})]$  de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  para cada valor de  $\lambda$ , el que es minimizado por la densidad electrónica del estado fundamental.<sup>54,57</sup> Para el sistema real ( $\lambda = 1$ ),  $\hat{V}_{ext,1}$  corresponde al operador interacción núcleo–electrón del sistema real y el ya mencionado funcional energía electrónica puede ser expresado como la suma de cuatro contribuciones: energía cinética, interacciones núcleo–electrón e interelectrónica Coulómbica clásica, y el término de intercambio y correlación:

$$E_1[\rho] \equiv E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc,1}[\rho] \quad (1.23)$$

donde los subíndices en  $E_1[\rho]$  y  $E_{xc,1}[\rho]$  indican que se trata de valores propios correspondientes a los vectores propios que son solución de la Ecuación 1.22 cuando  $\lambda = 1$ , y el término  $E_{xc,1}[\rho]$  incluye todas las interacciones interelectrónicas no clásicas:

$$E_{xc,1}[\rho] = V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (1.24)$$

Se conoce la forma exacta del segundo y tercer término del miembro de la derecha de la ecuación 1.23. Sin embargo, no se han encontrado expresiones explícitas para los funcionales energía cinética ( $T[\rho]$ ) y de intercambio y correlación ( $E_{xc,1}[\rho]$ ), el cual da cuenta de las interacciones

interelectrónicas no clásicas y la correlación electrónica.<sup>58</sup> Para resolver esta dificultad, Kohn y Sham asumieron la existencia de un sistema electrónico no interactuante ( $\lambda = 0$ ), cuya densidad electrónica del estado fundamental es igual a la del sistema real.<sup>55,58</sup> Por lo tanto, la ecuación 1.23 ahora puede expresarse como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.25)$$

donde  $T_s$  corresponde a la energía cinética del sistema electrónico no interactuante, y  $E_{xc}$  se expresa por:

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc,1}[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho] \quad (1.26)$$

Esta aproximación aprovecha el conocimiento de una expresión exacta para la densidad electrónica en términos de orbitales:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i,occ} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.27)$$

donde  $\varphi_i(\vec{r})$  corresponden a los “orbitales de Kohn–Sham”, que son soluciones del siguiente conjunto de ecuaciones de una partícula:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (1.28)$$

donde  $v_{KS}(\vec{r})$  es el “potencial efectivo de Kohn–Sham”, el cual corresponde a la suma del potencial externo (es decir, el potencial Coulómbico de los núcleos), el potencial electrostático clásico (también conocido como potencial de Hartree), y el potencial de intercambio y correlación, que no es más que la derivada de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  respecto de  $\rho(\vec{r})$ :

$$v_{KS}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}([\rho]; \vec{r}) \quad (1.29)$$

$$v_{xc}([\rho]; \vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.30)$$

Las ecuaciones 1.27 a 1.30 se denominan “ecuaciones de Kohn–Sham”, y pueden ser resueltas de forma auto-consistente proponiendo una forma fija y aproximada de  $E_{xc}[\rho]$  y una densidad de prueba ajustable  $\rho(\vec{r})$  como la de la Ecuación 1.27, para finalmente minimizar el funcional energía  $E[\rho]$  (Ecuación 1.25).<sup>55,56</sup> Por lo tanto, la validez de este tipo de cálculo de estructura electrónica depende de la elección de la densidad de prueba y el funcional de intercambio y correlación.

### Elección del funcional $E_{xc}[\rho]$ aproximado en el esquema Kohn–Sham

A la hora de validar métodos DFT, la elección de los funcionales  $E_{xc}[\rho]$  debe contemplar una gama amplia de los mismos, en el contexto de una clasificación satisfactoria. El primer criterio está motivado por la aproximación adiabática, bajo la cual el funcional  $E_{xc}[\rho]$  exacto puede ser obtenido a partir de la fórmula de conexión adiabática:

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 E_{xc,\lambda}[\rho] d\lambda \quad (1.31)$$

donde el parámetro  $\lambda$  tiene el significado previamente establecido (Ecuación 1.22).<sup>56,59,60</sup> Así, la obtención de  $E_{xc}[\rho]$  requiere el conocimiento de  $E_{xc,\lambda}[\rho]$  para cada valor de  $\lambda$ . Sin embargo, éste sólo se conoce para  $\lambda = 0$  y adquiere la forma de la integral de intercambio en el método de Hartree–Fock, pero considerando orbitales de Kohn–Sham más bien que orbitales moleculares HF en el integrando:<sup>56</sup>

$$E_{xc,0}[\rho] \equiv E_x[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \iint \frac{\varphi_i^*(\vec{r})\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_j(\vec{r})\varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (1.32)$$

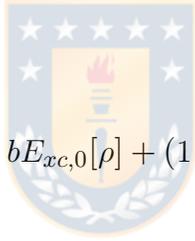
Debe notarse que la dependencia de  $E_x[\rho]$  de la densidad electrónica en un punto  $\vec{r}$  en la Ecuación 1.32 siempre está determinada por todas las partes del sistema, lo cual es característico de un funcional no local. Por otra parte, se han sugerido muchas aproximaciones a  $E_{xc,1}[\rho]$  diferentes, las cuales son en general clasificadas de acuerdo a su dependencia de la densidad electrónica en un punto del sistema ( $e_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ) en la Ecuación 1.33). La primera clase corresponde a la

aproximación de densidad local (LDA), donde la dependencia es solo de la densidad puntual. En el siguiente grupo, la aproximación generalizada del gradiente (GGA),  $E_{xc,1}[\rho]$  depende en cada punto de la densidad electrónica y su gradiente, y en los funcionales tipo meta-GGA (mGGA) se incluye la dependencia del Laplaciano: <sup>56,57,61</sup>

$$\begin{aligned}
 E_{xc,1}[\rho] &= \int e_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} && \text{LDA} \\
 E_{xc,1}[\rho] &= \int e_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} && \text{GGA} \\
 E_{xc,1}[\rho] &= \int e_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}), \nabla^2\rho(\vec{r})] d\vec{r} && \text{mGGA}
 \end{aligned}
 \tag{1.33}$$

A partir del conocimiento de  $E_{xc,0}[\rho]$  y aproximaciones a  $E_{xc,1}[\rho]$ , el funcional  $E_{xc}[\rho]$  puede ser en primera instancia expresado como:

$$E_{xc}[\rho] \approx bE_{xc,0}[\rho] + (1 - b)E_{xc,1}^{app}[\rho]
 \tag{1.34}$$



donde el parámetro  $b$  es denominado “intercambio exacto o de Hartree–Fock (%HF)”, y adquiere valores entre 0 y 1. Los funcionales para los cuales  $b = 0$  se denominan locales (LDA) y semilocales (GGA y mGGA), ya que no incluyen intercambio HF, el cual constituye una contribución no local (Ecuación 1.32).<sup>56</sup> Estos métodos deberían reproducir mejor la energía de sistemas donde la densidad electrónica es más bien homogénea, ya que la dependencia  $e_{xc}[\rho(\vec{r})]$  en cada punto es modelada con poco conocimiento de otras partes del sistema. Por otra parte, los funcionales no locales o híbridos (HGGA y HmGGA) incluyen %HF no nulo y por tanto  $e_{xc}[\rho(\vec{r})]$  en un punto dado exhibe mayor sensibilidad a inhomogeneidades de la densidad electrónica en partes distantes del sistema. En base a lo recientemente descrito, Perdew y Schmidt propusieron una clasificación de los funcionales  $E_{xc}[\rho]$  aproximados que los ubica en la “escalera de Jacob de la DFT” desde los locales a los no locales: LDA, GGA, mGGA, HGGA y HmGGA.<sup>62</sup>

Otro criterio de clasificación surge de la posibilidad de separar la dependencia de la distancia interelectrónica  $|\vec{r} - \vec{r}'|$  en funcionales híbridos en contribuciones de rango largo (LR) y corto (SR). Esta aproximación intenta corregir el “error de autointeracción”, en el cual se reduce la interacción entre densidades electrónicas provenientes de un mismo electrón.<sup>56–58,63,64</sup> Debe tenerse en cuenta que al incluir separación del rango, surgen dos valores de %HF (LR y SR). Finalmente, los funcionales  $E_{xc}[\rho]$  aproximados se clasifican como semi-empíricos o no semi-empíricos de acuerdo a la inclusión de parámetros empíricos ajustables en la función  $e_{xc}(\vec{r})$  (Ecuación 1.33).

### Elección de la densidad de prueba en el esquema Kohn–Sham

Al considerar un determinado funcional  $E_{xc}[\rho]$ , la densidad de prueba  $\rho(\vec{r})$  depende de la elección de los orbitales de Kohn–Sham (Ecuación 1.27). Como en cualquier método autoconsistente, estos orbitales corresponden a elementos de un espacio finito expandido por un conjunto base de orbitales atómicos. En este trabajo se consideran conjuntos base de Pople como la 6-31G(d,p), cuyos elementos son construidos a partir de funciones gaussianas en su parte radial, ya que varios funcionales han sido parametrizados usando estas bases y además han sido usados en estudios de validación en sistemas relacionados con los de este trabajo.<sup>65</sup> La modificación de los elementos de base permite modular la densidad electrónica de un sistema químico de al menos tres modos: 1) agregando funciones difusas (gaussianas con un exponente pequeño), por ejemplo, añadiendo un orbital s y un conjunto de orbitales p en átomos a partir del segundo período al conjunto base 6-31G(d,p) para obtener el 6-31+G(d,p), 2) desdoblado elementos base de valencia en al menos uno conteniendo una gaussiana de exponente menor, por ejemplo, para obtener el conjunto 6-311+G(d,p) a partir del 6-31+G(d,p) o 3) añadiendo orbitales atómicos de otra simetría (funciones de polarización), por ejemplo, un conjunto de orbitales d y uno f a átomos a partir del segundo período y un conjunto p al hidrógeno para obtener la base 6-311+G(2df,2p) (MG3S<sup>66</sup>) a partir de 6-311+G(d,p). La adición de funciones difusas mejora la descripción de la densidad electrónica a distancias más largas del núcleo, por lo que su inclusión debiera conducir a

densidades electrónicas más homogéneas en la zona del enlace químico y sobretodo en aniones.<sup>67</sup> Por otra parte, al añadir funciones de polarización, la densidad electrónica es reorientada en toda la molécula y en este caso se consigue disminuir la homogeneidad de ésta en zona de enlace.

### 1.3.3. Análisis detallado de la disociación de enlace mediante el método EDA

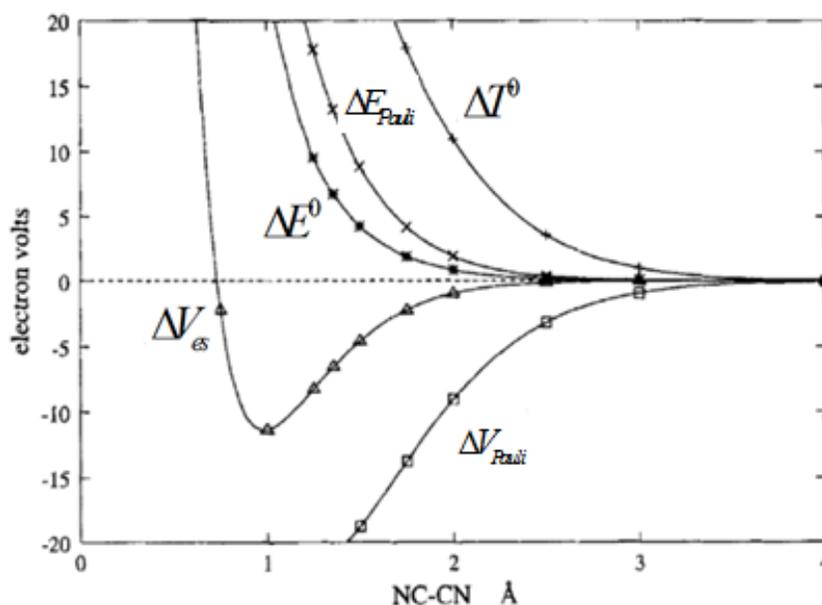
En este contexto, es preciso considerar la formación de un enlace covalente entre fragmentos (átomos o moléculas) arbitrarios A y B:



proceso que tiene asociada una variación energética  $\Delta E^{AB}$ . A partir de los fragmentos A y B, con funciones de onda  $\psi^A$  y  $\psi^B$  y energías  $E^A$  y  $E^B$  respectivamente, la formación de la especie unida covalentemente A-B con función de onda  $\psi$  y energía  $E$  puede ser descrita en cuatro sub-etapas:<sup>68</sup>

- 1. Preparación de los reactantes:** En esta primera etapa, los fragmentos A y B son forzados por separado a restringir sus distancias internucleares a los valores que presentan en el sistema A-B con su geometría óptima. En este proceso se obtienen los fragmentos A y B “preparados”, los que se caracterizan por las funciones de onda  $\psi_{prep}^A$  y  $\psi_{prep}^B$ , y energías  $E_{prep}^A$  y  $E_{prep}^B$  respectivamente. Cada preparación tiene asociada la correspondiente variación energética  $\Delta E_{prep}^A$  o  $\Delta E_{prep}^B$  según sea el caso:

$$\begin{aligned} \Delta E_{prep}^A &= E_{prep}^A - E^A \\ \Delta E_{prep}^B &= E_{prep}^B - E^B \end{aligned} \quad (1.36)$$



**Figura 1.2:** Contribuciones a la energía de interacción  $\Delta E^0$  para la formación del enlace NC–CN (extraído de Bickelhaupt et al. (2000)<sup>68</sup>).

**2. Interacción electrostática:** En esta etapa, los fragmentos A y B preparados son superpuestos en la geometría de equilibrio de la especie A–B, con sus funciones de onda  $\psi_{prep}^A$  y  $\psi_{prep}^B$ , y sus respectivas densidades electrónicas  $\rho^A$  y  $\rho^B$  inalteradas. En este punto, surgen interacciones electrostáticas entre los elementos de carga de los fragmentos A y B, es decir, sus densidades electrónicas  $\rho^A$  y  $\rho^B$ , y sus correspondientes cargas nucleares puntuales  $Z_\alpha$  y  $Z_\beta$ . La variación de energía potencial en el sistema como consecuencia de esta superposición se denota  $\Delta V_{es}$  y corresponde a:

$$\Delta V_{es} = \sum_{\substack{\alpha \in A \\ \beta \in B}} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} - \int \left( \sum_{\alpha \in A} \frac{Z_\alpha}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right) \rho^B(\vec{r}) d\vec{r} - \int \left( \sum_{\beta \in B} \frac{Z_\beta}{|\vec{r} - \vec{R}_\beta|} \right) \rho^A(\vec{r}) d\vec{r} + \int \frac{\rho^A(\vec{r}) \rho^B(\vec{r})}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.37)$$

Los términos atractivos de la ecuación 1.37 (interacciones núcleo electrón) son en general dominantes, y por tanto el término  $\Delta V_{es}$  es de naturaleza atractiva a distancias de interés en el estudio del enlace químico, como se muestra en la Figura 1.2 para el caso de NC–CN.

**3. Interacción de intercambio:** La tercera etapa comprende la obtención de un sistema A–B descrito por una función de onda  $\psi^0$  bien comportada donde partículas de fragmentos distintos no interactúan entre sí. Una función de onda de tales características se obtiene mediante antisimetrización y normalización del producto Hartree  $\psi_{prep}^A \psi_{prep}^B$ :

$$\psi^0 = N \hat{A} \{ \psi_{prep}^A \psi_{prep}^B \} \quad (1.38)$$

Aunque  $\psi^0$  es función propia de  $(\hat{H}^A + \hat{H}^B)$ ; la suma de los hamiltonianos de los sistemas A y B preparados, este operador no corresponde al hamiltoniano  $\hat{H}$  del sistema A–B, por lo tanto, al calcular el valor medio  $E^0$  de la energía de  $\psi^0$  respecto de  $H$ , surge el término de interacción  $\Delta E^0$ :

$$E^0 = \langle \psi^0 | \hat{H} | \psi^0 \rangle \quad (1.39)$$

$$\Delta E^0 = E^0 - (E_{prep}^A + E_{prep}^B) \quad (1.40)$$

Dada la naturaleza del hamiltoniano  $\hat{H}$ , el término de interacción  $\Delta E^0$  incluye el de interacción electrostática  $\Delta V_{es}$ . El remanente de energía corresponde al término de repulsión de Pauli  $\Delta E_{Pauli}$ :

$$\Delta E_{Pauli} = \Delta E^0 - \Delta V_{es} \quad (1.41)$$

Este término tiene a su vez dos contribuciones:  $\Delta V_{Pauli}$  representa la variación de energía potencial debido al intercambio de coordenadas, y  $\Delta T^0$  que representa la variación de la energía cinética electrónica del sistema:

$$\Delta E_{Pauli} = \Delta V_{Pauli} + \Delta T^0 \quad (1.42)$$

A su vez, el término  $\Delta V_{Pauli}$  adquiere la forma de la integral de intercambio en el método de Hartree–Fock, pero considerando orbitales de Kohn–Sham más bien que orbitales

moleculares HF en el integrando, como muestra la Ecuación 1.32, y  $\Delta T^0$  puede ser aproximado a:

$$\Delta T^0 = \frac{S^2}{1 - S^2} (T_A + T_B) \quad (1.43)$$

donde  $T_A$  y  $T_B$  son las energías cinéticas electrónicas de los fragmentos preparados y  $S$  corresponde al solapamiento orbital.

De acuerdo a la Figura 1.2, el término de interacción  $\Delta E^0$  es repulsivo debido al de repulsión de Pauli  $\Delta E_{Pauli}$  (Ecuación 1.41).

**4. Interacción orbital:** Los términos energéticos obtenidos hasta ahora se basan en orbitales moleculares de cada fragmento, pero no consideran la combinación lineal de estos para obtener orbitales moleculares del sistema A–B a través de un procedimiento autoconsistente como Hartree-Fock o DFT. Mediante un cálculo de este tipo, se obtiene la energía  $E$  de A–B, dando origen a la última contribución a  $E^{AB}$ ; la energía de interacción orbital  $\Delta E_{orb}$ :

$$\Delta E_{orb} = E - E^0 \quad (1.44)$$

Combinando las ecuaciones 1.35, 1.39, 1.41 y 1.44, es posible definir la energía de asociación  $\Delta E_{asoc}^{EDA}$  de acuerdo al esquema EDA (*Energy Decomposition Analysis*<sup>68-71</sup>) como:

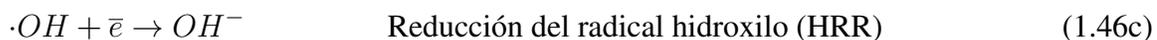
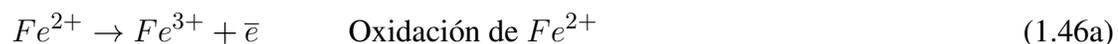
$$\Delta E_{asoc}^{EDA} \equiv \Delta E^{AB} - (\Delta E_{prep}^A + \Delta E_{prep}^B) = \Delta V_{es} + \Delta E_{Pauli} + \Delta E_{orb} \quad (1.45)$$

donde  $\Delta E_{Pauli}$  puede descomponerse en  $\Delta E_{Pauli}$  y  $\Delta T^0$  de acuerdo a la Ecuación 1.42.

Una vez descritos los métodos de cálculo de estructura electrónica para el inicio de este estudio, la siguiente sección consiste en la estrategia general para realizarlo.

## 1.4. Una estrategia para el estudio de los factores intrínsecos

La estrategia general utilizada en este trabajo para comenzar el estudio de los factores intrínsecos determinantes de la reactividad tipo Fenton consideró, en primer lugar, la separación de la reacción de la Ecuación 1.1 en otras tres:



donde la reacción PBB (Ecuación 1.46b) es un caso particular de la ruptura homolítica del enlace  $O - O$  en un peróxido de la forma general  $ROOH$ :



Considerar la Ecuación 1.46b como un caso especial de la 1.47 permite estudiar el efecto de modificar el grupo químico unido covalentemente al enlace O-O (grupo  $R$  en la Ecuación 1.47) sobre la generación de radicales hidroxilo. Desde un punto de vista termodinámico, esta reacción puede ser descrita mediante los parámetros BDE y eBDE:

$$BDE = \Delta_f H_{298,15}^0(\cdot OR) + \Delta_f H_{298,15}^0(\cdot OH) - \Delta_f H_{298,15}^0(ROOH) \quad (1.48)$$

$$eBDE = E(\cdot OR) + E(\cdot OH) - E(ROOH) \quad (1.49)$$

donde  $E$  corresponde a la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear. Este trabajo también contempla el estudio de la reacción HRR (Ecuación 1.46c), cuyo parámetro descriptor corresponde a la afinidad electrónica  $EA$  del radical hidroxilo:

$$EA(\cdot OH) = -[E(OH^-) - E(\cdot OH)] \quad (1.50)$$

Una vez definidas las reacciones a estudiar, caracterizadas por sus respectivos parámetros descriptores, el paso siguiente consistió en la búsqueda de un método de estructura electrónica capaz de reproducir valores de referencia para los parámetros eBDE, BDE y EA, además de otras características de las reacciones HRR y PBB (Ecuaciones 1.46c y 1.47), como la geometría de sus reactantes y productos. De este modo, el diseño para la búsqueda de estos métodos estuvo constituido por los siguientes pasos:

- 1. Definición de un conjunto de peróxidos de la forma  $ROOH$ :** Un conjunto de peróxidos donde el grupo  $R$  exhibe variabilidad en términos de tipo y cantidad de átomos, y para los cuales se dispone o es factible obtener valores de referencia de eBDE, BDE, EA y parámetros geométricos.
- 2. Definición de valores de referencia para eBDE, BDE, EA y parámetros geométricos:** Éstos fueron obtenidos a partir de valores experimentales reportados en literatura o mediante cálculos *ab initio* de alto nivel como la extrapolación a base completa (Sección 1.3).
- 3. Definición de un conjunto de métodos de cálculo a validar:** Se exigió un compromiso entre exactitud y bajo costo computacional, ya que esto constituye una condición necesaria para ser utilizados en estudios posteriores de procesos Fenton. Los métodos DFT surgieron como una buena opción, ya que han sido ampliamente empleados para describir geometrías moleculares y el efecto de la correlación electrónica a un bajo costo computacional.<sup>57</sup>
- 4. Definición de parámetros de validación de los métodos propuestos:** Corresponde a parámetros rigurosamente definidos que dieron cuenta de la exactitud con que los métodos del ítem 3. describen los valores de referencia del ítem 2..

- 5. Aproximación explicativa en virtud de la validación realizada:** Corresponde a una primera aplicación de la validación realizada, donde uno de los métodos validados fue usado para explicar las tendencias de los parámetros escogidos dentro del conjunto de peróxidos *ROOH*.

La estrategia general descrita anteriormente dió paso a la hipótesis y objetivos descritos en la siguiente sección.

## 1.5. Hipótesis y objetivos

### Pregunta de investigación e hipótesis

- **Pregunta de investigación:** *"¿Son los métodos DFT capaces de reproducir satisfactoriamente valores de referencia energéticos y geométricos en una serie de peróxidos, además de su tendencia en valores de BDE para el enlace O–O?"*
- **Hipótesis:** *"Los métodos DFT reproducen satisfactoriamente valores de referencia energéticos y geométricos relacionados con la reactividad tipo Fenton en una serie de peróxidos, además de su tendencia en valores de BDE para el enlace O–O"*

### Objetivos

#### Objetivo general

*"Validar los métodos DFT para reproducir valores de referencia energéticos y geométricos en una serie de peróxidos, además de su tendencia en valores de BDE para el enlace O–O."*

### Objetivos específicos

1. Definir un conjunto de peróxidos de la forma  $RO - OH$ .
2. Definir valores de referencia experimentales y *ab-initio* para EA, BDE, eBDE y parámetros geométricos para la serie de peróxidos antes definidos, además del orden o tendencia para los valores de referencia de BDE ya definidos.
3. Calcular los parámetros señalados en el objetivo 2 utilizando combinaciones funcional-conjunto base abarcando una amplia gama dentro de los métodos DFT.
4. Validar los métodos probados en términos de la reproducción de los valores de referencia especificados y la tendencia de BDE.
5. Interpretar físicamente la tendencia de BDE a través de la comparación en los términos del esquema EDA en el peróxido de hidrógeno y su anión.



# Capítulo 2

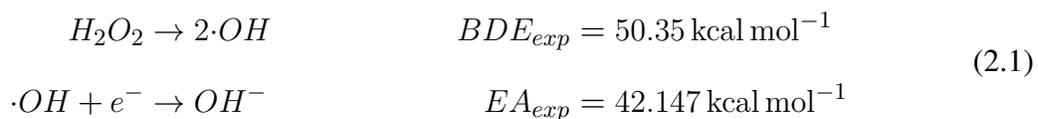
## Metodología

La validez de los métodos DFT en el esquema de Kohn–Sham depende de su robustez a la hora de describir diversos sistemas, y de su solidez ante el cambio de combinación funcional–conjunto base. Por lo tanto, la metodología de este trabajo consiste en la introducción de estos dos tipos de variación, seguida de la validación de los métodos DFT, para finalizar con una explicación física preliminar de los resultados a la luz de la validez esperada para estos métodos.

### 2.1. Valores de referencia para $H_2O_2$ , $\cdot OH$ y $OH^-$ .

#### 2.1.1. Valores de referencia experimentales

Se estudiaron la disociación del enlace O–O en el peróxido de hidrógeno y la reducción del radical hidroxilo:



De este modo, se han considerado reacciones en que intervienen especies neutras, aniónicas y radicalarias, las que además pueden ser caracterizadas por los parámetros BDE y EA, para los cuales se dispone de valores de referencia experimentales<sup>42,72</sup> (Ecuación 2.1). Además, se consideraron los parámetros geométricos de las especies involucradas en las reacciones de la Ecuación 2.1, cuyos valores de referencia experimentales se muestran a continuación:

**Tabla 2.1:** Valores experimentales de los parámetros geométricos de peróxido de hidrógeno, radical hidroxilo y anión hidroxilo.

Parámetro	Valor	Ref.
R(O-H)/Å	0.9697 <sup>a</sup>	73
R(O-H)/Å	0.964 <sup>b</sup>	74
R(O-O)/Å	1.461 <sup>d</sup>	75
R(O-H)/Å	0.9675 <sup>c,d</sup>	75
A(O-O-H)/degrees	100.07 <sup>d</sup>	75
D(H-O-O-H)/degrees	119 <sup>d</sup>	75

<sup>a</sup>Para radical hidroxilo, <sup>b</sup>Para anión hidroxilo, <sup>c</sup>Para peróxido de hidrógeno, <sup>d</sup>Corregido con cálculos *ab initio*, ver Baraban et al. (2018)<sup>75</sup>

### 2.1.2. Valores de referencia *ab-initio*

La sola consideración de valores de referencia experimentales para los parámetros antes expuestos trae consigo ciertas dificultades. En primer lugar, la obtención de valores de BDE a través de métodos de química computacional se realiza bajo la aproximación armónica y del rotor rígido en el cálculo de frecuencias vibracionales, además de suponer comportamiento ideal. En estas condiciones, aunque el error puede calcularse, no es posible establecer su origen. Sin embargo, el uso de valores de referencia *ab initio* permite adjudicar la totalidad del error calculado a la energía electrónica del sistema, lo cual permitiría, por ejemplo, explicar las desviaciones de los distintos funcionales o conjuntos base en términos de sus características.

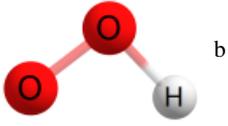
La obtención de valores de referencia *ab initio* para la eBDE del enlace  $O - O$  en el peróxido de hidrógeno y la EA del radical hidroxilo fue llevada a cabo a través de un cálculo de extrapolación al límite de conjunto base completo (CBS) a un nivel de teoría CCSDT(Q). Las extrapolaciones fueron realizadas de acuerdo a la fórmula de Halkier et al.<sup>50</sup> (Ecuación 1.21) considerando conjuntos base de Dunning hasta calidad quintuple- $\zeta$  (salvo para los niveles CCSDT y CCSDT(Q), para los cuales sólo las bases doble y triple- $\zeta$  fueron consideradas). En el caso del cálculo de EA, todas las bases fueron aumentadas con funciones difusas para asegurar una descripción confiable del anión. Todos los cálculos *ab initio* de las especies involucradas fueron realizados usando el programa PSI 4 acoplado a MRCC<sup>76,77</sup> y considerando las geometrías experimentales (Tabla 2.1).

## 2.2. Valores de referencia para peróxidos de la forma $ROOH$

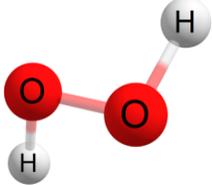
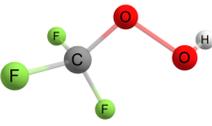
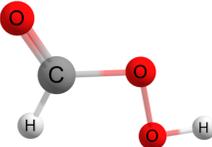
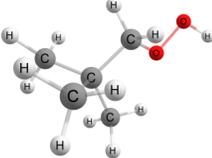
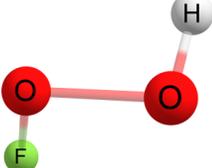
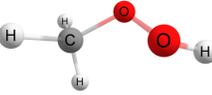
### 2.2.1. Valores de referencia experimentales de BDE

Además de estudiar la disociación del enlace  $O-O$  en el peróxido de hidrógeno, se consideró la misma reacción para una serie de peróxidos de la forma  $ROOH$  (Ecuación 1.47). Los criterios de elección de los peróxidos obedecen a su amplia variedad química y disponibilidad de valores de referencia experimentales de BDE para el enlace  $O - O$ . La Tabla 2.2 contiene las especies consideradas y sus valores de BDE experimentales.

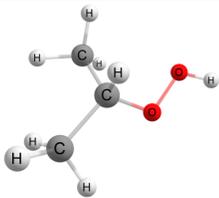
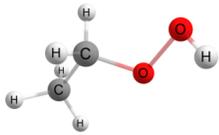
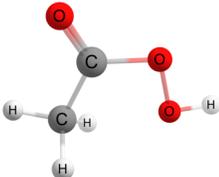
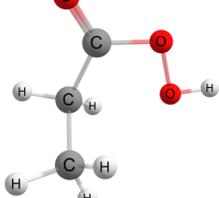
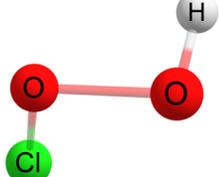
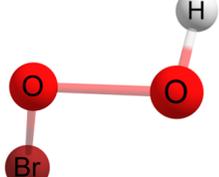
**Tabla 2.2:** Peróxidos escogidos y sus valores de BDE experimentales.<sup>42</sup>

Peróxido y características	Estructura
Radical hidroperóxido BDE = $65.55 \pm 0.08 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R <sup>a</sup> : <i>rad</i>	

**Tabla 2.2:** Peróxidos escogidos y sus valores de BDE experimentales (Continuación)

Peróxido y características	Estructura
Peróxido de hidrógeno BDE = $50.35 \pm 0.10 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R: <i>H</i>	
Trifluorometilhidroperóxido BDE = $48.1 \pm 5 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R: <i>CF<sub>3</sub></i>	
Zeroano BDE = $47.6 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R: <i>CHO</i>	
1-hidroperoxi-2,2-dimetilpropano BDE = $46.3 \pm 1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R: <i>CH<sub>2</sub>C(Me)<sub>3</sub></i>	
Fluorhidroperóxido BDE = $45.6 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R: <i>F</i>	
Metilhidroperóxido BDE = $45.2 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R: <i>Me</i>	
Tert-butilhidroperóxido BDE = $44.8 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R: <i>t-but</i>	

**Tabla 2.2:** Peróxidos escogidos y sus valores de BDE experimentales (Continuación)

Peróxido y características	Estructura
Isopropilhidroperóxido BDE = $44.4 \pm 1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R: <i>isopropyl</i>	
Etilhidroperóxido BDE = $42.7 \pm 1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R: <i>Et</i>	
Ácido metanoperoxicarboxílico BDE = $40.6 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R: <i>CMeO</i>	
Ácido etanoperoxicarboxílico BDE = $40.6 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R: <i>CEtO</i>	
Clorohidroperóxido BDE = $35 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R: <i>Cl</i>	
Bromohidroperóxido BDE = $33.1 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ Clave grupo R: <i>Br</i>	

<sup>a</sup> Clave utilizada de aquí en más para referirse al peróxido en cuestión.

<sup>b</sup> Figuras obtenidas por elaboración propia mediante el programa Chemcraft.<sup>78</sup>

### 2.2.2. Orden de valores experimentales de BDE

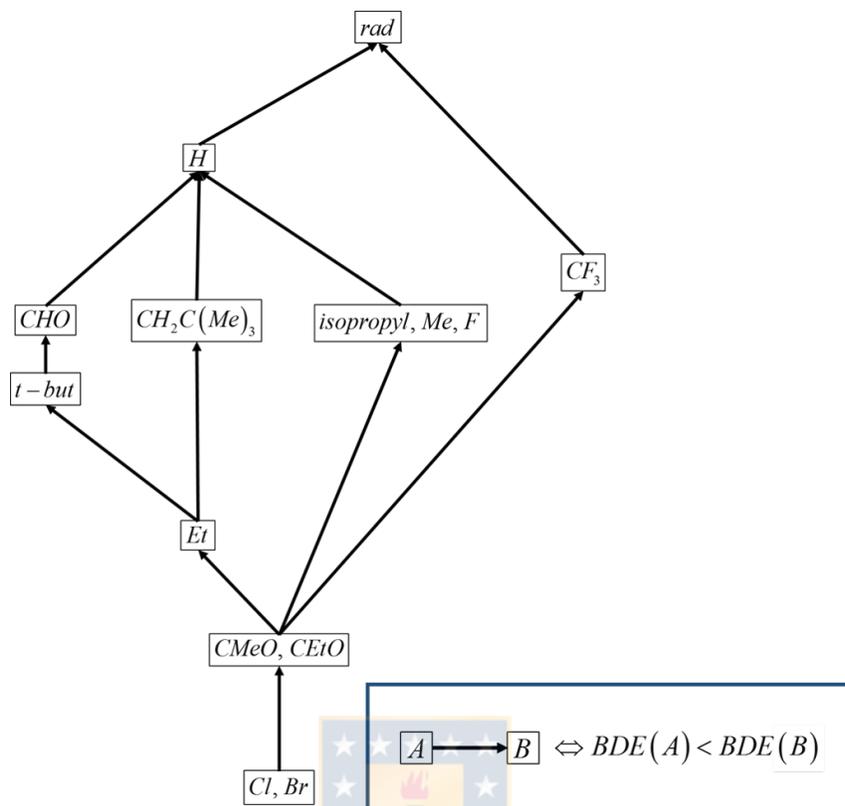
Además de describir correctamente los valores experimentales de BDE para los peróxidos considerados, se espera que los métodos DFT reproduzcan la tendencia de estos valores. Por ello, es necesario establecer el orden de los valores experimentales de BDE. Aquí se considera que para dos peróxidos  $A$  y  $B$ , el valor de BDE experimental viene dado por el rango definido por su promedio  $\overline{BDE}$  y su error experimental  $err$ :

$$\begin{aligned} BDE(A) &= \overline{BDE(A)} \pm err(A) \\ BDE(B) &= \overline{BDE(B)} \pm err(B) \end{aligned} \quad (2.2)$$

De este modo, para asegurar que  $BDE(A) > BDE(B)$  no es suficiente con que  $\overline{BDE(A)} > \overline{BDE(B)}$ . Por lo tanto, se ha considerado que el valor de BDE para un peróxido  $A$  es mayor que para otro  $B$  si y sólo si su límite inferior es mayor que el límite superior de  $BDE(B)$ :

$$\begin{aligned} BDE(A) > BDE(B) &\Leftrightarrow \\ [\overline{BDE(A)} - err(A)] &> [\overline{BDE(B)} + err(B)] \end{aligned} \quad (2.3)$$

Así, por ejemplo,  $BDE(H) > BDE(F)$  porque  $[\overline{BDE(H)} - err(H)] > [\overline{BDE(F)} + err(F)]$  ( $50.25 \text{ kcal mol}^{-1} > 47.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), pero  $BDE(F)$  no es mayor que  $BDE(Me)$  porque  $[\overline{BDE(F)} - err(F)]$  ( $43.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) no es mayor que  $[\overline{BDE(Me)} + err(Me)]$  ( $46.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), aunque  $\overline{BDE(F)} > \overline{BDE(Me)}$ . La Figura 2.1 muestra un mapa de las relaciones de orden posibles entre valores de referencia experimentales de BDE para el enlace O–O de los peróxidos considerados en la Tabla 2.2.



**Figura 2.1:** Mapa de relaciones de orden entre valores de referencia experimental de BDE para el enlace O–O en los peróxidos considerados.

### 2.2.3. Valores de referencia *ab initio* para eBDE

Como ha sido expuesto en la subsección 2.1.2, la consideración de valores de referencia *ab initio* permite adjudicar la totalidad del error asociado a cada método DFT a la energía electrónica del sistema. En el caso de los peróxidos  $RO - OH$ , se consideraron las siguiente cadenas simplemente ordenadas de valores de BDE a partir de la figura 2.1:

$$BDE(Cl) < BDE(Et) < BDE(H) > BDE(CMeO) \quad (2.4)$$

Tomando en cuenta los peróxidos formando parte de las cadenas de la ecuación 2.4, sólo se dispone de parámetros geométricos experimentales para el de hidrógeno y el radical hidroxilo (Tabla 2.1). Para los demás peróxidos sólo las geometrías optimizadas a nivel DFT (sección

2.4) están disponibles. Con el fin de establecer una condición necesaria de validez para estas geometrías, se procedió del siguiente modo: en primer lugar, se consideraron las geometrías del peróxido de hidrógeno y radical hidroxilo calculadas con algunas combinaciones funcional–base relevantes: las que reproducen mejor y peor, respectivamente, la geometría experimental de  $H_2O_2$  (Tabla 2.1); además de la combinación de B3LYP con la base de Pople que mejor reproduzca estos valores, ya que éste es un funcional que se espera exhiba un comportamiento similar para diversos sistemas (robustez), debido a que sólo tres parámetros fueron ajustados a partir de valores empíricos en su diseño.<sup>79–81</sup>

Considerando las geometrías optimizadas de los peróxidos  $ROOH$  y radicales  $RO\cdot$  y  $\cdot OH$  de la ecuación 2.4 mediante el empleo de la combinación funcional–base escogida, se llevó a cabo un cálculo de extrapolación al límite de conjunto base completo (CBS) a nivel CCSD(T) de estas especies. Con estos valores ya es posible obtener referencias *ab initio* para la eBDE del enlace O–O en los peróxidos  $RO - OH$  de la ecuación 2.4. Las extrapolaciones fueron realizadas de acuerdo a la fórmula de Halkier et al.<sup>50</sup> (Ecuación 1.21), considerando conjuntos base de Dunning<sup>51–53</sup> hasta una calidad de triple- $\zeta$ . Todos los cálculos *ab initio* de las especies involucradas fueron realizados usando el programa PSI 4 acoplado a MRCC,<sup>76,77</sup> tal como en la sección 2.1.2.

### 2.3. Elección de métodos DFT

En el esquema de Kohn–Sham, pueden obtenerse distintos métodos DFT según la elección del funcional  $E_{xc}[\rho]$  y el conjunto base (Subsección 1.3.2). En este trabajo se escogieron diversas combinaciones funcional–base para calcular los parámetros energéticos y geométricos de las especies consideradas, como se detalla a continuación.

### 2.3.1. Elección del funcional $E_{xc}[\rho]$

Los siguientes criterios fueron considerados en la elección de los funcionales  $E_{xc}[\rho]$  :

1. Exactitud en la reproducción de propiedades físicas para dos bases de datos usadas por Peverati y Truhlar en 2014:<sup>65</sup> *ABDE12* incluye energías de disociación de enlace en pequeñas moléculas orgánicas de la forma  $R - X$ , donde  $R$  = metilo, etilo, isopropilo o tert-butilo, y  $X$  = hidrógeno, metilo, metoxi o etoxi. Por otra parte, la base de datos *EA13/03* comprende afinidades electrónicas de seis átomos ( $C$ ,  $S$ ,  $O$ ,  $P$ ,  $Si$  y  $Cl$ ) y siete pequeñas moléculas incluyendo el radical hidroxilo ( $SH$ ,  $Cl_2$ ,  $OH$ ,  $O_2$ ,  $PH$ ,  $PH_2$  y  $S_2$ ).
2. Pertenencia a una amplia gama de categorías en la escalera de Jacob.
3. Consideración de valores empíricos en la parametrización del funcional.
4. Inclusión de una función de separación del rango.

La Tabla 2.3 muestra una descripción detallada de los funcionales escogidos y sus características. Además, se incluyeron dos métodos basados en la función de onda; HF y MP2.

### 2.3.2. Elección de conjuntos base

Se consideraron cuatro conjuntos base de Pople que determinan la homogeneidad de la densidad electrónica. El punto de partida fue la base MG3S (6-311+G(2df,2p)),<sup>66</sup> ya que ésta fue utilizada en el trabajo de Peverati y Truhlar en 2014.<sup>65</sup> Luego, se consideró el conjunto 6-31G(d,p) para reducir el costo computacional de los cálculos. A partir de esta última base, se obtuvieron los conjuntos 6-31+G(d,p) y 6-311+G(d,p) agregando funciones base difusas y desdoblado la capa de valencia respectivamente. Finalmente, la base MG3S se obtiene añadiendo funciones de polarización al conjunto 6-311+G(d,p).

**Tabla 2.3:** Funcionales  $E_{xc}[\rho]$  y métodos basados en la función de onda escogidos para este trabajo y sus características (MUE en kcal mol<sup>-1</sup>)

Método	MUE para BDE <sup>a</sup>	MUE para EA <sup>a</sup>	Cat. en esc. de Jacob	%HF <sup>b</sup>	Rango separado	Semi-empírico	Refs.
N12	5.63	4.21	GGA	0	NO	SÍ	82
BLYP	11.66	2.68	GGA	0	NO	SÍ	79,80
PBE	6.14	2.27	GGA	0	NO	NO	83
MN12L	4.85	2.65	mGGA	0	NO	SÍ	84
M06-L	7.75	3.83	mGGA	0	NO	SÍ	85
B3LYP	9.84	2.33	HGGA	20	NO	SÍ	79-81
PBE0	7.12	2.79	HGGA	25	NO	NO	86
SOGGA11-X	4.97	1.55	HGGA	40	NO	SÍ	87
$\omega$ B97	3.85	2.58	HGGA	0 - 100 <sup>c</sup>	SÍ	SÍ	88
$\omega$ B97-X	4.45	2.01	HGGA	15 - 100 <sup>c</sup>	SÍ	SÍ	88
$\omega$ B97-XD	4.52	1.86	HGGA	22 - 100 <sup>c</sup>	SÍ	SÍ	89
BMK	3.78	1.61	HmGGA	42	NO	SÍ	90
M06	4.10	1.85	HmGGA	27	NO	SÍ	85
M06-2X	2.50	2.14	HmGGA	54	NO	SÍ	85
M05-2X	2.64	2.04	HmGGA	56	NO	SÍ	91
M11	3.13	0.89	HmGGA	43 - 100 <sup>c</sup>	SÍ	SÍ	92
HF	36.26	26.98	WFT	100	NO	NO	93
MP2	4.80	3.02	WFT	100	NO	NO	94

<sup>a</sup>Base de datos de Peverati y Truhlar.<sup>65</sup> Se usó conjunto base MG3S; <sup>b</sup>para funcionales híbridos;

<sup>c</sup>%HF de rango corto y largo respectivamente.

## 2.4. Cálculo DFT de eBDE, BDE, EA y geometrías

Los cálculos DFT de las especies involucradas en las reacciones consideradas fueron realizados utilizando el software *Gaussian 09*<sup>95</sup> con todas las combinaciones funcional–base señaladas en la sección 2.3 de la siguiente forma:

1. Se optimizó la geometría de las especies involucradas en las reacciones estudiadas: anión del peróxido de hidrógeno, radical hidroxilo, anión hidroxilo, peróxidos  $RO - OH$  de la tabla 2.2 y sus respectivos radicales  $RO\cdot$ .
2. Se realizó un cálculo de frecuencias a cada una de las especies señaladas en el punto anterior. Estos cálculos fueron realizados para confirmar que las estructuras optimizadas corresponden a mínimos en la superficie de energía potencial, y además, para obtener las entalpías de formación de estas especies y por tanto valores de BDE, Ecuación 1.48.

3. Se calcularon los valores de BDE y eBDE (Ecuaciones 1.48 y 1.49) para el anión del peróxido de hidrógeno, y los peróxidos  $RO - OH$  de la tabla 2.2. Además, se calculó el valor de EA para el radical hidroxilo (Ecuación 1.50).

## 2.5. Validación de métodos DFT

La validación de los métodos utilizados se realizó en términos de su exactitud y capacidad para reproducir el orden de los valores experimentales de BDE para los peróxidos  $ROOH$  considerados.

### 2.5.1. Reproducción de valores de referencia

La exactitud de los métodos DFT usados fue descrita en términos de su error (SE; signed error) y error absoluto (UE; unsigned error):

$$SE = \text{Valor de referencia} - \text{Valor calculado} \quad UE = |SE| \quad (2.5)$$

En el caso de BDE y eBDE para los peróxidos de la tabla 2.2, también se calcularon el error medio (MSE; mean signed error) y el error absoluto medio (MUE; mean unsigned error):

$$MSE = \frac{\sum_{\text{peróxidos}} SE}{n_{\text{peróxidos}}} \quad MUE = \frac{\sum_{\text{peróxidos}} UE}{n_{\text{peróxidos}}} \quad (2.6)$$

### 2.5.2. Reproducción de la tendencia de BDE en los peróxidos

Para validar los métodos DFT utilizados en términos de su capacidad para reproducir el orden de los valores experimentales de BDE, se define como *penalidad* cualquier discordancia entre relaciones de orden calculadas y las experimentales mostradas en la Figura 2.1. Por ejemplo, si un método DFT reproduce que  $BDE(F) > BDE(H)$ , esto constituye una penalidad, puesto que los valores de BDE experimentales muestran que  $BDE(H) > BDE(F)$  (Figura 2.1).

## 2.6. Análisis de descomposición de la energía

Se espera que el valor de BDE para el enlace O–O, calculado mediante un método DFT válido, sea menor en el anión del peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2^-$ ) que en cualquiera de los peróxidos de la Tabla 2.2. Para dar una explicación de este hecho en términos físicamente interpretables, se descompuso la energía de disociación del enlace O–O en el peróxido de hidrógeno y su anión de acuerdo al esquema EDA (Ecuación 1.45). La descomposición se realizó a nivel DFT con el funcional B3LYP y el conjunto base TZP.<sup>96</sup> Se consideró la geometría experimental para  $H_2O_2$  y la obtenida como en la Subsección 2.2.3 para el anión  $H_2O_2^-$ . Estos cálculos fueron realizados mediante el uso del software ADF (*Amsterdam Density Functional*<sup>97</sup>).



# Capítulo 3

## Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de la descripción que los métodos DFT considerados en este trabajo hacen de algunos parámetros energéticos y geométricos relacionados con los peróxidos *ROOH* de la Tabla 2.2.



### 3.1. Descripción de $H_2O_2$ mediante métodos DFT

En esta sección se analiza la descripción que los métodos DFT hacen de la geometría del peróxido de hidrógeno y de sus valores de eBDE, BDE y EA, los cuales sirven como descriptores de las reacciones de las ecuaciones 1.46c y 1.47; relacionadas con procesos Fenton. En la Subsección 3.1.1 se obtienen valores de referencia *ab initio* de eBDE y EA, los cuales son utilizados junto a los valores experimentales de las Tablas 2.1 y 2.2 para calcular los errores que los métodos DFT cometen en la descripción de estos parámetros (Subsección 3.1.2).<sup>98</sup>

### 3.1.1. Valores de referencia *ab initio*

#### eBDE del enlace O–O

Se utilizó extrapolación a base completa (CBS) para obtener un valor de referencia *ab initio* de eBDE del enlace peróxido en  $H_2O_2$ . Se utilizaron bases de Dunning hasta quintuple- $\zeta$  con correcciones de correlación electrónica hasta CCSDT(Q). Los resultados se resumen en la Tabla 3.1, donde es claro que al nivel de teoría HF los valores de eBDE son pobremente estimados, probablemente debido a la no inclusión de correlación electrónica, lo cual se hace evidente al observar la corrección de la energía de correlación a nivel MP2, que equivale a  $64.80 \text{ kcal mol}^{-1}$  en el límite de CBS. Sin embargo, la energía MP2 aún no proporciona un valor exacto de eBDE, puesto que la sobrestima en casi  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Estos efectos también se observan cuando se considera la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno e hidrógeno moleculares (Tabla 3.2), la cual no considera especies radicalarias:



**Tabla 3.1:** Contribuciones de la correlación electrónica a varios niveles de teoría para el cálculo de eBDE del enlace O–O en  $H_2O_2$  extrapolado al límite CBS tomando en cuenta excitaciones hasta nivel CCSDT(Q). Todos los valores en  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

Conjunto base	SCF	MP2 - SCF	CCSD - MP2	CCSD(T) - CCSD	CCSDT - CCSD(T)	CCSDT(Q)-CCSDT	eBDE
cc-pvdz	-1.68	54.97	-9.65	3.47	-0.08	0.56	47.05
cc-pvtz	-0.90	61.27	-12.59	5.09	-0.39	0.57	52.48
cc-pvqz	-1.47	63.06	-13.27	5.41	-	-	53.74
cc-pvQz	-1.69	63.91	-13.50	5.54	-	-	54.26
Límite CBS	-1.74	64.80	-13.74	5.66	-0.39	0.57	55.16

**Tabla 3.2:** Contribuciones de la correlación electrónica a varios niveles de energía de reacción en la descomposición de  $H_2O_2$  en  $H_2$  y  $O_2$  (Ecuación 3.1) extrapolado al límite CBS tomando en cuenta excitaciones hasta nivel CCSDT(Q). Todos los valores en  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

Conjunto base	SCF	MP2 - SCF	CCSD - MP2	CCSD(T) - CCSD	eBDE
cc-pvdz	16.68	11.08	0.85	-0.22	28.39
cc-pvtz	16.76	21.08	-1.56	0.55	36.83
cc-pvqz	16.46	23.87	-2.39	0.76	38.71
cc-pvQz	16.47	24.96	-2.79	0.84	39.47
Límite CBS	16.46	26.11	-3.21	0.91	40.27

Por lo tanto, la inclusión de excitaciones superiores (hasta CCSDT(Q)) es fundamental para obtener un valor de eBDE con la exactitud química requerida. Finalmente, el valor de eBDE calculado en el límite CCSDT(Q)/CBS equivale a  $55.16 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Tabla 3.1). Al agregar las correcciones de energía de punto cero (ZPE) y entalpía dentro las aproximaciones armónica y del rotor rígido, se obtiene un valor de BDE de entre  $50.34$  y  $51.06 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Tabla 3.3). Éste es muy cercano a la BDE experimental de  $50.35 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Ecuación 2.1, Tabla 2.2). De este modo, el valor de eBDE obtenido en la Tabla 3.1 proporciona una referencia confiable para evaluar la exactitud de los métodos DFT considerados en este trabajo.

**Tabla 3.3:** Contribuciones de las correcciones entálpica y de punto cero (ZPE) para los valores de BDE calculados usando las combinaciones funcional-base consideradas en este trabajo. Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>. Las contribuciones máxima y mínima son destacadas.

Funcional	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	MG3S
N12	-4.50	-4.51	-4.51	-4.57
BLYP	-4.14	-4.13	<b>-4.11<sup>a</sup></b>	-4.17
PBE	-4.24	-4.24	-4.21	-4.28
MN12L	-4.72	-4.72	-4.72	-4.75
M06-L	-4.46	-4.48	-4.48	-4.51
B3LYP	-4.48	-4.48	-4.47	-4.52
PBE0	-4.62	-4.63	-4.62	-4.68
SOGGA11-X	-4.78	-4.79	-4.80	<b>-4.83<sup>b</sup></b>
$\omega$ B97	-4.72	-4.72	-4.70	-4.75
$\omega$ B97-X	-4.71	-4.72	-4.71	-4.75
$\omega$ B97-XD	-4.68	-4.69	-4.68	-4.73
BMK	-4.74	-4.74	-4.73	-4.77
M06	-4.59	-4.60	-4.60	-4.65
M06-2X	-4.71	-4.72	-4.72	-4.77
M05-2X	-4.66	-4.64	-4.61	-4.68
M11	-4.71	-4.70	-4.66	-4.74

<sup>a</sup> Contribución máxima, <sup>b</sup> Contribución mínima.

### Afinidad electrónica del radical $\cdot OH$

Tal como fue realizado para eBDE, la afinidad electrónica del radical hidroxilo (EA) se calculó mediante métodos *ab initio* de alto nivel utilizando extrapolación a base completa (CBS). La Tabla 3.4 resume estos resultados y muestra que, como fue observado para eBDE, el nivel HF de cálculo no proporciona una buena estimación de EA, probablemente debido a la falta de correlación electrónica, lo cual queda nuevamente de manifiesto al considerar correcciones de correlación. A nivel MP2 se agrega una gran corrección a EA, aunque aún la sobrestima en alrededor de 8 kcal mol<sup>-1</sup>. Para lograr un resultado de exactitud química (convergencia por debajo de 1.0 kcal mol<sup>-1</sup>), se necesitaron excitaciones superiores en la expansión CC. Al nivel teórico de CCSDT(Q)/CBS se obtiene un valor de 42.50 kcal mol<sup>-1</sup> para EA, el cual concuerda con la referencia experimental de 42.147 kcal mol<sup>-1</sup> (Ecuación 2.1).

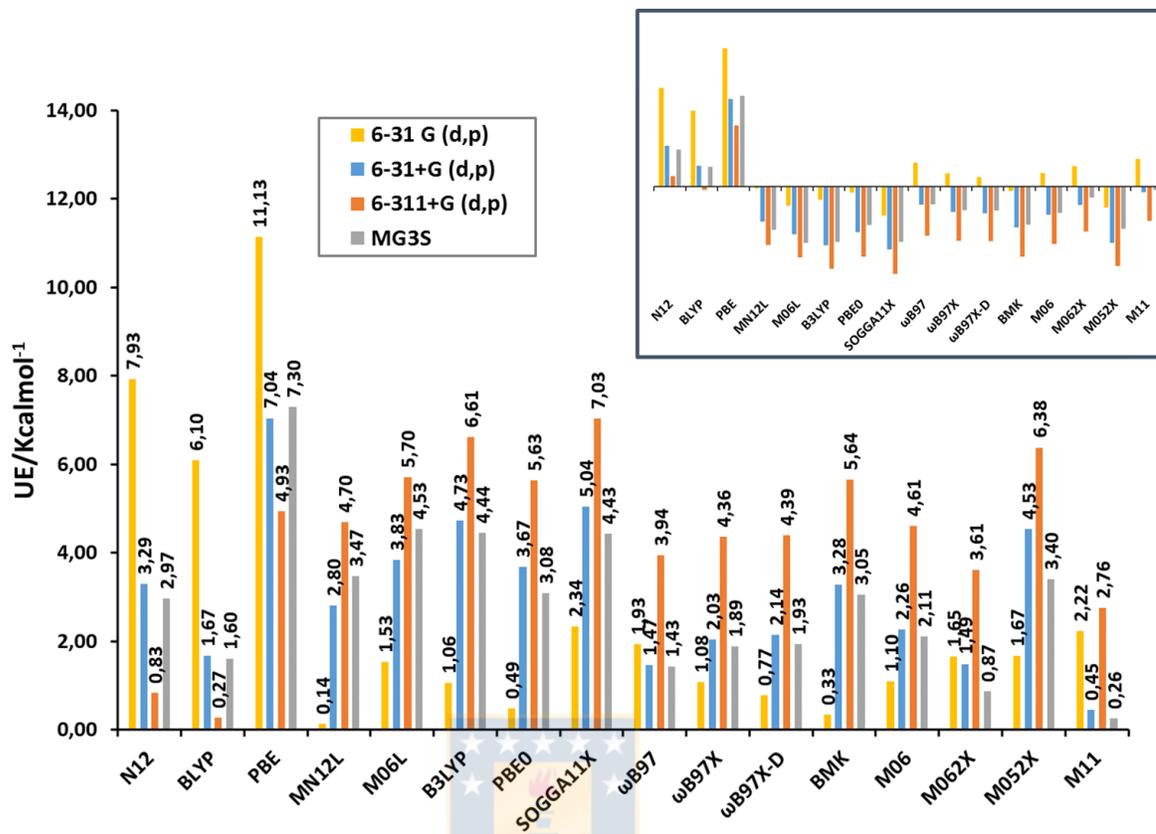
**Tabla 3.4:** Contribuciones de la correlación electrónica a varios niveles de teoría para el cálculo de EA de  $\cdot OH$  extrapolado al límite CBS tomando en cuenta excitaciones hasta nivel CCSDT(Q). Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>.

Conjunto base	SCF	MP2 - SCF	CCSD - MP2	CCSD(T) - CCSD	CCSDT - CCSD(T)	CCSDT(Q)-CCSDT	eBDE
aug-cc-pvdz	-4.98	49.89	-10.24	2.94	-0.03	0.42	37.60
aug-cc-pvtz	-6.06	53.85	-11.74	4.12	-0.26	0.41	40.16
aug-cc-pvqz	-6.20	55.47	-12.24	4.38	-	-	41.42
aug-cc-pvQz	-6.24	56.16	-12.56	4.50	-	-	41.86
Límite CBS	-6.25	56.88	-12.90	4.63	-0.26	0.41	42.50

### 3.1.2. Errores en valores de parámetros energéticos y geométricos

#### eBDE y BDE del enlace O–O

El análisis de las desviaciones de las eBDE calculadas mediante las diferentes combinaciones funcional-base respecto del valor de referencia *ab initio* (Tabla 3.1) puede ser realizado en primera instancia a través del cálculo del error con signo (SE). Los resultados se resumen en el gráfico inserto de la Figura 3.1, donde al comparar los diferentes funcionales se observa un comportamiento sistemático para los diferentes conjuntos base. Los valores de SE disminuyen conforme la base aumenta de 6-31G(d,p) a 6-31+G(d,p) y luego a 6-311+G(d,p). En cambio, la adición de funciones de polarización d y f en los átomos de oxígeno y p en los de hidrógeno a 6-311+G(d,p), para obtener el conjunto base MG3S, resulta en un aumento de los valores de SE. Esta tendencia en eBDE se puede explicar en términos de diferencias en la descripción del peróxido de hidrógeno y el radical hidroxilo (reactivo y productos, respectivamente). Al aumentar el tamaño del conjunto base, la energía electrónica siempre disminuye en todas las especies involucradas. Es fácil demostrar que el valor de SE se reduce solo si la disminución de energía electrónica total en los productos es mayor que en los reactantes al aumentar el tamaño de la base:



**Figura 3.1:** Error absoluto (UE) de los valores de eBDE para  $H_2O_2$  calculados mediante métodos DFT respecto del valor de referencia *ab initio* de  $55.16 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Los errores con signo (SE) correspondientes aparecen en el gráfico inserto.

**Demostración:** Se tienen los valores de  $SE$  para dos conjuntos base, donde  $SE_2$  corresponde a la de mayor tamaño. Luego, suponemos que  $SE_1 > SE_2$ :

$$\begin{aligned}
 SE_1 &> SE_2 && \implies \\
 eBDE^{(1)} - eBDE^{(ref)} &> eBDE^{(2)} - eBDE^{(ref)} && \implies \\
 eBDE^{(1)} &> eBDE^{(2)} && \implies \\
 2E_{\cdot OH}^{(1)} - E_{H_2O_2}^{(1)} &> 2E_{\cdot OH}^{(2)} - E_{H_2O_2}^{(2)} && \implies \\
 2E_{\cdot OH}^{(1)} - 2E_{\cdot OH}^{(2)} &> E_{H_2O_2}^{(1)} - E_{H_2O_2}^{(2)} && (3.2a)
 \end{aligned}$$

donde los superíndices (1) y (2) indican los conjuntos base y (ref) se refiere al valor de referencia.

Luego, ambos miembros de la Ecuación 3.2a son positivos, puesto que los valores de energía electrónica de cualquier especie disminuyen al aumentar el tamaño de la base. Así, estos pueden ser considerados como la disminución energética absoluta de reactantes (miembro de la izquierda,  $E_{H_2O_2}^{(1)} - E_{H_2O_2}^{(2)} \equiv |\Delta E_{reac}|$ ) y productos (miembro de la derecha,  $2E_{\cdot OH}^{(1)} - 2E_{\cdot OH}^{(2)} \equiv |\Delta E_{prod}|$ ) al aumentar el tamaño de la base. Reescribiendo la Ecuación 3.2a se completa la demostración:

$$|\Delta E_{prod}| > |\Delta E_{reac}| \quad (3.2b)$$

Por lo tanto, en este caso el peróxido de hidrógeno es más sensible al aumento del tamaño de base que el radical hidroxilo. Esto es lo que ocurre al aumentar el conjunto base de 6-31G(d,p) a 6-31+G(d,p) y luego a 6-311+G(d,p) (gráfico inserto en la Figura 3.1). Es trivial mostrar que:

$$|\Delta E_{prod}| < |\Delta E_{reac}| \quad (3.2c)$$

cuando el conjunto base es aumentado de 6-311+G(d,p) a MG3S, ya que siempre se observa que el valor de SE es mayor para la base de mayor tamaño (MG3S, gráfico inserto en la Figura 3.1).

□

Por otra parte, SE asume valores positivos para funcionales tipo GGA, y negativos para los demás, lo cual puede atribuirse a la inclusión de intercambio HF en funcionales híbridos, que es coherente con los resultados de la Tabla 3.1. Sin embargo, estas conclusiones no aportan más información relevante, puesto que los funcionales de intercambio y correlación están diseñados principalmente para reproducir propiedades químicas derivadas de diferencias de energía más bien que de energías electrónicas absolutas (Tabla 2.3).

De este modo, el error absoluto (UE) constituye una mejor herramienta para analizar la desviación que los métodos DFT muestran al reproducir el valor de referencia *ab initio* de eBDE (Tabla 3.1). Estos valores oscilan entre 0.14 y 11.13 kcal mol<sup>-1</sup>, donde en solo 12 de los 64

métodos se superan las  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Figura 3.1), por lo que las restantes 52 combinaciones funcional–base exhiben un UE comparable al nivel MP2 con bases de Pople (Tabla 3.5). El método HF produce valores de UE por encima de las  $50.00 \text{ kcal mol}^{-1}$  para los conjuntos base de Pople, lo que concuerda con los resultados de los cálculos *ab initio* de la Tabla 3.1, donde se identifica la correlación electrónica como contribución clave para obtener valores exactos de eBDE. No sorprende entonces que métodos DFT, los cuales incluyen correlación electrónica, mejoren considerablemente los resultados obtenidos a nivel HF, aunque no de un modo sistemático que permita una extrapolación a valores convergentes (Figura 3.1). Entre estos métodos, los funcionales tipo GGA presentan en general valores de UE mayores. Este hecho es discutido más ampliamente en la sección 3.2. Entre los no locales, se verifican valores más pequeños de UE para funcionales que presentan una función de separación por rango (familia  $\omega$ B97 y el funcional M11), probablemente debido a la corrección de auto-interacción (Figura 3.1).

**Tabla 3.5:** Error absoluto (UE) de los métodos HF y MP2 con bases de Pople al reproducir el valor de referencia *ab initio* de eBDE. Todos los valores en  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

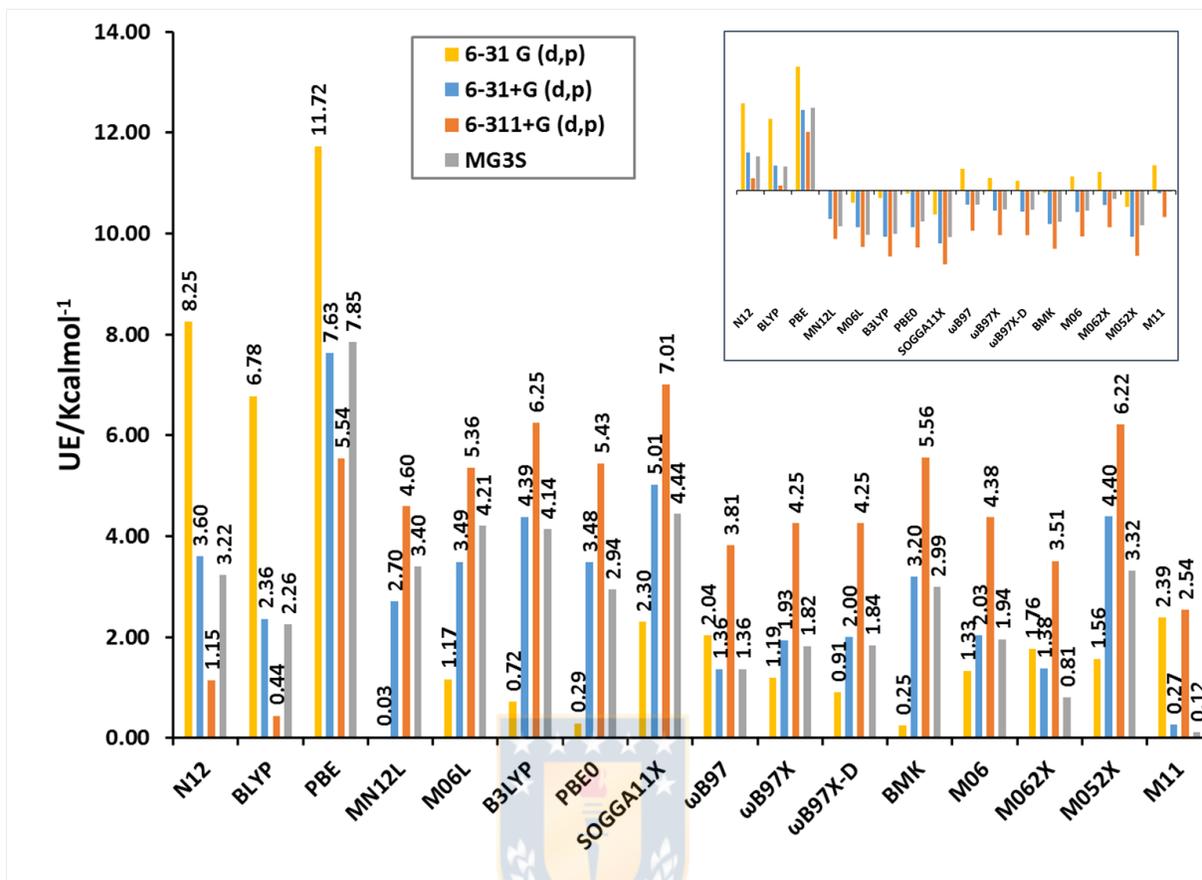
Método	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	MG3S
HF	54.98	56.81	57.55	55.66
MP2	0.03	1.43	3.01	3.89

La Figura 3.1 muestra que en funcionales tipo GGA los valores de UE disminuyen al aumentar el conjunto base de 6-31G(d,p) a 6-31+G(d,p), y luego a 6-311+G(d,p). El efecto contrario es observado en casi todos los funcionales no locales (excepto en el caso de  $\omega$ B97, M062X y M11 al aumentar la base de 6-31G(d,p) a 6-31+G(d,p)). Aunque aumentar el tamaño de base reduce el error en el cálculo de energía cinética, los parámetros en los funcionales semi–empíricos de intercambio y correlación están optimizados para determinados conjuntos base y propiedades de ciertas moléculas, y el cambio de estos últimos conduce a desviaciones considerables, tal como es observado en este estudio. Esto se confirma aún más al agregar funciones de polarización al

conjunto base 6-311+G(d,p) para conseguir la base MG3S, ya que siempre se observa un aumento en el valor de UE para funcionales tipo GGA y lo contrario para no locales (Figura 3.1).

Una posible explicación para la disminución de UE en funcionales locales (GGA) conforme aumenta el tamaño de la base es que la adición de elementos a ésta (principalmente con un exponente pequeño en las gaussianas; funciones tipo difusa) proporcionaría una densidad electrónica más homogénea, especialmente para el peróxido de hidrógeno, cuya energía electrónica ya se comentó es más sensible al cambio de conjunto base (Ecuación 3.2). La influencia que otras partes del sistema ejercen sobre el valor de la función  $\epsilon(\rho)$  (Ecuación 1.33) en un punto del espacio es irrelevante en métodos locales, por lo tanto, éstos pueden hacer una buena descripción de eBDE cuando se consideran densidades homogéneas. Lo contrario ocurre en el caso de funcionales no locales, lo cual es coherente con la tendencia observada en la Figura 3.1. Por último, es relevante destacar que funcionales incluyendo una función de separación por rango (familia  $\omega$ B97 y el funcional M11) son además menos sensibles al cambio de base, posiblemente debido justamente a que su parte no local está separada por rango.

Las tendencias recién discutidas para SE y UE se mantienen si BDE (entalpía de reacción) se calcula con cada método DFT bajo las aproximaciones armónica y del rotor rígido, y se comparan con el valor experimental de  $50.35 \pm 0.10 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Figura 3.2). En primera instancia, las diferencias entre métodos no pueden atribuirse completamente al método de estructura electrónica, ya que las correcciones de energía de punto cero y entalpía, junto a suponer comportamiento de gas ideal pueden tener una influencia relevante. Sin embargo, las correcciones ZPE y entálpica resultaron ser relativamente insensibles al método DFT, como se muestra en la Tabla 3.3. Incluso, puede demostrarse que al menos el 99.12 % de la diferencia entre valores de BDE calculados dentro de un funcional con bases contiguas proviene de variaciones en la energía electrónica de disociación de enlace (eBDE):



**Figura 3.2:** Error absoluto (UE) de los valores de BDE para  $H_2O_2$  calculados mediante métodos DFT respecto del valor experimental de  $50.35 \pm 0.10 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Los errores con signo (SE) correspondientes aparecen en el gráfico inserto.

**Demostración:** Tomamos dos valores  $BDE_1$  y  $BDE_2$ , donde  $BDE_2 > BDE_1$  (para valores de BDE calculados a nivel DFT con un mismo funcional y dos funciones base contiguas). Luego:

$$\begin{aligned}
 BDE_2 > BDE_1 & \implies \\
 eBDE_2 + \Delta F_2 > eBDE_1 + \Delta F_1 & \implies \\
 (eBDE_2 - eBDE_1) + (\Delta F_2 - \Delta F_1) > 0 & \quad (3.3a)
 \end{aligned}$$

donde  $\Delta F_i$  corresponde a las contribuciones de punto cero y entálpica a la BDE. Cuando  $\Delta F_2 - \Delta F_1 \leq 0$ , entonces siempre  $eBDE_2 - eBDE_1 > 0$  y la relación  $BDE_2 > BDE_1$  es una consecuencia de la variación del valor de eBDE calculado por métodos DFT (Inecuación

3.3a). En los casos para los cuales  $\Delta F_2 - \Delta F_1 > 0$ , el valor del término ( $eBDE_2 - eBDE_1$ ) resultó ser siempre positivo. En este caso, se tiene que:

$$\max_{\substack{BDE_2 > BDE_1, \\ \Delta F_2 - \Delta F_1 > 0}} \left\{ \frac{\Delta F_2 - \Delta F_1}{eBDE_2 - eBDE_1} \right\} = 0,0088 \quad (3.3b)$$

Este valor máximo se alcanza al aumentar la base de 6-31G(d,p) a 6-31+G(d,p) en el funcional M06L. En este caso, el valor calculado de BDE disminuyó de 53.65 a 51.34 kcal mol<sup>-1</sup> al aumentar la base. De la Ecuación 3.3b se deduce ahora fácilmente que al menos el 99.12 % de la diferencia entre valores de BDE calculados dentro de un funcional con bases contiguas proviene de variaciones en la energía electrónica de disociación de enlace (eBDE); que es lo que se quería mostrar.

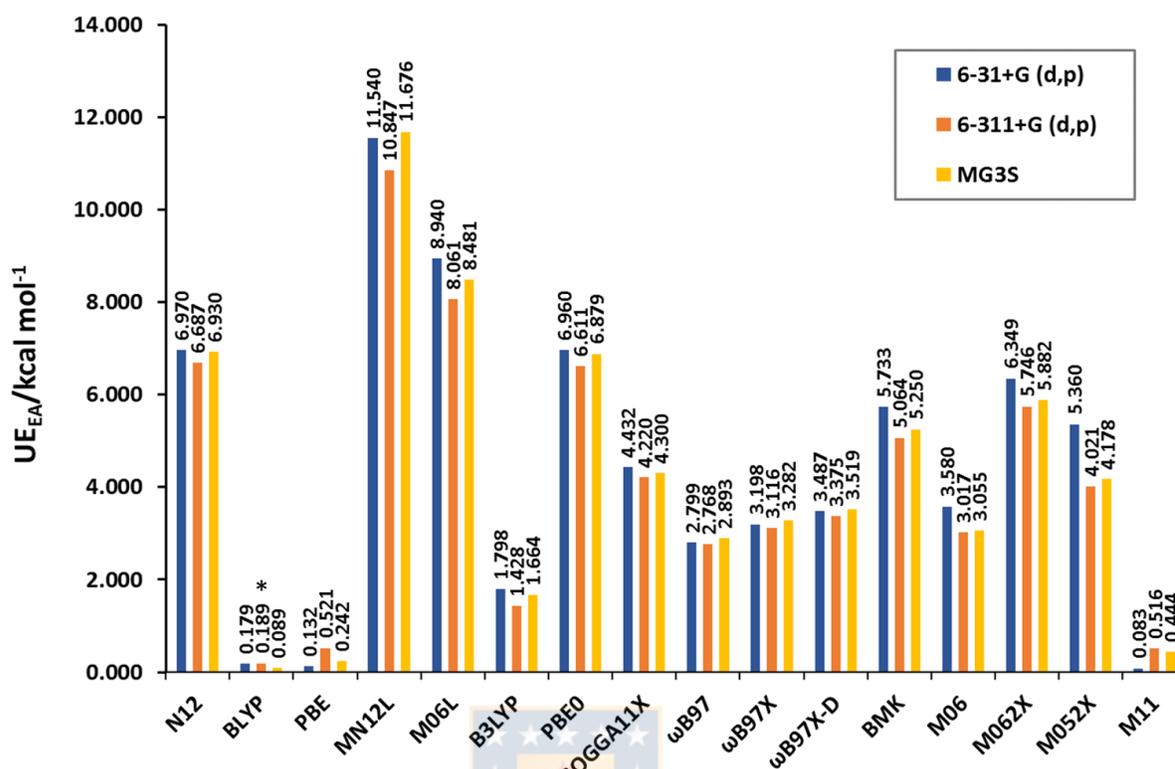


□

Por tanto, las tendencias en los valores de SE y UE respecto del valor de referencia experimental para BDE pueden ser atribuidos a la estructura electrónica del peróxido de hidrógeno y el radical hidroxilo, lo cual justifica el estudio de los factores intrínsecos determinantes de las reacciones tipo Fenton.

### Afinidad electrónica del radical $\cdot OH$

Para la afinidad electrónica, los valores de referencia experimental y *ab initio* pueden ser usados indistintamente, debido a que difieren sólo en 0.35 kcal mol<sup>-1</sup> (Ecuación 2.1 y Tabla 3.4), que no es una cantidad relevante en términos químicos. En la Figura 3.3 se presenta la desviación (en términos de UE) de los valores de afinidad electrónica del radical hidroxilo calculados con métodos DFT respecto de la referencia experimental de 42.147 kcal mol<sup>-1</sup>.



**Figura 3.3:** Error absoluto (UE) de los valores de EA para  $\cdot\text{OH}$  calculados mediante métodos DFT respecto del valor experimental de  $42.147 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Los errores con signo (SE) correspondientes adquieren valores negativos excepto en el caso de BLYP/6-311+G(d,p), el cual está marcado con un asterisco. Se observa la misma tendencia cuando el valor de referencia *ab initio* de  $42.50 \text{ kcal mol}^{-1}$  es considerado.

Cabe notar que todos los métodos, salvo BLYP/6-311+G(d,p), subestiman el valor de EA. La dependencia del conjunto base es muy pequeña para todos los funcionales sin una desviación sistemática, como ya lo observaron Hrusak et al.<sup>99</sup> Los funcionales tipo GGA, BLYP y PBE, muestran los valores más pequeños de UE (menos de  $0.521 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), posiblemente debido a una cancelación de errores, en cambio la mayoría de los funcionales no locales presentan una subestimación de EA de entre 1.4 y  $11.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  (con excepción de M11, donde UE no supera los  $0.516 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Esta subestimación se ha relacionado previamente con la inclusión intercambio de Hartree-Fock en funcionales no locales por Hrusak et al.<sup>99</sup> y está en concordancia con los resultados de la Tabla 3.4. Los dos funcionales meta-GGA, MN12L y M06L, muestran la mayor desviación. En general, los funcionales con intercambio de HF se desempeñan mejor que

los meta-GGA pero peor que los GGA, aunque no es posible generalizar esta afirmación, dado que N12 exhibe valores alrededor de  $6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ . La inclusión del intercambio de HF en los funcionales BLYP y PBE representados por B3LYP y PBE0 respectivamente, incrementa el valor del UE, posiblemente debido al bajo rendimiento del método de HF descrito anteriormente (Tabla 3.4). Entre los diferentes funcionales, los de la familia  $\omega$ B97 parecen proporcionar los resultados más estables y con un error aceptable dentro del grupo probado (entre  $2.768$  y  $3.519 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

### Parámetros geométricos de $H_2O_2$

Se analizó si los métodos DFT son capaces de reproducir correctamente la geometría de las especies involucradas en las reacciones de la Ecuación 2.1 ( $H_2O_2$ ,  $\cdot OH$  y  $OH^-$ ), ya que si un cálculo a nivel DFT proporciona geometrías correctas, la energía electrónica podría calcularse mediante métodos *ab initio*, permitiendo una descripción precisa de estas reacciones.

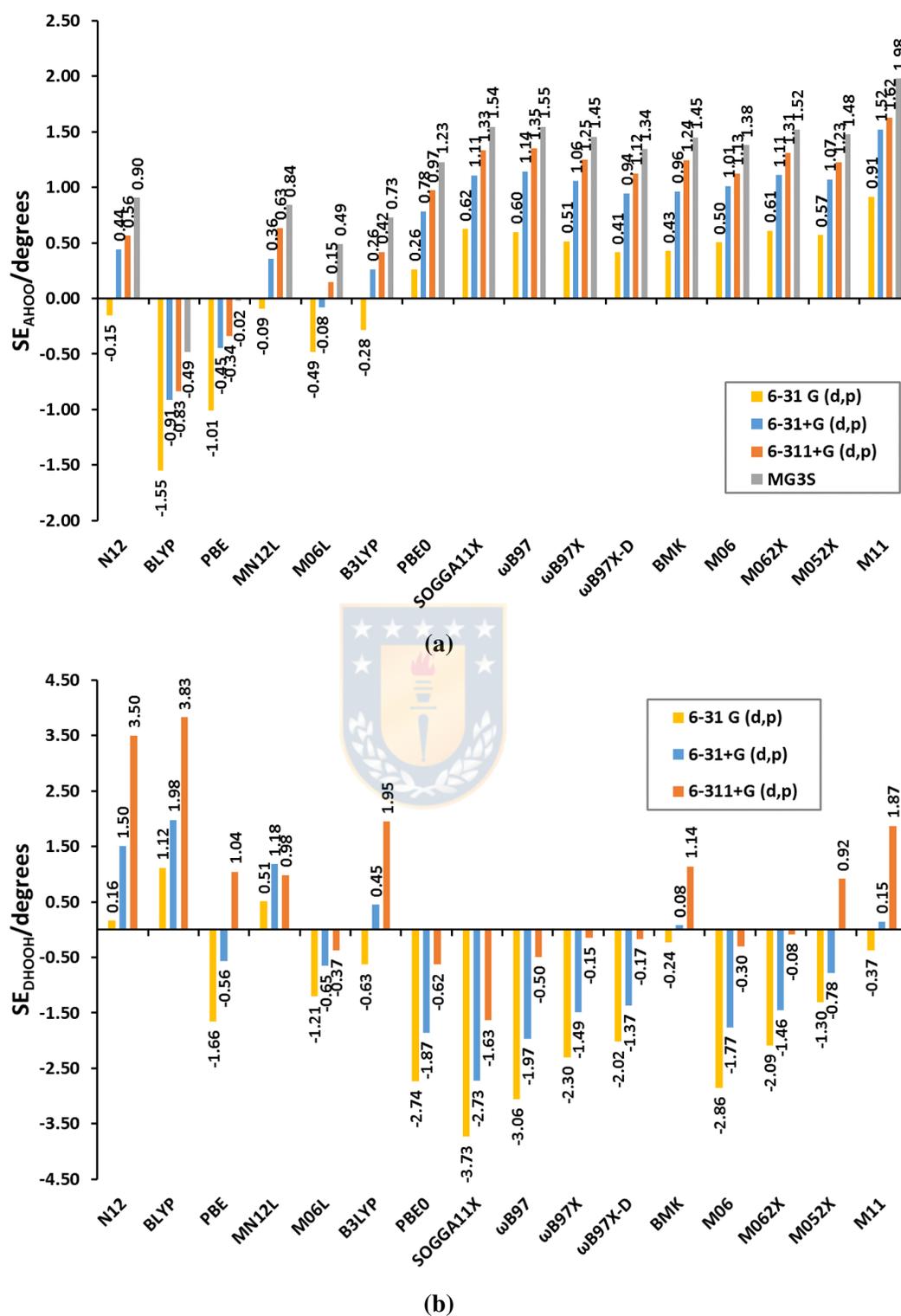
Las Figuras 3.4a y 3.4b muestran que todas las combinaciones funcional–base describen bien las distancias internucleares para  $\cdot OH$  y  $OH^-$  ( $UE \leq 0,022 \text{ \AA}$ ), tal como fue observado por Hrusak et al.<sup>99</sup> En el caso de  $H_2O_2$ , la calidad de las geometrías moleculares calculadas se valoró comparando las longitudes de enlaces OH y OO, el ángulo OOH y el ángulo diedro HOOH con los valores de referencia experimentales de la Tabla 2.1. Para las longitudes de enlace, todos los métodos presentan errores absolutos (UE) inferiores a  $0,045 \text{ \AA}$  (Figuras 3.4c y 3.4d).

La Figura 3.5 muestra las desviaciones (en términos de SE) que presentan los ángulos OOH y HOOH de sus valores de referencia experimentales de  $100.07^\circ$  y  $119^\circ$  respectivamente. El incremento del tamaño de la base resulta casi siempre en un aumento del valor calculado para ambos ángulos, probablemente debido a que esto compensa la repulsión Coulómbica adicional tras la inclusión de más densidad electrónica en la zona internuclear. Este efecto no es observado al agregar funciones de polarización a la base 6-311+G(d,p) para obtener el conjunto MG3S (no



**Figura 3.4:** Errores absolutos (UE) en Angstrom de los valores de distancias internucleares de equilibrio de (a)  $R_{OH}(\cdot OH)$ , (b)  $R_{OH}(H_2O_2)$ , (c)  $R_{OH}(-OH)$ , (d)  $R_{OO}(H_2O_2)$  calculados con los métodos DFT considerados en este trabajo respecto de los valores experimentales de la Tabla 2.1.

mostrado aquí). En este caso, siempre se obtienen valores de SE por debajo de los  $-2.90^\circ$ , lo cual puede ser explicado en términos de la flexibilidad geométrica que aportan los elementos de base tipo d. En el caso del ángulo OOH (Figura 3.5a), los hechos recientemente descritos pueden ser analizados junto con las características de los funcionales. Se observa que, debido a que exhiben valores de SE negativos, los funcionales no semi-empíricos BLYP y PBE reproducen valores de HOO más cercanos al experimental en cuanto el tamaño de base aumenta. Por ejemplo, PBE muestra una desviación absoluta UE de  $0.02^\circ$  con la base MG3S, valor que se incrementa sucesivamente hasta  $1.55^\circ$  para el conjunto 6-31G(d,p). Lo contrario ocurre con el resto de



**Figura 3.5:** Errores con signo (SE) en grados para (a) ángulo HOO, y (b) ángulo dihedro HOOH en el peróxido de hidrógeno calculados con los métodos DFT considerados en este trabajo respecto de los valores experimentales de la Tabla 2.1.

los funcionales, para los cuales SE resulta ser en general positivo: la desviación absoluta UE para HOO aumenta de  $0.62^\circ$  a  $1.54^\circ$  para el funcional SOGGA11X al incrementar la base de 6-31G(d,p) a MG3S. Aunque los resultados para el ángulo diedro no muestran la dependencia sistemática del conjunto base observada para el ángulo OOH, es válido afirmar que las menores desviaciones absolutas (UE) son provistas por los funcionales M06L, MN12L y B3LYP cuando son usados junto a la base 6-31+G(d,p).

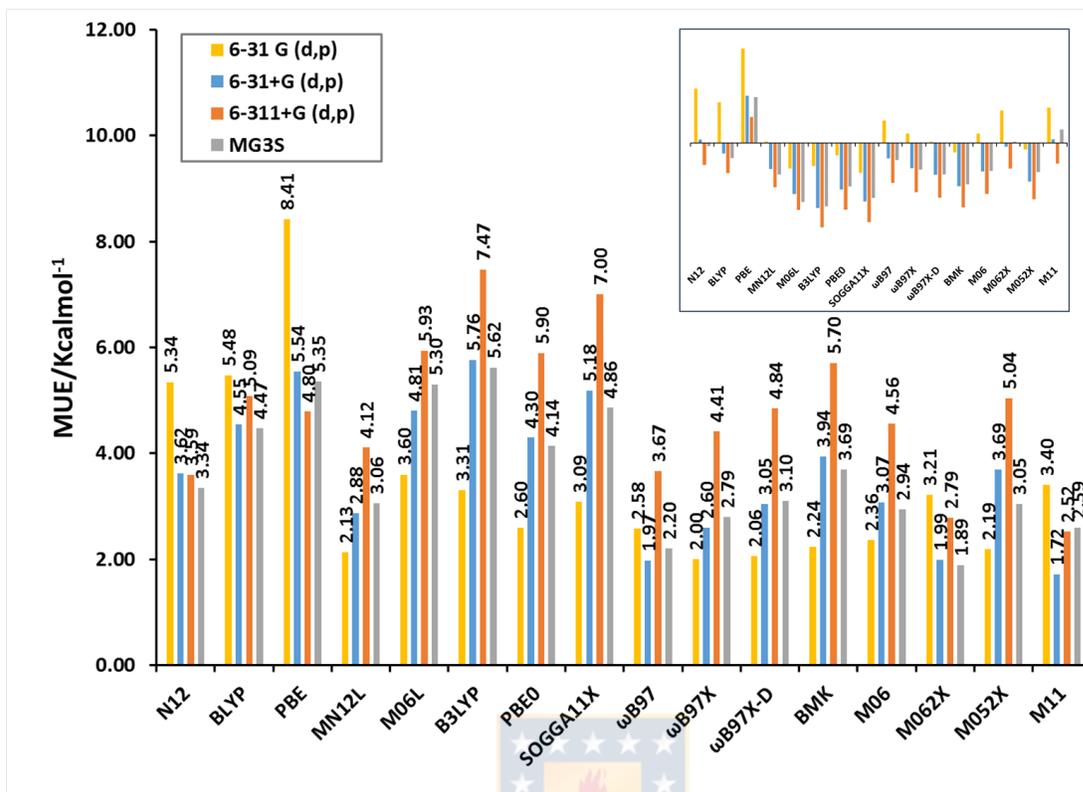
## 3.2. Descripción de peróxidos *ROOH* mediante métodos DFT

En esta sección se analiza la descripción que los métodos DFT hacen de la BDE de los peróxidos *ROOH* en términos no sólo de la reproducción de este valor (Subsección 3.2.1), sino también de la correcta descripción del orden establecido para estos valores entre los peróxidos (Figuras 2.1 y 3.8a; Subsección 3.2.2). Finalmente, en la Subsección 3.2.3 se obtienen valores de referencia *ab initio* para la eBDE de algunos peróxidos *ROOH*, con el fin de aportar evidencia a que la variación entre métodos DFT proviene principalmente de la descripción que efectúan de la energía electrónica de los sistemas en cuestión.

### 3.2.1. Análisis de errores para BDE

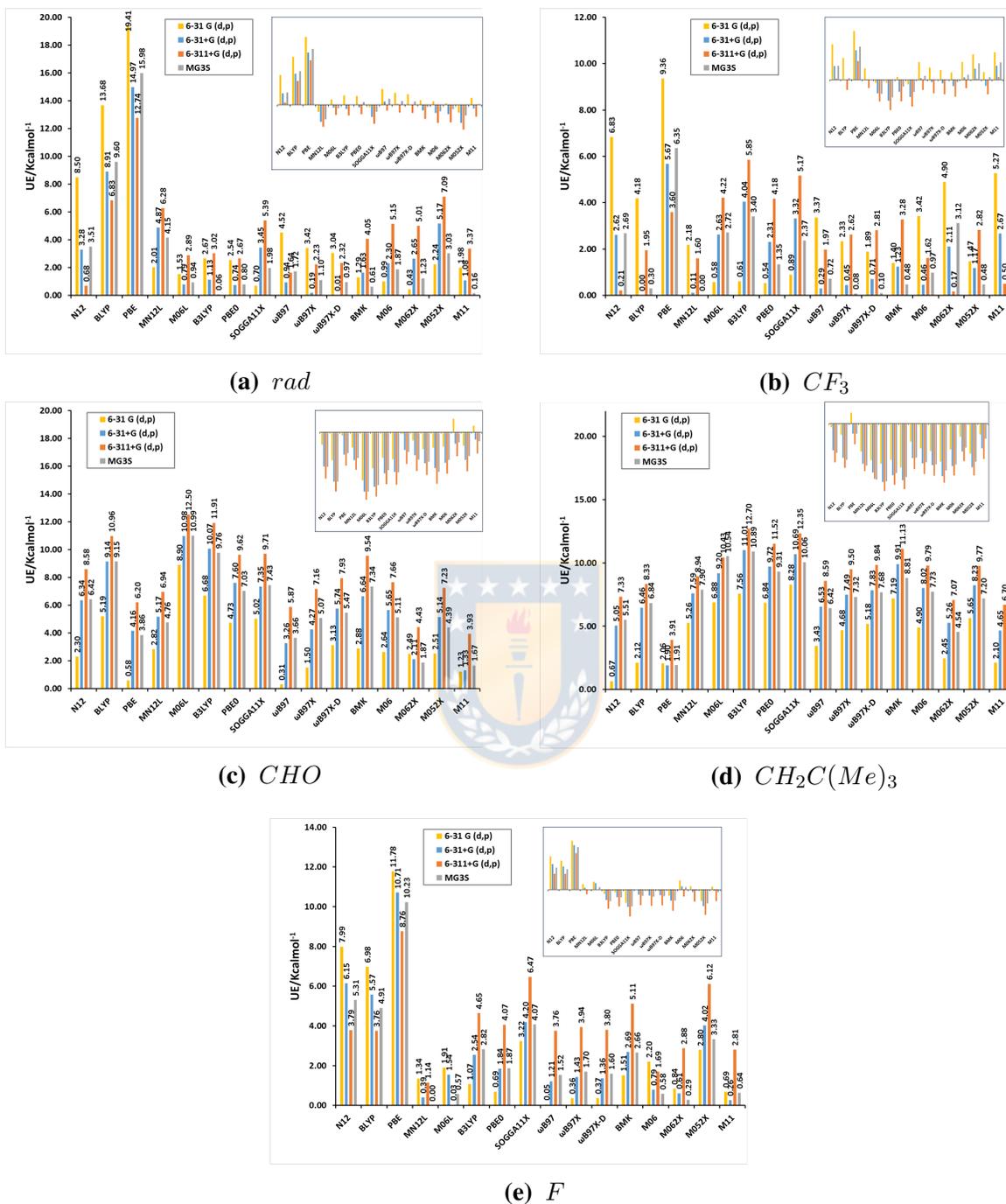
En la Figura 3.6 aparecen los errores medios con signo (MSE, gráfico inserto) y absoluto (MUE) promediados sobre todos los peróxidos *ROOH* para los valores de BDE calculados mediante los métodos DFT considerados en este trabajo. Los valores de MSE disminuyen siempre que la base es aumentada de 6-31G(d,p) a 6-31+G(d,p) y luego a 6-311+G(d,p), y aumentan al pasar a MG3S; tal como ocurre en el caso de los valores de SE para la BDE del peróxido de hidrógeno

$H_2O_2$  (Figura 3.2, gráfico inserto). Este comportamiento es una consecuencia numérica de que la tendencia es observada en todos los peróxidos  $ROOH$  considerados (gráficos insertos en la Figura 3.7). Tal como fue discutido para el caso del peróxido de hidrógeno (Sección 3.1.2), esta tendencia general está determinada por la medida en la cual los valores de energía electrónica de los peróxidos  $RO - OH$  y los radicales  $\cdot OR$  y  $\cdot OH$  disminuyen al aumentar el conjunto base. Sin embargo, en este caso es posible extender la discusión. En primer lugar, los valores de MSE son menores que los de SE para el peróxido de hidrógeno en funcionales tipo GGA (N12, BLYP y PBE; Figuras 3.2 y 3.6). Numéricamente, esto se explica si los peróxidos son separados en dos grupos: aquellos cuyo grupo R consiste en menos de dos átomos (H, Cl, F, rad, y Br), para los cuales los valores de SE son en general positivos cuando este tipo de funcionales es considerado (Figuras 3.2, 3.7a, 3.7e, 3.7l y 3.7m). El resto de los peróxidos muestra en general valores negativos de SE para funcionales tipo GGA (Figura 3.7). Este comportamiento diferente de los dos grupos explica el pequeño valor de MSE para los peróxidos estudiados. En funcionales mGGA e híbridos se observa que los valores de MSE son casi siempre negativos (Figura 3.6), lo cual es una consecuencia de que este comportamiento se verifica para todos los peróxidos considerados (Figura 3.7). Por lo tanto, al considerar efectos no locales en la descripción de la BDE en términos del signo del error cometido es más uniforme entre distintos funcionales (Figura 3.7). La tendencia recientemente descrita puede ser entendida en términos del factor  $\epsilon(\rho)$  (Ecuación 1.33), el cual corresponde a un valor de energía asociado a la densidad electrónica en cada punto del espacio. En el caso de funcionales no locales, la energía  $\epsilon(\rho)$  está influenciada por el resto del espacio, por lo cual se espera que la descripción que éstos hagan de moléculas geoméricamente distintas sea uniforme (aunque algunas veces pueda ser inexacta). Para funcionales tipo GGA, la descripción local es más sensible a la variación geométrica, lo cual está en concordancia con la disímil descripción que estos funcionales realizan de la BDE para peróxidos  $ROOH$  consistentes en distinto número de átomos.

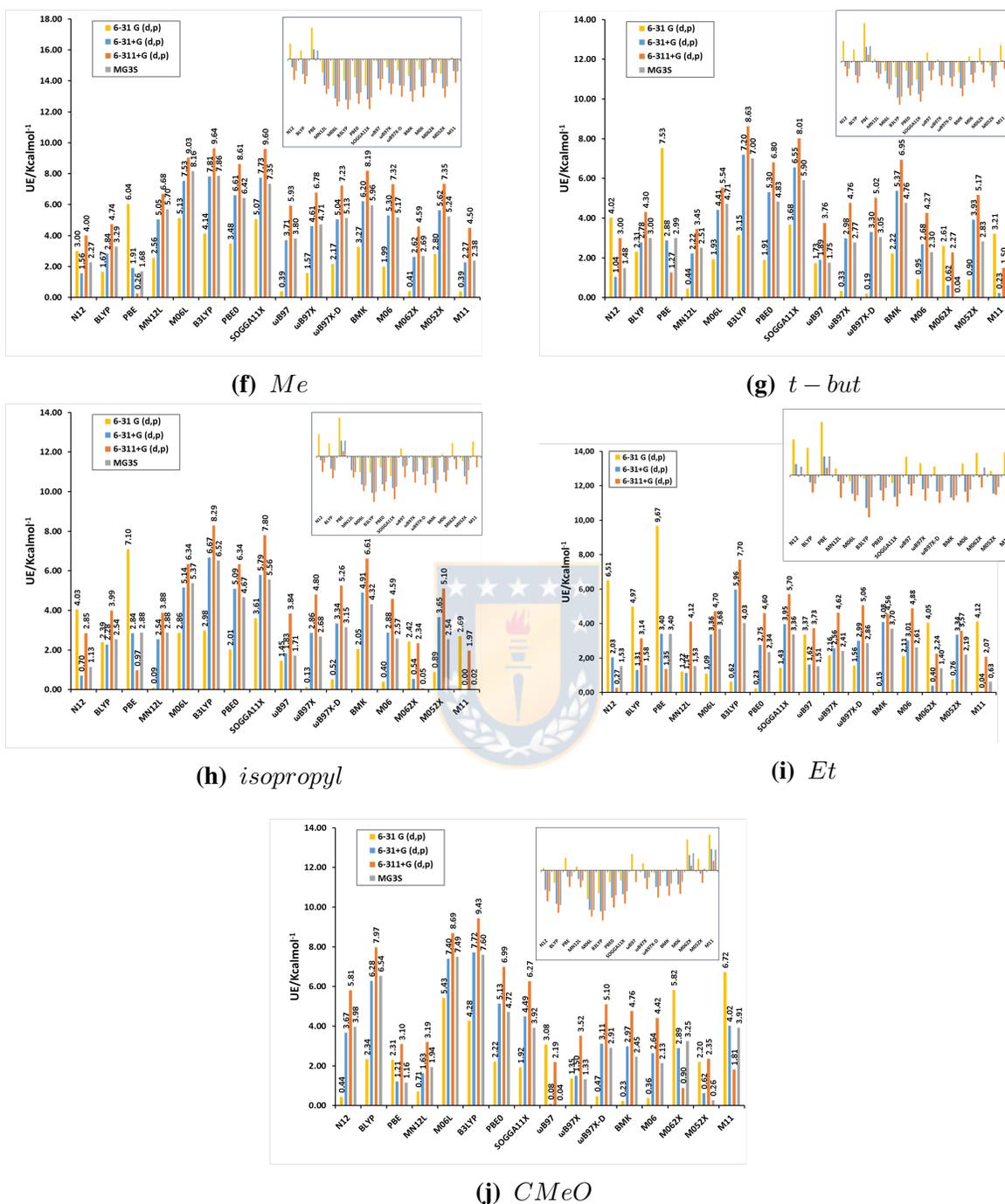


**Figura 3.6:** Error medio absoluto (MUE) de los valores de BDE calculados mediante métodos DFT respecto de los valores experimentales de BDE de la tabla 2.2. Los errores medios con signo (MSE) correspondientes aparecen en el gráfico inserto. Estos errores son promediados sobre todos los peróxidos ROOH de la Tabla 2.2.

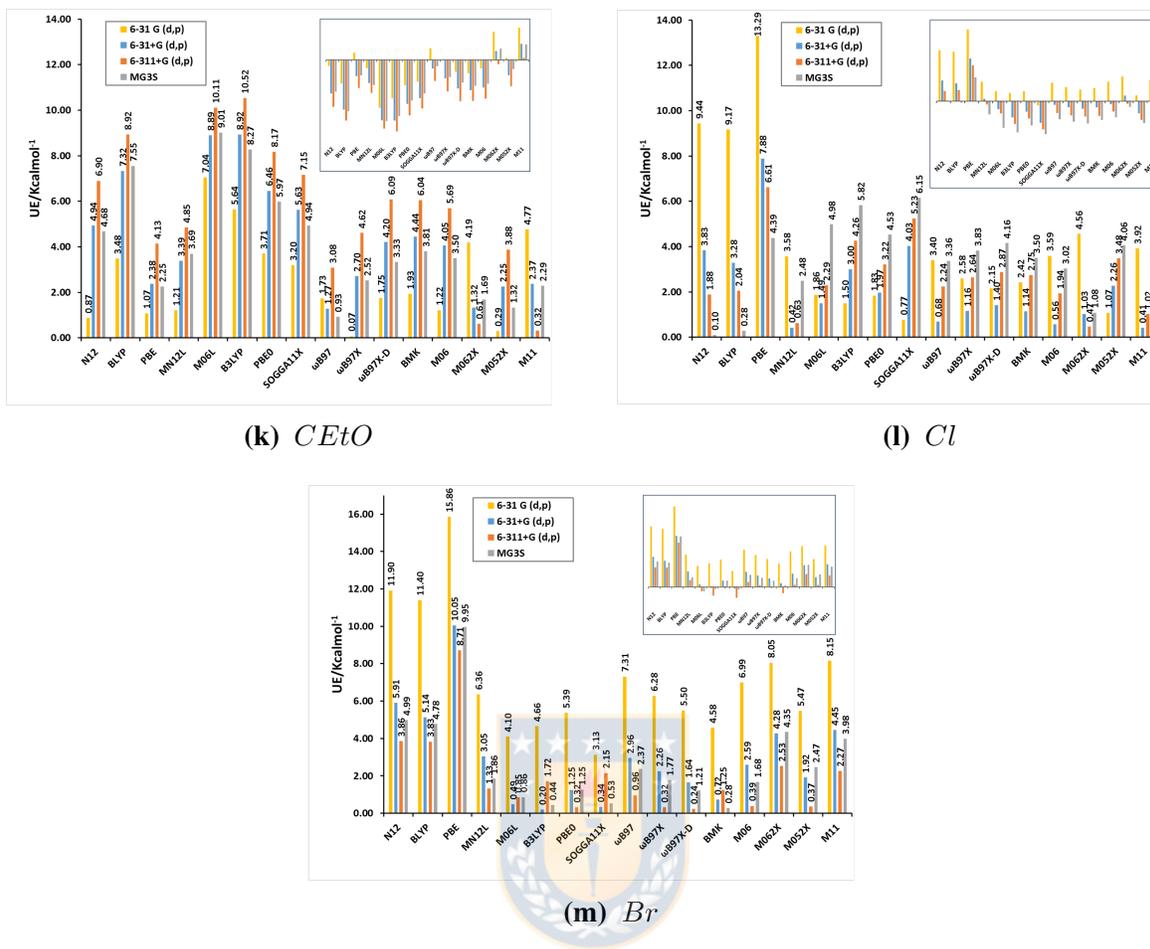
Tal como se discutió en la sección 3.1.2, los funcionales de intercambio y correlación ( $E_{xc}[\rho]$ ) en el esquema de Kohn-Sham de DFT están generalmente parametrizados para reproducir diferencias de energía más bien que energías electrónicas de sistemas químicos, por lo que el análisis de los valores de UE enriquece la discusión de la capacidad de los métodos DFT probados para reproducir los parámetros en cuestión. En el caso de funcionales no locales (mGGA e híbridos, salvo sólo  $\omega$ B97, M062X y M11), los valores de MUE se incrementan conforme el conjunto base es aumentado de 6-31G(d,p) a 6-31+G(d,p) y luego a 6-311+G(d,p), para luego disminuir al pasar a MG3S (Figura 3.6). Este comportamiento no es más que una consecuencia de lo observado en todos los peróxidos considerados (Figuras 3.2 y 3.7), por lo que puede ser explicado del mismo modo que fue hecho para el peróxido de hidrógeno en la Sección 3.1.2. En funcionales



**Figura 3.7:** (a)-(e) Errores absolutos (UE) de los valores de BDE calculados mediante métodos DFT respecto de los valores experimentales de BDE de la Tabla 2.2. Los errores con signo (SE) correspondientes aparecen en cada gráfico inserto.



**Figura 3.7:** (f)-(j) Errores absolutos (UE) de los valores de BDE calculados mediante métodos DFT respecto de los valores experimentales de BDE de la Tabla 2.2. Los errores con signo (SE) correspondientes aparecen en cada gráfico inserto.



**Figura 3.7:** (k)-(m) Errores absolutos (UE) de los valores de BDE calculados mediante métodos DFT respecto de los valores experimentales de BDE de la Tabla 2.2. Los errores con signo (SE) correspondientes aparecen en cada gráfico inserto.

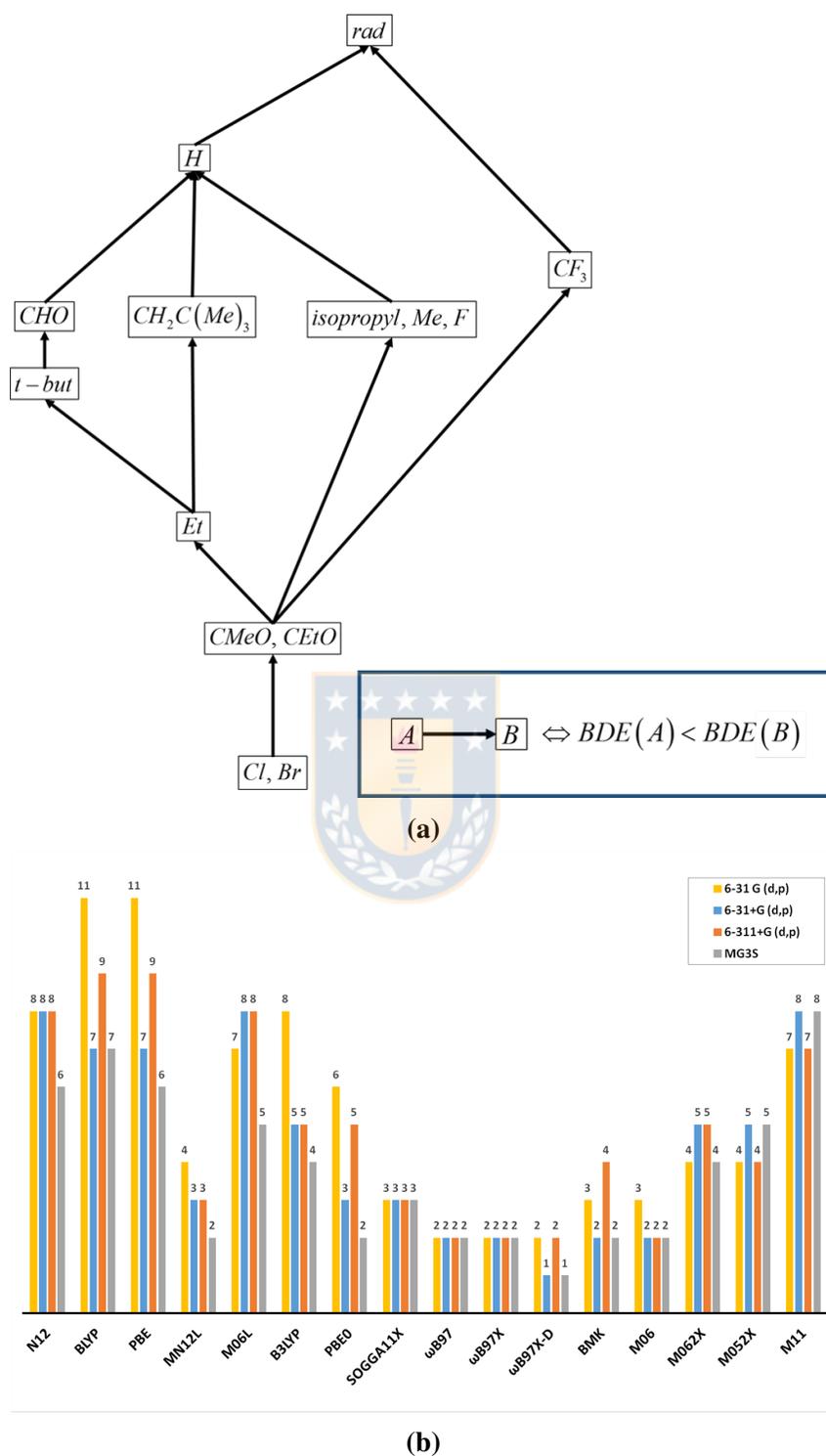
tipo GGA en cambio (N12, BLYP y PBE), es posible observar dos tendencia para los valores de MUE. Los peróxidos cuyo grupo R consiste en un átomo (H, Cl, F, rad, y Br), tienen un comportamiento contrario al observado en funcionales no locales, es decir, los valores de MUE disminuyen conforme el conjunto base es aumentado de 6-31G(d,p) a 6-31+G(d,p) y luego a 6-311+G(d,p), y aumentan al pasar a MG3S. Para el resto de los peróxidos, la tendencia es contraria (Figuras 3.2 y 3.6). Una posible explicación nuevamente viene dada por la dependencia que la energía obtenida a partir de este tipo de funcionales tiene respecto de la geometría del sistema, como se explicó en la discusión de la tendencia en los valores de SE (párrafo anterior).

En términos de valores absolutos, los funcionales no locales muestran MUE menores, sobretodo los de la familia  $\omega$ B97 y el funcional M11, todos los cuales incluyen funciones de separación del rango. En general los valores de MUE son mayores que los de UE para el peróxido de hidrógeno (Figuras 3.2 y 3.6), lo cual es una consecuencia numérica de lo observado en el resto de los peróxidos, donde el error, si bien sistemático, es dependiente del número de átomos del sistema en cuestión (Figura 3.7). Así, peróxidos cuyo grupo R contiene más de un átomo muestran valores de UE que en algunos casos (sobretodo a partir del conjunto base 6-31+G(d,p) ) superan las 7 e incluso  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Figuras 3.7c, 3.7d, 3.7k).

Finalmente, es necesario recalcar que no debe confundirse que en los funcionales tipo GGA la variabilidad entre resultados sea mayor (observado en el comportamiento de SE) con que el valor de UE que puede obtenerse a partir de este tipo de funcionales sea mayor. De hecho, se observa que en peróxidos cuyo grupo R contiene más de un átomo los valores de UE son mayores para funcionales no locales, a excepción de aquéllos con función de separación del rango (familia  $\omega$ B97 y funcional M11, Figura 3.7). Esto se puede explicar porque los valores de BDE reproducidos por funcionales GGA fluctúan por encima y por debajo del valor experimental, en cambio la desviación en el caso de los no locales es más bien sistemática y dependiente del número de átomos.

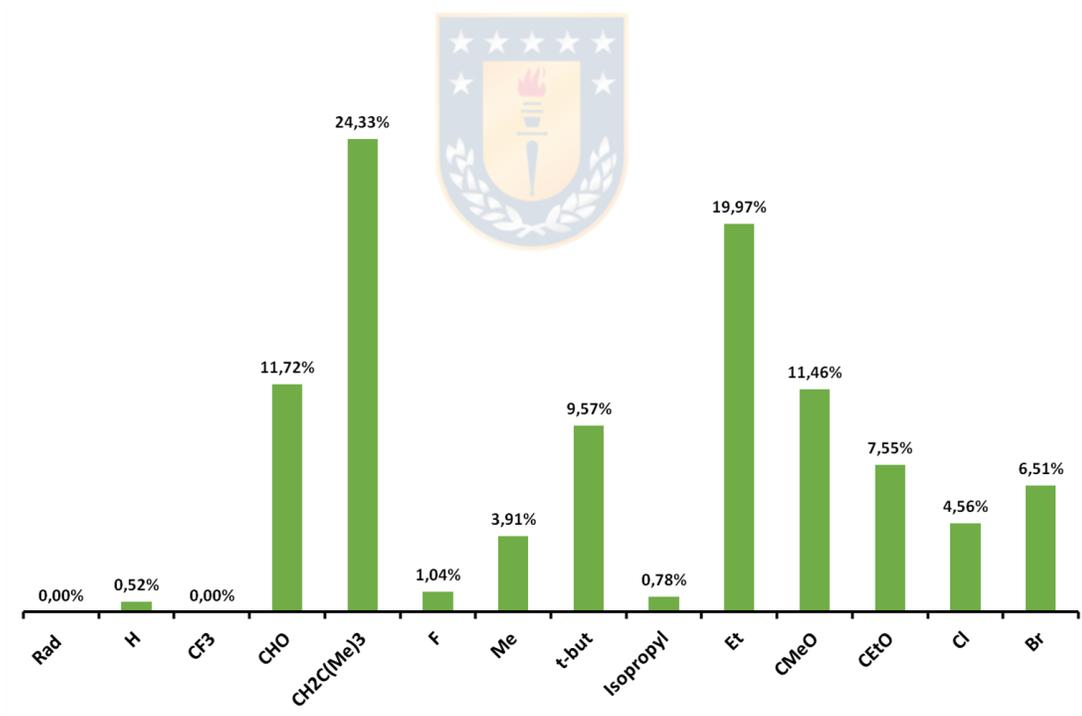
### 3.2.2. Reproducción del orden en valores de BDE

La Figura 3.8b muestra las penalidades que cada método comete al reproducir las 64 relaciones de orden esquematizadas en la Figura 3.8a. Como era de esperarse, funcionales tipo GGA cometen más penalidades cuando son comparados con no locales, ya que reproducen valores de BDE que fluctúan por encima y debajo de los valores de referencia promedio experimentales (Tabla 2.2) hasta por sobre las  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Figura 3.7).



**Figura 3.8:** (a) Mapa de relaciones de orden entre valores de referencia experimentales de BDE para el enlace O–O en los peróxidos considerados (idéntico a Figura 2.1). (b) Penalidades cometidas por cada método DFT al reproducir las 64 relaciones de orden mostradas en (a).

El origen de estas penalidades puede atribuirse a que los valores de BDE de algunos peróxidos están siendo sistemáticamente mal reproducidos por la mayoría de las combinaciones funcional-base. Si las relaciones de orden afectadas por este hecho son eliminadas del esquema de la Figura 3.8a, entonces la cantidad de penalidades debiera disminuir en la mayoría de los métodos, mas aceptando que éstas no están bien descritas. Una primera aproximación hacia la identificación de estas relaciones de orden viene dada en la Figura 3.9, donde se muestra el porcentaje de ellas mal descritas para cada peróxido. Claramente, los peróxidos  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_3$ , Et, CHO, CMeO, CEtO y t-but son aquéllos con un mayor porcentaje de relaciones de orden mal descritas, debido a la amplia fluctación en valores de BDE calculadas para estos peróxidos por parte de los funcionales locales (N12, BLYP y PBE; Figura 3.7).



**Figura 3.9:** Porcentaje de penalidades cometidas por todos los métodos DFT probados respecto del total de relaciones de orden en las cuales el peróxido en cuestión está involucrado.

Sin embargo, es necesario identificar el detalle de las relaciones de orden mal descritas, puesto que eliminar una especie puede inducir a eliminar relaciones bien descritas para ella. Por ejemplo, la relación de  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_3$  respecto de Et está mal descrita en los 64 métodos usados, pero es siempre bien predicho que  $\text{BDE}(\text{H}) > \text{BDE}(\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_3)$  (Tabla 3.6); información que se perdería eliminando todas las relaciones de la figura 3.8a en las cuales  $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_3$  está involucrado. Tras la identificación de todas las relaciones de la Figura 3.8a que ocasionan alguna penalidad, estas pueden ser divididas en dos grupos, de acuerdo al parámetro  $\Delta$  que se define a continuación para una relación de orden entre los valores  $\text{BDE}_1$  y  $\text{BDE}_2$ , donde  $\text{BDE}_1 > \text{BDE}_2$ :

$$\Delta = (\overline{\text{BDE}}_1 - \text{err}_1) - (\overline{\text{BDE}}_2 + \text{err}_2) \quad (3.4)$$

Los dos grupos comprenden: aquellas relaciones para las cuales  $\Delta \leq 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Tabla 3.6) y las demás (Tabla 3.7). El valor límite de  $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  es impuesto porque se asume un error absoluto químicamente permisible de  $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  en ambos sentidos, de modo que un “buen” método puede cometer una penalidad para una relación del primer grupo (Figura 3.10a), pero siempre reproduce bien las relaciones de orden cuando  $\Delta > 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Figura 3.10b).

**Tabla 3.6:** Relaciones de orden exhibiendo penalidades, para las cuales  $\Delta \leq 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

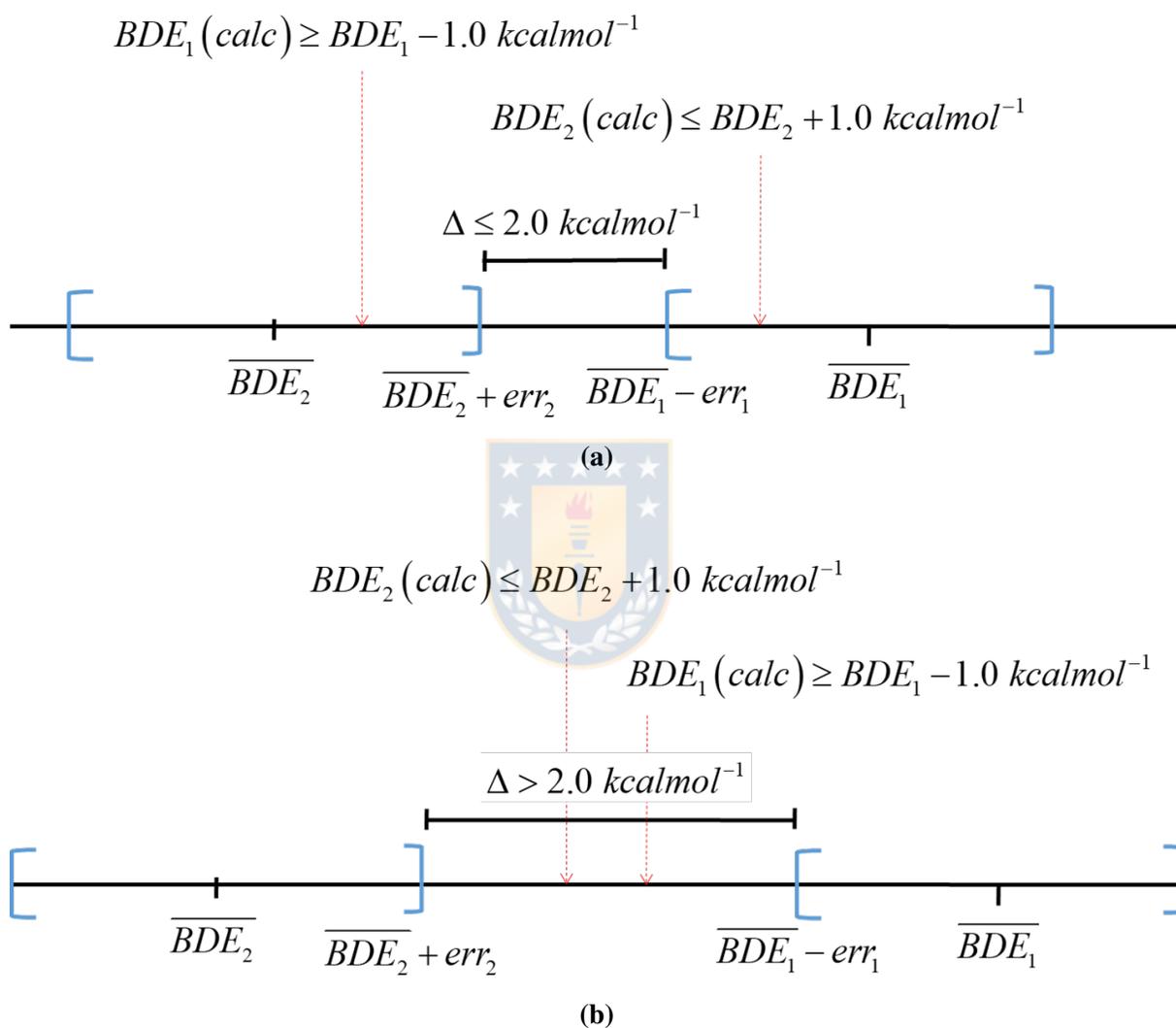
Relación de orden	Penalidades	$\Delta / \text{kcal mol}^{-1}$
Et $\rightarrow$ $\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_3$	64	0.2
t-but $\rightarrow$ CHO	30	0.3
Et $\rightarrow$ CHO	22	1.4
Et $\rightarrow$ t-but	19	0.1
Cl $\rightarrow$ CEtO	17	0.1
Cl $\rightarrow$ CMeO	14	0.1
CMeO $\rightarrow$ Et	7	0.1
CMeO $\rightarrow$ Isopropyl	3	1.8
CEtO $\rightarrow$ Et	2	0.1

**Tabla 3.7:** Relaciones de orden exhibiendo penalidades, para las cuales  $\Delta > 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ 

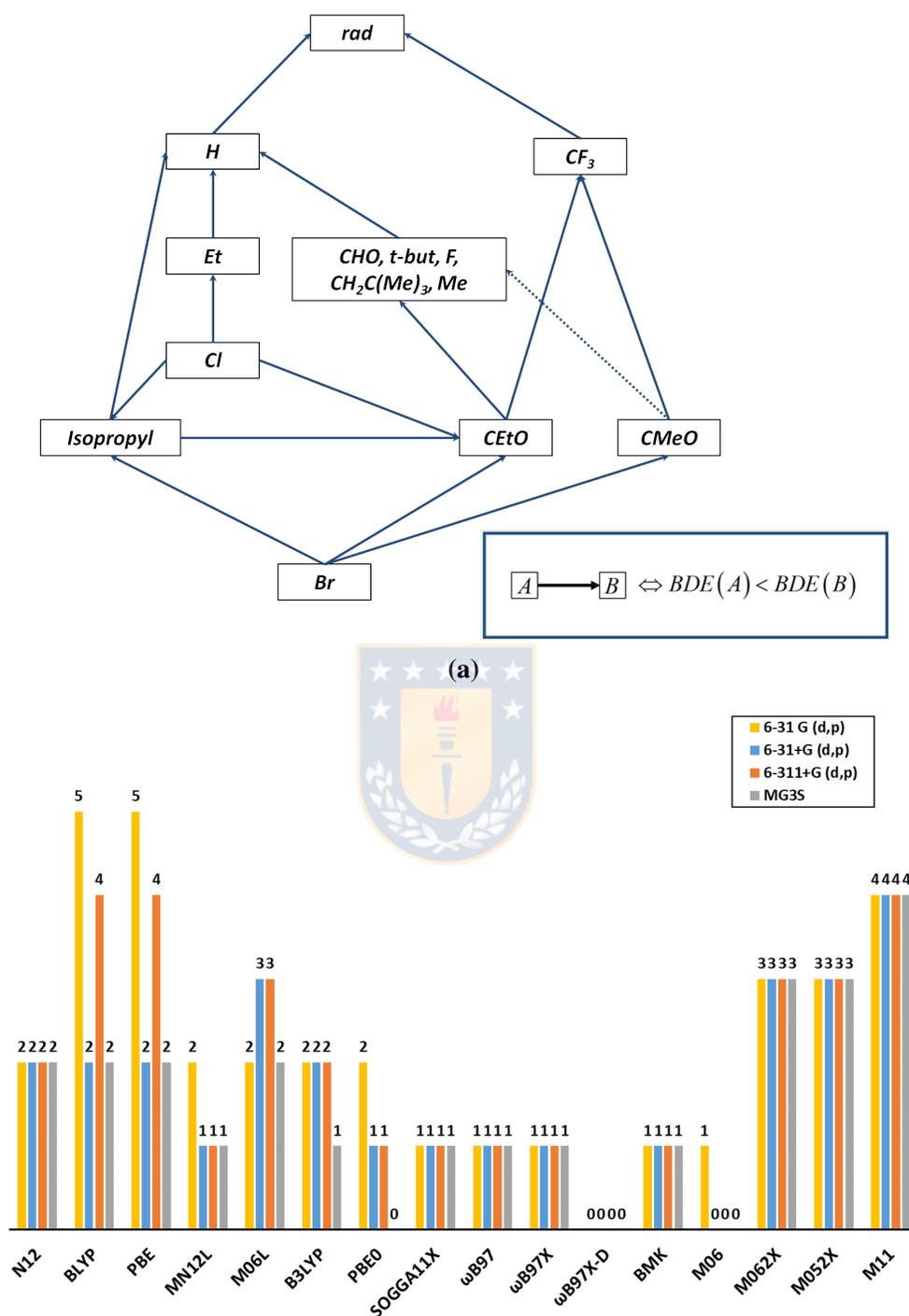
Relación de orden	Penalidades	$\Delta/ \text{kcal mol}^{-1}$
CMeO $\rightarrow$ CH <sub>2</sub> C(Me) <sub>3</sub>	32	3.3
Br $\rightarrow$ CEtO	25	5.0
Br $\rightarrow$ CMeO	19	5.0
CMeO $\rightarrow$ Me	12	3.1
CEtO $\rightarrow$ CH <sub>2</sub> C(Me) <sub>3</sub>	11	3.3
Cl $\rightarrow$ CHO	4	5.6
Br $\rightarrow$ CHO	4	10.5
F $\rightarrow$ H	3	2.65
CEtO $\rightarrow$ Me	3	3.1
Br $\rightarrow$ CH <sub>2</sub> C(Me) <sub>3</sub>	2	9.3
Et $\rightarrow$ H	1	6.05
CMeO $\rightarrow$ F	1	2.5

Cuando las relaciones de orden para las cuales  $\Delta \leq 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Tabla 3.6) son eliminadas del esquema de la Figura 3.8a, se genera el nuevo mapa de la Figura 3.11a, para el cual los métodos considerados cometen las penalidades de la Figura 3.11b. Esta Figura muestra que todos los métodos DFT probados disminuyeron su número de penalidades cuando las relaciones de orden de la Tabla 3.6 dejaron de ser consideradas. Estas penalidades pueden ser ahora atribuidas completamente a la incapacidad del método en cuestión para reproducir la relación de orden. Sin embargo, la tendencia observada en estas nuevas penalidades es igual a la de la Figura 3.8b, es decir, los funcionales de la familia  $\omega$ B97 son los que menos penalidades cometen. Incluso en este caso, el funcional  $\omega$ B97X-D reproduce absolutamente todas las 55 relaciones de orden representadas en la Figura 3.11a (no se observan penalidades, Figura 3.11b). Una de las principales diferencias entre los funcionales de la familia  $\omega$ B97 y los demás considerados es la inclusión de separación del rango, lo cual contribuye a la corrección de auto-interacción, que es claramente dependiente de la cantidad de electrones en el sistema, hecho que además aporta para justificar la predominancia de penalidades en peróxidos cuyo grupo R contiene más de un átomo (Figura 3.9, Tablas 3.6 y 3.7).

Por último, y tal como era de esperarse, al eliminar aquellas relaciones de orden para las cuales  $\Delta \leq 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , la disminución más drástica en el número de penalidades es observada en funcionales tipo GGA.



**Figura 3.10:** Un “buen método” (para el cual  $BDE_1(\text{calc}) \geq BDE_1 - 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  y  $BDE_2(\text{calc}) \leq BDE_2 + 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , donde  $BDE_1 > BDE_2$ ) podría cometer una penalidad ( $BDE_1 \leq BDE_2$ ) cuando  $\Delta \leq 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  (a), pero siempre reproduce bien una relación de orden ( $BDE_1 > BDE_2$ ) cuando  $\Delta > 2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  (b).



**Figura 3.11:** (a) Mapa obtenido cuando las relaciones de orden de la Tabla 3.6 son removidas; (b) Penalidades cometidas por cada método DFT al reproducir las 55 relaciones de orden del mapa de la parte (a).

### 3.2.3. Cálculo de errores para eBDE

En primer lugar, se obtuvieron valores de referencia *ab initio* para la eBDE de algunos de los peróxidos considerados en este trabajo. Estos corresponden a H, CMeO, Et y Cl, los cuales muestran el siguiente orden de valores de BDE, de acuerdo a la Figura 3.11a:

$$BDE(Cl) < BDE(Et) < BDE(H) > BDE(CMeO) \quad (3.5)$$

La elección de este grupo de peróxidos se sustenta en que se incluye al peróxido de hidrógeno, el cual es tomado como referencia en este trabajo, y para el que se dispone de valores experimentales de geometría. Además, la muestra considera peróxidos con diversos grupos R en términos del número y naturaleza de sus átomos, o de su carácter dador o extractor de densidad electrónica. Por otra parte, los métodos DFT (sobretudo GGA) mostraron comportamientos disímiles a la hora de reproducir los valores experimentales de BDE para estos peróxidos (Figura 3.7).

De los peróxidos escogidos, sólo se cuenta con valores de referencia de geometría para  $H_2O_2$ . Con el objeto de establecer una condición necesaria para utilizar geometrías optimizadas a nivel DFT en el resto de los peróxidos, se tomaron en cuenta las de  $H_2O_2$  optimizadas mediante las combinaciones funcional–base M06L/6-311+G(d,p) y BLYP/6-311+G(d,p), por ser respectivamente las que reprodujeron mejor y peor sus parámetros geométricos experimentales (Figuras 3.4 y 3.5), además de B3LYP/6-31+G(d,p), el cual constituye un funcional que reprodujo bien las geometrías de  $H_2O_2$  y tiene la ventaja de poseer pocos parámetros semi-empíricos ajustados, lo cual lo hace más robusto. Los resultados de los valores de eBDE calculados mediante extrapolación a base completa CBS utilizando bases de Dunning hasta quintuple- $\zeta$ , considerando excitaciones hasta CCSDT(Q) y las geometrías DFT recién descritas se resumen en las Tablas 3.8 a 3.10.

**Tabla 3.8:** Contribuciones de la correlación electrónica a varios niveles de teoría para el cálculo de eBDE de  $H_2O_2$  extrapolado al límite CBS tomando en cuenta excitaciones hasta nivel CCSDT(Q). Se consideró la geometría optimizada a nivel M06L/6-311+G(d,p). Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>.

Conjunto base	SCF	MP2 - SCF	CCSD - MP2	CCSD(T) - CCSD	CCSDT - CCSD(T)	CCSDT(Q)-CCSDT	eBDE
cc-pvdz	-4.76	57.73	-9.83	4.00	-0.07	0.67	47.74
cc-pvtz	-4.33	64.10	-13.07	5.74	-0.41	0.71	52.74
cc-pvqz	-4.97	65.91	-13.84	6.12	-	-	53.21
cc-pvQz	-5.22	66.73	-14.11	6.26	-	-	53.66
Límite CBS	-5.28	67.59	-14.39	6.41	-0.41	0.71	54.62

**Tabla 3.9:** Contribuciones de la correlación electrónica a varios niveles de teoría para el cálculo de eBDE de  $H_2O_2$  extrapolado al límite CBS tomando en cuenta excitaciones hasta nivel CCSDT(Q). Se consideró la geometría optimizada a nivel BLYP/6-311+G(d,p). Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>.

Conjunto base	SCF	MP2 - SCF	CCSD - MP2	CCSD(T) - CCSD	CCSDT - CCSD(T)	CCSDT(Q)-CCSDT	eBDE
cc-pvdz	-2.27	55.64	-9.65	3.59	-0.07	0.58	47.83
cc-pvtz	-1.60	61.94	-12.67	5.24	-0.39	0.60	53.12
cc-pvqz	-2.18	63.74	-13.37	5.58	-	-	53.76
cc-pvQz	-2.41	64.58	-13.61	5.71	-	-	54.27
Límite CBS	-2.46	65.46	-13.86	5.84	-0.39	0.60	55.19

**Tabla 3.10:** Contribuciones de la correlación electrónica a varios niveles de teoría para el cálculo de eBDE de  $H_2O_2$  extrapolado al límite CBS tomando en cuenta excitaciones hasta nivel CCSDT(Q). Se consideró la geometría optimizada a nivel B3LYP/6-31+G(d,p). Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>.

Conjunto base	SCF	MP2 - SCF	CCSD - MP2	CCSD(T) - CCSD	CCSDT - CCSD(T)	CCSDT(Q)-CCSDT	eBDE
cc-pvdz	-2,42	55,80	-9,71	3,63	-0,07	0,59	47,82
cc-pvtz	-1,73	62,12	-12,75	5,28	-0,40	0,61	53,14
cc-pvqz	-2,31	63,92	-13,46	5,63	-	-	53,78
cc-pvQz	-2,54	64,76	-13,70	5,76	-	-	54,28
Límite CBS	-2,60	65,64	-13,96	5,90	-0,40	0,61	55,20

La obtención de valores de referencia *ab initio* para los peróxidos seleccionados se realizó mediante extrapolación a base completa CBS utilizando bases de Dunning hasta triple- $\zeta$  y considerando excitaciones hasta CCSD(T) (Tablas 3.11 a 3.14). Finalmente, se consideraron las geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-31+G(d,p), puesto que aunque todas las probadas entregan valores de eBDE muy cercanos al obtenido a partir de las geometrías experimentales (55.16 kcal mol<sup>-1</sup>, Tabla 3.1), B3LYP constituye un funcional más robusto, como ya se comentó.

**Tabla 3.11:** Contribuciones de la correlación electrónica a varios niveles de teoría para el cálculo de eBDE de  $H_2O_2$  extrapolado al límite CBS tomando en cuenta excitaciones hasta nivel CCSD(T). Se consideró la geometría optimizada a nivel B3LYP/6-31+G(d,p). Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>.

Conjunto base	SCF	MP2 - SCF	CCSD - MP2	CCSD(T) - CCSD	eBDE
cc-pvdz	-2,42	55,80	-9,71	3,63	47,30
cc-pvtz	-1,73	62,12	-12,75	5,28	52,93
Límite CBS	-1,56	64,78	-14,03	5,98	55,17

**Tabla 3.12:** Contribuciones de la correlación electrónica a varios niveles de teoría para el cálculo de eBDE de  $CMeO - OH$  extrapolado al límite CBS tomando en cuenta excitaciones hasta nivel CCSD(T). Se consideró la geometría optimizada a nivel B3LYP/6-31+G(d,p). Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>.

Conjunto base	SCF	MP2 - SCF	CCSD - MP2	CCSD(T) - CCSD	eBDE
cc-pvdz	10,63	34,66	-6,99	0,90	39,21
cc-pvtz	10,78	40,37	-9,11	1,93	43,97
Límite CBS	10,82	42,78	-10,01	2,36	45,95

**Tabla 3.13:** Contribuciones de la correlación electrónica a varios niveles de teoría para el cálculo de eBDE de *EtO – OH* extrapolado al límite CBS tomando en cuenta excitaciones hasta nivel CCSD(T). Se consideró la geometría optimizada a nivel B3LYP/6-31+G(d,p). Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>.

Conjunto base	SCF	MP2 - SCF	CCSD - MP2	CCSD(T) - CCSD	eBDE
cc-pvdz	-6,20	57,10	-11,67	3,86	43,10
cc-pvtz	-5,79	63,42	-14,94	5,44	48,13
Límite CBS	-5,69	66,07	-16,32	6,10	50,18

**Tabla 3.14:** Contribuciones de la correlación electrónica a varios niveles de teoría para el cálculo de eBDE de *ClO – OH* extrapolado al límite CBS tomando en cuenta excitaciones hasta nivel CCSD(T). Se consideró la geometría optimizada a nivel B3LYP/6-31+G(d,p). Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>.

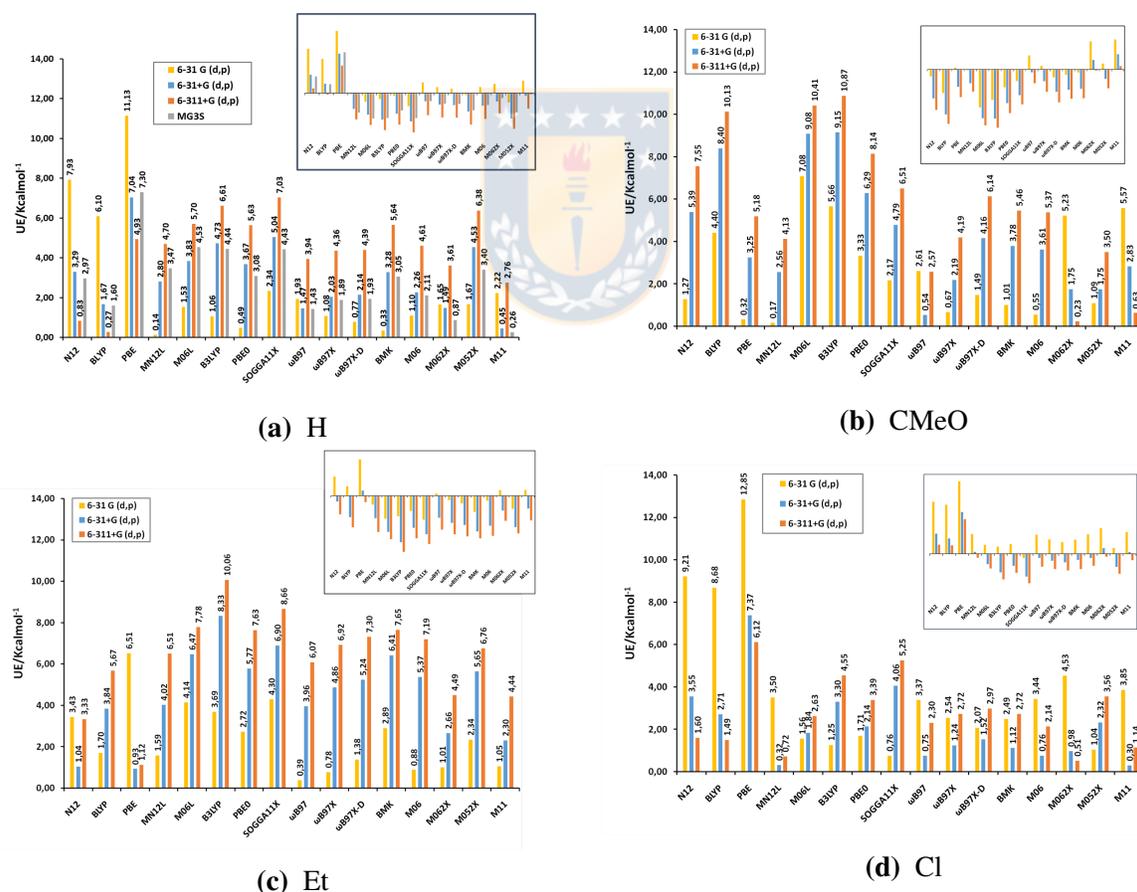
Conjunto base	SCF	MP2 - SCF	CCSD - MP2	CCSD(T) - CCSD	eBDE
cc-pvdz	-12,56	57,58	-13,01	4,10	36,12
cc-pvtz	-14,75	63,05	-16,58	5,55	37,26
Límite CBS	-15,29	65,35	-18,09	6,16	38,13

En las Tablas 3.11 a 3.14 se resumen los resultados de la obtención de valores de referencia *ab initio* para los peróxidos H, CMeO, Et y Cl. En ninguno de los casos se obtiene explícitamente una convergencia menor que 1.0 kcal mol<sup>-1</sup> en la última corrección de correlación. Sin embargo, en el caso de *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, el valor de referencia obtenido sólo difiere en 0.1 kcal mol<sup>-1</sup> de aquél para el cual se consideraron bases de Dunning hasta quintuple- $\zeta$  y excitaciones hasta CCSDT(Q) (Tabla 3.1). Además, en todos los casos se observan tendencias similares a las que exhibe *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*; el nivel de teoría HF entrega una pobre descripción de eBDE, por lo que las correcciones de correlación electrónica son fundamentales en la correcta descripción del parámetro.

Los valores de eBDE calculados con las combinaciones funcional–base consideradas en este trabajo fueron comparados con las referencias *ab initio* de las Tablas 3.11 a 3.14. Los resultados se resumen en la Figura 3.12 y están expresados en términos de las desviaciones UE y SE. Se

observan las mismas tendencias que en las Figuras 3.1, 3.7i, 3.7j y 3.7l: los funcionales que incluyen una función de separación por rango (familia  $\omega$ B97 y M11) muestran en general valores de UE por debajo de las  $5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , y por otra parte los tipo GGA entregan valores positivos para peróxidos cuyo grupo R consiste en un átomo (H y Cl), y negativos para CMeO y Et. Los valores de SE son siempre negativos en funcionales no locales (a partir de MN12L).

La discusión anterior constituye una condición necesaria para afirmar que las tendencias de SE y UE en BDE y eBDE (Figuras 3.7 y 3.12) pueden ser discutidas en términos de diferencias en la reproducción de la energía electrónica.



**Figura 3.12:** Desviación absoluta UE de los métodos DFT al reproducir los valores de referencia *ab initio* de eBDE para los peróxidos de la Ecuación 3.5. Los gráficos insertos muestran los valores de SE correspondientes.

### 3.3. Valores de BDE y eBDE calculados para el anión $H_2O_2^-$

En esta sección, se analiza la descripción que los métodos DFT considerados en este trabajo realizan de la BDE y eBDE para el anión  $H_2O_2^-$ . Se espera que en este caso tales métodos reproduzcan valores inferiores de los parámetros en cuestión en comparación con el resto de los peróxidos.

Tal como en la subsección 3.2.3, se comenzó por la obtención de un valor de referencia *ab initio* para la eBDE del anión  $H_2O_2^-$ . Los resultados se muestran en la Tabla 3.15, donde nuevamente el nivel HF entrega una pobre descripción que se corrige considerando correlación electrónica.

**Tabla 3.15:** Contribuciones de la correlación electrónica a varios niveles de teoría para el cálculo de eBDE de  $H_2O_2^-$  extrapolado al límite CBS tomando en cuenta excitaciones hasta nivel CCSD(T). Se consideró la geometría optimizada a nivel B3LYP/6-31+G(d,p). Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>.

Conjunto base	SCF	MP2 - SCF	CCSD - MP2	CCSD(T) - CCSD	eBDE
aug cc-pvdz	-13,91	9,78	8,42	2,59	6,88
aug cc-pvtz	-13,70	7,75	10,45	3,02	7,52
Límite CBS	-13,65	6,89	11,31	3,20	7,75

Las Tablas 3.16 y A.1 (ver Apéndice A) muestran respectivamente los valores de BDE y eBDE calculados para el anión  $H_2O_2^-$  por medio de todas las combinaciones funcional–base consideradas en este trabajo. En primer lugar, las contribuciones de punto cero y entálpica resultaron ser de alrededor de 1.0 kcal mol<sup>-1</sup>, por lo que los valores de BDE y eBDE son muy cercanos en todos los métodos (Tablas 3.16 y A.1). Por otra parte, los valores de eBDE calculados a nivel DFT distan mucho del valor de referencia de 7.75 kcal mol<sup>-1</sup> (de 26.43 kcal mol<sup>-1</sup> a 44.14 kcal mol<sup>-1</sup>). Este resultado es coherente con la pobre descripción que estos métodos DFT entregan respecto de la afinidad electrónica, que también considera una especie aniónica (Figura 3.3).

**Tabla 3.16:** Valores de BDE calculados con métodos DFT para el enlace peróxido en el anión  $H_2O_2^-$ . Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>.

Funcional	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	MG3S
N12	40,08	39,84	40,18
BLYP	41,83	41,35	40,64
PBE	43,46	42,71	41,87
MN12L	33,37	32,29	31,40
M06-L	39,01	38,41	37,66
B3LYP	34,19	33,96	33,24
PBE0	32,91	32,60	31,87
SOGGA11-X	30,07	29,20	28,55
$\omega$ B97	29,03	28,56	28,00
$\omega$ B97-X	29,86	29,47	28,88
$\omega$ B97-XD	30,98	30,54	29,96
BMK	29,66	29,07	28,55
M06	34,36	38,04	32,88
M06-2X	28,06	27,99	27,29
M05-2X	26,92	26,93	26,30
M11	25,90	25,99	25,12

Considerando que el valor de referencia *ab initio* de eBDE para el anión  $H_2O_2^-$  está muy por debajo del calculado para los peróxidos de la subsección 3.2.3, y que las contribuciones de punto cero y entálpica bordean el valor de 1.0 kcal mol<sup>-1</sup>, entonces se espera que los valores de BDE y eBDE para  $H_2O_2^-$  sean menores que para todos los peróxidos cuando el cálculo es efectuado mediante métodos DFT. El lugar que ocupa el anión  $H_2O_2^-$  cuando los valores de eBDE y BDE de todos los peróxidos considerados en este trabajo (incluyendo ahora al anión  $H_2O_2^-$ ) son calculados con una determinada combinación funcional base es mostrado en las Tablas 3.17 y A.2 (ver Apéndice A) para cada caso. Asumiendo que el ranking correcto es 15, queda de manifiesto que los funcionales más locales son incapaces de describir la BDE y eBDE del anión  $H_2O_2^-$  tanto en términos de su valor numérico así como al compararlo con el del resto de los peróxidos. Sin embargo, aunque los funcionales no locales tampoco hacen una buena descripción numérica de estos valores, siempre reproducen un valor menor para  $H_2O_2^-$  que para el resto de los peróxidos.

**Tabla 3.17:** Ránking del anión  $H_2O_2^-$  cuando los valores de BDE calculados con métodos DFT para el enlace peróxido son ordenados descendientemente.

Funcional	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	MG3S
N12	11	9	11
BLYP	8	5	9
PBE	10	9	12
MN12L	15	15	15
M06-L	8	6	8
B3LYP	11	10	11
PBE0	15	13	14
SOGGA11-X	15	15	15
$\omega$ B97	15	15	15
$\omega$ B97-X	15	15	15
$\omega$ B97-XD	15	15	15
BMK	15	15	15
M06	15	8	14
M06-2X	15	15	15
M05-2X	15	15	15
M11	15	15	15

### 3.4. Análisis de Descomposición de la Energía (EDA)

En la sección anterior se discutió la factibilidad de afirmar que los valores de BDE y eBDE calculados mediante métodos DFT para  $H_2O_2^-$  son menores que para el resto de los peróxidos considerados en este trabajo. Asumiendo esta tendencia, en esta sección se realiza una comparación detallada de los valores de eBDE para  $H_2O_2^-$  y  $H_2O_2$  (peróxido de referencia).

La citada comparación se realizó dentro del esquema de descomposición de energía de disociación EDA descrito en la subsección 1.3.3. El cálculo se realizó a nivel B3LYP/TZP. Aunque el ránking del valor de eBDE para  $H_2O_2^-$  en este funcional no resultó ser nunca 15 para bases de Pople (Tabla A.2), éste tiene la ventaja de su robustez, además de que siempre reprodujo un valor de eBDE mayor para el peróxido de hidrógeno que para su anión, lo cual es suficiente para el análisis EDA.

Los resultados generales del análisis EDA se muestran en la Tabla 3.18. Debe considerarse que el valor  $\Delta E_{asoc}^{EDA}$  corresponde a la energía de asociación de los fragmentos preparados (Ecuación 1.45), de ahí que, en comparación con eBDE, tiene signo negativo y un valor absoluto mayor. Se observa que, aunque para ambas especies  $\Delta E_{Pauli}$  es positivo, su valor absoluto es mayor en el peróxido de hidrógeno. El mismo efecto es observado en el caso de las contribuciones  $\Delta V_{es}$  y  $\Delta E_{orb}$ , las cuales resultaron ser siempre negativas.

**Tabla 3.18:** Contribuciones a la energía de asociación de acuerdo al esquema EDA para el peróxido de hidrógeno y su anión. Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>.

Contribución	$H_2O_2$	$H_2O_2^-$
$\Delta E_{Pauli}$	466.69	31.66
$\Delta V_{es}$	-145.97	-22.25
$\Delta E_{orb}$	-418.10	-72.45
$\Delta E_{asoc}^{EDA}$	-97.38	-63.04

Considerando que se está realizando una comparación entre energías de asociación de especies con distinto número de electrones, donde sólo en una de las cuales intervienen aniones, obtener conclusiones de los valores absolutos puede inducir a errores, por lo que se obtuvieron parámetros normalizados para efectuar el análisis de los resultados. En primer lugar, considérese que el carácter negativo de la energía de asociación no es más que una consecuencia de que el término  $\Delta E_{Pauli}$  (positivo) es menor en valor absoluto que la suma de  $\Delta V_{es}$  y  $\Delta E_{orb}$  (negativos). Puede definirse así la contribución absoluta de  $\Delta E_{Pauli}$  ( $C_{Pauli}$ ):

$$C_{Pauli} = \frac{|\Delta E_{Pauli}|}{|\Delta V_{es}| + |\Delta E_{orb}|} \cdot 100 \% \quad (3.6)$$

Por otra parte, se define  $C_{es}$  como la contribución absoluta que tiene  $\Delta V_{es}$  sobre el total de los términos negativos:

$$C_{es} = \frac{|\Delta V_{es}|}{|\Delta V_{es}| + |\Delta E_{orb}|} \cdot 100 \% \quad (3.7)$$

Finalmente, en la Tabla 3.19 se presenta un análisis del término  $\Delta E_{Pauli}$  de acuerdo a la Ecuación 1.42:

**Tabla 3.19:** Contribuciones a  $\Delta E_{Pauli}$  de acuerdo al esquema EDA para el peróxido de hidrógeno y su anión. Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>.

Contribución	$H_2O_2$	$H_2O_2^-$
$\Delta T^0$	1775.18	259.67
$\Delta V_{Pauli}$	-1308.49	-228.01
$\Delta E_{Pauli}$	466.69	31.66

Es claro que la única contribución positiva, y por tanto dominante corresponde a la energía cinética de asociación  $\Delta T^0$ . Por tanto, la definición del parámetro normalizado  $C_{VP}$  es útil para el análisis:

$$C_{VP} = \frac{|\Delta V_{Pauli}|}{|\Delta T^0|} \cdot 100\% \quad (3.8)$$

La Tabla 3.20 contiene los valores calculados de las contribuciones  $C_{Pauli}$ ,  $C_{es}$  y  $C_{VP}$  para el peróxido de hidrógeno y su anión:

**Tabla 3.20:** Valores de  $C_{Pauli}$ ,  $C_{es}$  y  $C_{VP}$  para el peróxido de hidrógeno y su anión.

Contribución	$H_2O_2$	$H_2O_2^-$
$C_{Pauli}$	83 %	33 %
$C_{es}$	26 %	23 %
$C_{VP}$	74 %	87 %

La contribución  $C_{Pauli}$  resulta ser mucho mayor para  $H_2O_2$  (83 %) que para  $H_2O_2^-$  (33 %). Esta diferencia se puede explicar en términos de la compensación del término  $\Delta E_{Pauli}$  respecto de  $\Delta V_{es}$  y  $\Delta E_{orb}$ . En particular, para  $H_2O_2$ ,  $\Delta E_{Pauli}$  compensa casi completamente  $\Delta E_{orb}$ , y el valor de  $\Delta E_{asoc}^{EDA}$  está prácticamente determinado por la atracción electrostática. Sin embargo, para el anión la compensación no es completa y gran parte de la energía de asociación es aportada por la relajación orbital (Tabla 3.18). En el caso de  $C_{es}$  y  $C_{VP}$  los valores obtenidos son similares para ambas especies (Tabla 3.20), lo cual confirma que la diferencia entre ambas

radica principalmente en el término  $\Delta E_{Pauli}$ , cuyo carácter repulsivo está determinado por  $\Delta T^0$ , el cual es mucho mayor para el peróxido de hidrógeno (ver Tablas 3.18 y 3.19). Tal como señalan Bickelhaupt y Baerends,<sup>68</sup> este hecho se explica en términos de un fenómeno puramente cuántico; el término  $\Delta T^0$  depende del solapamiento orbital  $S$ , como se muestra en la Ecuación 1.43:

$$\Delta T^0 = \frac{S^2}{1 - S^2}(T_A + T_B) \quad (3.9)$$

donde  $T_A$  y  $T_B$  son las energías cinéticas electrónicas de los fragmentos preparados. Dado que  $H_2O_2$  surge de la asociación de fragmentos idénticos, se espera un solapamiento orbital mayor, y consecuentemente un valor de  $\Delta T^0$  más alto para esta especie respecto de su anión (Ecuación 1.43), sobretodo comparativamente respecto de las otras contribuciones (Tabla 3.20).



# Capítulo 4

## Conclusiones

En este trabajo se realizó un estudio teórico–computacional relacionado con la reacción de Fenton (Ecuación 1.1). La estrategia utilizada consistió en la validación de una amplia gama de métodos DFT que se pretende utilizar para seguir el estudio de este tipo de reacciones.

Se escogieron 64 combinaciones funcional–base de forma sistemática, para luego probar el grado en el cual éstas reproducen valores de referencia de afinidad electrónica del radical hidroxilo (EA), energías de disociación de enlace O–O en una serie de peróxidos (BDE y eBDE) y la geometría experimental del peróxido de hidrógeno. La validación además contempló la reproducción del orden que los valores de BDE asumen al ser comparados entre los diferentes peróxidos.

Se escogieron catorce peróxidos de la forma  $ROOH$ , donde el grupo R varía en cantidad y tipo de átomos constituyentes. En cada caso, se dispuso de valores de referencia experimentales de BDE (Tabla 2.2), de EA para el radical hidroxilo (Ecuación 2.1) y de la geometría experimental del peróxido de hidrógeno (Tabla 2.1). Las principales conclusiones que se desprenden de los resultados obtenidos se detallan a continuación.

## 4.1. Valores de referencia e inclusión de correlación electrónica

Los valores de referencia de EA y eBDE para algunos de los peróxidos fueron también obtenidos en este trabajo a través de su cálculo computacional mediante extrapolación a base completa CBS al menos a nivel CCSD(T), haciendo uso de conjuntos base de Dunning hasta por lo menos triple- $\zeta$ . En todos los casos se observa que el método HF entrega una pobre descripción de estos parámetros, ya que subestima valores de eBDE para el enlace O–O y EA del radical hidroxilo en alrededor de  $50.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Tablas 3.1, 3.4 y 3.11 a 3.14), haciendo incluso que el signo de cada parámetro sea incorrectamente descrito, lo cual induce a conclusiones absurdas desde un punto de vista químico. El efecto es amortiguado cuando se considera la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno e hidrógeno moleculares (Ecuación 3.1), la cual no involucra especies radicalarias. Sin embargo, el valor reproducido sigue estando debajo de la referencia teórica por alrededor de  $25.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Tabla 3.2). Por tanto, la obtención de valores de referencia *ab initio* para estos parámetros requiere considerar el efecto de la correlación electrónica, ya que incluyendo correcciones a nivel MP2 y sobretodo CC es posible obtener valores que convergen en un intervalo inferior a  $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  en el límite CBS (Tablas 3.1, 3.4 y 3.11 a 3.14). Este hecho aporta un antecedente relevante para la elección de métodos DFT en la descripción de procesos Fenton, ya que éstos incluyen efectos de correlación a un costo computacional muy inferior al de los métodos *ab initio* de alto nivel.

## 4.2. Descripción de sistemas que incluyen aniones por parte de métodos DFT

Una vez disponibles los valores de referencia de EA para el radical hidroxilo, y de energías de disociación para los peróxidos de la Tabla 2.2, se obtuvieron los errores que cada combinación funcional–base escogida comete al reproducirlos. En primer lugar, se observó que los parámetros asociados a reacciones en que intervienen aniones fueron pobremente reproducidos: en el caso de EA para el radical hidroxilo, se reportaron en general valores entre las 3.0 y 12.0 kcal mol<sup>-1</sup> por debajo de las referencias, aunque algunos funcionales como BLYP y PBE exhiben errores absolutos inferiores a 1.0 kcal mol<sup>-1</sup>. Sin embargo, al agregar intercambio HF a estos últimos (B3LYP y PBE0 respectivamente), los valores de UE ascienden hasta las 7.0 kcal mol<sup>-1</sup>, lo cual es consistente con la descripción que HF hace del parámetro (ver sección anterior). Además, el funcional M11 exhibe una muy buena reproducción de la referencia, lo cual aporta evidencia a que la descripción que los métodos considerados realizan de EA no es sistemática y por tanto no puede descartarse una cancelación de errores como origen de la buena descripción verificada para BLYP, PBE y M11. Por otra parte, en el caso de eBDE para el anión  $H_2O_2^-$ , los errores absolutos superan en muchos casos las 20.0 kcal mol<sup>-1</sup> (Tabla A.1), lo cual en algunas ocasiones induce a clasificar este valor de eBDE como superior a algunos de los peróxidos, lo cual es absurdo desde un punto de vista químico, ya que no corresponde a lo descrito por los valores de referencia (Tabla 3.15) y contradice la intuición química en términos de la estabilidad de los peróxidos neutros  $ROOH$  respecto de  $H_2O_2^-$ , y de los radicales  $\cdot OR$  respecto del anión  $^-OH$ .

### 4.3. Descripción de geometrías y energías de disociación por parte de métodos DFT

Al considerar parámetros asociados a reacciones en las cuales no intervienen aniones, la descripción que los métodos DFT efectúan es en primer lugar más exacta. Por ejemplo, en el caso de las geometrías de  $H_2O_2$ , el radical  $\cdot OH$  y el anión  $OH^-$ , se observó siempre un error absoluto por debajo de  $1.0 \text{ \AA}$  y  $4^\circ$  al reproducir distancias internucleares y ángulos respectivamente (Figuras 3.4 y 3.5). Por otra parte, en el caso de BDE el error absoluto promedio en general no superó las  $5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , con valores dependientes de la cantidad de átomos del grupo R del peróxido (Figuras 3.6 y 3.7). Cabe destacar que los funcionales de la familia  $\omega B97$  muestran errores absolutos pequeños (en comparación con el resto de los funcionales) para parámetros tanto geométricos como energéticos, lo cual puede estar asociado a la corrección de auto-interacción incluida en este tipo de funcionales sobretodo en la zona de largo alcance.<sup>88</sup> De este modo, se recomienda no descartar a los métodos DFT como aquéllos de elección para seguir el estudio de reacciones que involucran disociación de peróxidos, como la de Fenton, siempre contemplando una previa validación de ellos, la cual puede ser llevada a cabo como en este trabajo; mediante el análisis de los errores en el cálculo de propiedades y de la reproducción del orden en los valores de cierto parámetro al compararlos entre distintas especies.

Además de la exactitud con que las combinaciones funcional–base consideradas en este trabajo describen la geometría del peróxido de hidrógeno y las energías de disociación de una serie de peróxidos de la forma  $ROOH$ , cabe destacar la dependencia sistemática de los errores absolutos respecto de la ubicación del funcional en la escalera de Jacob, y sobretodo de la cardinalidad y naturaleza del conjunto base. Por una parte, las tendencias claramente dependientes del conjunto base en los valores de UE para el ángulo  $HOO$  y el diedro  $HOOH$  del peróxido de hidrógeno (Figura 3.5) pueden ser cualitativamente interpretadas en términos de la repulsión

Coulómbica (Subsección 3.1.2). Por otro lado, los valores de eBDE y BDE para los peróxidos *ROOH* muestran una dependencia del conjunto base que puede ser interpretada en términos de la homogeneidad de la densidad electrónica que estas pueden dar como resultado: bases incluyendo funciones más difusas modelan densidades más homogéneas que son mejor descritas por funcionales de carácter más local, y viceversa. Además, estos valores de energías de disociación reproducidos por los métodos DFT presentan una dependencia del tipo de funcional que puede ser interpretada en términos del carácter local de cada uno: la descripción de los funcionales más locales como los tipo GGA es sensible a la cantidad y tipo de átomos del sistema y viceversa (subsecciones 3.1.2, 3.2.1 y 3.2.3).

Existen condiciones necesarias que hacen posible realizar la discusión anterior sólo en términos de la energía electrónica. En primer lugar, se observa el mismo comportamiento de los errores UE y SE para eBDE y BDE (Figuras 3.1, 3.2, 3.6 y 3.7), además de que la contribución entálpica y de punto cero es prácticamente constante en el caso del peróxido de hidrógeno (Tabla 3.3). Por otra parte, aunque debe considerarse que la diferencia entre los funcionales considerados no sólo radica en su posición en la escalera de Jacob, las tendencias descritas también son observadas al comparar funcionales que sólo difieren en la inclusión de intercambio de Hartree–Fock (PBE con PBE0 y BLYP con B3LYP). Estas observaciones permiten afirmar que los métodos DFT no solo pueden ser confiables en términos de errores absolutos para describir reacciones como la de Fenton, sino además permiten una elección racional y sistemática de la combinación funcional–base a considerar tomando en cuenta el sistema a estudiar, al menos en forma cualitativa. La elección debe considerar las características del diseño de cada funcional y el tipo de funciones incluido en el conjunto base, dejando de lado criterios como el aumento de la cardinalidad del conjunto de base para obtener mayor exactitud, que son aplicables a métodos basados en la función de onda, cuya filosofía obedece al método variacional, lo que puede inducir a resultados no esperados y un costo computacional innecesariamente mayor.

## 4.4. Descripción del orden en energías de disociación por parte de métodos DFT

Además de la reproducción exacta de los parámetros seleccionados, la correcta descripción del orden en valores de BDE entre peróxidos  $ROOH$  fue considerada como un criterio de validación de los métodos DFT en cuestión (Figuras 3.8b y 3.11b). Tomando en cuenta los errores experimentales y el valor de  $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  como criterio de exactitud química, se observó que el orden es en general bien descrito por los métodos DFT (al menos 50 de las 55 relaciones de orden en BDE son bien reproducidas por todas las combinaciones funcional–base, Figura 3.11b), y que esta descripción es dependiente del funcional  $E_{xc}[\rho]$  más bien que del conjunto base. Al buscar en detalle las relaciones de orden peor descritas, es claro que corresponde a aquéllas que incluyen peróxidos con mayor número de átomos como  $CMeO$  y  $CH_2C(Me)_3$  (Tabla 3.7), lo cual da cuenta de la importancia de considerar el sistema a la hora de escoger un método de cálculo. Además, como era de esperarse, al exhibir valores de SE fluctuantes en torno a la referencia experimental, los funcionales tipo GGA describen pobremente el orden, aunque no necesariamente exhiben errores absolutos mayores (Figura 3.7). Este punto es de suma importancia a la hora de considerar el error absoluto como único medio de validación de un método de cálculo de estructura electrónica. Por otra parte, los funcionales de la familia  $\omega B97$  presentan nuevamente una buena descripción. A primera vista, esto puede ser justificado en términos de la corrección de auto–interacción derivada de separar el rango, como se discutió en la sección anterior. Sin embargo, el funcional M11, que también está diseñado con una función de separación del rango (Tabla 2.3), es uno de los que peor reproduce el orden en valores de BDE. Lo anterior por lo tanto puede obedecer a la cantidad y tipo de valores empíricos usados en la parametrización de cada funcional.

## 4.5. Descripción detallada de eBDE en $H_2O_2$ y $H_2O_2^-$ mediante el esquema EDA

Se realizó un análisis de descomposición de la energía bajo el esquema EDA (Sección 1.3.3) de la asociación de fragmentos para la formación del peróxido de hidrógeno y su anión por medio del enlace  $O - O$ . Lo anterior se realizó al amparo de que los métodos DFT validados reproducen un valor de eBDE mayor para el peróxido de hidrógeno que para su anión.

De los resultados se concluye que se debe ser cuidadoso en la interpretación de las diferencias en eBDE entre peróxidos, puesto que entre  $H_2O_2$  y su anión surgen principalmente de un fenómeno cuántico como el solapamiento orbital, por lo que no es suficiente una aproximación cualitativa de un punto de vista puramente clásico para anticipar la tendencia en energías de disociación entre peróxidos. Por ejemplo, a primera vista es posible anticipar una disminución de la energía cinética tras la asociación, dada la disminución del confinamiento electrónico. Sin embargo, al considerar el solapamiento orbital  $S$ , se explica el carácter repulsivo del término  $\Delta T^0$  (Ecuación 1.43), ya que éste está relacionado con la forma de los fragmentos asociados (iguales en el caso de  $H_2O_2$  y distintos para el anión), lo cual puede explicar el efecto catalítico de compuestos de coordinación al modificar la forma y energía de los orbitales de uno de los radicales hidroxilo  $\cdot OH$ , propiciando la disociación del peróxido de hidrógeno.

Sin embargo, la descripción realizada en este trabajo es preliminar, por lo que se propone enriquecerla en diversas direcciones. En primer lugar, incluyendo la descomposición aún más fina de los términos considerados aquí. Por ejemplo,  $\Delta E_{orb}$  entrega gran información de factores asociados a la simetría de los fragmentos, lo cual puede ser importante al comparar el peróxido de hidrógeno (proveniente de la asociación de fragmentos equivalentes) con otros, de la forma  $ROOH$  o incluso de la forma más general  $ROOR'$ . Por otra parte, la inclusión de otras combinaciones

funcional–base enriquecería la discusión dado que determinan la forma de los orbitales a partir de los cuales se calculan los términos que exhiben los efectos de naturaleza cuántica:  $\Delta E_{P_{auli}}$  y  $\Delta E_{orb}$ .

## 4.6. Conclusiones finales

Finalmente, dos grandes conclusiones pueden ser extraídas de este trabajo. En primer lugar, se concluye que los métodos DFT no pueden descartarse como los de elección para estudiar detallada y sistemáticamente la reacción de Fenton y otras similares, ya que reproducen tanto el valor absoluto como el orden entre peróxidos de parámetros relacionados con este tipo de reacciones (eBDE y BDE de peróxidos de la forma  $ROOH$  y EA del radical hidroxilo). En segundo lugar, las combinaciones funcional–base escogidas mostraron algunas tendencias sistemáticas que pueden ser explicadas en términos de argumentos basados en la estructura electrónica. Estas tendencias son dependientes tanto del diseño del funcional y el conjunto base, así como del tipo de sistema químico en estudio, lo cual indica que una elección racional, al menos en términos cualitativos, de la combinación funcional–base no se puede descartar para estudios posteriores.

A partir de las conclusiones anteriores, se abren dos caminos en el desarrollo de este trabajo. El primero está centrado en el sistema y contempla el estudio a nivel DFT considerando la inclusión de otros factores determinantes de la reactividad tipo Fenton, como la participación de centros metálicos, esferas de coordinación, ligandos de interés como los catecoles<sup>17</sup> o incluso el solvente. El segundo está relacionado con los métodos y contempla el estudio detallado de las diferencias entre distintas combinaciones funcional–base que originan las tendencias sistemáticas comentadas en el párrafo anterior.

# Bibliografía

- [1] Fenton, H. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1894**, 65, 899–910.
- [2] Salimi, M.; Esrafil, A.; Gholami, M.; Jonidi Jafari, A.; Rezaei Kalantary, R.; Farzadkia, M.; Kermani, M.; Sobhi, H. R. *Environmental Monitoring and Assessment* **2017**, 189, 414.
- [3] Babuponnusami, A.; Muthukumar, K. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, 2, 557 – 572.
- [4] Zorov, D. B.; Juhaszova, M.; Sollott, S. J. *Physiological Reviews* **2014**, 94, 909–950, PMID: 24987008.
- [5] Romero, A.; Ramos, E.; de Los Ríos, C.; Egea, J.; del Pino, J.; Reiter, R. J. *Journal of Pineal Research* **2014**, 56, 343–370.
- [6] Pouvreau, S. *Biotechnology Journal* **2014**, 9, 282–293.
- [7] Zhang, M.; Jang, C.-H. *Journal of bioscience and bioengineering* **2015**, 120, 193–198.
- [8] Rinnerthaler, M.; Bischof, J.; Streubel, M.; Trost, A.; Richter, K. *Biomolecules* **2015**, 5, 545–589.
- [9] Valko, M.; Morris, H.; Cronin, M. *Current medicinal chemistry* **2005**, 12, 1161–1208.
- [10] Lehmann, C.; Islam, S.; Jarosch, S.; Zhou, J.; Hoskin, D.; Greenshields, A.; Al-Banna, N.; Sharawy, N.; Szczesniak, A.; Kelly, M. *Mediators of inflammation* **2015**, 2015.

- [11] Bokare, A. D.; Choi, W. *J Hazard Mater* **2014**, 275, 121.
- [12] Chen, F.; Shen, X.; Wang, Y.; Zhang, J. *Applied Catalysis B: Environmental* **2012**, 121, 223–229.
- [13] Bokare, A. D.; Choi, W. *Environmental science & technology* **2010**, 44, 7232–7237.
- [14] Bokare, A. D.; Choi, W. *Environmental science & technology* **2011**, 45, 9332–9338.
- [15] Ling, S. K.; Wang, S.; Peng, Y. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 178, 385–389.
- [16] Millero, F.; Johnson, R.; Vega, C.; Sharma, V.; Sotolongo, S. *Journal of solution chemistry* **1992**, 21, 1271–1287.
- [17] Melin, V.; Henríquez, A.; Freer, J.; Contreras, D. *Redox Report* **2015**, 20, 89–96.
- [18] Pereira, M.; Oliveira, L.; Murad, E. *Clay Minerals* **2012**, 47, 285–302.
- [19] Zepp, R. G.; Faust, B. C.; Hoigne, J. *Environmental Science & Technology* **1992**, 26, 313–319.
- [20] Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M. A. *Chemical reviews* **2009**, 109, 6570–6631.
- [21] Bray, W. C.; Gorin, M. *Journal of the American Chemical Society* **1932**, 54, 2124–2125.
- [22] Haber, F.; Weiss, J. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* **1934**, 147, 332–351.
- [23] Kwan, W. P.; Voelker, B. M. *Environmental science & technology* **2003**, 37, 1150–1158.
- [24] Zhu, B.-Z.; Kitrossky, N.; Chevion, M. *Biochemical and biophysical research communications* **2000**, 270, 942–946.
- [25] Southworth, B. A.; Voelker, B. M. *Environmental science & technology* **2003**, 37, 1130–1136.

- [26] Han, S. K.; Hwang, T.-M.; Yoon, Y.; Kang, J.-W. *Chemosphere* **2011**, *84*, 1095 – 1101.
- [27] Kiwi, J.; Lopez, A.; Nadtochenko, V. *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 2162–2168.
- [28] Monteagudo, J.; Durán, A.; Culebradas, R.; San Martín, I.; Carnicer, A. *Journal of environmental management* **2013**, *128*, 210–219.
- [29] Gogate, P. R.; Pandit, A. B. *Advances in Environmental Research* **2004**, *8*, 501–551.
- [30] Trovo, A. G.; Nogueira, R. F. P.; Aguilera, A.; Fernandez-Alba, A. R.; Malato, S. *Water Research* **2011**, *45*, 1394 – 1402.
- [31] González, O.; Sans, C.; Esplugas, S. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *146*, 459 – 464, Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes.
- [32] Farré, M. J.; Domenech, X.; Peral, J. *Water Research* **2006**, *40*, 2533 – 2540.
- [33] Katsumata, H.; Kaneco, S.; Suzuki, T.; Ohta, K.; Yobiko, Y. *Chemical Engineering Journal* **2005**, *108*, 269 – 276.
- [34] Sun, J.-H.; Sun, S.-P.; Fan, M.-H.; Guo, H.-Q.; Lee, Y.-F.; Sun, R.-X. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *153*, 187 – 193.
- [35] Monteagudo, J.; Durán, A.; Aguirre, M.; Martín, I. S. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *185*, 131 – 139.
- [36] Salem, I. A.; El-Maazawi, M.; Zaki, A. B. *International Journal of Chemical Kinetics* **2000**, *32*, 643–666.
- [37] Potekhin, V. V.; Soloveva, S. N.; Potekhin, V. M. *Russian Chemical Bulletin* **2005**, *54*, 1105–1110.

- [38] Rachmilovich-Calis, S.; Masarwa, A.; Meyerstein, N.; Meyerstein, D.; van Eldik, R. *Chemistry A European Journal* **2009**, *15*, 8303–8309.
- [39] Rappoport, Z. *The chemistry of peroxides*; John Wiley & Sons: Chichester, 2006.
- [40] Wilson, G. O.; Henderson, J. W.; Caruso, M. M.; Blaiszik, B. J.; McIntire, P. J.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2698–2708.
- [41] Oxley, J. C.; Brady, J.; Wilson, S. A.; Smith, J. L. *Journal of Chemical Health and Safety* **2012**, *19*, 27 – 33.
- [42] Luo, Y.-R. *Comprehensive handbook of chemical bond energies*; CRC press, 2007.
- [43] Szabo, A. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*; Dover Publications: Mineola, N.Y, 1996.
- [44] Bransden, B. H. *Quantum mechanics*; Prentice Hall: Harlow, England New York, 2000.
- [45] Atkins, P. W. *Molecular quantum mechanics*; Oxford University Press: Oxford New York, 2011.
- [46] Cramer, C. *Essentials of computational chemistry : theories and models*; Wiley: Chichester, West Sussex, England Hoboken, NJ, 2004.
- [47] Scuseria, G. E.; Janssen, C. L.; Schaefer, H. F. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 7382–7387.
- [48] Noga, J.; Bartlett, R. J. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *86*, 7041–7050.
- [49] Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chemical Physics Letters* **1989**, *157*, 479 – 483.

- [50] Halkier, A.; Helgaker, T.; Jorgensen, P.; Klopper, W.; Olsen, J. *Chemical Physics Letters* **1999**, *302*, 437 – 446.
- [51] Dunning, T. H. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [52] Woon, D. E.; Dunning, T. H. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [53] Woon, D. E.; Dunning, T. H. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 4572–4585.
- [54] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [55] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [56] Kümmel, S.; Kronik, L. *Rev. Mod. Phys.* **2008**, *80*, 3.
- [57] Dykstra, C.; Frenking, G.; Kim, K.; Scuseria, G. *Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years*; Elsevier, 2005; p 717.
- [58] Parr, R. G.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. 1989.
- [59] Savin, A.; Colonna, F.; Pollet, R. *Int. J. Quantum Chem* **2003**, *93*, 166.
- [60] Harris, J. *Phys. Rev. A* **1984**, *29*, 1648.
- [61] Becke, A. D. *Density functional theories in quantum chemistry: Beyond the local density approximation*; ACS Publications, 1989.
- [62] Perdew, J. P.; Schmidt, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conf. Proc.* 2001; p 1.
- [63] Leininger, T.; Stoll, H.; Werner, H.-J.; Savin, A. *Chem. phys. lett* **1997**, *275*, 151.
- [64] Lee, A. M.; Taylor, S. W.; Dombroski, J. P.; Gill, P. M. W. *Phys. Rev. A* **1997**, *55*, 3233.
- [65] Peverati, R.; Truhlar, D. G. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2014**, *372*, 20120476.

- [66] Lynch, B. J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1384.
- [67] Lee, T. J.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys* **1985**, *83*, 1784.
- [68] Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J. *Reviews in Computational Chemistry*; John Wiley Sons, Ltd, 2007; pp 1–86.
- [69] Morokuma, K. *The Journal of Chemical Physics* **1971**, *55*, 1236–1244.
- [70] Ziegler, T.; Rauk, A. *Theoretica chimica acta* **1977**, *46*, 1–10.
- [71] Zhao, L.; von Hopffgarten, M.; Andrada, D. M.; Frenking, G. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2018**, *8*, e1345.
- [72] Smith, J. R.; Kim, J. B.; Lineberger, W. C. *Phys. Rev. A* **1997**, *55*, 2036.
- [73] Huber, K.-P. *Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules*; Springer Science & Business Media, 2013.
- [74] Rosenbaum, N. H.; Owrutsky, J. C.; Tack, L. M.; Saykally, R. J. *J. Chem. Phys* **1986**, *84*, 5308.
- [75] Baraban, J. H.; Changala, P. B.; Stanton, J. F. *J. Mol. Spectrosc* **2018**, *343*, 92.
- [76] Parrish, R. M. et al. *J. Chem. Theory Comput* **2017**, *13*, 3185.
- [77] Kállay, M.; Rolik, Z.; Csontos, J.; Ladjanszki, I.; Szegedy, L.; Ladoczki, B.; Samu, G.; Petrov, K.; Farkas, M.; Nagy, P. URL: <http://www.mrcc.hu>, accessed August 26th **2016**,
- [78] Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. <https://www.chemcraftprog.com>.
- [79] Becke, A. D. *Phys. rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [80] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. rev. B* **1988**, *37*, 785.

- [81] Stephens, P.; Devlin, F.; Chabalowski, C.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [82] Peverati, R.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput* **2012**, *8*, 2310.
- [83] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. rev. lett* **1996**, *77*, 3865.
- [84] Peverati, R.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2012**, *14*, 13171.
- [85] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc* **2008**, *120*, 215.
- [86] Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys* **1999**, *110*, 6158.
- [87] Peverati, R.; Truhlar, D. G. Communication: A global hybrid generalized gradient approximation to the exchange-correlation functional that satisfies the second-order density-gradient constraint and has broad applicability in chemistry. 2011.
- [88] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys* **2008**, *128*, 084106.
- [89] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2008**, *10*, 6615.
- [90] Boese, A. D.; Handy, N. C. *J. Chem. Phys* **2001**, *114*, 5497.
- [91] Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput* **2006**, *2*, 364.
- [92] Peverati, R.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. Lett* **2011**, *2*, 2810.
- [93] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys* **1951**, *23*, 69.
- [94] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev* **1934**, *46*, 618.
- [95] Frisch, M. J. et al. Gaussian 09 Revision E.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [96] Van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 1142–1156.
- [97] Baerends, E. J. et al. ADF2017, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <https://www.scm.com>.

- [98] Carmona, D. J.; Contreras, D. R.; Douglas-Gallardo, O. A.; Vogt-Geisse, S.; Jaque, P.; Vöhringer-Martinez, E. *Theoretical Chemistry Accounts* **2018**, *137*, 126.
- [99] Hrušák, J.; Friedrichs, H.; Schwarz, H.; Razafinjanahary, H.; Chermette, H. *J. Phys. Chem* **1996**, *100*, 100.



# Apéndice A

## Valores y ránking de eBDE

### para el anión $H_2O_2^-$

**Tabla A.1:** Valores de eBDE calculados con métodos DFT para el enlace peróxido en el anión  $H_2O_2^-$ . Todos los valores en kcal mol<sup>-1</sup>.

Funcional	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	MG3S
N12	41,31	41,06	40,61
BLYP	42,66	42,36	41,64
PBE	44,14	43,76	43,04
MN12L	34,73	33,64	32,75
M06-L	40,31	39,70	38,95
B3LYP	35,40	35,17	34,47
PBE0	34,10	33,78	33,07
SOGGA11-X	31,35	30,49	29,83
$\omega$ B97	30,39	29,94	29,35
$\omega$ B97-X	31,21	30,80	30,18
$\omega$ B97-XD	32,26	31,86	31,17
BMK	31,17	30,70	30,03
M06	35,53	39,50	34,07
M06-2X	29,40	29,33	28,67
M05-2X	28,31	28,23	27,68
M11	27,22	27,30	26,43

**Tabla A.2:** Ránking del anión  $H_2O_2^-$  cuando los valores de eBDE calculados con métodos DFT para el enlace peróxido son ordenados descendientemente.

Funcional	6-31+G(d,p)	6-311+G(d,p)	MG3S
N12	13	11	12
BLYP	10	10	11
PBE	13	13	12
MN12L	15	15	15
M06-L	11	10	11
B3LYP	14	11	14
PBE0	15	15	15
SOGGA11-X	15	15	15
$\omega$ B97	15	15	15
$\omega$ B97-X	15	15	15
$\omega$ B97-XD	15	15	15
BMK	15	15	15
M06	15	12	15
M06-2X	15	15	15
M05-2X	15	15	15
M11	15	15	15

