



Universidad de Valladolid

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN
QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD
DE VALLADOLID**



**UNIVERSIDAD NACIONAL
DEL NORDESTE**

**DOCTORADO EN QUÍMICA DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL
NORDESTE**

**TESIS DOCTORAL EN RÉGIMEN DE COTUTELA
INTERNACIONAL**

**INFLUENCIA DE LOS ENLACES DE HALÓGENO EN
REACCIONES QUÍMICAS DE INTERÉS
ATMOSFÉRICO**

Presentada por:
Lic. Matias Orlando Miranda

para optar al grado de:

Doctor por la
Universidad de Valladolid (UVa - España)
y
Doctor por la
**Universidad Nacional del Nordeste (UNNE -
Argentina)**

Dirigida por:

Dr. Victor Manuel Rayón Rico (UVa)

Dr. Darío Jorge Roberto Duarte (UNNE)

9 de abril de 2025

PREFACIO

La presente tesis refleja los años de formación y trabajo en química teórica y computacional, empleada como herramienta para la descripción mecanocuántica de sistemas químicos de interés atmosférico. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP) del Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA) y en el Grupo de Investigación Reconocido de Química Teórica y Computacional (Facultad de Ciencias - Universidad de Valladolid, España), durante el período comprendido entre abril de 2019 y noviembre de 2024. Este trabajo se realizó bajo la dirección del Dr. Darío Jorge Roberto Duarte y el Dr. Victor Manuel Rayón Rico, gracias a una beca doctoral por parte del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), una beca de movilidad por parte de la Asociación Universitaria Iberoamericana de Postgrado (AUIP) y el financiamiento por parte de la Secretaría General de Ciencia y Técnica (SGCyT) de la Universidad Nacional del Nordeste (UNNE).

AGRADECIMIENTOS

*A **mi mamá**, quien siempre ha sido un ejemplo a seguir como persona, y quien me inculcó los valores con los cuales he aprendido a vivir y a resolver los problemas del día a día. Sin dudas su presencia fue fundamental para creer en mí mismo y a ser resiliente en situaciones difíciles.*

*A **mi hermano Javi** y a **mi tío Mario** (Q.E.P.D.), quienes han sido las principales fuentes de inspiración y entusiasmo para querer aprender más sobre ciencia, tecnología, historia, cine, etc. Sin duda ambos influyeron tanto en la decisión de estudiar química y de querer seguir investigando.*

*A **mi director Darío**, a quien valoro mucho como profesional y mucho más como persona. Jamás olvidaré las incontables charlas relacionadas a la Tesis que dieron lugar a debates tanto científicos como filosóficos, que han enriquecido mi formación profesional y personal.*

*A **mi director Victor**, quien me ha recibido con los brazos abiertos y la mejor onda en su lugar de trabajo (Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid, España), así como también lo hicieron los integrantes de su grupo: Vero, Carmen, Pilar, Henar y Antonio.*

*A la **Dra. Nélide Peruchena** y a mis colegas del Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), **Adriano, Clara, David, Emilio, Fernanda, Germán, Gonza, Leo, Lucre, Nico, Nicolai**, y **Rafael**, con quienes he compartido lugar de trabajo. Gracias a ellos, hoy en día considero al LEMyP como un segundo hogar, donde he pasado una etapa realmente importante de mi vida.*

*A los investigadores, **becarios y personal de apoyo del Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA)**, con quienes he colaborado, compartido charlas, mates, comidas, cerveza, partidos de fútbol, etc.*

*A **todas las personas que considero parte de mi familia**, de sangre y de corazón, que me han acompañado durante el desarrollo de esta Tesis, ya sea con su apoyo emocional, intelectual o económico. Sobre todo, a las personas que formaron parte de mi vida y ya no están, ya que gracias a ellos me convertí en la persona que soy.*

ÍNDICE

<i>RESUMEN</i>	1
<i>ABSTRACT</i>	4
Capítulo 1: Introducción general y objetivos	8
1.1 Química atmosférica: La atmósfera y su composición	9
1.2 Influencia de los halógenos en la química de la atmósfera	11
1.3 La química computacional en el estudio de los mecanismos de reacción ...	16
1.4 Mecanismos de reacción en términos de interacciones moleculares	18
1.5 El enlace de halógeno	19
1.6 Antecedentes de los sistemas de estudio	22
1.7 Objetivos de la Tesis.....	25
1.8 Referencias	26
Capítulo 2: Fundamentos y Metodología	33
2.1 Introducción.....	34
2.2 La función de onda (Ψ).....	35
2.3 Formas de representar a Ψ	36
2.4 Métodos computacionales para obtener Ψ	41
2.4.1 Método Hartree-Fock (HF)	44
La correlación electrónica	45
2.4.2 Métodos post-Hartree-Fock (post-HF)	46
2.4.3 Métodos multi-referenciales (MC-SCF)	46
2.4.4 Métodos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	49
La escala de Jacob	49
2.5 Superficie de energía potencial y puntos estacionarios	51

2.6 Optimización de la geometría	51
2.7 ¿Cómo trabajamos con Ψ ?	53
2.7.1 Energética	55
2.7.2 Reactividad química	55
2.7.3 Espectroscopía	56
2.7.4 Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM)	57
2.8 Referencias	58
 Capítulo 3: Análisis estructural de especies químicas de interés atmosférico.....	65
3.1 Introducción	66
3.2 Metodología	70
3.3 Resultados y discusión	71
3.3.1 Grupo I: Halógenos atómicos (X)	71
3.3.2 Grupo II: Dihalógenos (XY)	75
3.3.3 Grupo III: Óxidos de Halógeno (XO)	80
3.3.4 Grupo IV: Bases de Lewis de interés atmosférico.....	84
3.3.4.1 Radical OH	84
3.3.4.2 Molécula de O ₃	86
3.3.4.3 Radicales NO y NO ₂	90
3.3.4.4 Molécula de CO.....	93
3.5 Conclusiones.....	95
3.6 Referencias	96
 Capítulo 4: Enlaces de halógeno entre especies de interés atmosférico	101
4.1 Introducción	102
4.2 Metodología	103
4.3 Complejos estabilizados por EXs	107
4.3.1 Complejos X ₂ ···OH	107

4.3.2 Complejos $X \cdots O_3$	110
4.3.3 Complejos $X_2 \cdots NO$	112
4.3.4 Complejos $X \cdots CO$	114
4.3.5 Complejos $OCl \cdots B$ ($B = CO, CS, NH_3, PH_3, SH_2$ y OH^-).....	116
4.4 Conclusiones	126
4.5 Referencias	127
 Capítulo 5: Influencia de los enlaces de halógeno en los mecanismos de reacción ...	133
5.1 Introducción	134
5.1.1 El rol de las interacciones en reacciones químicas	134
5.1.2 El radical formilo (CHO) y su importancia en la atmósfera.....	136
5.1.3 Objetivos y sistemas de estudio	138
5.2 Metodología	139
5.3 Resultados y discusión	142
5.3.1 EXs entre los dihalógenos y el radical CHO	142
5.3.2 Complejos pre-reactivos	143
5.3.3 Puntos estacionarios y termoquímica	146
5.3.4 Curvas de energía potencial	151
5.3.5 Perfiles de reacción DFT	155
5.4 Conclusiones	157
5.5 Referencias	158
 Anexo	166

Resumen

La importancia del estudio de las interacciones moleculares radica en su capacidad para ayudarnos a comprender, predecir y manipular una amplia gama de sistemas químicos. Desde las reacciones químicas simples entre moléculas pequeñas hasta los complejos procesos biológicos, las interacciones están omnipresentes y definen cómo el comportamiento, las reacciones y el modo de organización de estos sistemas. Entender estas interacciones es un paso fundamental para el diseño de nuevos fármacos, la creación de materiales innovadores y la comprensión de los procesos atmosféricos que influyen en nuestro clima. De este modo, podemos obtener información sobre los mecanismos que hay detrás de las observaciones y aprovechar ese conocimiento para desarrollar soluciones a problemas académicos, sociales y tecnológicos. En este resumen extendido se hablará del trabajo realizado a lo largo de la tesis doctoral, la cual está centrada en la **influencia de los enlaces de halógeno (EXs) en reacciones químicas de interés atmosférico**. Se han empleado métodos computacionales para analizar en detalle las interacciones moleculares, y estudiar cómo los EXs afectan la estructura, reactividad y propiedades de las especies químicas presentes en la atmósfera terrestre.

El **Capítulo 1** introduce al lector al campo sobre la **química atmosférica**, destacando la importancia de comprender la composición y los procesos químicos que ocurren en la misma. Se habla un poco acerca de la **influencia de los halógenos en la química atmosférica**, haciendo hincapié en su capacidad para catalizar reacciones que afectan la capa de ozono y otros oxidantes importantes. También, se presenta la **química computacional** como una herramienta esencial para el estudio de los mecanismos de reacción. Se destaca la importancia de analizar las **interacciones moleculares**, incluyendo los EXs, para comprender cómo se forman y rompen enlaces durante las reacciones químicas. El capítulo concluye con una descripción detallada de los EXs, su importancia en diversos campos de la química y los antecedentes de los sistemas específicos que se estudiarán en la tesis.

El **Capítulo 2** de esta tesis establece las **bases teóricas y metodológicas** de la misma, presentando los **fundamentos de la química cuántica** y los **métodos computacionales** empleados. Se introduce el concepto de **función de onda (Ψ)**, herramienta fundamental para la descripción del comportamiento electrónico de las moléculas, y las diferentes **formas de representarla**. Luego, se describen los métodos computacionales para obtener Ψ , incluyendo el **método Hartree-Fock** y los **métodos post-Hartree-Fock**, y cómo estos últimos permiten describir con mayor precisión la **correlación electrónica**. Se habla también de los métodos basados en la **teoría funcional de la densidad (DFT)**, los cuales han sido ampliamente utilizados en química computacional, y de los diferentes tipos de **funcionales DFT**. El capítulo también aborda la **superficie de energía potencial (SEP)**, crucial para entender la estabilidad y reactividad de las moléculas, y algunos de los **métodos para optimizar geometrías moleculares**. Finalmente, se explica **cómo se utiliza Ψ** para obtener información sobre propiedades moleculares como la energía, la reactividad química y las propiedades espectroscópicas.

El **Capítulo 3** se centra en la **descripción de la estructura electrónica** de diferentes **especies químicas de interés atmosférico**, con el objetivo de determinar su **capacidad para formar EXs**. Se analizan a los halógenos atómicos, dihalógenos, monóxidos de halógeno y especies de interés atmosférico que puedan actuar como bases de Lewis en la formación de los EXs. Se utilizan herramientas como el **mapa de potencial electrostático (MEP)** y la función **Laplaciano de la densidad electrónica** [$\nabla^2 \rho(r)$] para identificar las regiones nucleofílicas y electrofílicas de las especies químicas, prediciendo así su capacidad para formar EXs, ya sea como dadores de halógenos (especies halogenadas) o como aceptores de halógeno (bases de Lewis).

El **Capítulo 4** explora la formación de EXs **entre especies químicas de interés atmosférico**, utilizando la información obtenida en el **Capítulo 3** para **identificar y caracterizar estas interacciones**. Se analizan diferentes tipos de **complejos estabilizados por EXs**, donde participan las especies ozono (O_3), monóxido de carbono (CO), el radical hidroxilo (OH) y el óxido nítrico (NO). También, se mencionan algunos **parámetros de interacción** como las energías de interacción, las distancias de enlace, los ángulos de enlace y otros parámetros que

caracterizan la fuerza y naturaleza de los EXs, en especial el **potencial electrostático**. Además, para distintos complejos formados por el monóxido de cloro (ClO) y diferentes bases de Lewis, se realiza un **análisis de descomposición de energía (EDA)** para comprender las diferentes contribuciones a la energía de interacción, como las interacciones electrostáticas, de intercambio y de dispersión.

El **Capítulo 5** se centra en la **influencia de los EXs en los mecanismos de reacción** de reacciones radical-molécula, utilizando como modelo las **reacciones de intercambio de halógeno** entre dihalógenos y el radical formilo (CHO). Se analizan nueve reacciones específicas, explorando cómo la fortaleza de los EXs formados entre los reactivos afecta el **perfil de energía de la reacción** y la formación de **intermediarios de reacción**. Se utilizan métodos computacionales de alto nivel, como CCSD(T) y DFT, para obtener las **curvas de energía potencial (CEPs)** de las reacciones y caracterizar los estados de transición y los intermediarios de reacción. Se evalúa la influencia de la correlación electrónica y la calidad del conjunto de funciones base en la precisión de los cálculos. El capítulo revela que **los EXs definen la orientación de los reactivos al inicio de la reacción**, y que existe una correlación entre la **fortaleza de los EXs** formados en etapas previas a las reacciones y la **reactividad química** de las mismas.

En conclusión, esta tesis aporta un pequeño pero importante grano de arena en la construcción del conocimiento, demostrando que **los EXs pueden influir en la estructura, reactividad y propiedades de las especies químicas presentes en la atmósfera**. Esto podría tener implicaciones importantes para el desarrollo de modelos atmosféricos y para la comprensión de otras reacciones en las que participen los EXs.

ABSTRACT

The importance of the study of molecular interactions lies in their ability to help us understand, predict and manipulate a wide range of chemical systems. From simple chemical reactions between small molecules to complex biological processes, interactions are ubiquitous and define how these systems behave, react and organize. Understanding these interactions is a fundamental step in designing new drugs, creating innovative materials, and understanding the atmospheric processes that influence our climate. In this way, we can gain insight into the mechanisms behind the observations and take advantage of that knowledge to develop solutions to academic, societal and technological problems. In this extended abstract we will discuss the work done throughout the PhD thesis, which is focused on the influence of halogen bonds (XBs) on chemical reactions of atmospheric interest. Computational methods have been employed to analyze in detail the molecular interactions, and to study how XBs affect the structure, reactivity and properties of chemical species present in the Earth's atmosphere.

Chapter 1 introduces the reader to the field of atmospheric chemistry, indicating the importance of understanding the composition and chemical processes that occur in the atmosphere. The influence of halogens on atmospheric chemistry is discussed, emphasizing their ability to catalyze reactions that affect the ozone layer and other important oxidants. Also, computational chemistry is presented as an essential tool for the study of reaction mechanisms. The importance of analyzing molecular interactions, including XBs, to understand how bonds are formed and broken during chemical reactions is highlighted. The chapter concludes with a detailed description of XBs, their importance in various fields of chemistry, and the background of the specific systems to be studied in the thesis.

Chapter 2 establishes the theoretical and methodological bases of the thesis, presenting the fundamentals of quantum chemistry and the computational methods used. The concept of wave function (Ψ), a fundamental tool for the description of the electronic behavior of molecules, and the different ways to represent it are introduced. Then, computational methods

to obtain Ψ are described, including the Hartree-Fock method and the post-Hartree-Fock methods, and how the latter allow to describe more accurately the electronic correlation. Methods based on density functional theory (DFT), which have been widely used in computational chemistry, and the different types of DFT functionals are also discussed. The chapter also discusses the potential energy surface (SEP), which is crucial for understanding the stability and reactivity of molecules, and some of the methods for optimizing molecular geometries. Finally, it explains how Ψ is used to obtain information about molecular properties such as energy, chemical reactivity and spectroscopic properties.

Chapter 3 focuses on the description of the electronic structure of different chemical species of atmospheric interest, with the objective of determining their ability to form XBs. Atomic halogens, dihalogens, halogen monoxides and other species of atmospheric interest that can act as Lewis bases in the formation of XBs, are analyzed. Tools such as the map of electrostatic potential (MEP) and the Laplacian function of the electron density [$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$] are used to identify the nucleophilic and electrophilic regions of chemical species, thus predicting their ability to form XBs either as halogen givers (halogenated species) or as halogen acceptors (Lewis bases).

Chapter 4 explores the formation of XBs between chemical species of atmospheric interest, using the information obtained in Chapter 3, to identify and characterize these interactions. Different types of complexes stabilized by XBs are analyzed, involving ozone (O_3), carbon monoxide (CO), hydroxyl radical (OH) and nitric oxide (NO) species. Also, some interaction parameters such as interaction energies, bond distances, bond angles and other parameters that characterize the strength and nature of the XBs, especially the electrostatic potential, are mentioned. In addition, for different complexes formed by chlorine monoxide (ClO) and different Lewis bases, an energy decomposition analysis (EDA) is performed to understand the different contributions to the interaction energy, such as electrostatic, exchange and dispersion interactions.

Chapter 5 focuses on the influence that XBs have on the reaction mechanisms of radical-molecule reactions, using as a model halogen exchange reactions between dihalogens

and the formyl radical (CHO). Nine specific reactions are analyzed, exploring how the strength of XBs formed between reactants affects the reaction energy profile and the formation of intermediates. High-level computational methods, such as CCSD(T) and higher, are used to obtain the potential energy curves (PECs) of the reactions and characterize the transition states and reaction intermediates. The influence of the electronic correlation and the quality of the basis set on the accuracy of the calculations is evaluated. This chapter reveals that XBs define the orientation of the reactants at the reaction initiation, and that there is a correlation between the strength of the XBs formed between reactants and the chemical reactivity of the reactions.

In conclusion, this thesis contributes a small but important grain of sand in the construction of knowledge, demonstrating that XBs can influence the structure, reactivity and other properties of chemical species present in the atmosphere. This could have important implications for the development of atmospheric models and for the understanding of other reactions involving XBs.

CAPÍTULO 1

Introducción General y Objetivos

1.1 Química atmosférica: La atmósfera y su composición

La química atmosférica es una disciplina dentro de la química y las ciencias ambientales que estudia la composición y las transformaciones químicas de los gases y partículas presentes en la atmósfera. Esta área de investigación busca comprender cómo las sustancias químicas naturales y las emitidas por actividades humanas interactúan en las distintas capas atmosféricas, dando lugar a cambios que pueden tener un impacto significativo en el medio ambiente y en la salud humana. La química atmosférica se fundamenta en la interrelación entre química, física, meteorología y biología, abordando desde reacciones químicas a nivel molecular hasta el transporte global de contaminantes. Los avances en esta disciplina nos han permitido desarrollar una comprensión más profunda de los mecanismos que regulan la composición atmosférica y el ciclo de vida de los contaminantes, abriendo la puerta a una gestión ambiental más efectiva (Graedel, T., 2012; Hobbs, P. V., 2000; Lagzi, I. et al., 2013).

La **Figura 1.1** presenta el perfil de temperatura (izquierda) y el perfil de composición química (derecha) de la atmósfera en función de la altura. El perfil de temperatura se representa mediante una línea roja que refleja los cambios térmicos característicos de la atmósfera, a partir del cual podemos dividirla en cinco regiones según su gradiente de temperaturas: troposfera, estratósfera, mesosfera y termósfera y exosfera. En la troposfera, que se extiende desde la superficie hasta aproximadamente 10 km de altitud, la temperatura disminuye con la altura debido a que en esta región la temperatura está principalmente influenciada por la transferencia de calor desde la superficie terrestre. En la transición hacia la estratósfera se encuentra la tropopausa, donde la temperatura se estabiliza. En la estratósfera, que llega hasta unos 50 km, la temperatura aumenta con la altitud debido a la absorción de radiación UV por el ozono (O_3). La estratopausa separa esta capa de la mesosfera, donde la temperatura vuelve a descender al aumentar la altitud, llegando a un mínimo en la mesopausa (alrededor de 80-90 km). En la termosfera, la temperatura se incrementa de forma significativa con la altitud, debido a la absorción de radiación de alta

energía (rayos cósmicos). Finalmente, superando los 500 km se encuentra la exosfera, que es la capa más externa de la atmósfera terrestre y por encima de la cual ya se encuentra el espacio exterior (Smith, A. K., 2012).

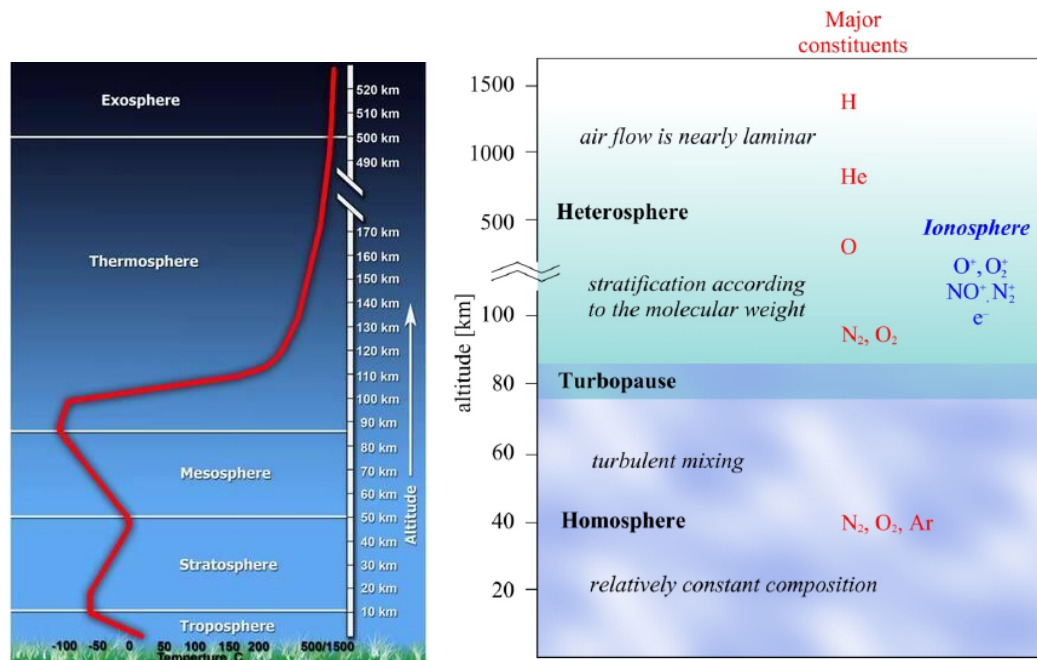


Figura 1.1 Perfil de temperatura (izquierda) y el perfil de composición química (derecha) de la atmósfera en función de la altura.

Por otro lado, el perfil de composición (Figura 1.1 a la derecha) muestra la variación de la composición atmosférica en función de su altitud, destacando la división entre la homosfera y la heterosfera. En la homosfera, que se extiende desde la superficie hasta aproximadamente los 80 km, la composición del aire es relativamente constante, predominando el nitrógeno (N₂, el 78%), el oxígeno (O₂, el 21%) y el argón (Ar, el 1%). Esta región se caracteriza por la mezcla turbulenta de los gases. A partir de los 80 km, se encuentra la turbopausa, una capa de transición que da paso a la heterosfera, donde la composición del aire varía en función del peso molecular de los gases. En esta región, que alcanza hasta los 1500 km, los elementos se estratifican, apareciendo en orden de peso: el N₂ y el O₂ en las zonas más bajas; el helio (He) y el hidrógeno (H) en las zonas superiores. La

heterosfera también contiene especies ionizadas como O_2^+ , O^+ , NO^+ y electrones (e^-), y donde el flujo de aire es casi laminar debido a la baja densidad (Damata, L., 1974).

1.2 Influencia de los halógenos en la química de la atmósfera

En los últimos 40 años, los químicos atmosféricos se han dado cuenta que los halógenos ejercen una fuerte influencia sobre la composición química de la troposfera y afectan el destino de los contaminantes que tienen influencia sobre el clima (Brasseur, G. P. et al., 2006). Es de particular interés para la comprensión de los cambios climáticos saber sobre la reactividad que tienen los radicales halógenos (Cl, Br, I), los óxidos de halógeno (ClO, BrO, IO) y en general las especies químicas que pueden actuar como reservorios de especies halogenadas reactivas (*reactive halogen species* o RHS) (Simpson, W. R. et al., 2015).

Los RHS son potentes oxidantes para los compuestos orgánicos e inorgánicos dentro de la troposfera. La Figura 1.2 muestra un diagrama simplificado de las principales vías de reacción química de los átomos de halógeno, representados genéricamente con X. En este diagrama se resumen las reacciones resultantes de la interacción de las RHS con distintos agentes oxidantes de la troposfera (O_x , HO_x) especies halogenadas disueltas en fase condensada (X^- , HX) y compuestos orgánicos volátiles o VOCs (RH), por sus siglas en inglés. Los distintos caminos de oxidación/reducción muestran la influencia que tienen los RHS en la capacidad oxidativa de la atmósfera.

Los RHS se encuentran en concentraciones relativamente bajas en la atmósfera, pero su impacto en procesos químicos de gran escala, como la destrucción del O_3 y la oxidación de VOCs, es significativo. Los halógenos presentes en la atmósfera provienen de fuentes naturales y antropogénicas, y sus concentraciones varían en función de la altitud, la región geográfica y la actividad humana (Saiz-Lopez, A. and von Glasow, R., 2012).

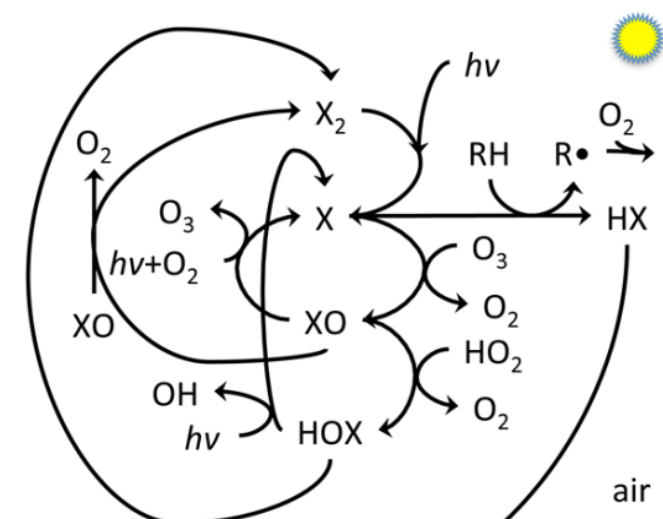


Figura 1.2 Diagrama simplificado de las principales vías de reacción química de los átomos de halógeno, representados genéricamente como X. (Fuente: Simpson, W. R., 2015)

Las fuentes marinas representan una de las más importantes, ya que los océanos liberan naturalmente compuestos halogenados a la atmósfera en forma de aerosoles marinos y gases. Por ejemplo, el agua de mar contiene grandes cantidades de cloruro y bromuro, que pueden ser liberados en forma de cloruro de metilo (CH_3Cl) y bromuro de metilo (CH_3Br) por procesos biológicos, la acción del oleaje y el viento en la superficie del océano (Liu, S. S. et al., 2021). Las erupciones volcánicas también son una fuente significativa de halógenos, especialmente cloro y bromo, en forma de compuestos como el cloruro de hidrógeno (HCl) y el bromuro de hidrógeno (HBr). Durante una erupción, estos gases pueden alcanzar directamente la estratósfera, donde tienen un impacto directo en la química del ozono y otros procesos atmosféricos. Aunque las erupciones volcánicas son eventos esporádicos, su contribución de halógenos a la atmósfera puede ser considerable, especialmente en las capas superiores (Rüdiger, J. et al., 2021; Staunton-Sykes, J. et al., 2021). Otra fuente natural importante son los organismos marinos, como las algas y otros tipos de fitoplancton, que producen y liberan compuestos de yodo en la atmósfera. Estos organismos producen VOCs yodados como el yodometano (CH_3I), y son liberados en la

atmósfera desde la superficie del océano, donde se dispersan y comienzan a descomponerse bajo la influencia de la radiación solar y procesos fotoquímicos. Al descomponerse, liberan átomos de I altamente reactivos al medio, y estos pueden reaccionar con ozono, disminuyendo su concentración en la troposfera. Aunque este efecto es de menor escala comparado con el agotamiento de ozono en la estratósfera, tiene implicaciones importantes en la química atmosférica de las regiones marinas y costeras, donde el yodo es más abundante (Liu, S. S. et al., 2021).

Además de las fuentes naturales, las actividades humanas han contribuido notablemente a la presencia de halógenos en la atmósfera, especialmente desde el siglo XX. La industria química ha producido grandes cantidades de compuestos halogenados para su uso en refrigerantes, disolventes, agentes de limpieza y pesticidas. Los clorofluorocarbonos (CFCs), por ejemplo, fueron ampliamente utilizados como refrigerantes y propelentes hasta que se descubrió su papel en la destrucción de la capa de ozono. Estos compuestos son extremadamente estables en la troposfera, lo que les permite llegar a la estratósfera, donde se descomponen por fotólisis y liberan átomos de Cl que catalizan la destrucción del O_3 . Otros compuestos, como los bromofluorocarbonos (halones), se han utilizado en sistemas de extinción de incendios y tienen un efecto aún más potente en la destrucción del ozono que los CFCs. Los halones liberan bromo, que es aún más eficaz que el Cl en reacciones de destrucción de O_3 . Aunque el uso de muchos de estos compuestos ha sido restringido bajo el Protocolo de Montreal, algunos de ellos todavía persisten en la atmósfera debido a su largo tiempo de retención (Elkins, J. W., 1999).

El estudio de los halógenos es crucial en la química atmosférica debido a su gran reactividad y a cómo incluso cambios mínimos en sus concentraciones pueden tener efectos desproporcionadamente grandes en reacciones químicas clave. En concentraciones muy bajas, elementos como el Cl, el Br y el I pueden catalizar reacciones en cadena que afectan significativamente la composición de la atmósfera, particularmente en relación con el O_3 y otros oxidantes importantes. Estas reacciones, aunque desencadenadas por pequeñas cantidades de halógenos, pueden persistir y amplificarse a través de mecanismos en cadena,

como sucede en la destrucción del O_3 , donde cada átomo de Cl o Br liberado puede destruir cientos de moléculas de O_3 antes de ser neutralizado. Además, los halógenos interactúan con otros contaminantes atmosféricos y gases de efecto invernadero, lo que resalta su papel central en la regulación de procesos atmosféricos y climáticos (Simpson, W. R. et al., 2007). Por tanto, comprender su comportamiento y las reacciones que desencadenan es fundamental para predecir y mitigar su impacto en la calidad del aire y del clima.

En la estratósfera, los compuestos que contienen Cl y Br, como los clorofluorocarbonos (CFCs) y los halones, se descomponen bajo la radiación UV, liberando átomos de Cl y de Br. Estos átomos reaccionan con el O_3 para formar monóxidos de halógeno (ClO y BrO) y luego se regeneran en una serie de reacciones en cadena que continúan destruyendo más O_3 sin consumir el átomo de halógeno, lo que hace que el proceso sea altamente eficiente. El ciclo de destrucción del O_3 mediado por Br es 60 veces más eficiente que por Cl, aunque el Br es menos abundante en la atmósfera. La destrucción de la capa de ozono tiene consecuencias graves para la vida en la Tierra, ya que permite que más radiación UV-B llegue a la superficie, aumentando los riesgos de cáncer de piel, daños a la vegetación y alteraciones en los ecosistemas acuáticos (Caillol, S., 2011; Lucas, R. M. et al., 2015; Newman, P. A. et al., 2009).

Los halógenos también influyen en la concentración de oxidantes atmosféricos tales como el radical hidroxilo (OH) y el O_3 troposférico, que desempeñan un papel crucial en la capacidad de la atmósfera para descomponer contaminantes (Simpson, W. R. et al., 2015). Por ejemplo, los radicales de yodo y bromo pueden reaccionar con el O_3 troposférico reduciendo su concentración y afectando su capacidad oxidativa. Esto altera la química atmosférica en zonas donde los halógenos son más abundantes, como áreas costeras y regiones polares. Al reducir los niveles de O_3 , los halógenos pueden afectar la oxidación de otros compuestos en la troposfera, lo que podría llevar a la acumulación de contaminantes que normalmente serían degradados. Además, la presencia de halógenos puede modificar el ciclo de regeneración de oxidantes como el OH, afectando aún más la capacidad de la atmósfera para limpiar contaminantes (von Glasow, R. and Crutzen, P. J., 2003).

En cuanto al cambio climático, los halógenos juegan un papel indirecto en el forzamiento radiativo y en la regulación de ciertos gases de efecto invernadero, como el CH_4 (Li, Q. et al., 2022). Al reducir las concentraciones de oxidantes como OH, los halógenos pueden aumentar la vida útil del metano en la atmósfera, amplificando su efecto en el calentamiento global. Así mismo, los halógenos contribuyen a la formación de aerosoles, que tienen un papel dual en el clima: pueden reflejar la radiación solar y enfriar el clima, o absorber radiación y contribuir al calentamiento local, dependiendo de sus propiedades y ubicación (Cicerone, R. J., 1981; Ofner, J. et al., 2012). A través de estos procesos, los halógenos influyen en el balance energético de la atmósfera, aunque de forma más compleja y variable que otros gases de efecto invernadero. Su impacto en el cambio climático depende de múltiples factores, incluyendo su interacción con otros contaminantes y el contexto atmosférico en el que se encuentren.

A nivel regional, los efectos de los halógenos pueden ser especialmente marcados en áreas costeras o cercanas a fuentes de emisión industrial, donde las concentraciones de halógenos y sus compuestos derivados son mayores. En estas zonas, las emisiones de halógenos pueden afectar la calidad del aire, ya que contribuyen a la formación de partículas finas y aerosoles secundarios, los cuales son dañinos para la salud humana y pueden causar problemas respiratorios y cardiovasculares. Además, la capacidad de los halógenos para degradar ozono y otros oxidantes hace que la atmósfera sea menos efectiva en la eliminación de otros contaminantes, lo que agrava la contaminación en estas áreas. En regiones donde se emiten altos niveles de compuestos halogenados, como en zonas industriales de producción de plásticos, solventes y productos de limpieza, los halógenos pueden representar un riesgo para la salud pública y el medio ambiente, y son un factor clave en la regulación de políticas de calidad del aire.

La **Figura 1.3** ilustra la química atmosférica de los halógenos, donde los ciclos de Cl y Br contribuyen a la destrucción del O_3 a través de una serie de reacciones en las que participan especies como NO, NO_2 y OH, además de las propias especies halogenadas y el O_3 . La interacción de estos ciclos y la regeneración constante de los radicales halogenados

destacan su impacto en la destrucción catalítica del ozono, lo cual es particularmente relevante en la formación del “agujero de ozono” y en la química atmosférica de las regiones polares.

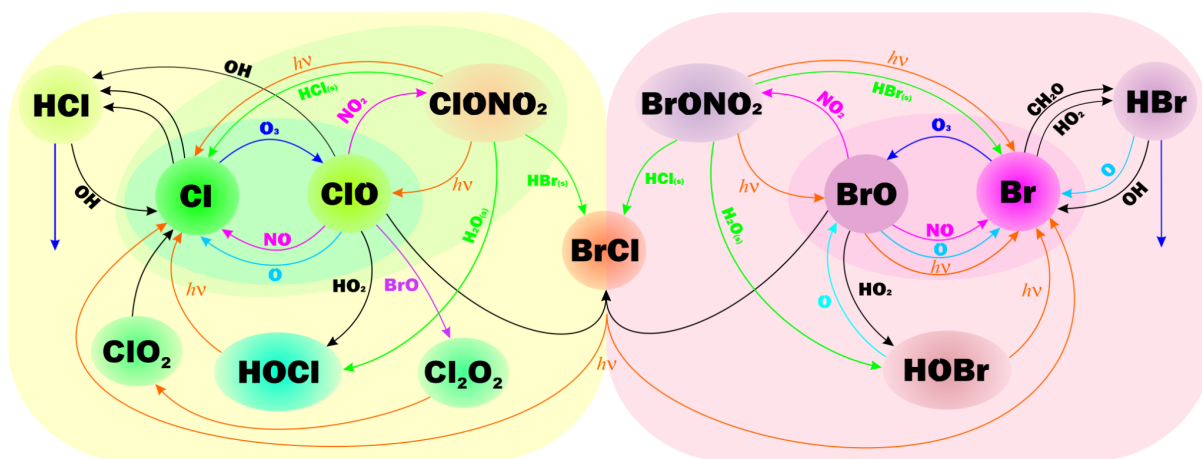


Figura 1.3 Ciclos de reacciones químicas del Cl y el Br en la atmósfera, donde participan estos elementos en sus diferentes formas frente a otras especies de interés atmosférico (HO_x , NO_x , O_x y H_2O).

1.3 La química computacional en el estudio de los mecanismos de reacción

El conocimiento detallado de los mecanismos de reacción de los halógenos en la atmósfera es fundamental para entender cómo estos elementos afectan la composición atmosférica, influyen en la calidad del aire y contribuyen a procesos de cambio climático. En este sentido, entender los mecanismos de reacción de los halógenos permite identificar los procesos químicos que subyacen a problemas ambientales importantes y establecer estrategias para mitigar sus efectos. En la estratósfera, el conocimiento de los mecanismos de reacción de los CFCs y halones ha sido crucial para explicar cómo estos compuestos liberan átomos de Cl y Br, y que, en cantidades relativamente pequeñas, pueden causar una reducción significativa de la capa de O_3 que protege a la Tierra de la radiación UV dañina. La comprensión de estos procesos ha sido esencial para el desarrollo de políticas

ambientales, como el Protocolo de Montreal, que busca limitar la emisión de CFCs y otros compuestos halogenados responsables de la destrucción de ozono. Además, la investigación en estos mecanismos ha permitido el desarrollo de compuestos alternativos a los CFCs, como los hidrofluorocarbonos (HFCs), que, aunque todavía tienen efectos ambientales, no contienen cloro ni bromo y son menos perjudiciales para la capa de ozono (**Andersen, S. O. et al., 2014**).

En la troposfera, los halógenos participan en reacciones que afectan directamente la calidad del aire y el ciclo de vida de compuestos contaminantes. Así también, pueden reaccionar con O₃ troposférico y reducir su concentración, alterando así la capacidad de la atmósfera para degradar contaminantes y VOCs. Esto tiene implicaciones directas en la oxidación de contaminantes, como el metano, cuya vida útil en la atmósfera depende en gran medida de la concentración de oxidantes disponibles (**Sherwen, T., et al., 2016; Wang, X. et al., 2021**). Comprender estos mecanismos de reacción en la troposfera es esencial para predecir cómo variaciones en las concentraciones de halógenos pueden modificar la capacidad oxidativa de la atmósfera y, en consecuencia, afectar la vida útil y distribución de gases de efecto invernadero.

Para analizar los mecanismos de reacción de los halógenos en detalle, los científicos emplean modelos computacionales avanzados que permiten simular el comportamiento de estos elementos y de las especies que los contienen en la atmósfera bajo diferentes condiciones. Estos modelos incluyen métodos como la teoría funcional de densidad (DFT) y métodos ab-initio, que ayudan a calcular los perfiles de energía y las estructuras de los intermediarios de reacción en las interacciones de los halógenos con otros compuestos atmosféricos (**Braña, P. and Sordo, J. A., 2003; Shamasundar, K. R. and Arunan, E., 2001**). Los modelos computacionales permiten explorar condiciones que serían difíciles de replicar experimentalmente y proporcionar datos precisos sobre las velocidades de reacción, la estabilidad de los productos y la influencia de factores externos, como la radiación solar y la presencia de partículas de aerosol. La simulación computacional ha sido fundamental para validar y complementar estudios experimentales, permitiendo a los investigadores

comprender de forma más exhaustiva los mecanismos de reacción de los halógenos. Gracias a estos modelos, se han identificado reacciones previamente desconocidas y se ha mejorado el entendimiento de procesos complejos, como la formación de radicales halógenos y su participación en reacciones en cadena.

1.4 Mecanismos de reacción en términos de interacciones moleculares.

Las distintas estructuras que se forman o se rompen en un mecanismo de reacción pueden ser explicadas en términos de las interacciones moleculares que las estabilizan o desestabilizan. Así, muchas de las reacciones químicas se dan gracias a atracciones electrostáticas entre grupos con cargas opuestas, que forman complejos intermediarios antes de que se formen o se rompan enlaces (Fujimoto, H. and Inagaki, S., 1977; Morokuma, K., 1977). Otro tipo de interacciones son las de Van der Waals, que aunque son más débiles que las electrostáticas, son cruciales en reacciones que involucran moléculas grandes o muchas fases intermedias. Las interacciones intermoleculares también pueden orientar a las moléculas de cierta manera para facilitar la reacción química.

Las interacciones moleculares constituyen un tópico vital en la investigación científica, y son el punto de partida de muchas reacciones químicas. En los últimos años, en el Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP), se han realizado contribuciones a la comprensión de variadas interacciones moleculares, destacándose los trabajos relacionados con un tipo particular de interacción, que es el enlace de halógeno (Angelina, E. L. et al., 2013; Buralli, G. J. et al., 2017; Duarte, D. J. et al., 2016). Si bien es cierto que en estos últimos años ha habido una importante producción científica sobre estas interacciones, no se conocen características de los EXs cuando intervienen radicales halogenados de interés atmosférico. Resulta interesante explorar estas interacciones, ya que las mismas en muchas situaciones están sometidas a condiciones de presión, temperaturas y radiación muy diferentes a las que se tienen en un laboratorio convencional. Además, el

conocimiento de cómo estas interacciones afectan al mecanismo, la fotoquímica y la cinética, contribuirán sin dudas a una mejor comprensión del complejo mundo de las reacciones atmosféricas.

1.5 El enlace de halógeno

Los enlaces de halógeno (EXs) son un tipo de interacción no covalente en la que un átomo de halógeno (X), generalmente cloro, bromo o yodo, actúa como un aceptor de electrones en una interacción atractiva con un átomo o grupo dador, que a menudo tiene carga negativa o alta densidad electrónica $[\rho(\mathbf{r})]$. En términos estructurales, el EX se caracteriza por la presencia de una región de carga positiva, en la dirección opuesta al enlace covalente entre el halógeno y su átomo unido, conocida como “ σ -hole” o “hueco sigma”. Esta región electropositiva es la que permite al halógeno interactuar con el donador de electrones, formando una estructura que en apariencia es similar a la de un enlace covalente, pero que opera mediante interacciones electrostáticas y de dispersión en lugar de compartir electrones (Politzer, P. et al., 2013).

La **Figura 1.4** muestra la disposición espacial y distribución de carga característica de un EX, utilizando una representación esquemática de la región de interacción entre un átomo de halógeno (X) y otras especies. El átomo X se encuentra unido covalentemente a un grupo R (que puede ser un resto molecular) y que interactúa de forma no covalente con una especie B, orientada en la dirección del “ σ -hole” del halógeno (región azul). El gradiente de colores indica la distribución asimétrica de la densidad de carga alrededor del átomo de halógeno, característica de estas interacciones. En la figura, la región roja cerca de R representa una zona donde existe una carga parcial negativa (δ^-), asociada con el enlace covalente entre R y X. A medida que nos alejamos del enlace covalente, la densidad electrónica disminuye, generando una región de carga parcial positiva (δ^+), indicada en azul. Esta área es lo que se conoce como el σ -hole, que se alinea en la dirección opuesta al enlace

covalente R-X, y es responsable de la capacidad del halógeno para actuar como un aceptor de electrones en enlaces no covalentes, como los EXs. El grupo B puede entonces interactuar con esta región de carga positiva, estableciendo un EX caracterizado por la atracción electrostática entre el σ -hole y el grupo B.

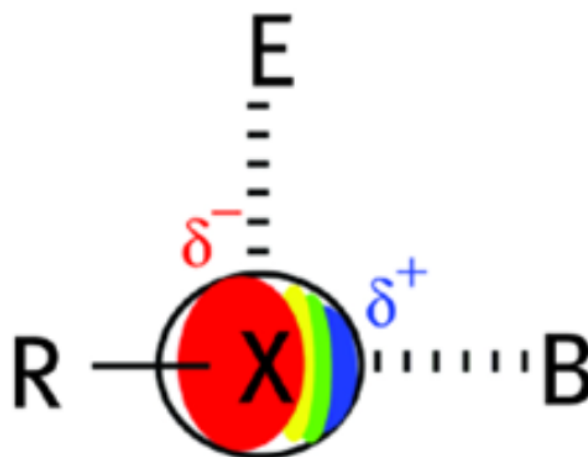


Figura 1.4 Representación esquemática de la distribución de carga en un EX convencional.

El eje R-X $\cdots$ B representa el alineamiento preferido de los participantes en el EX, donde la especie B interactúa en dirección al σ -hole generado en X. Esto refleja el comportamiento análogo al de un enlace de hidrógeno (EH), en el que un átomo con una densidad de carga parcial positiva interactúa con un átomo o grupo rico en electrones. Sin embargo, existen diferencias clave: mientras que el EH involucra a un hidrógeno unido a elementos altamente electronegativos (como oxígeno, nitrógeno o flúor), el EX puede involucrar a halógenos más grandes y menos electronegativos, como el bromo o el yodo, lo que resulta en interacciones de mayor alcance pero generalmente más débiles que los EHs. Además, el σ -hole es una característica específica de los átomos de halógeno que no se observa en los EHs (Clark, T., 2013), ya que dependen de la distribución asimétrica de la densidad de carga electrónica. Cuanto más grande es el halógeno involucrado (como en el

caso de bromo o yodo), mayor será la anisotropía en la distribución de la carga electrónica, debido a su mayor polarizabilidad. Por lo tanto, el σ -hole es más prominente y esto facilita la formación de EXs más fuertes y de mayor alcance (**Politzer, P. et al., 2013**).

Los EXs pueden encontrarse en una variedad de sistemas químicos. Estos incluyen sistemas biológicos, donde los EXs han sido observados en interacciones de proteínas y en estructuras cristalinas de moléculas orgánicas e inorgánicas, así como en materiales sólidos donde contribuyen a la estabilidad de redes supramoleculares (**Auffinger, O. et al., 2004; Mukherjee, A. et al., 2014**). También se encuentran en química de materiales y diseño farmacéutico, donde pueden estabilizar complejos moleculares y afectar la solubilidad y la actividad biológica de compuestos halogenados (**Baldrighi, M. et al., 2013**). En fase gaseosa, los EXs también pueden observarse en especies transitorias o complejos de moléculas pequeñas, donde desempeñan un papel en la organización estructural y en el alineamiento de moléculas en reacciones químicas (**Cavallo, G. et al., 2016**).

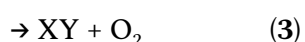
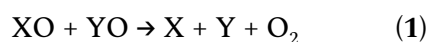
La importancia de estudiar los EXs radica en su influencia en la reactividad y en la estabilidad de sistemas químicos. Estas interacciones tienen aplicaciones directas en el diseño de nuevos materiales y en la química supramolecular, ya que pueden usarse para construir redes moleculares altamente ordenadas y estables (**Gilday, L. C. et al., 2015**). En bioquímica, la presencia de EXs en fármacos puede influir en su afinidad de unión y su selectividad, aspectos críticos para la eficacia farmacológica (**Xu, Z. et al., 2014**). Además, en química ambiental, los EXs pueden afectar la persistencia y la reactividad de compuestos halogenados en la atmósfera, lo que tiene implicaciones para la formación y degradación de contaminantes atmosféricos (**Evangelisti, L. et al., 2011; Wang, P. et al., 2017**).

Existen antecedentes respecto a los EXs en fase gaseosa (**Jungbauer, S. H. et al., 2015; Politzer, P. and Murray, J. S., 2013**). Estos enlaces pueden observarse en estudios de complejos de halógenos con otros gases o con aniones en experimentos de espectrometría de masas, lo que permite analizar su fuerza y orientación en ausencia de efectos de

solvatación (Ganske, J. A. et al., 2019; Zhang, X. et al., 2019). En fase gaseosa, los EXs tienden a ser más fuertes y duraderos debido a la falta de interferencia de otros solventes o partículas, lo que facilita su estudio directo y ayuda a profundizar en la comprensión de su papel en la reactividad química. Estudios computacionales han mostrado que los EXs pueden guiar la orientación de los reactivos y estabilizar intermediarios de reacción, lo que sugiere su importancia en rutas de reacción específicas (Guha, S. et al., 2017).

1.6 Antecedentes de los sistemas de estudio

Existe una gran variedad de reacciones atmosféricas en las que intervienen los radicales monóxidos de halógeno (XO, con X=Cl, Br, I) y para las cuales se conocen datos cinéticos, termoquímicos de los mecanismos de reacción (Bedjanian, Y. and Poulet, G., 2003). En general, las reacciones entre las especies XO podemos escribirlas como:



El canal de reacción que se siga dependerá de las especies halogenadas involucradas. En la auto-reacción del ClO, el producto principal es el ClOClO (canal 4) que en la troposfera es descompuesto térmica o fotoquímicamente a ClO nuevamente. Resulta lógico pensar que el primer paso para la formación del compuesto ClOClO es la formación del EX ClO...ClO, sin embargo, en lo mejor de nuestro conocimiento, no se han publicado trabajos que mencionen la formación de este complejo. El canal principal para la auto-reacción del BrO (85 % a 298 K) es aquel que produce dos átomos de Br (canal 1) y en menor proporción (15 %) otro que produce las moléculas Br₂ y O₂ (canal 3). Los productos principales (80 %) de la

reacción $\text{BrO} + \text{IO}$ son OIO y Br (canal 2) y en menor proporción (20 %) $\text{I} + \text{Br} + \text{O}_2$ (canal 1). En la formación del intermediario OIO , pareciera que el primer paso para esta reacción es la formación del EX $\text{IO}\cdots\text{IO}$, sin embargo tampoco se ha planteado esta posibilidad. Los productos principales de la auto-reacción del IO son OIO y IOIO . En estas reacciones tampoco se ha informado sobre la formación de los EXs $\text{O}\cdots\text{I}$. La reacción entre el BrO y el ClO conduce a la formación de OClO (a menudo considerado como un marcador de bromo). Cálculos preliminares realizados en el LEMyP, muestran que el primer paso de la reacción es la formación del complejo $\text{OCl}\cdots\text{OBr}$, cuyas características geométricas y electrónicas permiten caracterizarlo como un EX convencional.

De forma análoga en el estudio de las reacciones $\text{X} + \text{O}_3 \rightarrow \text{XO} + \text{O}_2$ se ha planteado la existencia de complejos intermediarios $\text{XO}\cdots\text{OO}$ en conformaciones *cis* y *trans* (Tyrrell, J. et al., 2001). Sin embargo, no se ha considerado la formación del complejo $\text{X}\cdots\text{O}-\text{O}_2$, que de acuerdo a nuestros cálculos realizados al nivel MP2/aug-cc-pVTZ tiene una energía de interacción de -8.3 kJ/mol. En este punto resulta interesante plantearse si las interacciones $\text{X}\cdots\text{O}$ pueden considerarse como EXs, ya que en las recomendaciones dada por la IUPAC (Desiraju, G. R. et al., 2013) para el EX, esta situación no está contemplada. Sin embargo, hemos observado que los átomos de halógeno aislados tienen una distribución asimétrica de ρ , similar a la que presentan los halógenos unidos covalentemente R-X . Por lo tanto, pareciera que las interacciones de tipo $\text{X}\cdots\text{B}$ (con $\text{B} = \text{N}, \text{O}, \text{C}, \dots$) también pueden ser consideradas EXs.

Por otra parte, los derivados halogenados del formaldehído XYCO ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) desempeñan un papel importante en la química de la troposfera superior y de la estratósfera. Estos compuestos son los principales productos de la fotólisis de derivados halogenados del CH_4 en presencia de O_2 (Bilde, M. et al., 1998). Algunas de estas moléculas han sido investigadas en el contexto de los mecanismos de reacción que conducen a la destrucción de la capa de O_3 , ya que las mismas pueden actuar como reservorios de átomos de halógeno (Dixon, D. A. et al., 2000). Las moléculas XYCO liberan los átomos de de halógeno en dos etapas: i) $\text{YXCO} \rightarrow \text{Y} + \text{XCO}$, y ii) $\text{XCO} \rightarrow \text{CO} + \text{X}$. A pesar de la importancia

potencial de estos compuestos, ha habido pocos estudios que han suministrado información estructural y energética fiable, especialmente para los radicales XCO.

De acuerdo a Della Védova y col., la formación de los derivados halogenados del formaldehído YXCO comienza con la estabilización de los complejos moleculares $YX\cdots CO/XY\cdots CO/YX\cdots OC/XY\cdots OC$ (Romano, R. M. et al., 2005). Luego, si el dihalógeno es XCl (X = Cl, Br, I) se forma el radical ClCO, para luego dar lugar a la entrada del segundo átomo de halógeno para formar el dihaluro de carbonilo correspondiente ClXCO. Algo similar ocurre cuando el dihalógeno es XBr (X = Br, I), en cuyo caso primero se forma el radical BrCO y luego el dihaluro BrXCO. Por otra parte, existe controversia respecto a las especies que se forman cuando se enfrenta el átomo de yodo a la molécula de CO. Bridgeman, por medio de cálculos DFT (BP86VWN/TZ) predice dos estructuras, el radical ICO con un enlace covalente I-C de 2.396 Å y un ángulo de enlace I-C=O de 180° (Bridgeman, A. J., 2001). Para este mismo sistema, utilizando elevados métodos de cálculo de estructura electrónica [MP2, CCSD, CCSD(T)/aug-cc-pVXZ (con X = D, T, Q)] Lapere y col. predicen dos complejos moleculares $I\cdots CO$ y $I\cdots OC$, ambos con una geometría lineal. Además, informan que los intentos por localizar el radical ICO utilizando métodos MP2, CCSD y CCSD(T) resultan en la convergencia al complejo lineal $I\cdots CO$ (Lapere, K. M. et al., 2012).

Resulta interesante entender la geometría de estos complejos $X\cdots CO$ y radicales XCO, pues es lógico pensar que los radicales XCO tienen una geometría angular con una hibridación sp^2 para el átomo de carbono. En el caso del FCO y del ClCO con geometría angular no han sido detectados experimentalmente ni predichos por cálculos teóricos. No hay razones para pensar que los radicales XCO (X= Br, I) no se formen. Cálculos preliminares realizados en el LEMyP sugieren que posterior a la fotodisociación del dihalógeno YX son tres las especies químicas que se producen: los complejos $X\cdots CO$ y $X\cdots OC$ y los radicales XCO. Los complejos $X\cdots CO$ tienen una estructura geométrica cuasi-lineal con estabilidades relativas respecto a las especies aisladas de -6,1 kJ/mol para X=Cl, y de -9,6 kJ/mol para X = Br. Los radicales XCO tienen una geometría angular y

estabilidades relativas de -19,4 kJ/mol para X=Cl y de -6,8 kJ/mol para X=Br. Por lo tanto, resulta evidente que en el seguimiento de la reacción $\text{Cl} + \text{CO} \rightarrow \text{Cl}\cdots\text{CO} \rightarrow \text{ClCO}$ se detecte fácilmente el radical ClCO por ser este más estable que el complejo $\text{Cl}\cdots\text{CO}$. Por el contrario, en la reacción $\text{Br} + \text{CO} \rightarrow \text{Br}\cdots\text{CO} \rightarrow \text{BrCO}$ se detecta sólo el complejo $\text{Br}\cdots\text{CO}$ (Romano, R. M. and Downs, A. J., 2003), lo cual también resulta lógico, pues este es más estable que el radical BrCO. De acuerdo a nuestro conocimiento, aún no se ha informado acerca de la detección experimental de los complejos $\text{X}\cdots\text{CO}$ y $\text{X}\cdots\text{OC}$ cuando X=F, Cl.

La formación de los complejos $\text{YX}\cdots\text{CO}$ debilita el enlace Y-X, favoreciendo su fotodisociación. Además, parece ser que la formación del complejo $\text{YX}\cdots\text{CO}$ es el primer paso en la reacción $\text{X} + \text{CO} \rightarrow \text{XCO}$. Es decir, la formación del complejo molecular $\text{YX}\cdots\text{CO}$ (X=F, Cl, Br, I) tiene influencia tanto en el mecanismo como en la cinética de las reacciones $\text{YX} + \text{CO} \rightarrow \text{YXCO}$.

1.7 Objetivos de la Tesis

El objetivo general planteado para esta tesis fue contribuir al conocimiento de la estructura, la reactividad y las propiedades electrónicas de especies químicas que pueden actuar como reservorio de átomos de halógeno y especies halogenadas reactivas, presentes en la atmósfera terrestre. Para llevar a cabo este objetivo general, se definió un conjunto de objetivos específicos, que consisten en:

O1- Determinar la influencia que tiene la formación de los EXs tanto en el mecanismo como en la cinética de: i) las auto-reacciones de los radicales óxidos halogenados (XO) y ii) las reacciones de los XO con otras especies de interés atmosférico (O_3 , HO, NO, etc).

O2- Replantear, por medio del análisis conjunto de datos experimentales y teóricos: i) los mecanismos de las reacciones $\text{YX} + \text{CO} \rightarrow \text{Y} + \text{XCO} \rightarrow \text{YXCO}$ (Y, X = F, Cl, Br, I), donde X e Y pueden ser iguales o diferentes; ii) la estructura electrónica-molecular (linear o angular) de los radicales XCO.

O3- Determinar en forma teórica y comparar con datos experimentales (cuando sea posible) las propiedades termoquímicas de las especies involucradas en las reacciones seleccionadas en los ítems O1 y O2 y sus constantes cinéticas.

O4- Determinar si las interacciones $X\cdots Z-R$ ($X = F, Cl, Br, I$ y $Z = N, O, C$) tienen las mismas características estructurales, energéticas y electrónicas que los bien conocidos EXs.

1.8 Referencias

- Andersen, S. O., Brack, D., & Depledge, J. (2014). A global response to HFCs through fair and effective ozone and climate policies. The Royal Institute of International Affairs.
- Angelina, E. L., Duarte, D. J., & Peruchena, N. M. (2013). Is the decrease of the total electron energy density a covalence indicator in hydrogen and halogen bonds?. *Journal of molecular modeling*, 19, 2097-2106.
- Auffinger, P., Hays, F. A., Westhof, E., & Ho, P. S. (2004). Halogen bonds in biological molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 101(48), 16789-16794.
- Baldrighi, M., Cavallo, G., Chierotti, M. R., Gobetto, R., Metrangolo, P., Pilati, T., & Terraneo, G. (2013). Halogen bonding and pharmaceutical cocrystals: The case of a widely used preservative. *Molecular Pharmaceutics*, 10(5), 1760-1772.
- Bedjanian, Y., & Poulet, G. (2003). Kinetics of halogen oxide radicals in the stratosphere. *Chemical reviews*, 103(12), 4639-4656.
- Bilde, M., Wallington, T. J., Ferronato, C., Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Estupinan, E., & Haberkorn, S. (1998). Atmospheric chemistry of CH_2BrCl , $CHBrCl_2$, $CHBr_2Cl$, $CF_3CHBrCl$, and CBr_2Cl_2 . *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(11), 1976-1986.
- Braña, P., & Sordo, J. A. (2003). Theoretical approach to the mechanism of reactions between halogen atoms and unsaturated hydrocarbons: The Cl^+ propene reaction. *Journal of computational chemistry*, 24(16), 2044-2062.

- Brasseur, G. P., Schultz, M., Granier, C., Saunois, M., Diehl, T., Botzet, M., & Walters, S. (2006). Impact of climate change on the future chemical composition of the global troposphere. *Journal of Climate*, 19(16), 3932-3951.
- Bridgeman, A. J. (2001). Main group monocarbonyls. *Inorganica Chimica Acta*, 321(1-2), 27-41.
- Buralli, G. J., Petelski, A. N., Peruchena, N. M., Sosa, G. L., & Duarte, D. J. (2017). Multicenter (FX)_n/NH₃ Halogen Bonds (X = Cl, Br and n= 1-5). QTAIM Descriptors of the Strength of the X...N Interaction. *Molecules*, 22(11), 2034.
- Caillol, S. (2011). Fighting global warming: the potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12(1), 1-19.
- Cavallo, G., Metrangolo, P., Milani, R., Pilati, T., Priimagi, A., Resnati, G., & Terraneo, G. (2016). The halogen bond. *Chemical reviews*, 116(4), 2478-2601.
- Cicerone, R. J. (1981). Halogens in the atmosphere. *Reviews of Geophysics*, 19(1), 123-139.
- Clark, T. (2013). σ -Holes. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 3(1), 13-20.
- Damata, L. (1974). Transition from the homosphere to the heterosphere in the terrestrial atmosphere. Ph. D. Thesis.
- Desiraju, G. R., Ho, P. S., Kloo, L., Legon, A. C., Marquardt, R., Metrangolo, P., & Rissanen, K. (2013). Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and applied chemistry*, 85(8), 1711-1713.
- Dixon, D. A., Peterson, K. A., & Francisco, J. S. (2000). The molecular structures and energetics of Cl₂CO, ClCO, Br₂CO, and BrCO. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(26), 6227-6232.

- Duarte, D. J., Sosa, G. L., Peruchena, N. M., & Alkorta, I. (2016). Halogen bonding. The role of the polarizability of the electron-pair donor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(10), 7300-7309.
- Elkins, J. W. (1999). Chlorofluorocarbons (CFCs). *The Chapman & Hall Encyclopedia of Environmental Science*, 78-80.
- Evangelisti, L., Feng, G., Écija, P., Cocinero, E. J., Castaño, F., & Caminati, W. (2011). The halogen bond and internal dynamics in the molecular complex of CF₃Cl and H₂O. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(34), 7807-7810.
- Fujimoto, H., & Inagaki, S. (1977). Orbital interaction and chemical bonds. Polarization in chemical reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 99(23), 7424-7432.
- Ganske, J. A., Wingen, L. M., Perraud, V., & Finlayson-Pitts, B. J. (2019). Role of gas-phase halogen bonding in ambient chemical ionization mass spectrometry utilizing iodine. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(7), 1315-1328.
- Gilday, L. C., Robinson, S. W., Barendt, T. A., Langton, M. J., Mullaney, B. R., & Beer, P. D. (2015). Halogen bonding in supramolecular chemistry. *Chemical reviews*, 115(15), 7118-7195.
- Graedel, T. (2012). *Chemical compounds in the atmosphere*. Elsevier.
- Guha, S., Kazi, I., Nandy, A., & Sekar, G. (2017). Role of Lewis-base-coordinated halogen (I) intermediates in organic synthesis: the journey from unstable intermediates to versatile reagents. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017(37), 5497-5518.
- Hobbs, P. V. (2000). *Introduction to atmospheric chemistry*. Cambridge University Press.
- Jungbauer, S. H., Schindler, S., Herdtweck, E., Keller, S., & Huber, S. M. (2015). Multiple multidentate halogen bonding in solution, in the solid state, and in the (calculated) gas phase. *Chemistry—A European Journal*, 21(39), 13625-13636.
- Lagzi, I., Mészáros, R., Gelybo, G., & Leelossy, A. (2013). *Atmospheric chemistry*.

- Lapere, K. M., LaMacchia, R. J., Quak, L. H., Kettner, M., Dale, S. G., McKinley, A. J., & Wild, D. A. (2012). Anion Photoelectron Spectra and Ab Initio Calculations of the Iodide–Carbon Monoxide Clusters: $I\cdots(CO)_n$, $n= 1-4$. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(14), 3577-3584.
- Li, Q., Fernandez, R. P., Hossaini, R., Iglesias-Suarez, F., Cuevas, C. A., Apel, E. C., & Saiz-Lopez, A. (2022). Reactive halogens increase the global methane lifetime and radiative forcing in the 21st century. *Nature Communications*, 13(1), 2768.
- Liu, S. S., Yang, G. P., He, Z., Gao, X. X., & Xu, F. (2021). Oceanic emissions of methyl halides and effect of nutrients concentration on their production: A case of the western Pacific Ocean (2° N to 24° N). *Science of the Total Environment*, 769, 144488.
- Lucas, R. M., Norval, M., Neale, R. E., Young, A. R., De Gruijl, F. R., Takizawa, Y., & Van der Leun, J. C. (2015). The consequences for human health of stratospheric ozone depletion in association with other environmental factors. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 14(1), 53-87.
- Morokuma, K. (1977). Why do molecules interact? The origin of electron donor-acceptor complexes, hydrogen bonding and proton affinity. *Accounts of Chemical Research*, 10(8), 294-300.
- Mukherjee, A., Tothadi, S., & Desiraju, G. R. (2014). Halogen bonds in crystal engineering: like hydrogen bonds yet different. *Accounts of Chemical Research*, 47(8), 2514-2524.
- Newman, P. A., Oman, L. D., Douglass, A. R., Fleming, E. L., Frith, S. M., Hurwitz, M. M., & Velders, G. J. M. (2009). What would have happened to the ozone layer if chlorofluorocarbons (CFCs) had not been regulated?. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(6), 2113-2128.
- Ofner, J., Balzer, N., Buxmann, J., Grothe, H., Schmitt-Kopplin, P., Platt, U., & Zetzsch, C. (2012). Halogenation processes of secondary organic aerosol and

- implications on halogen release mechanisms. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(13), 5787-5806.
- Politzer, P., Murray, J. S., & Clark, T. (2013). Halogen bonding and other σ -hole interactions: A perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(27), 11178-11189.
 - Prather, M. J., & Watson, R. T. (1990). Stratospheric ozone depletion and future levels of atmospheric chlorine and bromine. *Nature*, 344(6268), 729-734.
 - Romano, R. M., & Downs, A. J. (2003). Matrix-isolated van der Waals complexes formed between CO and dihalogen molecules, XY with X, Y= Cl, Br, or I. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(27), 5298-5305.
 - Romano, R. M., Della Védova, C. O., Downs, A. J., Tobón, Y. A., & Willner, H. (2005). New Members of an Old Family: Isolation of IC(O)Cl and IC(O)Br and Evidence for the Formation of Weakly Bound Br...CO. *Inorganic chemistry*, 44(9), 3241-3248.
 - Rüdiger, J., Gutmann, A., Bobrowski, N., Liotta, M., De Moor, J. M., Sander, R., & Hoffmann, T. (2021). Halogen activation in the plume of Masaya volcano: field observations and box model investigations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(5), 3371-3393.
 - Saiz-Lopez, A., & von Glasow, R. (2012). Reactive halogen chemistry in the troposphere. *Chemical Society Reviews*, 41(19), 6448-6472.
 - Shamasundar, K. R., & Arunan, E. (2001). Chlorofluoroamines: Ab initio and DFT studies on their structure, enthalpies of formation, and unimolecular reaction pathways. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(37), 8533-8540.
 - Sherwen, T., Schmidt, J. A., Evans, M. J., Carpenter, L. J., Großmann, K., Eastham, S. D., & Ordóñez, C. (2016). Global impacts of tropospheric halogens (Cl, Br, I) on oxidants and composition in GEOS-Chem. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(18), 12239-12271.

- Simpson, W. R., Brown, S. S., Saiz-Lopez, A., Thornton, J. A., & von Glasow, R. (2015). Tropospheric halogen chemistry: Sources, cycling, and impacts. *Chemical reviews*, 115(10), 4035-4062.
- Simpson, W. R., Von Glasow, R., Riedel, K., Anderson, P., Ariya, P., Bottenheim, J., & Wolff, E. (2007). Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(16), 4375-4418.
- Smith, A. K. (2012). Interactions between the lower, middle and upper atmosphere. *Space science reviews*, 168, 1-21.
- Staunton-Sykes, J., Aubry, T. J., Shin, Y. M., Weber, J., Marshall, L. R., Luke Abraham, N., & Schmidt, A. (2021). Co-emission of volcanic sulfur and halogens amplifies volcanic effective radiative forcing. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(11), 9009-9029.
- Tyrrell, J., Kar, T., & Bartolotti, L. J. (2001). A study of the mechanism of the reaction between ozone and the chlorine atom using density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(16), 4065-4070.
- von Glasow, R., & Crutzen, P. J. (2003). Tropospheric halogen chemistry. *Treatise on Geochemistry*, 4, 347.
- Wang, P., Zhao, N., & Tang, Y. (2017). Halogen bonding in the complexes of CH₃I and CCl₄ with oxygen-containing halogen-bond acceptors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(26), 5045-5055.
- Wang, X., Jacob, D. J., Downs, W., Zhai, S., Zhu, L., Shah, V., & Thornton, J. A. (2021). Global tropospheric halogen (Cl, Br, I) chemistry and its impact on oxidants. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(18), 13973-13996.
- Xu, Z., Yang, Z., Liu, Y., Lu, Y., Chen, K., & Zhu, W. (2014). Halogen bond: its role beyond drug-target binding affinity for drug discovery and development. *Journal of chemical information and modeling*, 54(1), 69-78.

- Zhang, X., Liu, G., Ciborowski, S., Wang, W., Gong, C., Yao, Y., & Bowen, K. (2019). Spectroscopic measurement of a halogen bond energy. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(33), 11400-11403.

CAPÍTULO 2

Fundamentos y Metodología

2.1 Introducción

En este capítulo se presentarán los fundamentos teóricos y metodológicos que sustentan el desarrollo de esta tesis, enfocándonos en los métodos computacionales y los principios de la química cuántica que se emplearon en el estudio de las propiedades y reactividad de los sistemas moleculares abordados. Se introducirá, en primer lugar, el concepto de función de onda (Ψ) y las formas de representarla, una de las piezas centrales en la descripción del comportamiento electrónico de las moléculas.

Para resolver el comportamiento electrónico de los sistemas, exploraremos diversas metodologías que permiten obtener Ψ y extraer información útil para caracterizar molecularmente los sistemas de estudio. Se abordarán desde los métodos clásicos como el Hartree-Fock, que establece una aproximación mono-referencial básica, hasta los métodos post-Hartree-Fock y multi-referenciales, necesarios para describir con mayor precisión los efectos de correlación electrónica y las interacciones complejas. Asimismo, se discutirá la importancia de los métodos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), ampliamente utilizados en química computacional, y cómo estos se sitúan en la escala de Jacob, que clasifica los tipos de funcionales en función de su precisión y complejidad.

Adicionalmente, se detallarán los métodos para optimizar las geometrías moleculares y hallar puntos estacionarios sobre la superficie de energía potencial, lo cual es crucial para entender la estabilidad y reactividad de las moléculas. Finalmente, se abordarán las aplicaciones prácticas de la función de onda obtenida, incluyendo la evaluación de propiedades observables. Se describirá cómo analizar y extraer información de la función de onda para estudiar interacciones moleculares, caracterizar la reactividad química y evaluar propiedades espectroscópicas, lo cual permite vincular las predicciones teóricas con las observaciones experimentales y comprender mejor los sistemas de estudio. Finalmente se hablará un poco de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, que representa una

herramienta importante para el estudio de la estructura electrónica, basada en la topología de $\rho(\mathbf{r})$ y sus funciones derivadas.

2.2 La función de onda (Ψ)

El estudio de la estructura electrónica es fundamental para entender el comportamiento de la materia a nivel subatómico, ya que describe cómo los electrones participan en las interacciones interatómicas e intermoleculares, influenciando propiedades esenciales como la reactividad química entre especies, su solubilidad y estabilidad térmica. Para estudiar la estructura electrónica de un sistema molecular, es necesario recurrir a los principios de la mecánica cuántica, que permiten describir el comportamiento de las partículas del sistema en términos de una función de onda Ψ (Levine, I. N., 2001; Szabo, A. and Ostlund, N. S., 1989). La función Ψ es una entidad matemática que contiene información clave sobre la distribución espacial de los electrones, sus energías permitidas y la probabilidad de encontrarlos en el espacio tridimensional. Esta función se obtiene como solución de la ecuación de Schrödinger, dada en su forma general como:

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

, donde $\hat{H}$ es el operador Hamiltoniano y E representa la energía total del sistema (Schrödinger, E., 1926). Las expresiones específicas de $\hat{H}$ y Ψ dependen de las características del sistema en estudio, y la **ecuación 2.1** establece que al aplicar el operador $\hat{H}$ sobre la función de onda Ψ obtenemos la energía total (E) del sistema. Los operadores son reglas matemáticas que al aplicar sobre una función, transforman a esta última en una nueva función. En la **ecuación 2.1** la nueva función es la misma que la original (Ψ), pero multiplicada por el escalar E .

2.3 Formas de representar a Ψ

La función Ψ puede representarse de diversas formas, y suele expresarse en términos de una combinación lineal de funciones base $\{\Psi_i\}$, como se muestra en la **ecuación 2.2**:

$$\Psi = \sum a_i \Psi_i \quad (2.2)$$

donde a_i es el coeficiente de combinación lineal correspondiente a la función Ψ_i . Esta descomposición de Ψ permite trabajar con funciones individuales más simples. Si las funciones Ψ_i son además ortogonales, se puede tratar cada una de ellas de forma independiente. Esto implica que la información del sistema contenida en el elemento de la base Ψ_i es exclusiva de dicha función y no es compartida por ningún otro elemento de la misma base $\Psi_j \neq \Psi_i$.

Una manera conveniente de representar Ψ es utilizando como base un conjunto de autofunciones $\{\varphi_i\}$ del operador $\hat{H}$. Estas autofunciones cumplen con la siguiente ecuación llamada **ecuación de autovalores**:

$$\hat{H}\Psi = \hat{H} \sum \varphi_i = \sum e_i \varphi_i \quad (2.3)$$

donde e_i es el autovalor asociado a la autofunción φ_i del operador $\hat{H}$. Los elementos de la base $\{\varphi_i\}$ son ortogonales, lo que permite expresar a la función de onda Ψ en términos de estados (que son las autofunciones φ_i) con sus respectivas energías (los autovalores e_i). Esta representación facilita el análisis de la estructura electrónica, al vincular cada estado con su energía asociada, proporcionando así una descripción detallada de las contribuciones electrónicas en la energía total del sistema.

Una base ortogonal presenta ventajas significativas en la representación de Ψ , y su normalización permite extraer directamente la contribución (o peso) de cada autofunción φ_i al estado total. Esta contribución se puede evaluar a partir del cuadrado del coeficiente de

combinación lineal (a_i^2), deducido a partir de la interpretación de probabilidad de Born aplicado a un estado Ψ (Falkenburg, B. and Mittelstaedt, P., 2009; Guisasu, S., 1987):

$$\int \Psi^* \Psi \delta q = 1 \quad (2.4)$$

$$\int \Psi^* \Psi \delta q = \int \left(\sum a_i^* \varphi_i^* \right) \left(\sum a_i \varphi_i \right) \delta q \quad (2.5)$$

$$= \int \left(\sum a_i^* \varphi_i^* \right) \left(\sum a_i \varphi_i \right) \delta q = \int \left(a_i^* a_i \sum \varphi_i^* \varphi_i \right) \delta q \quad (2.6)$$

$$= \sum |a_i|^2 \int |\varphi_i|^2 \delta q = \sum |a_i|^2 \quad (2.7)$$

$$\sum |a_i|^2 = 1 \quad (2.8)$$

donde la suma de las contribuciones a_i^2 de todos los estados φ_i es igual a 1, lo cual representa el 100% de Ψ . Una expresión más general, de la cual se deriva la **ecuación 2.4**, es la siguiente:

$$\int \Psi_i^* \Psi_j \delta q \quad (2.9)$$

donde las funciones Ψ_i y Ψ_j corresponden a dos estados distintos. Esta integral da como resultado un número que indica la proyección de la función Ψ_j sobre la función Ψ_i . En otras palabras, estamos representando a la función Ψ_j usando de base a la función Ψ_i , siendo esta última indicada en su forma compleja conjugada (designada por un asterisco). Esta proyección se interpreta como el solapamiento entre ambos estados. Si se trabaja exclusivamente con funciones de estado ortonormales, la integral será 0 para $i \neq j$, reflejando dos estados sin solapamiento, y 1 para $i=j$, indicando el 100% de solapamiento de una

función consigo misma. Asimismo, si aplicamos la **ecuación 2.9** con la función $\Psi_i^* = \Psi^* = \sum a_i^* \varphi_i^*$ y la función $\Psi_j = H\Psi = H\sum a_i \varphi_i$ tenemos que:

$$\int (\Psi^*) \hat{H} \Psi \delta q = \int \left(\sum a_i^* \varphi_i^* \right) \hat{H} \left(\sum a_i \varphi_i \right) \delta q \quad (2.10)$$

$$= \int \left(\sum a_i^* \varphi_i^* \right) \left(\sum a_i e_i \varphi_i \right) \delta q \quad (2.11)$$

$$= \int \left[e_i (a_i^* a_i) \sum \varphi_i^* \varphi_i \right] \delta q \quad (2.12)$$

$$= \sum e_i |a_i|^2 \int |\varphi_i|^2 \delta q \quad (2.13)$$

$$\int (\Psi^*) \hat{H} \Psi \delta q = \sum e_i |a_i|^2 = E \quad (2.14)$$

donde la **ecuación 2.14** expresa la energía total del sistema E como la suma de las energías de los autoestados φ_i (autovalores e_i), con sus respectivas contribuciones (a_i^2) a la energía total E .

Para que la función de onda Ψ sea representada completamente, el conjunto de funciones base seleccionado debe cumplir con la condición de completitud, lo que significa que debe ser capaz de representar cualquier estado posible del sistema mediante combinaciones lineales de los elementos de la base $\{\varphi_i\}$. De esta manera, dos estados Ψ y Ψ' pueden expresarse de la siguiente forma:

$$\Psi = a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + a_3 \varphi_3 + \dots \quad (2.15)$$

$$\Psi' = b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_2 + b_3 \varphi_3 + \dots \quad (2.16)$$

Sin embargo, cada sistema mecano-cuántico posee virtualmente un número infinito de estados posibles, lo que implica que se necesitan infinitos elementos en la base para representarlos con exactitud. Esto en la práctica es imposible, por lo que usualmente se selecciona un conjunto finito de elementos en la base, lo suficientemente grande como para describir la función de onda total del sistema con la precisión deseada. Aunque de esta forma estamos “truncando” la representación de Ψ , con un tamaño de base adecuado se puede obtener una aproximación sorprendentemente precisa de esta función, lo que permite obtener estimaciones confiables de los observables físicos derivados de ella (Helgaker, T. et al., 2004).

Para un sistema mono-electrónico, como es el caso del átomo de H y de todos los átomos hidrogenoides (He^+ , Li^{2+} , etc), el comportamiento del electrón se puede describir mediante las llamadas funciones de onda hidrogenoides, que son funciones que dependen del número atómico Z y la distancia r respecto al núcleo. La forma general de la función hidrogenoide es:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = N_{n,l} r^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.17)$$

donde $N_{n,l}$ es una constante de normalización, n el número cuántico principal, l el número cuántico angular, m el número cuántico magnético, a_0 es el radio de Bohr, L_{n-l-1}^{2l+1} es el polinomio asociado de Laguerre, y $Y_l^m(\theta, \phi)$ es una función esférica armónica que describe la dependencia angular de la función de onda (Bates, D. R. et al, 1953).

Las funciones hidrogenoides (**ecuación 2.17**) son soluciones exactas de la **ecuación 2.1** para sistemas mono-electrónicos. Estas funciones son autofunciones de los operadores $\hat{H}$, L^2 (momento angular total al cuadrado) y L_z (componente z de L), lo que permite expresar simultáneamente los observables correspondientes a través de los números cuánticos n , l y m , respectivamente. Las funciones de onda hidrogenoides se utilizan como elementos de las bases (**funciones base**) para representar los orbitales en sistemas hidrogenoides.

Como puede observarse en la **ecuación 2.17**, las funciones hidrogenoides decrecen exponencialmente en función de Zr . Estas funciones son exactas para sistemas en los que participa únicamente un electrón. Sin embargo, en la mayoría de los casos se trabaja con sistemas N -electrónicos, en los cuales los electrones experimentan interacciones con el núcleo y entre los mismos electrones, por lo que se vuelve un problema de más de dos cuerpos. Las interacciones electrón-electrón generan un “apantallamiento” entre ellos, que interfieren con su interacción directa con el núcleo. Este apantallamiento se refleja en un “potencial nuclear efectivo” experimentado por cada electrón. Para intentar corregir el efecto de este apantallamiento, en la **ecuación 2.17** se reemplaza la magnitud Z original por una “carga nuclear efectiva” o “zeta efectivo” (ζ), resultando en una nueva expresión que da lugar a las llamadas “**funciones de Slater**”:

$$\chi(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.18)$$

donde N es una constante de normalización, n es el número cuántico principal y ζ la carga nuclear efectiva, que ajusta el potencial experimentado por el electrón para tener en cuenta el apantallamiento debido a los otros electrones. El concepto de zeta efectivo fue introducido por John C. Slater en 1930 (**Slater, J. C., 1930**), lo que da origen a las funciones representadas en la **ecuación 2.18**, conocidas como “orbitales de tipo Slater” (Slater Type Orbitals o STOs). El valor de ζ se elige de modo tal que minimice el error de predicción de uno o varios observables experimentales utilizados como parámetros de ajuste. Estos observables pueden ser parámetros geométricos (distancias o ángulos de enlace) como parámetros energéticos (energía de enlace, potencial de ionización, etc). Los STOs han sido ampliamente utilizados como funciones base para representar la estructura electrónica de sistemas complejos, siendo especialmente útiles en la descripción de sistemas polielectrónicos con uno o varios centros (núcleos). Sin embargo, a medida que aumenta el número de centros en el sistema, el uso de STOs como base se vuelve impráctico debido a la complejidad creciente de las integrales que deben resolverse en la **ecuación 2.1**. Esto

implica un aumento significativo en el costo computacional, haciendo que los cálculos sean menos eficientes. Para resolver esta limitación se han desarrollado a lo largo de las décadas nuevas bases que reducen el tiempo de cálculo, entre las cuales las más populares han sido las funciones de tipo Gaussianas (Gaussian Type Orbitals o GTOs), que tienen la siguiente expresión general:

$$\chi_{GTO}(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \phi) \quad (2.19)$$

, donde α es un parámetro de ajuste y $N, r, n, Y_l^m(\theta, \phi), l$ y m representan las mismas entidades expresadas en la **ecuación 2.18** (Boys, S. F., 1950). Los GTOs son ampliamente preferidos debido a la facilidad con la cual se pueden tratar matemáticamente, ya que decrecen exponencialmente en función de αr^2 , lo que da lugar a integrales más sencillas de resolver. Si bien los GTOs presentan ciertas limitaciones en la descripción precisa de los orbitales atómicos (especialmente en regiones muy próximas o muy alejadas del núcleo), el uso de múltiples GTOs en combinaciones lineales contraídas (funciones Gaussianas primitivas) permite mejorar considerablemente la relación entre precisión y costo computacional.

Entre las GTOs más populares se encuentran las bases de Pople (split-valence) (Hehre, W. J. et al., 1972; Hariharan, P. C. and Pople, J. A., 1973) y las de Dunning (correlation consistent) (Dunning JR, T. H. and Hay, P. J., 1977), que han sido diseñadas para optimizar la precisión en los cálculos y proporcionar una descripción más exacta de Ψ .

2.4 Métodos computacionales para obtener Ψ

Hasta aquí hemos definido el concepto de una base, su importancia en la representación de la función de onda Ψ , y cómo se representa usualmente en cálculos de estructura electrónica. Sin embargo, aún no hemos discutido las técnicas empleadas para resolver la **ecuación 2.1**, lo que se conoce comúnmente como la resolución del

Hamiltoniano del sistema. Es importante señalar que las bases comúnmente utilizadas en la práctica, los GTOs, no son ortogonales a diferencia de los STOs. Además, al trabajar con GTOs centrados en diferentes núcleos, se debe trabajar con combinaciones lineales de los orbitales atómicos (AOs, por sus siglas en inglés) para describir a los estados electrónicos del sistema, mediante nuevos orbitales llamados orbitales moleculares (MOs, por sus siglas en inglés). Esto añade complejidad al cálculo, ya que obliga a adaptar el procedimiento para resolver la función de onda Ψ mediante las Ecuaciones de Roothaan-Hall:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.20)$$

donde F es la matriz de Fock (cuyos elementos tienen la forma de la **ecuación 2.21**), C es la matriz de coeficientes de los MOs (**ecuación 2.22**), S es la matriz de solapamiento (cuyos elementos se representan en la **ecuación 2.23**) y ϵ es la matriz diagonal de autovalores de energía (**ecuación 2.24**) (Hall, G. G., 1951; Roothaan, C. C. J., 1951). La **ecuación 2.20** es una generalización de la ecuación de autovalores (**ecuación 2.1**) para obtener la energía electrónica del sistema en el contexto de una base no ortogonal. La resolución de esta ecuación permite encontrar los coeficientes de combinación lineal de los AOs, necesarios para representar los MOs (es decir, la matriz C) y las energías asociadas a estos últimos (matriz ϵ). Las matrices C y S (**ecuaciones 2.21** y **2.22**, respectivamente) se construyen en función de los AOs seleccionados como base de los MOs a obtener.

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_k (J_{ik} - K_{ik}) \quad (2.21)$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1N} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{M1} & C_{M2} & \dots & C_{MN} \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i(\mathbf{r})\chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.23)$$

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \varepsilon_N \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Los elementos de la matriz F (ecuación 2.21) contiene los términos mono-electrónicos h_{ij} de la diagonal principal, y los términos bielectrónicos J_{ik} y K_{ik} , correspondientes a las contribuciones de Coulomb y a las contribuciones de intercambio, respectivamente. La resolución de las ecuaciones de Roothaan-Hall (ecuaciones 2.21-2.24) se realiza mediante un proceso iterativo, en el cual se ajustan los coeficientes de la matriz C . Este ajuste a su vez modifica la matriz F hasta que se alcanza una matriz C que es consistente con el campo electrón-electrón generado por los MOs. Este campo se conoce como campo auto-consistente (Self-Consistent Field o SCF) y representa la configuración electrónica de menor energía para el sistema. Una vez alcanzada esta configuración, se construye una matriz cuyas filas representan a los electrones del sistema y las columnas a los spin-orbitales (MOs) ocupados. Finalmente, la función de onda total del sistema (Ψ) se obtiene calculando el determinante de la matriz construída, lo que usualmente conoce como determinante de Slater (Ψ_{SD}). El determinante de Slater que representa la configuración electrónica de mínima energía (estado fundamental) se conoce como Hartree-Fock (o HF), por lo que también es designada como Ψ_{HF} . En muchos programas de cálculo de estructura electrónica utilizan los términos SCF y HF indistintamente (Slater, J. C., 1929).

2.4.1 Método Hartree-Fock (HF)

El método Hartree-Fock, o HF, es una técnica fundamental en química cuántica y física de átomos y moléculas para aproximar la función de onda Ψ y la energía de sistemas electrónicos. Su propósito es encontrar la mejor función de onda posible para un sistema de electrones, bajo la aproximación de un campo promedio creado por los demás electrones. Este método lleva el nombre de Douglas Hartree y Vladimir Fock, quienes desarrollaron los principios en los que se fundamenta. Hartree introdujo inicialmente la aproximación de campo auto-consistente (SCF), en el cual los electrones se ven influenciados por un potencial promedio (Hartree, D. R., 1928). Fock luego mejoró este enfoque al incorporar el principio de exclusión de Pauli mediante la representación de la función de onda como un determinante de Slater (Fock, V. and Iwanenko, D., 1929). Esta modificación permite que la función de onda resultante (Ψ_{HF}) cambie de signo si dos electrones son intercambiados, reflejando la naturaleza de los electrones como fermiones, y respetando la necesidad de antisimetría de Ψ_{HF} .

El método HF es útil para obtener una primera aproximación de la estructura electrónica y la energía de un sistema, pero tiene limitaciones importantes, ya que no captura las interacciones electrón-electrón instantáneas que ocurren en el sistema (correlación dinámica), sino sólo un promedio. Tampoco captura la descripción del sistema cuando existen múltiples configuraciones probables, o en sistemas donde se están formando o rompiendo enlaces (correlación estática). No obstante, a pesar de estas limitaciones, el método HF es una de las piedras angulares en química computacional y sirve como punto de partida para métodos más avanzados, conocidos como métodos post-Hartree-Fock. Estos últimos corrigen las deficiencias del HF al incluir correcciones de la correlación electrónica, permitiendo una descripción más precisa de la energía y de la reactividad molecular.

La correlación electrónica

El término “correlación electrónica” se refiere a la idea de que la presencia de uno o varios electrones influye en el comportamiento de otros electrones en un sistema. Esta correlación está presente en todos los sistemas con dos o más electrones, debido a las interacciones electrón-electrón que no se pueden describir a partir de un sólo determinante de Slater. Omitir la correlación electrónica en el cálculo del Hamiltoniano puede generar errores significativos en la determinación de la energía total del sistema.

Existen tres tipos principales de correlación electrónica: la correlación de Fermi o de intercambio (Slater, J. C., 1930b), la correlación dinámica (Pulay, P. and Saebo, S., 1986) y la correlación estática (Ruedenberg, K., 1962). El método HF incorpora únicamente la correlación de intercambio, que surge del principio de indistinguibilidad entre dos electrones con el mismo espín. La correlación dinámica hace referencia a las fluctuaciones rápidas producto de las interacciones instantáneas entre electrones, especialmente cuando se acercan unos a otros debido a la repulsión de Coulomb. Por esta razón, a la correlación dinámica también se la conoce como **correlación de Coulomb**. Este tipo de correlación describe el “movimiento de escape” de los electrones para evitar el solapamiento excesivo, y su omisión suele ser una fuente de error en cálculos aproximados (Shavitt, I. and Bartlett, R., J., 2009). Por otro lado, la correlación estática aparece en sistemas con varios estados electrónicos cercanos en energía que deben ser considerados de manera simultánea para obtener una descripción precisa del sistema. Esto ocurre típicamente en moléculas con enlaces múltiples, en sistemas próximos a la disociación y en aquellos con configuraciones casi degeneradas, como los birradicales o radicales atómicos. En estos casos, la función de onda debe construirse usando una combinación lineal de múltiples configuraciones electrónicas (también conocidas como Configuration State Functions o CSFs), la cual se resuelve mediante métodos multi-configuracionales o multi-referenciales (Helgaker, T. et al., 2013). En la sección 2.4.3 se hablará más de los métodos multi-referenciales.

Para recuperar adecuadamente la correlación dinámica, se han desarrollado los llamados métodos post-Hartree-Fock, o post-HF. Estos métodos son multi-determinantales, es decir, utilizan más de un determinante de Slater para construir la función de onda y corregir la energía del método Hartree-Fock, mejorando así la precisión de la descripción electrónica.

2.4.2 Métodos post-Hartree-Fock (post-HF)

Existen numerosos métodos post-Hartree-Fock diseñados para recuperar la correlación dinámica, entre los cuales los más populares son Møller-Plesset (MP) , Configuración Interactiva (CI) y Coupled-Cluster (CC). Estos métodos utilizan el Hamiltoniano Hartree-Fock como referencia y aplican operadores adicionales para corregir la energía del sistema; por esta razón, se los conoce como métodos mono-referenciales.

El método MP2 (Møller-Plesset de segundo orden) emplea el operador de perturbación de segundo orden sobre Ψ_{HF} y es el más usado de la serie de los MP debido a su balance entre precisión y costo computacional (Møller, C. and Plesset, M. S., 1934). En los métodos CI y CC, la función de onda se construye sumando determinantes adicionales que representan las excitaciones electrónicas. En el caso de los métodos CI, esta construcción se realiza mediante una expansión lineal de operadores de excitación (Foster, J. M. and Boys, S., 1960), mientras que los métodos CC utilizan una expansión exponencial, lo cual les da propiedades adicionales de precisión y escalabilidad (size extensive) (Bartlett, R. J., 1955; Bishop, R. F. and Kümmel, H. G., 1987). Los métodos CI son comúnmente empleados para sistemas de tamaño pequeño, ya que no son size-extensive; es decir, la energía calculada no escala linealmente con el número de electrones, lo cual introduce errores en sistemas grandes. Por otro lado, los métodos CC sí son size-extensive, por lo que resultan escalables y apropiados para estudiar sistemas más grandes. Los métodos CI y CC se denominan CISD y CCSD, respectivamente, cuando incluyen operadores de excitaciones simples y dobles en el

modelo. Para obtener una precisión superior de la energía de correlación, en el caso de los métodos CC, es de práctica común aplicar una corrección perturbativa al Hamiltoniano CCSD para aproximar el efecto de las excitaciones triples; esta corrección se indica mediante una letra T entre paréntesis, dando origen al método CCSD(T).

El método CCSD(T) es ampliamente conocido como la “aproximación de oro” en química cuántica, debido a que proporciona una precisión muy alta para la energía de correlación, capturando tanto la correlación dinámica (mediante la inclusión de excitaciones triples de manera aproximada) como parte de la correlación estática manejada por el nivel CCSD, todo ello con un costo computacional manejable. La corrección perturbativa T es esencial en sistemas donde las correlaciones electrónicas complejas impactan de manera significativa en la energía total del sistema, lo que permite una descripción precisa de fenómenos electrónicos de relevancia química (Bartlett, R. J. and Musial, M., 2007).

2.4.3 Métodos multi-referenciales (MC-SCF)

En sistemas donde existe una correlación estática significativa, se emplean los denominados métodos Multi-Configurational Self Consistent Field o MC-SCF. Estos métodos consisten en realizar un cálculo SCF sobre una combinación lineal de múltiples configuraciones electrónicas, llamadas Configuration State Functions o CSFs. Por ello, son considerados métodos multi-configuracionales o multi-referenciales. En cada iteración del cálculo SCF, se optimizan primero los coeficientes de combinación lineal de los CSFs (conocidos como coeficientes de configuración). Luego, se optimizan los coeficientes de los MOs, y este proceso se repite hasta que tanto los coeficientes de configuración (coeficientes de las CSFs) como los coeficientes de los MOs dejen de variar significativamente (Hinze, J., 1973).

Los métodos MC-SCF representan la versión multi-configuracional de Hartree-Fock y permiten describir la correlación estática, característica de sistemas con enlaces múltiples, birradicales con estados degenerados (distintas configuraciones electrónicas con la misma energía) o sistemas en los que un enlace se está rompiendo o formando. Sin embargo, estos métodos son generalmente muy costosos computacionalmente, ya que requieren optimizar un mayor número de parámetros y diagonalizar matrices de mayor complejidad. Para reducir el trabajo computacional, habitualmente se limita el espacio activo de MOs a optimizar, permitiendo “flexibilidad” sólo en aquellos orbitales que muestran variación de ocupación entre las CSFs de mayor peso. Esta reducción del espacio activo puede realizarse con métodos como el Complete Active Space Self Consistent Field o CASSCF (**Roos, B. O. et al., 1980**).

La selección del espacio activo es un desafío importante en química teórica y exige destreza en el manejo de la simetría orbital. Esto se debe a que la simetría permite trabajar con matrices de menor tamaño, simplificando las operaciones matemáticas al reducir la complejidad del cálculo, especialmente en sistemas grandes o con alta degeneración de estados electrónicos. Además, el uso adecuado de la simetría asegura que se elijan solo aquellos orbitales relevantes que contribuyen a la correlación electrónica en el espacio activo. En sistemas donde el carácter multi-configuracional es relevante, la simetría facilita la identificación de orbitales que deben ser incluidos para una descripción precisa de la correlación estática.

Aunque los métodos MC-SCF recuperan la correlación estática en un sistema molecular, es necesario utilizar métodos post-HF para corregir los efectos de la correlación dinámica, esta vez aplicados sobre una combinación lineal de CSFs. Así, surgen modelos avanzados como CASPT2 (que aplica perturbaciones de segundo orden al Hamiltoniano CASSCF) (**Finley, J. et al., 1998**), MRCI (empleando expansiones CI) (**Kraemer, W. P. et al., 1982**) y MRCC (empleando expansiones CC) (**Pal, S. et al, 1987**).

2.4.4 Métodos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory* o DFT) es una de las metodologías más ampliamente utilizadas en química computacional para estudiar sistemas electrónicos complejos, debido a su balance entre precisión y eficiencia computacional (Hohenberg, P. and Kohn, W. J. P. R., 1964). La DFT se basa en el principio de que todas las propiedades electrónicas de un sistema pueden derivarse a partir de la distribución de ρ [$\rho(\mathbf{r})$], en lugar de la función de onda completa. Esto hace que DFT sea más manejable en comparación con métodos de onda completa, especialmente para sistemas de mayor tamaño. En DFT, el término "funcional" se refiere a una función de una función, que en este caso asocia a $\rho(\mathbf{r})$ con la energía del sistema.

La escala de Jacob

La escala de Jacob, una clasificación teórica de los tipos de funcionales, permite entender el desarrollo y las capacidades de los diferentes métodos DFT según la complejidad y el nivel de aproximación que emplean (Casida, M. E., 2002). En la base de la escala de Jacob encontramos los funcionales de densidad locales, conocidos como LDA (aproximación de densidad local). Los funcionales LDA, como el funcional de Slater, dependen únicamente de la densidad electrónica en cada punto del espacio, sin considerar variaciones en el entorno de los electrones. Esto los hace adecuados para sistemas homogéneos como metales, pero pueden carecer de precisión en sistemas moleculares complejos debido a su incapacidad para captar correctamente las correlaciones electrónicas en sistemas de densidad variable. A pesar de sus limitaciones, los funcionales LDA siguen siendo usados en cálculos donde la simplicidad computacional es prioritaria y en estudios de materiales sólidos, especialmente metales (Sahni, V. et al., 1988). Un paso arriba en la escala de Jacob se encuentran los funcionales de densidad generalizados o GGA

(aproximación de gradiente generalizado). Los funcionales GGA, como BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) y PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), incluyen dependencias no solo de ρ sino también de su gradiente, lo cual permite capturar mejor los efectos de correlación y variaciones en la densidad local. Estos funcionales mejoran la precisión en sistemas moleculares y orgánicos en comparación con LDA y son ampliamente utilizados en el estudio de enlaces de hidrógeno y otras interacciones no covalentes. Los funcionales GGA son especialmente aplicables en sistemas de química orgánica y biológica, donde sus cálculos logran una precisión considerable con un bajo costo computacional (**Kohn, W. and Sham, L., 1996**).

En un nivel más alto de la escala de Jacob se encuentran los funcionales híbridos, que combinan componentes de la teoría de Hartree-Fock (HF) con DFT. Estos funcionales, como el popular B3LYP, introducen una fracción del intercambio de Hartree-Fock, lo cual reduce significativamente los errores en el cálculo de energías de ionización, afinidades electrónicas y barreras de reacción. La fracción de intercambio de Hartree-Fock varía en cada híbrido y suele optimizarse para cada funcional, lo que permite que estos funcionales híbridos sean más precisos en una amplia variedad de sistemas moleculares, en especial aquellos con estados de transición y reacciones químicas en solución. Su aplicación es relevante en estudios de química inorgánica y orgánica, aunque pueden ser costosos para sistemas muy grandes (**Gill, P. M. et al., 1992**).

Por encima de los híbridos estándar, encontramos los funcionales de doble hibridación. Estos funcionales, como B2PLYP y DSD-BLYP, incorporan no solo intercambio de Hartree-Fock, sino también una corrección de correlación de segundo orden similar a la corrección Moller-Plesset (MP2). Esta combinación de enfoques permite que los funcionales de doble híbrido capturen tanto el intercambio como la correlación de manera efectiva, aunque con un costo computacional mayor. Los funcionales de doble híbrido son útiles en sistemas que requieren una descripción precisa de los estados electrónicos y las interacciones débiles, como en estudios de química supramolecular y de enlaces no

covalentes. Sin embargo, su costo computacional los hace más adecuados para estudios de sistemas pequeños o medianos, donde la precisión es prioritaria (Goerigk, L. and Grimme, S., 2014).

2.5 Superficie de energía potencial y puntos estacionarios

En un sistema molecular, cada configuración nuclear (es decir, la distribución espacial de los núcleos atómicos del sistema) define una distribución específica del potencial electrostático $[\phi(\mathbf{r})]$, en función de la cual los electrones se “acomodan” hasta alcanzar la configuración electrónica de mínima energía. Esto significa que, al liberar electrones en el medio, estos buscan “ubicarse” en los orbitales que minimicen la energía total del sistema. Como se ha descrito anteriormente, los programas de cálculo de estructura electrónica están diseñados para optimizar parámetros y hallar la función de onda Ψ que minimice la energía del sistema. Así, la función Ψ obtenida a través del cálculo SCF corresponde a una configuración particular de núcleos en el espacio, y en la práctica se obtiene mediante los llamados cálculos **single-point**. Sin embargo, hasta el momento no hemos considerado el desplazamiento de los núcleos atómicos, el cual generaría una nueva distribución de $\phi(\mathbf{r})$ y, en consecuencia, una nueva Ψ . Así surge el concepto de superficie de energía potencial (SEP), que es una hipersuperficie N-dimensional que representa la energía del sistema en función de N-parámetros o coordenadas que pueden ser las posiciones de los núcleos en el espacio, las distancias y ángulos entre ellos, etc. Cada punto de la SEP se obtiene calculando la energía SCF para distintas configuraciones nucleares (con sus respectivas correcciones post-HF, si se las incluye), y así se va definiendo la superficie. Los mínimos locales de la SEP corresponden a estructuras estables de mínima energía, y los puntos de ensilladura de primer orden (mínimos respecto a todas las coordenadas a excepción de una, para la cual es un máximo) corresponden a estructuras de transición (TSs). Tanto los mínimos como los TSs son puntos estacionarios de la SEP.

La **Figura 2.1** presenta la SEP de la molécula de H_2O , cuya geometría ha sido optimizada, dando valores de equilibrio de distancias H-O de 0.0958 nm y un ángulo H-O-H óptimo de 104.5° . Estos valores corresponden al mínimo sobre la SEP, lo que significa que la geometría del sistema es la de equilibrio respecto a los parámetros geométricos mencionados.

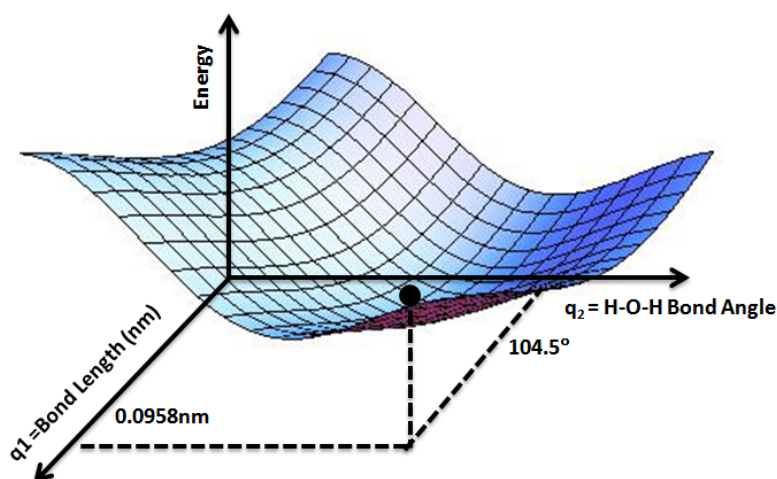


Figura 2.1 SEP para una molécula de H_2O : el mínimo de energía corresponde a la estructura molecular optimizada del H_2O , cuya longitud de enlace es de 0.0958 nm y ángulo de enlace H-O-H es de 104.5°

2.6 Optimización de la geometría

Así como en los cálculos SCF se realiza un cálculo de la energía del sistema por cada configuración electrónica, en los cálculos de optimización geométrica se realiza un cálculo SCF por cada configuración nuclear, hasta alcanzar la de menor energía total del sistema (incluyendo las interacciones núcleo-núcleo). La optimización geométrica requiere algoritmos que pueden explorar el espacio de configuraciones nucleares eficientemente, evaluando las energías y fuerzas para guiar cada paso hacia la configuración de mínima energía.

Entre los métodos computacionales más usados para optimizar geometrías, se encuentran los métodos basados en el gradiente, como el método del gradiente conjugado y el método de Newton-Raphson. El método de gradiente conjugado se basa en el cálculo de la primera derivada de la energía respecto a las coordenadas nucleares (fuerzas) (Steihaug, T., 1983), mientras que el método de Newton-Raphson emplea tanto la primera como la segunda derivada de la energía (fuerza y curvatura, respectivamente) (Akram, S. and Ann, Q. U., 2015). Este último es especialmente útil para alcanzar el mínimo con precisión, aunque resulta más costoso computacionalmente debido a la necesidad de calcular la matriz hessiana (segunda derivada de la energía respecto a las posiciones nucleares). Para sistemas grandes, donde el cálculo de la hessiana es inviable, se utilizan versiones aproximadas del método de Newton-Raphson o métodos de optimización sin derivadas, como los métodos simplex (Morgan, E. et al., 1990). Además, existen algoritmos que combinan técnicas de gradiente y de búsqueda estocástica para explorar SEPs complejas, especialmente en sistemas con múltiples mínimos locales, como sucede en estructuras de biomoléculas o materiales complejos. Ejemplos de estos métodos híbridos incluyen algoritmos como los métodos basados en Montecarlo (Toulouse, J. and Umrigar, C. J., 2007), que emplean aleatoriedad para evitar quedar atrapados en mínimos locales. Cada uno de estos métodos se elige según el sistema molecular y la precisión requerida en la descripción de la estructura de equilibrio. La selección del método adecuado permite una convergencia más rápida y precisa hacia la configuración óptima, asegurando que los cálculos posteriores de propiedades y energías electrónicas se realicen sobre una base estructuralmente confiable.

2.7 ¿Cómo trabajamos con Ψ ?

Como hemos mencionado en la **sección 2.2** de este capítulo, la función de onda Ψ contiene toda la información electrónica de un sistema molecular a partir del cual fue construida. En la práctica, esta función se obtiene al concluir el cálculo de estructura

electrónica a través de programas como el Gaussian (Frisch, M. J. et al., 2016), ORCA (Neese, F., 2012) o Molpro (Werner, H.-J. et al., 2012), que pueden generar archivos que contienen la información de Ψ (de extensión .wfn y .wfx). Luego, con programas de post-procesamiento como Multi-wfn (Lu, T. and Chen, F., 2012), AIMAll (Keith, T. A., Gristmill, TK, 2019) o NCI-plot (Contreras-García, J. et al., 2011) se pueden extraer propiedades físicas y químicas de observables a partir de estos archivos.

La función de onda Ψ , en su expresión final, contiene información detallada sobre la distribución de probabilidad electrónica en el sistema y permite predecir diversos observables físicos. Entre estos observables se encuentran la densidad de carga, los momentos multipolares, el momento dipolar, los potenciales electrostáticos, y las energías de interacción. Un aspecto importante es que la función de la densidad electrónica derivada de Ψ [$\rho(\mathbf{r})$] permite describir el comportamiento de los electrones en el espacio y analizar cómo se distribuyen en torno a los núcleos atómicos. A partir de $\rho(\mathbf{r})$ se puede deducir información sobre la distribución de carga en el sistema, algo esencial para predecir la polaridad de una molécula y su posible comportamiento en presencia de campos eléctricos externos. El programa Multiwfn facilita el análisis de $\rho(\mathbf{r})$, permitiendo obtener mapas de densidad que muestran las regiones de mayor y menor concentración electrónica. Estos mapas, junto con la información del momento dipolar, son útiles en el estudio de interacciones intermoleculares y en el análisis de la reactividad de las moléculas. También es posible obtener propiedades derivadas, como los potenciales electrostáticos, que es una propiedad esencial para entender la formación de enlaces de hidrógeno, EXs y otras interacciones no covalentes. Además, los potenciales de interacción permiten modelar cómo reaccionaría el sistema en presencia de otros compuestos, aportando así información relevante para la química supramolecular y el diseño de nuevos materiales.

2.7.1 Energética

Una propiedad esencial e importante que se puede obtener de Ψ es la energía de interacción (E_{int}) entre distintas partes de un sistema complejo. Este análisis es útil para estudiar la estabilización de complejos moleculares y el análisis de interacciones no covalentes en macromoléculas. Las E_{int} se calculan examinando cómo se distribuye la densidad electrónica en distintas regiones de la molécula o complejo, lo que proporciona información detallada sobre el tipo y la fuerza de las interacciones presentes (Hohenstein, E. G. and Sherrill, C. D., 2012).

Además, la cuantificación de estas energías permite identificar los contribuyentes dominantes en la estabilización de sistemas supramoleculares, como interacciones de Van der Waals, EHs o fuerzas π - π . Por ejemplo, en sistemas biológicos como proteínas o ADN, estos cálculos pueden desentrañar los factores que estabilizan sus estructuras terciarias y cuaternarias. También es posible evaluar la naturaleza repulsiva o atractiva de las interacciones entre fragmentos moleculares, lo que contribuye a la comprensión del diseño de nuevos materiales y catalizadores (Cooper, V. R. et al., 2008; Hermann, J. et al., 2017; Poudel, L. et al., 2014).

2.7.2 Reactividad química

En términos de reactividad química, la función Ψ permite calcular el potencial de ionización y la afinidad electrónica, dos propiedades cruciales para predecir la capacidad de una molécula de ceder o aceptar electrones. Con el archivo de función de onda procesado en Multiwfn, estas propiedades pueden ser evaluadas de manera rápida, lo cual es de gran importancia en el estudio de procesos redox y en la caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos (Buonocore, F. et al., 2007; Nayak, P. K. and Periasamy, N., 2009). La reactividad también puede explorarse a través de índices derivados de la función de

onda, como el análisis de Fukui o los potenciales locales de reactividad, que ofrecen información sobre la susceptibilidad de ciertas regiones de la molécula a reaccionar. Estos indicadores permiten identificar los sitios nucleofílicos y electrófilos más probables, proporcionando predicciones sobre la selectividad de las reacciones químicas (Brala, C. J. et al., 2014; Pino-Rios, R. et al., 2017; Suyver, T. et al., 2020).

Además, el análisis de la función de onda ayuda a construir SEPs para diferentes configuraciones nucleares del sistema, lo cual es esencial en la exploración de caminos de reacción y la identificación de TSs. Estas superficies permiten describir la energía de la molécula en función de sus coordenadas nucleares, brindando información sobre barreras de reacción y estabilidad de los productos formados (Schlegel, H. B., 2003; Truhlar, D. G. et al., 1986). Este enfoque es particularmente valioso para diseñar nuevos mecanismos catalíticos o estudiar reacciones en fases heterogéneas.

2.7.3 Espectroscopía

Además de las propiedades anteriormente mencionadas, el análisis de Ψ permite estudiar propiedades espectroscópicas como los momentos de transición y los espectros electrónicos, ya que la función de onda contiene la información necesaria sobre los estados electrónicos excitados de la molécula. Multiwfn permite evaluar estas propiedades, proporcionando predicciones sobre las frecuencias de absorción y los espectros UV-Vis, útiles para aplicaciones en fotofísica y fotoquímica. También es posible extender este análisis hacia otras técnicas espectroscópicas, como la espectroscopía de infrarrojo (IR) y Raman, utilizando propiedades derivadas como tensores de polarizabilidad. Esto permite explorar modos vibracionales y su intensidad relativa, lo que es crucial para estudiar la dinámica molecular (Andrut, M. and Wildner, M., 2001; Krumar, A. et al., 2014; Sheikhi, M. et al., 2018). Finalmente, el análisis espectroscópico basado en la función Ψ puede complementarse con simulaciones de espectros de emisión y fluorescencia, proporcionando

un marco completo para interpretar resultados experimentales o guiar nuevos experimentos en química fotoquímica y biofísica (Pedone, A. et al., 2010; Steiner, U. E., 2014).

2.7.4 Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM)

La función de onda Ψ también permite calcular propiedades topológicas a través de la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM), que analiza puntos críticos (PCs) en la distribución de $\rho(\mathbf{r})$. Con Multiwfn, es posible identificar estos PCs y caracterizarlos, proporcionando una interpretación detallada de la conectividad molecular y la fuerza de los enlaces. Este tipo de análisis es valioso para entender la estructura interna de los compuestos, identificar rutas de reacción y evaluar la estabilidad de las moléculas en diferentes condiciones. Los PCs de QTAIM incluyen PCs de núcleo (PCNs), PCs de enlace (PCEs), PCs de anillo (PCAs) y PCs de caja (PCCs), que permiten clasificar interacciones moleculares en término de su carácter covalente, iónico o puramente no covalente. Además, propiedades derivadas como la energía potencial y cinética en los PCs pueden usarse para estimar la fuerza y la naturaleza del enlace químico (Bader, R. F. and Nguyen-Dang, T. T., 1981; Hernández-Trujillo, J. and Bader, R. F., 2000).

Por otro lado, el análisis QTAIM puede aplicarse a sistemas supramoleculares o complejos metálicos, proporcionando una herramienta poderosa para interpretar interacciones débiles como las fuerzas de dispersión o los EXs. Estas interpretaciones pueden usarse para optimizar estructuras moleculares en el diseño de nuevos materiales o estudiar mecanismos catalíticos en sistemas metal-orgánicos (Forni, A. et al., 2016; Jabłoński, M. and Palusiak, M., 2012; Syzgantseva, O. A. et al., 2013). Muchas de las herramientas derivadas de la QTAIM han sido aprendidas durante el primer año de tesis doctoral, en el cual se han publicado los resultados obtenidos del trabajo final de grado (tesina) sobre EHs que estabilizan dímeros de aspartato (Miranda, M. O., et al., 2020).

2.8 Referencias.

- Akram, S., & Ann, Q. U. (2015). Newton Raphson method. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 6(7), 1748-1752.
- Andrut, M., & Wildner, M. (2001). The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites: Part I. Optical investigations and UV-VIS-IR absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 86(10), 1219-1230.
- Bader, R. F., & Nguyen-Dang, T. T. (1981). Quantum theory of atoms in molecules–Dalton revisited. In *Advances in quantum chemistry* (Vol. 14, pp. 63-124). Academic Press.
- Bartlett, R. J. (1995). Coupled-cluster theory: An overview of recent developments. *Modern Electronic Structure Theory: Part II*, 1047-1131.
- Bartlett, R. J., & Musiał, M. (2007). Coupled-cluster theory in quantum chemistry. *Reviews of Modern Physics*, 79(1), 291-352.
- Bates, D. R., Ledsham, K., & Stewart, A. L. (1953). Wave functions of the hydrogen molecular ion. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 246(911), 215-240.
- Bishop, R. F., & Kümmel, H. G. (1987). The coupled cluster method. *Physics Today*, 40(3), 52-60.
- Boys, S. F. (1950). Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063), 542-554.
- Brala, C. J., Fabijanić, I., Marković, A. K., & Pilepić, V. (2014). The average local ionization energy and Fukui function of L-ascorbate, the local reactivity descriptors of antioxidant reactivity. *Computational and theoretical chemistry*, 1049, 1-6.
- Buonocore, F., Trani, F., Ninno, D., Di Matteo, A., Cantele, G., & Iadonisi, G. (2007). Ab initio calculations of electron affinity and ionization potential of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 19(2), 025711.

- Casida, M. E. (2002). Jacob's ladder for time-dependent density-functional theory: some rungs on the way to photochemical heaven.
- Contreras-Garcia, J., Johnson, E. R., Keinan, S., Chaudret, R., Piquemal, J-P., Beratan, D. N. and Yang, W., J. Chem. Theory Comput. (2011), 7, pp 625-632.
- Cooper, V. R., Thonhauser, T., Puzder, A., Schröder, E., Lundqvist, B. I., & Langreth, D. C. (2008). Stacking interactions and the twist of DNA. Journal of the American Chemical Society, 130(4), 1304-1308.
- Dunning Jr, T. H., & Hay, P. J. (1977). Gaussian basis sets for molecular calculations. In Methods of electronic structure theory (pp. 1-27). Boston, MA: Springer US.
- Dunning Jr, T. H., Peterson, K. A., & Wilson, A. K. (2001). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. X. The atoms aluminum through argon revisited. The Journal of Chemical Physics, 114(21), 9244-9253.
- Falkenburg, B., & Mittelstaedt, P. (2009). Probabilistic Interpretation of Quantum Mechanics. Compendium of Quantum Physics, 485-491.
- Finley, J., Malmqvist, P. Å., Roos, B. O., & Serrano-Andrés, L. (1998). The multi-state CASPT2 method. Chemical physics letters, 288(2-4), 299-306.
- Fock, V., & Iwanenko, D. (1929). Quantum linear geometry and parallel transfer. CR Acad, 188, 1470.
- Forni, A., Pieraccini, S., Franchini, D., & Sironi, M. (2016). Assessment of dft functionals for qtaim topological analysis of halogen bonds with benzene. The Journal of Physical Chemistry A, 120(45), 9071-9080.
- Foster, J. M., & Boys, S. (1960). Canonical configurational interaction procedure. Reviews of Modern Physics, 32(2), 300.
- Gaussian 16, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.;

Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

- Gill, P. M., Johnson, B. G., Pople, J. A., & Frisch, M. J. (1992). An investigation of the performance of a hybrid of Hartree-Fock and density functional theory. *International Journal of Quantum Chemistry*, 44(S26), 319-331.
- Goerigk, L., & Grimme, S. (2014). Double-hybrid density functionals. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 4(6), 576-600.
- Guisasu, S. (1987). Probability space of wave functions. *International journal of theoretical physics*, 26, 275-293.
- Hall, G. G. (1951). The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 205(1083), 541-552.
- Hariharan, P. C., & Pople, J. A. (1973). The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretica chimica acta*, 28, 213-222.
- Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press.
- Hehre, W. J., Ditchfield, R., & Pople, J. A. (1972). Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5), 2257-2261.

- Helgaker, T., Jorgensen, P., & Olsen, J. (2013). Molecular electronic-structure theory. John Wiley & Sons.
- Helgaker, T., JØRGENSEN, P., Olsen, J., & Klopper, W. (2004). Wave function based quantum chemistry. Computational Medicinal Chemistry for Drug Discovery. New York–Basel: Marcel Dekker, 57-87.
- Hermann, J., DiStasio Jr, R. A., & Tkatchenko, A. (2017). First-principles models for van der Waals interactions in molecules and materials: Concepts, theory, and applications. Chemical Reviews, 117(6), 4714-4758.
- Hernández-Trujillo, J., & Bader, R. F. (2000). Properties of atoms in molecules: atoms forming molecules. The Journal of Physical Chemistry A, 104(8), 1779-1794.
- Hinze, J. (1973). MC-SCF. I. The multi-configuration self-consistent-field method. The Journal of Chemical Physics, 59(12), 6424-6432.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. J. P. R. (1964). Density functional theory (DFT). Phys. Rev, 136(1964), B864.
- Hohenstein, E. G., & Sherrill, C. D. (2012). Wavefunction methods for noncovalent interactions. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2(2), 304-326.
- Jabłoński, M., & Palusiak, M. (2012). Nature of a hydride–halogen bond. A SAPT-, QTAIM-, and NBO-based study. The Journal of Physical Chemistry A, 116(9), 2322-2332.
- Keith, T. A., Gristmill, TK, Software, Overland Park KS, USA, (2019)
- Kohn, W., & Sham, L. (1996). Density functional theory. In Conference Proceedings-Italian Physical Society (Vol. 49, pp. 561-572). Editrice Compositori.
- Kraemer, W. P., Roos, B. O., & Siegbahn, P. E. (1982). MCSCF and multi-reference CI calculations of the potential energy surface for ground state H₂O. Chemical Physics, 69(3), 305-321.
- Kumar, A., Deval, V., Tandon, P., Gupta, A., & D'silva, E. D. (2014). Experimental and theoretical (FT-IR, FT-Raman, UV-vis, NMR) spectroscopic analysis and first order

hyperpolarizability studies of non-linear optical material:(2E)-3-[4-(methylsulfanyl) phenyl]-1-(4-nitrophenyl) prop-2-en-1-one using density functional theory. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 130, 41-53.

- Levine, I. N. *Química Cuántica*: Prentice Hall: 5^o ed.; Madrid, (2001)
- Lu, T. and Chen, F. (2012), Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.*, 33: 580-592.
- Miranda, M. O., Duarte, D. J., & Alkorta, I. (2020). Anion-Anion Complexes Established between Aspartate Dimers. *ChemPhysChem*, 21(10), 1052-1059.
- Møller, C., & Plesset, M. S. (1934). Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical review*, 46(7), 618.
- Morgan, E., Burton, K. W., & Nickless, G. (1990). Optimization using the super-modified simplex method. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 8(2), 97-107.
- Nayak, P. K., & Periasamy, N. (2009). Calculation of electron affinity, ionization potential, transport gap, optical band gap and exciton binding energy of organic solids using 'solvation' model and DFT. *Organic Electronics*, 10(7), 1396-1400.
- Neese, F. The ORCA program system *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, (2012), 2, 1, 73-78
- Pal, S., Rittby, M., Bartlett, R. J., Sinha, D., & Mukherjee, D. (1987). Multireference coupled-cluster methods using an incomplete model space: Application to ionization potentials and excitation energies of formaldehyde. *Chemical physics letters*, 137(3), 273-278.
- Pedone, A., Bloino, J., Monti, S., Prampolini, G., & Barone, V. (2010). Absorption and emission UV-Vis spectra of the TRITC fluorophore molecule in solution: a quantum mechanical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(4), 1000-1006.
- Pino-Rios, R., Yañez, O., Inostroza, D., Ruiz, L., Cardenas, C., Fuentealba, P., & Tiznado, W. (2017). Proposal of a simple and effective local reactivity descriptor

- through a topological analysis of an orbital-weighted fukui function. *Journal of Computational Chemistry*, 38(8), 481-488.
- Poudel, L., Rulis, P., Liang, L., & Ching, W. Y. (2014). Electronic structure, stacking energy, partial charge, and hydrogen bonding in four periodic B-DNA models. *Physical Review E*, 90(2), 022705.
 - Pulay, P., & Saebø, S. (1986). Orbital-invariant formulation and second-order gradient evaluation in Møller-Plesset perturbation theory. *Theoretica chimica acta*, 69, 357-368.
 - Roos, B. O., Taylor, P. R., & Sigbahn, P. E. (1980). A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach. *Chemical Physics*, 48(2), 157-173.
 - Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, 23(2), 69.
 - Ruedenberg, K. (1962). The physical nature of the chemical bond. *Reviews of Modern Physics*, 34(2), 326.
 - Sahni, V., Bohnen, K. P., & Harbola, M. K. (1988). Analysis of the local-density approximation of density-functional theory. *Physical Review A*, 37(6), 1895.
 - Schlegel, H. B. (2003). Exploring potential energy surfaces for chemical reactions: an overview of some practical methods. *Journal of computational chemistry*, 24(12), 1514-1527.
 - Schrödinger, E. (1926). E. Quantization as an eigenvalue problem (translation of title). *Ann. Physik*, 79, 361-376.
 - Shavitt, I., & Bartlett, R. J. (2009). *Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory*. Cambridge university press.
 - Sheikhi, M., Shahab, S., Filippovich, L., Yahyaei, H., Dikumar, E., & Khaleghian, M. (2018). New derivatives of (E, E)-azomethines: Design, quantum chemical modeling, spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, polarization) studies, synthesis and their applications:

Experimental and theoretical investigations. *Journal of Molecular Structure*, 1152, 368-385.

- Slater, J. C. (1929). The theory of complex spectra. *Physical review*, 34(10), 1293.
- Slater, J. C. (1930). Atomic shielding constants. *Physical review*, 36(1), 57.
- Slater, J. C. (1930b). Note on Hartree's method. *Physical Review*, 35(2), 210.
- Steihaug, T. (1983). The conjugate gradient method and trust regions in large scale optimization. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 20(3), 626-637.
- Steiner, U. E. (2014). Fundamentals of Photophysics, Photochemistry, and Photobiology. In *Photodynamic Therapy: From Theory to Application* (pp. 25-58). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Stuyver, T., De Proft, F., Geerlings, P., & Shaik, S. (2020). How do local reactivity descriptors shape the potential energy surface associated with chemical reactions? The valence bond delocalization perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 142(22), 10102-10113.
- Syzgantseva, O. A., Tognetti, V., & Joubert, L. (2013). On the physical nature of halogen bonds: A QTAIM study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(36), 8969-8980.
- Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1989). *Modern Quantum Chemistry*, revised first edition.
- Toulouse, J., & Umrigar, C. J. (2007). Optimization of quantum Monte Carlo wave functions by energy minimization. *The Journal of chemical physics*, 126(8).
- Truhlar, D. G., Brown, F. B., Steckler, R., & Isaacson, A. D. (1986). The representation and use of potential energy surfaces in the wide vicinity of a reaction path for dynamics calculations on polyatomic reactions. *The Theory of Chemical Reaction Dynamics*, 285-329.
- Werner, H.-J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R. and Schütz, M. *WIREs Comput Mol Sci* 2, 242-253 (2012)

CAPÍTULO 3

Análisis Estructural de las Especies Químicas de Interés Atmosférico

3.1 Introducción

El estudio de las interacciones moleculares es fundamental para comprender diversos fenómenos de la química, tales como los procesos de adsorción, solvatación, coordinación de los complejos metálicos, mecanismos de reacción, etc. Estas interacciones están directamente ligadas a la estructura electrónica de las especies interactuantes, y en muchos casos, tales como los EHs y los EXs, pueden ser estudiadas en términos de ácidos y bases de Lewis. Así, en los EXs se da la interacción de un ácido de Lewis o electrófilo, que corresponde al átomo de halógeno interactuante, frente a una base de Lewis o nucleófilo, capaz de ceder sus electrones al halógeno. Para poder predecir si una especie actuaría como un ácido o una base de Lewis frente a otra especie, una manera de hacerlo es estudiando su mapa de $\varphi(\mathbf{r})$ o MEP (map of electrostatic potential). Un MEP consiste en un mapa de colores sobre una isosuperficie de densidad electrónica (usualmente de 0.001 a.u.) sobre el cual se distinguen las regiones de bajo $\varphi(\mathbf{r})$, susceptibles al ataque por un electrófilo, de las regiones de alto potencial, susceptibles al ataque por un nucleófilo (Scrocco, E. and Tomasi, J., 2005).

En la **Figura 3.1** se presenta el MEP de una molécula de ClF, donde se puede ver que el Cl posee una región por donde puede actuar como ácido de Lewis (círculo azul en la extensión del enlace covalente), y formar un EX frente otra especie que actúe como base de Lewis. Por otro lado, el F está prácticamente cubierto de zonas por donde puede actuar como una base de Lewis (región roja, principalmente alrededor del átomo de F). Además, si comparamos entre distintas especies halogenadas el valor del máximo de $\varphi(\mathbf{r})$ medido sobre el σ -hole del halógeno ($V_{s,max}$), podemos comparar cuantitativamente la capacidad que tienen estas especies de formar un EX por ese átomo de halógeno, frente a una misma base de Lewis.

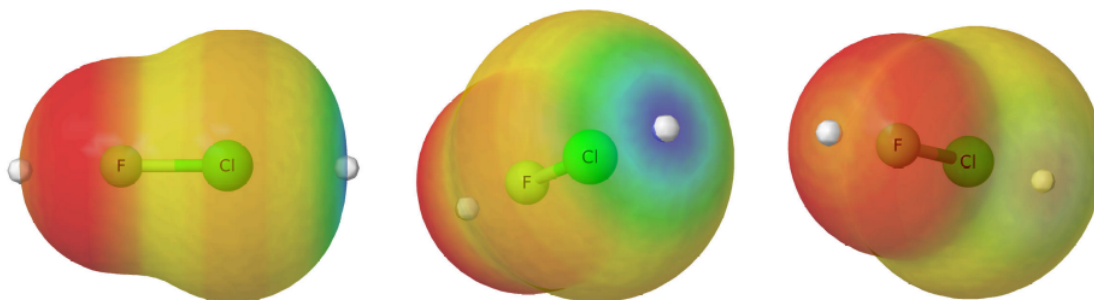


Figura 3.1 Mapas de $\phi(\mathbf{r})$ (MEPs) del FCl, determinados sobre la isosuperficie de densidad electrónica de $\rho = 0.001$ u.a.

Por otro lado, la distribución del laplaciano de la densidad electrónica, designado como $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, permite analizar las regiones donde existe acumulación o depleción de $\rho(\mathbf{r})$, indicando por dónde es más probable que un nucleófilo pueda interactuar como dador de electrones. En la **Figura 3.2** se presenta un mapa de isocontornos de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ (MIL) sobre un plano que pasa por la línea de interacción del ClF, donde se observan regiones de concentración de carga electrónica (RCCEs, representadas por líneas de isocontornos discontinuas) y regiones de depleción de carga electrónica (regiones de líneas de isocontornos continuas). También se observa que sobre el átomo de Cl, en la extensión del enlace covalente, existe un estrangulamiento de la RCCE, que corresponde a la región de máximo potencial del MEP en la **Figura 3.1**. Este estrangulamiento representa a una depleción de carga en la zona, característico de un sitio susceptible al ataque por un nucleófilo. Así también, en la **Figura 3.2** se observa que alrededor del átomo de Cl hay una RCCE predominante, que se corresponde con la región de mínimo potencial observada en la **Figura 3.1**, y por donde el Cl es más susceptible a ser atacado por un electrófilo.

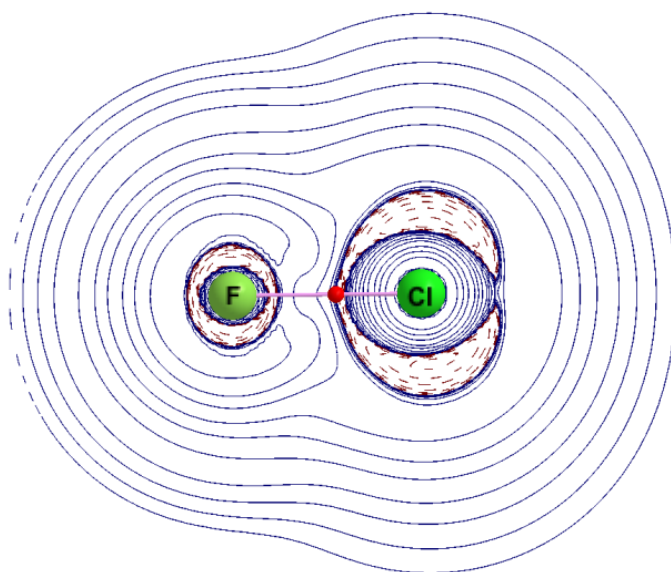


Figura 3.2 Mapa de isocontornos de la función Laplaciano de la densidad electrónica $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ (MIL) determinado sobre un plano que pasa por la línea de interacción del ClF (en la figura, la disposición de la molécula es F-Cl).

Por lo tanto, el estudio de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, nos permite predecir y comparar la capacidad que tienen las especies de formar los EXs, brindando información complementaria a los MEPs.

Otra propiedad que se usa como herramienta para evaluar la reactividad, en este caso para especies radicalarias, es la densidad de spin electrónico o ρ^s , cuya función $\rho^s(\mathbf{r})$ permite estudiar la distribución espacial de los electrones desapareados en cada posición $\mathbf{r}$ (Brown, P. J. et al., 1979; Sekino, H. and Bartlett, R. J., 1985). En el contexto de especies radicalarias, esta distribución es crucial para entender la reactividad química, ya que los electrones desapareados tienden a estar localizados en áreas de alta ρ^s y son responsables de la mayoría de las reacciones químicas en estas especies. Al estudiar $\rho^s(\mathbf{r})$, podemos identificar las regiones más reactivas del radical y prever con mayor precisión los sitios en los que podría interactuar con otras moléculas, lo cual es especialmente útil en la química atmosférica y en procesos de transferencia de electrones. La **Figura 3.3** muestra la isosuperficie de $\rho^s = 0.05$ u.a. del radical NO (óxido nítrico), donde las isosuperficies evidencian los sitios donde es más probable encontrar al electrón desapareado. Aquí

tenemos, a modo de ejemplo, un radical en donde se observa que existe una mayor ρ^S (o donde es más probable ver el carácter radical) sobre el átomo de nitrógeno, lo que sugiere que este es el sitio de mayor reactividad en el radical NO.

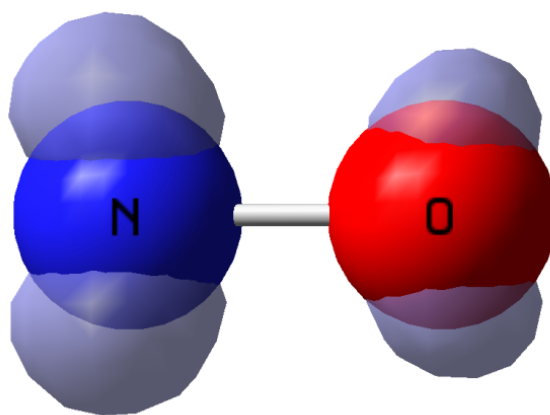


Figura 3.3 Isosuperficie de $\rho^S = 0.05$ u.a. del radical NO, mostrando la distribución de espín sobre los átomos de nitrógeno y oxígeno.

El objetivo de este capítulo es describir la estructura electrónica de las especies halogenadas que puedan formar EXs frente a otras especies de interés atmosférico, que puedan actuar como bases de Lewis. En base a los complejos planteados como objeto de estudio en esta Tesis, se realizó un estudio preliminar del carácter nucleofílico/electrofílico de las especies interactuantes, analizando tanto el MEP como la distribución de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en cada especie. Para poder llevar a cabo tal estudio de forma sistemática, las especies fueron clasificadas en cuatro grupos: **1)** Halógenos atómicos (X, con X = Cl, Br, I); **2)** dihalógenos (YX, con Y, X = F, Cl, Br, I); **3)** monóxidos de halógeno (XO, con X = Cl, Br, I); y **4)** bases de Lewis de interés atmosférico (O_3 , NO, NO_2 , CO y CHO, con X = Cl, Br, I, H).

3.2 metodología

La geometría de cada especie fue optimizada con el programa Gaussian 16, usando teoría del funcional de la densidad (DFT) con el funcional híbrido M06-2X como método de cálculo. Este funcional es una opción robusta para el tratamiento de interacciones de dispersión, EHs y EXs, donde las interacciones de largo alcance y la dispersión electrónica juegan un papel importante (Burns, L. A. et al., 2011; Walker, M. et al., 2013). Se usó un conjunto de funciones base de Dunning triple zeta de valencia polarizada de tipo “correlation-consistent”, aumentada con funciones difusas (aug-cc-pVTZ). La base aug-cc-pVTZ permite describir con precisión tanto las interacciones covalentes fuertes como las interacciones no covalentes débiles. Esto la convierte en una excelente opción para estudios de EXs y otras interacciones de largo alcance (Lorincz, B. D. and Nagy, P. R., 2024; Steele, R. P. et al., 2009).

Los MEPs fueron obtenidos mediante el uso del programa Gaussian 16 para obtener la función de onda de cada sistema, el Multiwfn para calcular la distribución de $\rho(\mathbf{r})$, $\rho(\mathbf{r})^S$ y del $\varphi(\mathbf{r})$ en el espacio molecular, y el J-mol como visualizador de los MEPs (Hanson, R. M., 2010). Todos los MEPs fueron calculados sobre la isosuperficie de $\rho = 0.001$ u.a., frecuentemente utilizada como una aproximación de la superficie de Van der Waals en estudios de química computacional y teórica (Kim, C. K., et al., 2004; Rahm, M. et al., 2016). También se analizaron los MILs y los mapas de isocontornos de $\varphi(\mathbf{r})$ (MIEPs) sobre un plano (o varios) que intersecta a dos o más átomos en cada especie, cuyo cálculo y visualización se llevó a cabo mediante el uso del programa AIMAll (Pendás, Á. M. and Gatti, C., 2021).

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Grupo I: Halógenos atómicos (X)

Como ya se ha comentado en el **capítulo 1**, los halógenos atómicos (Cl, Br, I) desempeñan un papel crucial en la química de la atmósfera, debido a su alta reactividad y a su capacidad para participar en una variedad de reacciones que afectan la composición y el equilibrio químico de la atmósfera. En la atmósfera, los halógenos atómicos participan en diversas reacciones que tienen un impacto directo en la química de los gases atmosféricos. Una de las reacciones más relevantes es con el O_3 , que es fundamental en el ciclo de destrucción de la capa de O_3 . Por ejemplo, el Cl puede reaccionar con el O_3 para formar monóxido de cloro (ClO) y oxígeno molecular (O_2), en una reacción en cadena que reduce la concentración de O_3 estratosférico. De manera similar, el Br también reacciona con el O_3 , contribuyendo a la destrucción de este gas esencial. El yodo atómico (I), aunque menos abundante, también juega un rol significativo al participar en ciclos catalíticos que afectan la destrucción de O_3 troposférico y estratosférico, además de influir en la formación de partículas de aerosoles (Platt, U. and Hönringer, G., 2003; Thompson, C. R. et al., 2015).

La **Figura 3.4** muestra los MEPs de los átomos de Cl (arriba), Br (medio) y I (abajo) aislados, donde se puede ver que todos presentan una distribución anisotrópica del $\phi(\mathbf{r})$, mostrando dos polos de alto potencial (regiones azules) y un ecuador o anillo (región roja) donde el potencial es mínimo. Esta distribución del $\phi(\mathbf{r})$ se debe a la distribución espacial del electrón desapareado, que se describe mediante uno de los orbitales de valencia (orbital p) parcialmente ocupado. Al estar parcialmente ocupado, el orbital semilleno presenta una deficiencia de carga electrónica, dando lugar a los polos de máximo potencial en los MEPs de los halógenos. La **Figura 3.5** permite evidenciar este fenómeno, mostrando que los sitios donde es más probable encontrar al electrón desapareado en el átomo de Cl (izquierda) se corresponde a los sitios de máximo $\phi(\mathbf{r})$ observados en el MIEP del halógeno (derecha). El

resto de los orbitales de valencia p se encuentran doblemente ocupados en los halógenos, dando lugar a regiones de mínimo $\varphi(\mathbf{r})$ perpendiculares a los polos (región ecuatorial roja de los MEPs, ver Figura 3.4).

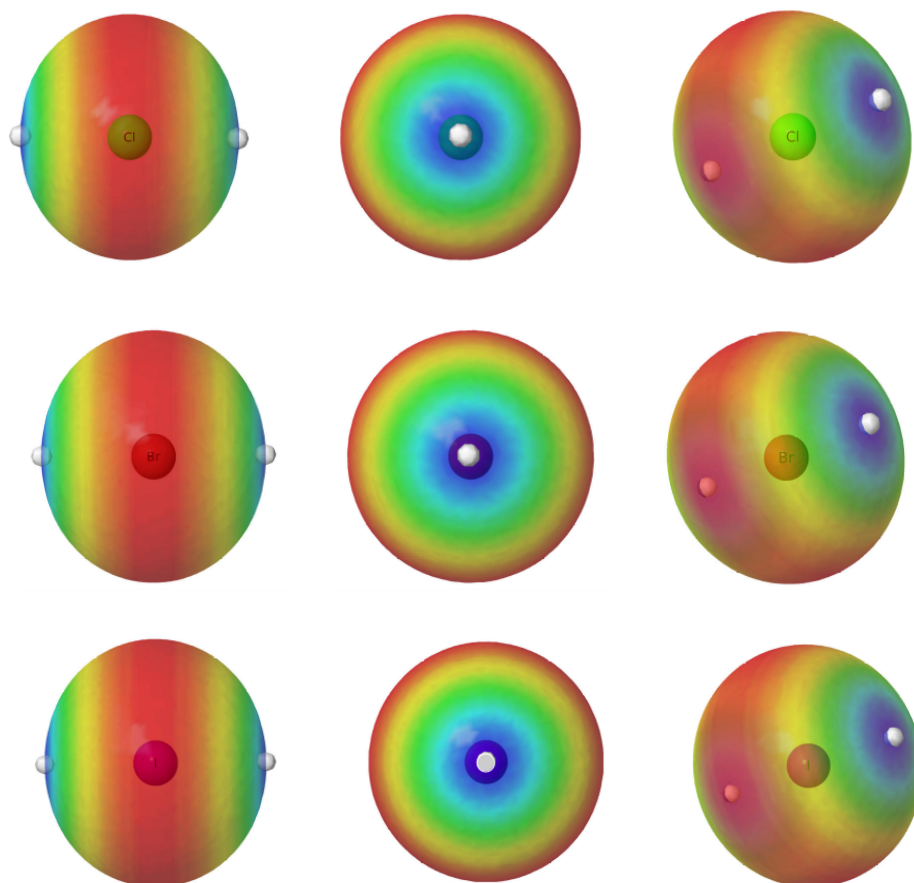


Figura 3.4 MEPs de los átomos de Cl (arriba), Br (en medio) y I (abajo), observado desde diferentes perspectivas, determinados sobre una isosuperficie de $\rho = 0.001$ u.a. Los puntos blancos corresponden a los máximos de $\varphi(\mathbf{r})$ medidos sobre la isosuperficie.

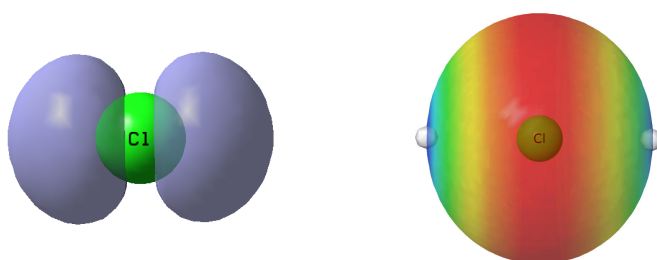


Figura 3.5 Isosuperficie de $\rho^s = 0.01$ u.a. (izquierda) y MEP del átomo de Cl (derecha).

Por otro lado, en la **Figura 3.6** se presenta el MIEP (arriba) y el MIL (abajo) del átomo de Cl, obtenidos sobre dos planos distintos que pasan por el núcleo de Cl, uno paralelo al anillo de mínimo potencial del MEP (izquierda) y otro perpendicular al mismo (derecha).

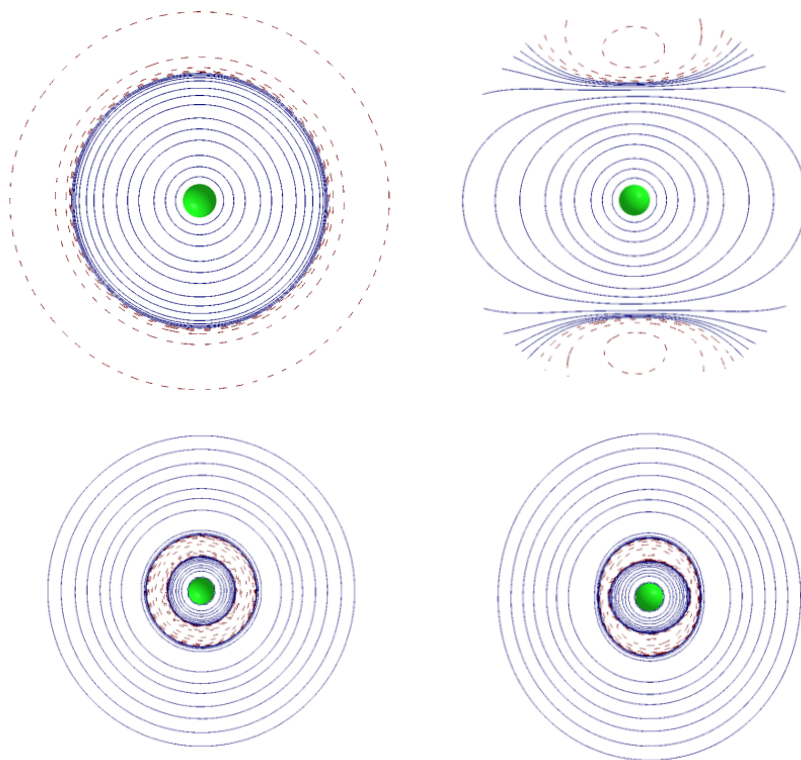


Figura 3.6 MIEPs (arriba) y MILs (abajo) del átomo de Cl, determinados sobre el plano que pasa por el anillo observado en el MEP (izquierda) y sobre otro perpendicular al mismo (derecha).

A la izquierda de la **Figura 3.6**, tanto en el MIEP como el MIL presentan una distribución radial simétrica del $\varphi(\mathbf{r})$ y del $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, respectivamente, lo que se corresponde al anillo observado en el MEP de la **Figura 3.4**. Este MIEP muestra cómo el $\varphi(\mathbf{r})$ pasa de valores positivos (líneas continuas) a valores negativos (líneas discontinuas) a medida que la distancia respecto al núcleo se incrementa. El MIL, por otro lado, muestra la distribución simétrica de la RCCE, representada por líneas discontinuas. A la derecha de la **Figura 3.6**, el MIEP y el MIL muestran la distribución asimétrica del $\varphi(\mathbf{r})$ y de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, respectivamente, sobre el plano perpendicular al anillo de mínimo potencial. El MIEP en esta orientación

muestra que $\varphi(\mathbf{r})$ permanece positivo a lo largo de todo el eje horizontal, mientras que sobre el eje vertical existen regiones donde el potencial se hace negativo, correspondientes a las regiones por donde pasa el anillo de mínimo potencial. Esto se ve reflejado en una expansión de la RCCE en dirección a las regiones de menor $\varphi(\mathbf{r})$ (en dirección vertical del MIL) y en una disminución del mismo en las regiones de mayor $\varphi(\mathbf{r})$ (en dirección horizontal del MIL).

Las **Figuras 3.4 y 3.6** revelan que los halógenos atómicos son capaces de actuar como ácidos de Lewis, a través de los sitios de máximo potencial, o como bases de Lewis, a través del anillo de mínimo potencial. La distribución anisotrópica del $\varphi(\mathbf{r})$ recuerda a las características observadas en un átomo de halógeno unido covalentemente a un grupo electronegativo R (R-X), donde la presencia de R atrae densidad electrónica al enlace covalente, dejando parcialmente desnuda la región axial externa del átomo de halógeno. Sin embargo, estos sistemas al ser monoatómicos no poseen enlaces covalentes. Además presentan dos máximos de $\varphi(\mathbf{r})$, por donde podrían actuar como electrófilos, formando así EXs no convencionales. Cabe mencionar que la definición de EX establecida por la IUPAC es la siguiente: interacción netamente atractiva entre una región electrofílica asociada a un átomo de halógeno de una entidad molecular y una región nucleofílica de otra o la misma entidad molecular” (Cavallo, G. et al., 2015), por lo que un átomo de halógeno aislado X no podría formar EXs según esta definición. Sin embargo, como se verá en el **Capítulo 4**, los átomos de halógeno son capaces de formar interacciones estabilizantes en las que actúan como ácidos de Lewis, formando estos EXs no convencionales.

Los máximos de $\varphi(\mathbf{r})$ observados sobre los MEPs son designados como $V_{s,\max}$ y cuando un $V_{s,\max}$ es medido sobre el σ -hole de un átomo de halógeno, su valor permite evaluar la capacidad que tiene de actuar como ácido de Lewis. En otras palabras, el $V_{s,\max}$ sirve como parámetro para predecir qué especies son más susceptibles a formar un EX frente a una misma base de Lewis. Para los EXs no convencionales formados por los átomos de Cl, Br y I, se midieron las $V_{s,\max}$ sobre los máximos de $\varphi(\mathbf{r})$ (puntos blancos de la **Figura**

3.4), cuyos valores son presentados en la **Tabla 3.1**. También son presentados los valores que asume $\varphi(\mathbf{r})$ en el anillo correspondiente al mínimo potencial de cada átomo de halógeno.

Tabla 3.1 Valores de $\varphi(\mathbf{r})$ sobre los polos de máximo potencial ($V_{s,\max}$) y sobre los anillos de mínimo potencial ($V_{s,\min}$) de los MEPs del Cl, Br y I (ver **Figura 3.4**). Todos los valores están dados en electrón-voltios (eV).

Halógeno	$V_{s,\max}$	$V_{s,\min}$
Cl	0.9995	-0.2565
Br	1.0550	-0.2703
I	1.1566	-0.2716

La **Tabla 3.1** muestra que existe una tendencia tanto en los valores de $V_{s,\max}$ y de $V_{s,\min}$, cuyas magnitudes aumentan con el tamaño del halógeno. Por lo tanto, el I muestra una distribución de $\varphi(\mathbf{r})$ tal que presenta regiones por donde es más susceptible a actuar como ácido de Lewis y otras por donde es más susceptible a actuar como base de Lewis, más que el Br, y este último más que el Cl. Este orden puede explicarse en términos de la facilidad con la cual se deforma la nube electrónica del halógeno X, pues la deformación favorece la anisotropía de la distribución de $\rho(\mathbf{r})$, y esto define un $V_{s,\max}$ más intenso en los polos y un $V_{s,\min}$ más intenso en el ecuador de mínimo potencial (Duarte, D. J. et al., 2016; Jones, R. H. et al., 2024; Wang, C. et al., 2014).

3.3.2 Grupo II: Dihalógenos (XY)

Los dihalógenos son compuestos químicos de fórmula general YX, formados por F, Cl, Br y I en diferentes combinaciones. Estos compuestos se encuentran en bajas concentraciones en la atmósfera, pero desempeñan un papel fundamental en la química de la misma debido a su alta reactividad y su capacidad para liberar átomos de halógeno

(Cicerone, R. J., 1981; Saiz-Lopez, A. and von Glasgow, R., 2012), los cuales luego participan en los ciclos catalíticos mencionados anteriormente. La **Figura 3.7** muestra los MEPs de los dihalógenos Cl_2 , BrCl , Br_2 , ICl , IBr y I_2 . Todos los dihalógenos presentan un MEP con simetría axial respecto al enlace, y con un σ -hole en la parte más externa de cada átomo, en la extensión del enlace (puntos blancos en la **Figura 3.7**). Los dihalógenos homonucleares (Cl_2 , Br_2 y I_2), como es de esperarse, presentan una distribución simétrica de $\phi(\mathbf{r})$ respecto al centro de interacción, lo que se debe a que presentan un centro de simetría en la función de onda Ψ . Asimismo, ambos σ -hole presentan el mismo $V_{s,\text{max}}$ en cada molécula, siendo de 1.14 eV para el Cl_2 , 1.28 eV para el Br_2 y 1.52 eV para el I_2 . Estos valores indican que el I_2 es capaz de formar EXs más fuertes que el Br_2 , y este último más que el Cl_2 , debido a que el σ -hole se intensifica con el tamaño del halógeno.

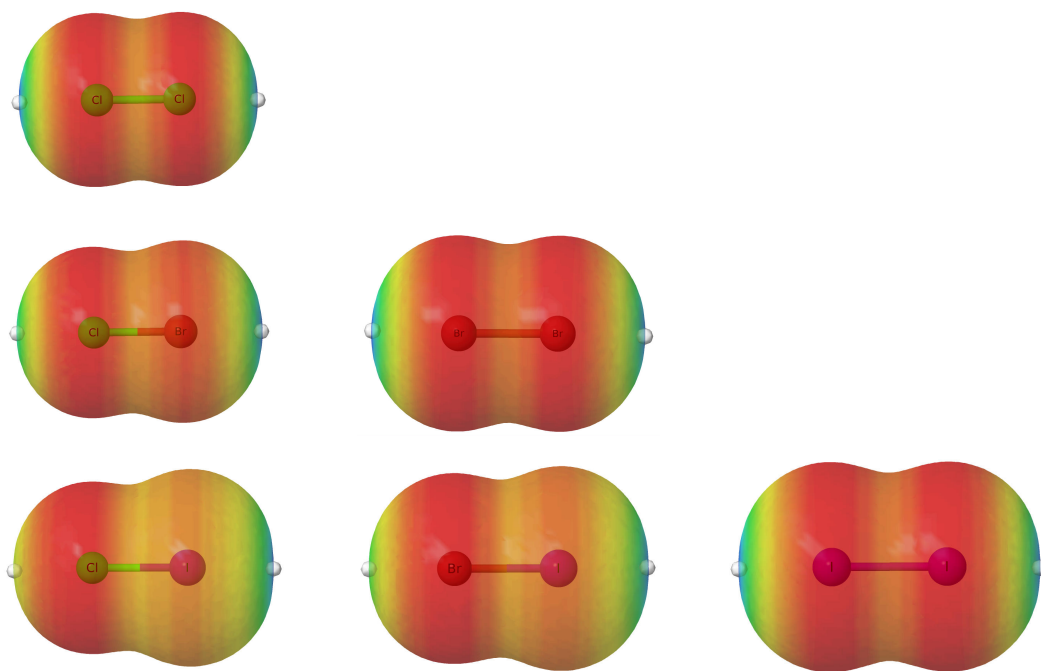


Figura 3.7 MEPs de los dihalógenos Cl_2 , BrCl , Br_2 , ICl , IBr y I_2 (leídos de izquierda a derecha y de arriba a abajo). Las moléculas están presentadas de manera tal que el σ -hole máximo potencial se orienta hacia la derecha.

En los interhalógenos (ClF, BrF, BrCl, IF, ICl e IBr), los MEPs muestran una distribución asimétrica respecto al centro de interacción, debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos que los conforman. Esta asimetría se observa en los MEPs como un gradiente de color, donde las regiones de mínimo potencial predominan en el átomo más electronegativo (como el Cl en los interhalógenos BrCl, y ICl), ya que en general el halógeno más electronegativo atrae más la densidad de carga electrónica. El átomo más electropositivo, por lo tanto, queda relativamente deficiente de electrones, presentando un $V_{s,max}$ más alto en su σ -hole que el correspondiente al átomo más electronegativo. En la **Figura 3.7** se puede observar que la anisotropía de los MEPs aumenta hacia abajo y hacia la izquierda, acompañando a la polaridad del enlace Y-X.

En la **Figura 3.7** también se indican los máximos locales del $\phi(r)$, marcados con puntos blancos en los extremos opuestos de cada MEP. Estos máximos indican los sitios por donde pueden formar EXs frente a una base de Lewis (B). Es bien sabido que los interhalógenos son capaces de formar EXs Y-X...B, que se favorecen con la electronegatividad del sustituyente Y y con el tamaño del átomo X (**Duarte, D. J. et al., 2016b**). Por lo tanto, en los interhalógenos la región más susceptible al ataque nucleofílico corresponde al σ -hole del átomo más electropositivo. Esto puede corroborarse midiendo (o calculando en este caso) el $V_{s,max}$ de ambos σ -hole. En la **Tabla 3.2** se muestran los valores de $V_{s,max}$ de ambos σ -holes en los dihalógenos de la **Figura 3.7**.

La **Tabla 3.2** resume las tendencias que existen al ir cambiando tanto Y como X. Se observa que a medida que el enlace Y-X se hace más polar (hacia abajo y hacia la izquierda), su capacidad para formar EXs a través del átomo X se incrementa [$V_{s,max}(X)$]. Contrariamente, el σ -hole del átomo más electropositivo (Y) toma valores negativos [$V_{s,max}(Y)$], y este disminuye a medida que la polaridad del enlace se incrementa.

En la **Figura 3.8** se muestran los MILs determinados sobre un plano que pasa por el enlace Y-X en los dihalógenos. En estos diagramas podemos evaluar cualitativamente la capacidad que tienen los dihalógenos de actuar como un electrófilo y formar EXs, tan sólo estudiando la forma de la RCCE. En los MILs de la **Figura 3.8** se puede visualizar que la

anisotropía de las RCCEs sobre el átomo X (halógeno de la derecha) se incrementa con el tamaño de X para un mismo Y. También, a partir del estudio de los MILs, podemos observar aspectos característicos de cada elemento. Uno de ellos es que el Cl mantiene una RCCE cerca del núcleo, en relación a los otros halógenos, y esto se debe a que su mayor electronegatividad mantiene su estructura electrónica más compacta.

Tabla 3.2 Valores de $\phi(\mathbf{r})$ sobre los polos de máximo potencial ($V_{s,\max}$) correspondientes a los σ -holes definidos sobre los MEPs de los dihalógenos (ver figura 3.4). Todos los valores están dados en electrón-voltios (eV).

YX	$V_{s,\max}(\text{Y})$	$V_{s,\max}(\text{X})$	YX	$V_{s,\max}(\text{Y})$	$V_{s,\max}(\text{X})$	YX	$V_{s,\max}(\text{Y})$	$V_{s,\max}(\text{X})$
Cl ₂	1.14	1.14	-	-	-	-	-	-
ClBr	-0.23	1.43	Br ₂	1.28	1.28	-	-	-
ClI	-0.38	2.05	BrI	-0.33	1.86	I ₂	1.52	1.52

Además, la **Figura 3.8** revela que este elemento presenta una estructura de capa compartida frente a otro átomo de Cl (arriba, en el medio), pero cuando está enlazado al Br (en el medio) o al I (abajo, en el medio) esta estructura se pierde, y la anisotropía de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ aumenta con el tamaño de del halógeno. También se observa que al aumentar el tamaño de X, los MILs presentan RCCE cada vez más pequeñas o dispersas, lo que se corresponde a cómo se va tornando más difuso el sistema.

Finalmente, la **Figura 3.9** muestra los MIEPs para el FCl (arriba a la izquierda), el Cl₂ (arriba a la derecha), el FBr (abajo a la izquierda) y el ClBr (abajo a la derecha). Los dihalógenos fluorados han sido incluidos por fines comparativos, ya que su influencia en la química de la atmósfera no es tan relevante como lo son el Cl, el Br y, en menor medida, el I.

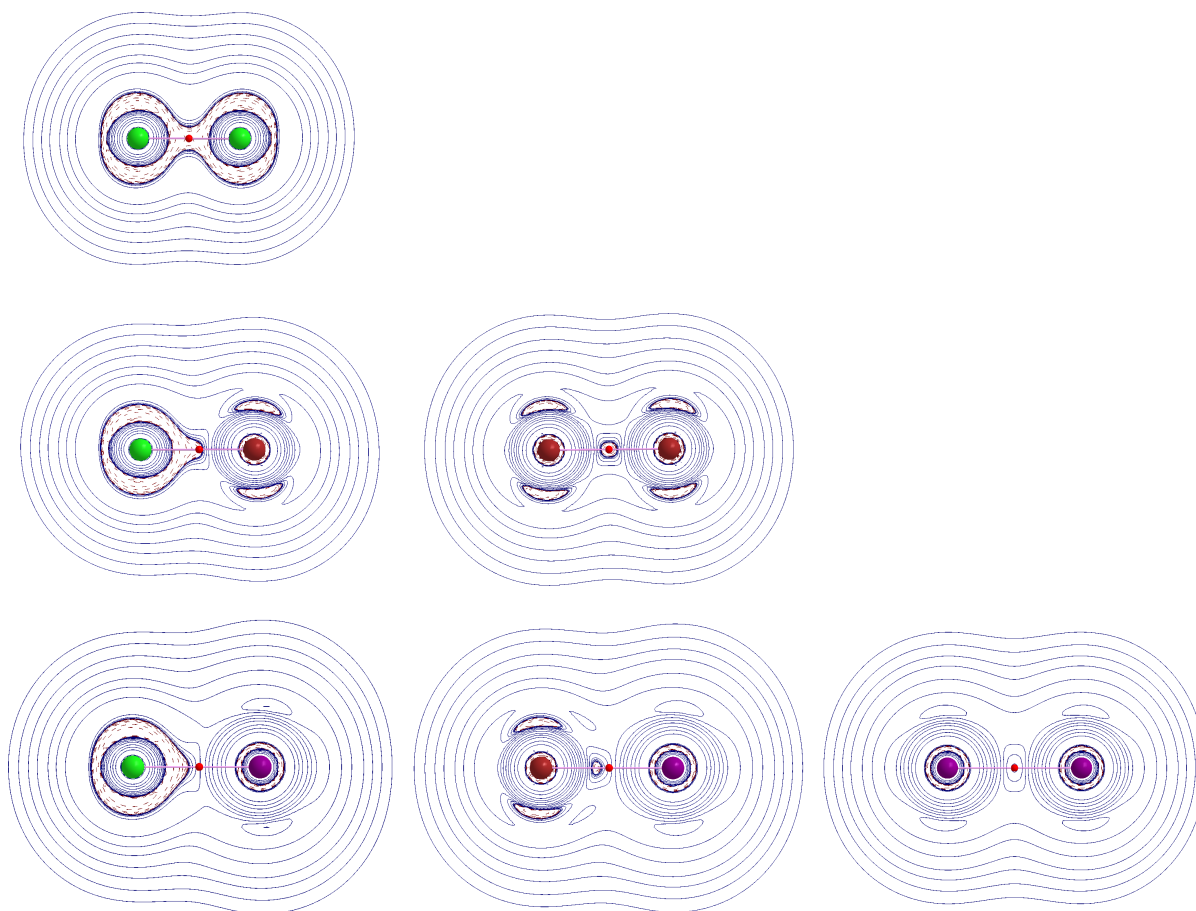


Figura 3.8 MILs de los dihalógenos Cl_2 , BrCl , Br_2 , ICl , IBr y I_2 (leídos de izquierda a derecha y de arriba a abajo). Las moléculas están orientadas de forma tal que la región de máximo potencial se dirige hacia la derecha.

Si comparamos el MIEP del Cl_2 con los MIEPs cada átomo de Cl aislado (ver **Figura 3.6**), se puede inferir que ambos átomos de Cl se unen covalentemente por medio de los polos de máximo potencial, y que los anillos de mínimo potencial se aproximan a la región del enlace, dando lugar a un solapamiento entre ambos anillos donde se concentra densidad de carga electrónica. Así, las regiones correspondientes a valores de $\varphi(\mathbf{r})$ negativos (líneas discontinuas), parecen “fusionarse” en la molécula, mostrando una región continua de $\varphi(\mathbf{r})$ negativo a lo largo del enlace. También se observa que la distribución del $\varphi(\mathbf{r})$ respecto al centro de interacción es más asimétrica a medida que la polaridad del enlace es mayor ($\text{Cl}_2 < \text{ClBr} < \text{FCl} < \text{FBr}$).

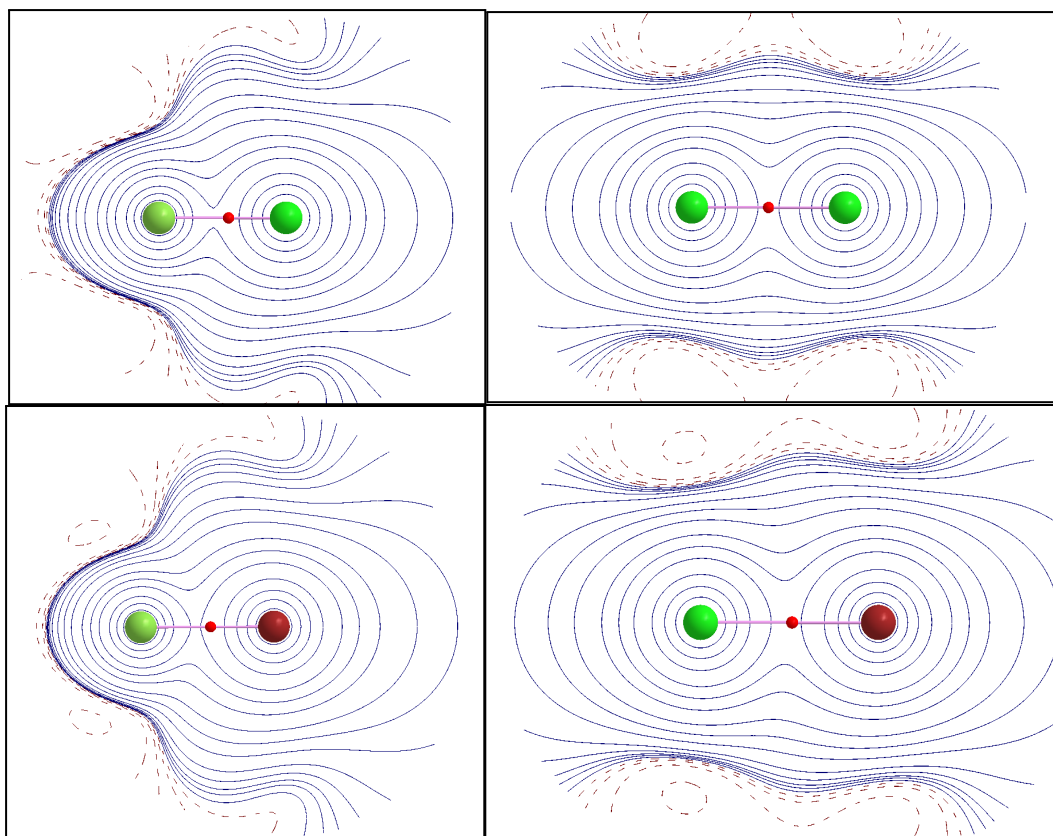


Figura 3.9 MIEPs del FCl (arriba a la izquierda), el Cl_2 (arriba a la derecha), el FBr (abajo a la izquierda) y el ClBr (abajo a la derecha).

3.3.3 Grupo III: Óxidos de halógeno (XO)

Como se ha mencionado anteriormente, los óxidos de halógeno, XO (con $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), son altamente reactivos y desempeñan un papel crucial en la destrucción del ozono, especialmente en la estratósfera. Estos compuestos participan en los ciclos catalíticos que descomponen las moléculas de O_3 , reduciendo su concentración y afectando la capa que protege a la Tierra de la radiación UV. Además, influyen en la química de la troposfera al afectar las concentraciones de oxidantes como el radical OH, lo que altera la capacidad de la atmósfera para procesar contaminantes. La investigación sobre los XO es fundamental para

comprender y mitigar el impacto humano en la degradación de la capa de ozono y en la calidad del aire (Stutz, J. et al., 1999).

Como se ha observado los MEPs de la **Figura 3.7**, los dihalógenos presentan simetría axial en torno al enlace Y-X. En el caso de los óxidos de halógeno XO (con X= F, Cl, Br, I), estos presentan una distribución de $\phi(\mathbf{r})$ con simetría C_{2v} , como bien lo muestra la **Figura 3.10**, donde se representan los MEPs y los MIEPs de los óxidos ClO (arriba), BrO (en medio) e IO (abajo). Ambos mapas fueron determinados sobre dos planos perpendiculares entre sí y paralelos al eje del enlace X-O. Los mapas representados en la **Figura 3.10** revelan que el átomo X es capaz de formar EXs convencionales, ya que presenta un σ -hole en la extensión del covalente X-O. Además, al estar enlazados a un átomo de O, más electronegativo que el halógeno X (excepto si X = F, cuyo caso no ha sido tratado aquí), los óxidos XO presentan un σ -hole con un $V_{s,max}$ más intenso que los correspondientes halógenos atómicos X y dihalógenos YX estudiados.

A diferencia de los dihalógenos, los óxidos de halógeno presentan dos mínimos de potencial bien definidos sobre el átomo de O (puntos negros en los MEPs de la **Figura 3.10**), por donde pueden actuar como bases de Lewis. Estos mínimos locales presentan valores de $\phi(\mathbf{r})$ ($V_{s,min}$) considerablemente más negativos que los medidos sobre los anillos observados en los halógenos atómicos y en los dihalógenos (generalmente la diferencia es de un orden de magnitud). En la **Tabla 3.3** se muestran los valores de $V_{s,max}$ del halógeno X y de $V_{s,min}$ del O en los óxidos XO.

La **Tabla 3.3** muestra que los óxidos de halógeno presentan la misma tendencia de incremento del $V_{s,max}$ con el tamaño de X, observada en los halógenos aislados (X) y los dihalógenos (XY) en las **Tablas 3.1** y **3.2**, respectivamente. También, revela que el $V_{s,min}$ se intensifica (se hace más negativo) en el mismo sentido, lo que indica que también aumenta el carácter nucleofílico por el lado del O. Además, el O presenta una mayor reactividad como radical, ya que es donde es más probable encontrar al electrón sin aparear.

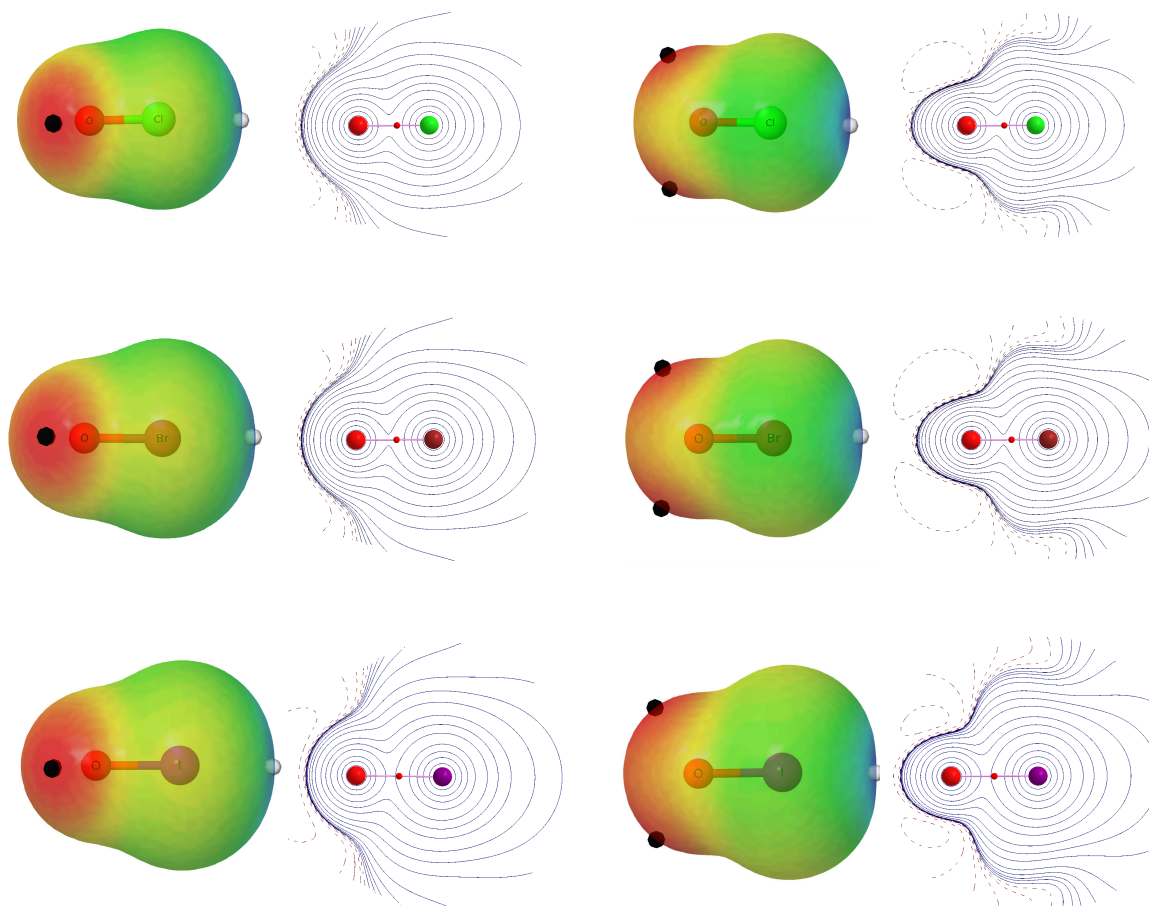


Figura 3.10 MEPs y MIEPs de los óxidos ClO (arriba), BrO (en medio) e IO (abajo), determinados sobre dos planos perpendiculares entre sí y paralelos al enlace X-O.

El mayor carácter radical del O se puede visualizar en la **Figura 3.11**, donde se muestra la isosuperficie de $\rho^s = 0.05$ u.a. del ClO. Como es de esperarse, el átomo de O contiene el electrón sin aparear, lo que también ocurre para los óxidos BrO y IO. Por lo tanto, si bien los óxidos XO son capaces de formar EXs de tipo O-X...B, su reactividad por medio de estas interacciones se ve interferida por el carácter radical del O.

Tabla 3.3 Valores del $V_{s,max}$ sobre el átomo de halógeno X y de los $V_{s,min}$ sobre el átomo de O de los óxidos de halógeno XO. Todos los valores están dados en electrón-voltios (eV).

XO	$V_{s,max}(X)$	$V_{s,min}(O)$
ClO	1.3140	-0.7040
BrO	1.4893	-0.7851
IO	1.9441	-0.9644

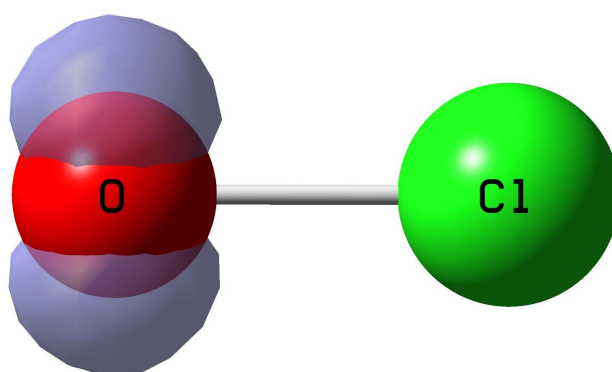


Figura 3.11 Isosuperficie de $\rho^S = 0.05$ u.a. del óxido radical ClO, mostrando la localización del carácter radical sobre el átomo de O.

Debido a las características mencionadas de los óxidos de halógeno, nos limitamos a realizar un estudio de interacciones, en el que se han investigado distintos EXs formados entre la especie ClO y diferentes bases de Lewis, y cuyos resultados han sido publicados en formato de *Communication* (Miranda, M. O. and Duarte, D. J. R., 2021). En la sección 4.3.5 del Capítulo 4 se detallan los resultados obtenidos del estudio de tales interacciones.

3.3.4 Grupo IV: Bases de Lewis de interés atmosférico

En esta sección se hablarán de las especies seleccionadas como bases de Lewis de los EXs a estudiar, por la importancia que representan en la química de la atmósfera. Entre ellas se encuentra el radical OH, la molécula de O₃, los radicales NO y NO₂ y la molécula de CO. Sin embargo, como veremos en la **sección 4.3.5 del capítulo 4**, también se incluyeron las especies CS, NH₃, PH₃, SH₂ y OH⁻ como bases de Lewis para estudiar los EXs formados por el radical ClO, aunque estas bases no necesariamente son de interés atmosférico, por lo cual no han sido incluidas en este capítulo. Finalmente, en el **capítulo 5** se estudia al radical CHO como base de Lewis en el estudio de las reacciones $YX + CHO \rightarrow Y + XCHO$ (con Y = F, Cl, Br y X = Cl, Br, I), donde se forman EXs de tipo YX...CHO antes de que el átomo X se transfiera.

3.3.4.1 Radical OH

El radical hidroxilo (OH) desempeña un papel crucial en la química atmosférica como el principal agente oxidante y "limpiador" de la troposfera. Su capacidad para reaccionar rápidamente con una amplia variedad de contaminantes hace que el OH sea fundamental para la degradación y eliminación de muchos compuestos, incluidos los gases de efecto invernadero y otros contaminantes atmosféricos (Lelieveld, J. A. et al., 2008). Aunque su concentración es muy baja en la atmósfera, su reactividad y rapidez en la oxidación de compuestos lo convierten en un regulador clave de la composición atmosférica. El radical OH reacciona con numerosos compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos. Uno de sus roles más importantes es la oxidación de metano (CH₄) y otros hidrocarburos, lo cual limita la vida útil de estos gases en la atmósfera y reduce su contribución al cambio climático. En la reacción con el metano, por ejemplo, el OH inicia una serie de reacciones en cadena que convierten el metano en dióxido de carbono (CO₂) y

agua (H_2O), disminuyendo así la presencia de este potente gas de efecto invernadero. Asimismo, el OH oxida VOCs, lo cual lleva a la formación de productos secundarios como el ozono troposférico y partículas en suspensión, ambos de relevancia en la calidad del aire y el cambio climático (Ehhalt, D. H. et al., 1990).

El OH también juega un rol fundamental en la regulación de la vida útil de contaminantes atmosféricos como el CO y el SO_2 . Al oxidar estos compuestos, el OH facilita su conversión en productos que pueden ser eliminados rápidamente de la atmósfera, ya sea a través de deposición o transformación en aerosoles. Por ejemplo, la reacción entre OH y SO_2 conduce a la formación de H_2SO_4 , un precursor importante en la formación de aerosoles que contribuyen a la nucleación de las nubes. Esta capacidad del radical OH para oxidar y convertir contaminantes atmosféricos en formas menos dañinas o de menor vida media ayuda a mantener el equilibrio de la atmósfera y reducir la acumulación de sustancias tóxicas (Ehhalt, D. H. et al., 1990; Kroll, J. A. et al., 2018).

La **Figura 3.12** muestra los MEPs, los MIEPs y los MILs del radical OH, sobre dos planos perpendiculares entre sí, ambos paralelos al enlace O-H. Este radical, al igual que los óxidos de halógeno XO, muestra una distribución de potencial en la que el O presenta dos mínimos, correspondientes a los sitios donde se concentra más la densidad de carga electrónica (puntos negros en los MEPs de la **Figura 3.10**).

El radical OH también presenta un máximo bien definido sobre el átomo de H (punto blanco sobre el MEP), que podría considerarse como el análogo del σ -hole en los halógenos (ver **Figura 3.7**), aunque a diferencia de estos últimos el H no presenta un anillo de mínimo potencial su alrededor, y presenta valores de $\varphi(\mathbf{r})$ positivos que cambian gradualmente a valores negativos en el O. Por lo tanto, el radical OH puede actuar como una base de Lewis por medio de dos regiones específicas del átomo de O, correspondientes a los mínimos mencionados. Teniendo en cuenta esto y la estructura de los dihalógenos (ver **sección 3.3.2**), se construyeron los complejos $\text{X}_2\cdots\text{OH}$ con $\text{X} = \text{Cl}$ y Br , cuyas estructuras son presentadas en la **sección 4.3.1** del **capítulo 4**.

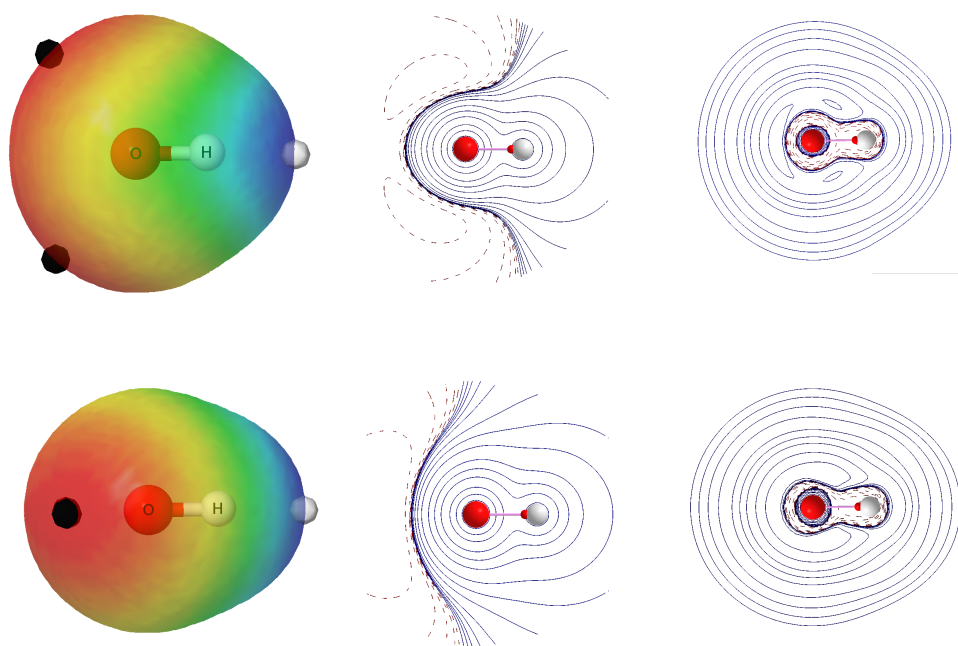


Figura 3.12 MEPs (izquierda), MIEPs (centro) y MILs (derecha) del radical OH, determinados sobre dos planos perpendiculares entre sí y paralelos al enlace O-H. Los puntos blancos y negros corresponden a los sitios de máximo y mínimo $\phi(\mathbf{r})$, respectivamente.

3.3.4.2 Molécula de O₃

El **ozono** (O₃) cumple una función fundamental en la atmósfera terrestre, especialmente en la estratósfera, donde se encuentra concentrado en lo que se conoce como la **capa de ozono**. Esta capa se sitúa entre 15 y 30 kilómetros sobre la superficie de la Tierra y actúa como una barrera que absorbe la mayor parte de la radiación ultravioleta (UV) proveniente del sol. La absorción de radiación UV-B y UV-C por parte del ozono estratosférico es esencial, ya que evita que estos tipos de radiación, altamente dañinos, lleguen en grandes cantidades a la superficie, donde podrían afectar la salud humana y los ecosistemas (Paul, N. D., 2000).

La formación del ozono ocurre en la estratósfera mediante un proceso llamado ciclo de Chapman, que comienza con la disociación de oxígeno molecular (O_2) en átomos individuales de oxígeno (O) debido a la radiación ultravioleta de alta energía. Estos átomos de oxígeno libres luego reaccionan con otras moléculas de O_2 , formando ozono (O_3). El ciclo de Chapman incluye además la destrucción natural del ozono, que mantiene un equilibrio en la cantidad de ozono en la estratósfera en condiciones naturales, de manera que la cantidad de ozono no aumenta ni disminuye significativamente bajo un equilibrio atmosférico normal (Langematz, U., 2019). El esquema presentado en la Figura 3.13 resume el equilibrio de formación y destrucción del O_3 estratosférico, donde se incluyen los efectos de la radiación UV y de las colisiones entre el O_2 , O y O_3 .

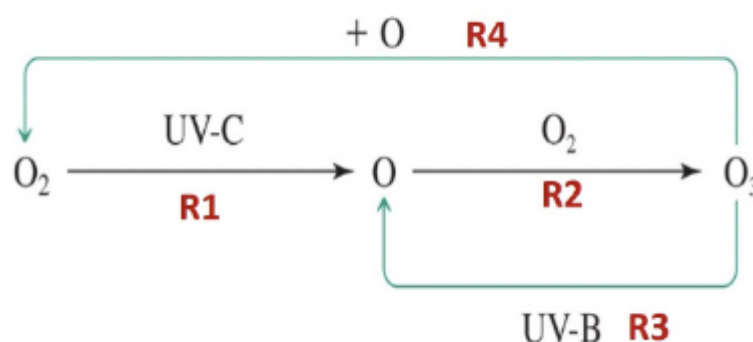
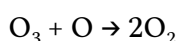
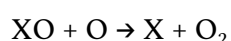
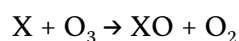


Figura 3.13 Esquema del mecanismo de Chapman, que resume el ciclo de formación y destrucción del O_3 estratosférico, únicamente por efectos de la radiación UV o de las colisiones que involucran a O_2 , O y O_3 .

El ozono también se destruye en la atmósfera a través de reacciones catalíticas naturales, en las que participan radicales libres de hidrógeno (HO), nitrógeno (NO) y oxígeno (O), además de radicales de halógenos como Cl y Br. En condiciones normales, estos procesos contribuyen a regular la cantidad de ozono, permitiendo que el equilibrio se mantenga. Sin embargo, la actividad humana ha alterado esta dinámica al introducir

compuestos halogenados, como los clorofluorocarbonos (CFCs), que liberan átomos de cloro y bromo al descomponerse en la estratósfera. Estas especies halogenadas aumentan la tasa de destrucción del ozono, lo cual ha sido una de las principales causas del debilitamiento de la capa de ozono (Burkholder, J. B. et al., 2015; Wallington, T. J. et al., 2017; Zhitomirskiy, A., 2023).

La química de los halógenos en la atmósfera tiene un rol importante en el ciclo de destrucción del ozono. Los compuestos halogenados que llegan a la estratósfera son descompuestos por la radiación UV, lo que libera átomos de halógenos como Cl y Br en su forma reactiva. Estos átomos reaccionan rápidamente con el ozono para formar óxidos de halógeno, como ClO y BrO, que a su vez participan en ciclos catalíticos. Estos ciclos permiten que un solo átomo de halógeno destruya múltiples moléculas de ozono, ya que, tras reaccionar, el halógeno puede regenerarse y continuar el proceso, como se muestra en las siguientes ecuaciones:



El fenómeno de destrucción catalítica del ozono por halógenos es especialmente significativo en las regiones polares, donde el clima frío favorece la formación de partículas de hielo en las nubes estratosféricas, facilitando las reacciones que liberan halógenos. En el Ártico y la Antártida, estas reacciones catalíticas conducen a la aparición de los conocidos agujeros de ozono, donde la concentración de ozono se reduce drásticamente cada

primavera, afectando el equilibrio atmosférico y aumentando la exposición a la radiación UV en dichas regiones y en zonas circundantes (Mohanakumar, K., 2008).

La **Figura 3.14** muestra el MEP (izquierda), el MIEP (en medio) y el MIL (derecha) de la molécula de O_3 sobre el plano molecular del mismo, revelando los sitios por donde el la molécula puede actuar como una base de Lewis (puntos negros del MEP). También se revela la presencia de un máximo (punto blanco del MEP), tanto por delante como por detrás de la hoja, sobre el átomo de O central. Las regiones de menor potencial corresponden a los mínimos observados en la parte inferior de la molécula de O_3 en la **Figura 3.14** ($V_{\min} = -0.57$ eV).

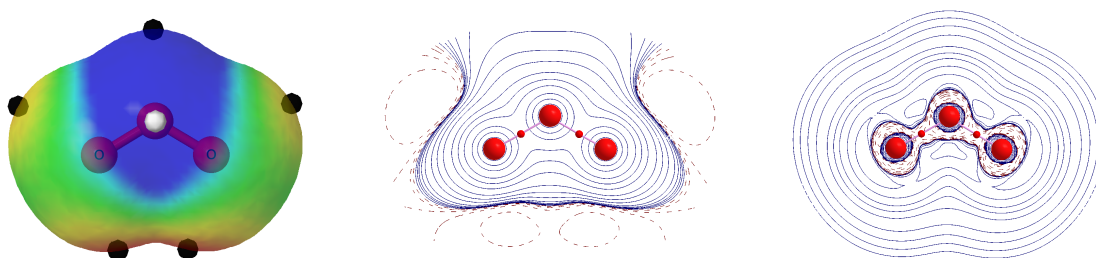


Figura 3.14 MEP, MIEP y MIL de la molécula de O_3 . Los puntos blancos y negros dibujados sobre el MEP corresponden a los sitios de máximo y mínimo $\phi(\mathbf{r})$, respectivamente.

La molécula de O_3 también presenta otros tres mínimos, dos en los extremos de la extensión molecular (puntos negros ubicados a ambos lados del MEP, con $V_{\min} = -0.39$ eV) y uno por encima del O central (punto negro de arriba), aunque este último ubicado en una región de $\phi(\mathbf{r})$ positivo. Por lo tanto, existen 4 sitios por donde la molécula de O_3 puede actuar como una base de Lewis. Sin embargo, se consideraron únicamente los mínimos de menor potencial (los de abajo del MEP en la **Figura 3.14**) para estudiar los EXs que puede formar el O_3 por medio de esta región. Se eligieron los átomos de halógeno Cl y Br como

ácidos de Lewis para estudiar los EXs no convencionales de tipo $X\cdots O_3$ (ver **sección 4.3.2 del Capítulo 4**)

3.3.4.3 Radicales NO y NO₂

Los óxidos de nitrógeno (NO_x), principalmente el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂), son compuestos reactivos y fundamentales en la química atmosférica, con importantes repercusiones en el equilibrio del ozono y la calidad del aire. Estos radicales son producidos tanto por procesos naturales, como las descargas eléctricas y la actividad volcánica, como por actividades humanas, incluyendo la quema de combustibles fósiles y las emisiones de vehículos y plantas industriales, especialmente en áreas urbanas e industriales (Delmas, R. et al., 1997; Hao, W. M. et al., 1987).

En la estratósfera, tanto el NO como el NO₂ participan en ciclos catalíticos que afectan la concentración de ozono, regulando su equilibrio en la capa estratosférica. El radical NO, por ejemplo, puede reaccionar con el ozono (O₃) para formar NO₂, y este, a su vez, puede regenerarse y reingresar en el ciclo, lo que conduce a la destrucción de moléculas de ozono en un proceso que se repite. Este ciclo es importante porque, en condiciones naturales, ayuda a mantener un equilibrio en las concentraciones de ozono, aunque en presencia de otros contaminantes y en ciertas condiciones, puede contribuir a la reducción de esta capa protectora, afectando la cantidad de radiación ultravioleta que llega a la Tierra (Crutzen, P. J., 1979).

En la troposfera, los óxidos NO_x juegan un papel central en la formación de ozono troposférico, un componente dañino del smog fotoquímico. Bajo la luz solar, el NO₂ se descompone en NO y oxígeno atómico (O), y este O puede reaccionar con el oxígeno molecular (O₂) para formar ozono (O₃). A diferencia del ozono estratosférico, el ozono en la troposfera es un contaminante que puede afectar la salud respiratoria y dañar la vegetación

y los ecosistemas. Así, los NO_x son precursores clave del ozono en la baja atmósfera, exacerbando la contaminación en áreas urbanas y afectando la calidad del aire (Nguyen, D. H. et al., 2022).

Además, los NO_x están involucrados en la formación de aerosoles secundarios. El NO_2 , en particular, puede reaccionar con VOCs y otros contaminantes para producir partículas finas en suspensión, que impactan negativamente en la salud humana y contribuyen al cambio climático. Estas partículas, formadas a partir de reacciones químicas en la atmósfera, pueden causar problemas respiratorios, cardiovasculares y afectar la visibilidad en áreas urbanas (Tomasi, C. and Lupi, A., 2017). La Figura 3.15 muestra los MEPs (izquierda), MIEPs (en medio) y MILs (derecha) del NO (arriba y en medio) y del NO_2 (abajo). Los mapas del NO fueron determinados sobre dos planos perpendiculares entre sí, paralelos al enlace N=O.

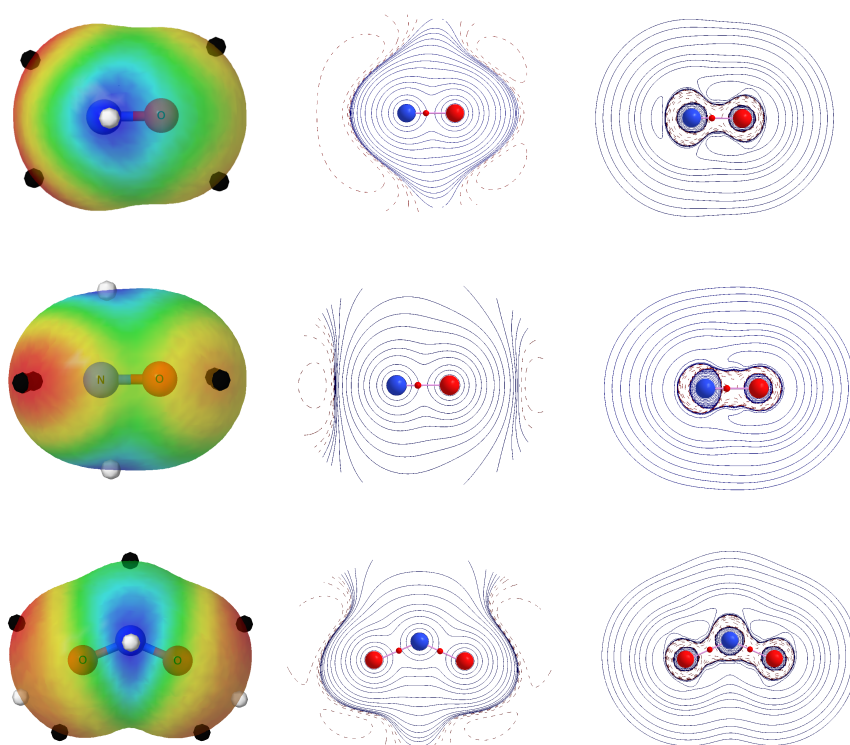


Figura 3.15 MEPs, MIEPs y MILs de los radicales NO y NO_2 . Los puntos blancos y negros dibujados sobre los MEPs corresponden a los sitios de máximo y mínimo $\varphi(\mathbf{r})$, respectivamente.

Los mapas de la **Figura 3.15** muestran que el NO es capaz de actuar como una base de Lewis por cuatro sitios específicos, correspondientes a los mínimos de potencial sobre los puntos negros del MEP. Dos de estos mínimos se ubican sobre el átomo de N, y son los que presentan menor $\phi(\mathbf{r})$ ($V_{s,\min} = -0.31$ eV), mientras que los otros dos mínimos se encuentran sobre el átomo de O ($V_{s,\min} = -0.16$ eV). Por lo tanto, el N presenta mayor carácter nucleofílico que el O. Además, como hemos visto en la **Figura 3.3** presentada en la introducción de este capítulo, el NO presenta un mayor carácter radical sobre el N, lo que indica una mayor reactividad por medio de este átomo. Por lo tanto, se estudiaron los EXs en los que el radical NO actúa como base de Lewis por medio del N, frente a los dihalógenos Cl_2 y Br_2 , formando así los complejos $\text{X}_2 \cdots \text{NO}$.

Por otro lado, el radical NO_2 presenta mapas de $\phi(\mathbf{r})$ y de $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ similares a los observados en la molécula de O_3 , aunque en este caso las regiones de menor $\phi(\mathbf{r})$ corresponden a los mínimos ubicados en la parte superior lateral de los átomos de O. En la **Figura 3.15** también observa un máximo ubicado por encima por delante de la molécula, encima del N (y otro por detrás del plano molecular, aunque no se muestra en la figura), similar al observado sobre el O central del O_3 , aunque en este caso con un $V_{s,\max}$ algo mayor (diferencia de 0.03 eV). Por lo tanto la distribución del $\phi(\mathbf{r})$ revela que los sitios nucleofílicos del NO_2 se presentan sobre los átomos de O, en las regiones laterales más externas del radical. Sin embargo, el carácter radical del NO_2 se deslocaliza entre los átomos de O y el átomo de N, con una mayor ρ^s en este último. Esta deslocalización se puede visualizar en la **Figura 3.16** con la topología de ρ^s , la cual muestra la deslocalización del electrón desapareado entre los tres átomos de la molécula. Si bien se observa que el N posee una mayor probabilidad “alojar” al electrón desapareado, no hay que olvidar que los átomos de O no sólo deslocalizan a este electrón, sino que también están más expuestos en términos de espacio.

Si bien tanto el NO como el NO_2 son importantes en la química de la atmósfera, nos limitamos a estudiar los complejos formados únicamente por el radical NO con los

dihalógenos Cl_2 , Br_2 y I_2 . Así se estudiaron los complejos $\text{X}_2 \cdots \text{NO}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), los cuales son presentados en la **sección 4.3.3 del Capítulo 4**.

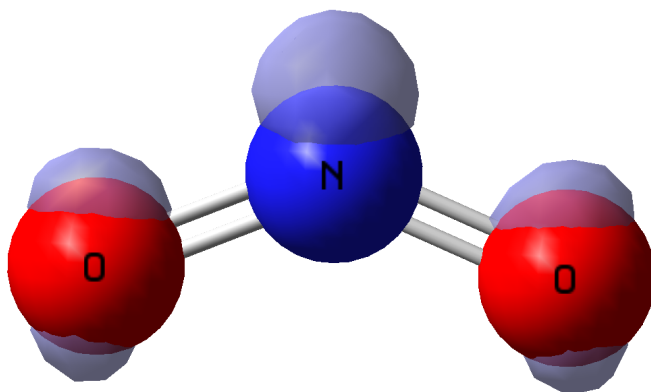


Figura 3.16 Isosuperficie de $\rho^s = 0.05$ u.a. del radical NO_2 , revelando la distribución del electrón desapareado sobre los átomos de O y el átomo de N.

3.3.4.4 molécula de CO

El monóxido de carbono (CO) es un componente clave en la química de la atmósfera, influyendo significativamente en varios procesos que afectan tanto la calidad del aire como el cambio climático. Aunque el CO es menos reactivo en comparación con otros compuestos, tiene un papel fundamental en la regulación de la concentración de oxidantes atmosféricos como el radical OH. A través de su interacción con OH, el CO disminuye la capacidad oxidativa de la atmósfera, afectando la eliminación de contaminantes y gases de efecto invernadero, como el CH_4 , que contribuye al cambio climático. Esto convierte al CO en un agente de efecto indirecto pero relevante en la dinámica atmosférica y en el control de la composición química del aire (Novelli, P. C. et al., 1994; Seiler, W. and Junge, C., 1970).

Las fuentes del CO en la atmósfera son tanto naturales como antropogénicas. Las actividades humanas, principalmente la combustión incompleta de combustibles **fósiles** en

vehículos y procesos industriales, constituyen una de las principales fuentes de emisión de CO. Incendios forestales y la quema de biomasa también contribuyen considerablemente a sus niveles en la atmósfera. En menor medida, el CO se genera en procesos naturales, como la oxidación de VOCs emitidos por plantas, además de procesos de descomposición de materia orgánica en suelos y sedimentos. Una vez en la atmósfera, el CO es eliminado principalmente mediante su reacción con el radical hidroxilo (OH), formando dióxido de carbono (CO₂). Este proceso es esencial en el ciclo del carbono y tiene un impacto en la dinámica del clima, ya que la vida media del CO en la atmósfera puede variar de semanas a meses según las condiciones ambientales y la disponibilidad de OH. Esta reacción de eliminación convierte al CO en una variable crítica para el balance químico de la atmósfera y para la regulación de otros gases traza (Jaffe, L. S., 1973; Khalil, M. A. K. and Rasmussen, R. A., 1990). Aunque el CO no interactúa directamente con los halógenos, como el cloro y el bromo, su presencia afecta indirectamente la química de estos elementos. El CO regula la disponibilidad de OH, el cual es fundamental en las reacciones que involucran a los halógenos y que participan en ciclos de destrucción de ozono y otros procesos importantes en la atmósfera. En regiones donde los halógenos están presentes, como áreas costeras o zonas volcánicas, los niveles de CO pueden influir en la química del ozono y en las reacciones oxidativas, modificando así el ciclo de vida y la reactividad de las especies halogenadas. No obstante, se han estudiado las interacciones entre el CO y los distintos halógenos atómicos.

La **Figura 3.17** muestra el MEP (izquierda), MIEP (en medio) y MIL (derecha) de la molécula de CO. Esta molécula, al igual que los dihalógenos (ver **Figura 3.7**) posee una distribución de los mapas con simetría axial respecto al enlace C≡O. Sin embargo, a diferencia de los dihalógenos, el CO presenta mínimos de $\phi(\mathbf{r})$ en las regiones más externas de cada átomo (en la extensión del enlace), y un anillo de máximo potencial en la región intermedia (alrededor del enlace) como puede apreciarse en el MEP de la **Figura 3.17**.

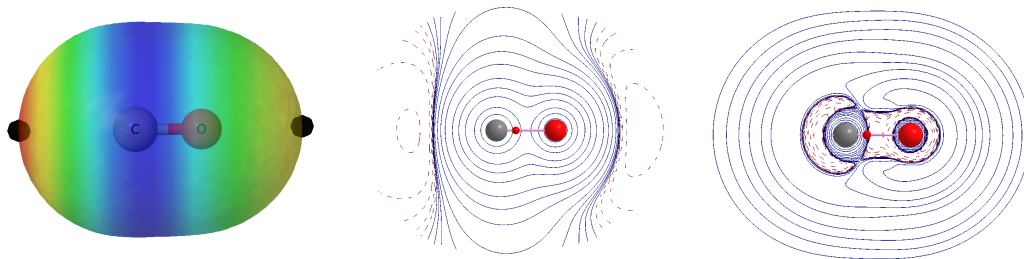


Figura 3.17 MEP (izquierda), MIEP (en medio) y MIL (derecha) de la molécula de CO. Los puntos negros dibujados sobre el MEP corresponden a los sitios de máximo $\phi(\mathbf{r})$.

El átomo de C presenta un $V_{s,\min}$ de -0.50 eV, mientras que el O presenta un $V_{s,\min}$ de -0.29 eV, lo que indica un mayor carácter nucleofílico a través del C. Esta diferencia se puede evidenciar por los colores del MEP (el C presenta una región de color roja más intensa que el O) y también por la RCCE observada en el MIL (derecha) donde se observa una mayor concentración electrónica sobre el átomo de C, en la extensión del enlace $\text{C}\equiv\text{O}$. Teniendo en cuenta esta distribución electrónica, se estudiaron los EXs no convencionales que podría formar el CO a través del átomo de C, dando lugar a los complejos $\text{X}\cdots\text{CO}$ (con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Estos complejos son presentados en la **sección 4.3.4 del Capítulo 4**.

3.5 Conclusiones

En este capítulo se ha realizado un análisis exhaustivo de la estructura electrónica de diversas especies químicas relevantes en la química atmosférica, con el objetivo de evaluar su capacidad para formar enlaces de halógeno (EXs). Se han estudiado cuatro grupos principales de especies: halógenos atómicos (X, con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), dihalógenos (YX, con Y, X = F, Cl, Br, I), monóxidos de halógeno (XO, con $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) y bases de Lewis de interés atmosférico (OH, O_3 , NO, NO_2 y CO). La herramienta principal empleada para este análisis

ha sido el mapa de potencial electrostático (MEP), complementado con el estudio de la función Laplaciano de la densidad electrónica [$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$]. El MEP permite visualizar la distribución del potencial electrostático en el espacio molecular, identificando regiones de mayor y menor potencial, que se asocian a la capacidad de una molécula para actuar como ácido o base de Lewis, respectivamente.

Los resultados obtenidos revelan que los halógenos atómicos presentan una anisotropía en su distribución de carga, con una región de potencial positivo (σ -hole) en la extensión del orbital p semiocupado, lo que les permite actuar como ácidos de Lewis en la formación de EXs no convencionales. Los dihalógenos también presentan σ -holes en cada átomo de halógeno, lo que les confiere la capacidad de formar EXs con bases de Lewis.

En el caso de los monóxidos de halógeno, el análisis del MEP indica que el átomo de halógeno presenta un σ -hole más intenso por la electronegatividad del oxígeno unido a él, lo que sugiere que la formación de EXs a través del halógeno sería más favorable. Finalmente, las bases de Lewis estudiadas (OH, O₃, NO, NO₂ y CO) presentan regiones de potencial negativo que pueden interactuar con los σ -holes de las especies halogenadas y así formar EXs. En conclusión, este capítulo proporciona una base sólida para la comprensión de las propiedades electrónicas de las especies químicas de interés atmosférico, sentando las bases para el análisis de la formación de EXs en el capítulo siguiente.

3.5 Referencias

- Brown, P. J., Capiomont, A., Gillon, B., & Schweizer, J. (1979). Spin densities in free radicals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 14(2-3), 289-294.
- Burkholder, J. B., Cox, R. A., & Ravishankara, A. R. (2015). Atmospheric degradation of ozone depleting substances, their substitutes, and related species. *Chemical Reviews*, 115(10), 3704-3759.

- Burns, L. A., Mayagoitia, A. V., Sumpter, B. G., & Sherrill, C. D. (2011). Density-functional approaches to noncovalent interactions: A comparison of dispersion corrections (DFT-D), exchange-hole dipole moment (XDM) theory, and specialized functionals. *The Journal of chemical physics*, 134(8).
- Cavallo, G., Metrangolo, P., Pilati, T., Resnati, G., & Terraneo, G. (2015). Halogen bond: A long overlooked interaction. *Halogen Bonding I: Impact on Materials Chemistry and Life Sciences*, 1-17.
- Cicerone, R. J. (1981). Halogens in the atmosphere. *Reviews of Geophysics*, 19(1), 123-139.
- Crutzen, P. J. (1979). The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere. In: *Annual review of earth and planetary sciences. Volume 7*.(A79-37176 15-42) Palo Alto, Calif., Annual Reviews, Inc., 1979, p. 443-472., 7, 443-472.
- Delmas, R., Serça, D., & Jambert, C. (1997). Global inventory of NO_x sources. *Nutrient cycling in agroecosystems*, 48, 51-60.
- Duarte, D. J., Sosa, G. L., Peruchena, N. M., & Alkorta, I. (2016). Halogen bonding. The role of the polarizability of the electron-pair donor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(10), 7300-7309.
- Ehhalt, D. H., Dorn, H. P., & Poppe, D. (1990). The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, Section B: Biological Sciences*, 97, 17-34.
- Hanson, R. M. (2010). Jmol—a paradigm shift in crystallographic visualization. *Journal of Applied Crystallography*, 43(5), 1250-1260.
- Hao, W. M., Wofsy, S. C., McElroy, M. B., Beer, J. M., & Toqan, M. A. (1987). Sources of atmospheric nitrous oxide from combustion. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 92(D3), 3098-3104.
- Jaffe, L. S. (1973). Carbon monoxide in the biosphere: sources, distribution, and concentrations. *Journal of Geophysical Research*, 78(24), 5293-5305.

- Jones, R. H., Bull, C. L., Funnell, N. P., Knight, K. S., & Marshall, W. G. (2024). Exploring the full range of N $\cdots$ I $\cdots$ X halogen-bonding interactions within a single compound using pressure. *Chemical Communications*, 60(35), 4663-4666.
- Khalil, M. A. K., & Rasmussen, R. A. (1990). The global cycle of carbon monoxide: Trends and mass balance. *Chemosphere*, 20(1-2), 227-242.
- Kim, C. K., Lee, K. A., Hyun, K. H., Park, H. J., Kwack, I. Y., Kim, C. K., & Lee, B. S. (2004). Prediction of physicochemical properties of organic molecules using van der Waals surface electrostatic potentials. *Journal of computational chemistry*, 25(16), 2073-2079.
- Kroll, J. A., Frandsen, B. N., Kjaergaard, H. G., & Vaida, V. (2018). Atmospheric hydroxyl radical source: Reaction of triplet SO₂ and water. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(18), 4465-4469.
- Langematz, U. (2019). Stratospheric ozone: down and up through the anthropocene. *ChemTexts*, 5(2), 8.
- Lelieveld, J. A., Butler, T. M., Crowley, J. N., Dillon, T. J., Fischer, H., Ganzeveld, L., & Williams, J. (2008). Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. *Nature*, 452(7188), 737-740.
- Lorincz, B. D., & Nagy, P. R. (2024). Advancing non-atom-centered basis methods for more accurate interaction energies: benchmarks and large-scale applications. *The Journal of Physical Chemistry A*.
- Miranda, M. O., & Duarte, D. J. (2021). Halogen Bonds Stabilised by an Electronic Exchange Channel. *ChemistrySelect*, 6(4), 680-684.
- Mohanakumar, K. (2008). Stratospheric ozone depletion and Antarctic ozone hole. *Stratosphere Troposphere Interactions: An Introduction*, 253-305.
- Nguyen, D. H., Lin, C., Vu, C. T., Cheruiyot, N. K., Nguyen, M. K., Le, T. H., & Bui, X. T. (2022). Tropospheric ozone and NO_x: A review of worldwide variation and meteorological influences. *Environmental Technology & Innovation*, 28, 102809.

- Novelli, P. C., Masarie, K. A., Tans, P. P., & Lang, P. M. (1994). Recent changes in atmospheric carbon monoxide. *Science*, 263(5153), 1587-1590.
- Paul, N. D. (2000). Stratospheric ozone depletion, UV-B radiation and crop disease. *Environmental pollution*, 108(3), 343-355.
- Pendás, Á. M., & Gatti, C. (2021). Quantum theory of atoms in molecules and the AIMAll software. *Complement. Bond. Anal*, 43.
- Platt, U., & Hönniger, G. (2003). The role of halogen species in the troposphere. *Chemosphere*, 52(2), 325-338.
- Rahm, M., Hoffmann, R., & Ashcroft, N. W. (2016). Atomic and ionic radii of elements 1–96. *Chemistry–A European Journal*, 22(41), 14625-14632.
- Saiz-Lopez, A., & von Glasow, R. (2012). Reactive halogen chemistry in the troposphere. *Chemical Society Reviews*, 41(19), 6448-6472.
- Scrocco, E., & Tomasi, J. (2005). The electrostatic molecular potential as a tool for the interpretation of molecular properties. In *New concepts II* (pp. 95-170). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Seiler, W., & Junge, C. (1970). Carbon monoxide in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 75(12), 2217-2226.
- Sekino, H., & Bartlett, R. J. (1985). Spin density of radicals by finite field many-body methods. *The Journal of chemical physics*, 82(9), 4225-4229.
- Steele, R. P., DiStasio Jr, R. A., & Head-Gordon, M. (2009). Non-covalent interactions with dual-basis methods: Pairings for augmented basis sets. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(6), 1560-1572.
- Stutz, J., Hebestreit, K., Alicke, B., & Platt, U. (1999). Chemistry of halogen oxides in the troposphere: Comparison of model calculations with recent field data. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 34, 65-85.
- Thompson, C. R., Shepson, P. B., Liao, J., Huey, L. G., Apel, E. C., Cantrell, C. A., & Weinheimer, A. (2015). Interactions of bromine, chlorine, and iodine photochemistry

during ozone depletions in Barrow, Alaska. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(16), 9651-9679.

- Tomasi, C., & Lupi, A. (2017). Primary and secondary sources of atmospheric aerosol. *Atmospheric Aerosols: Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate*, 1-86.
- Walker, M., Harvey, A. J., Sen, A., & Dessent, C. E. (2013). Performance of M06, M06-2X, and M06-HF density functionals for conformationally flexible anionic clusters: M06 functionals perform better than B3LYP for a model system with dispersion and ionic hydrogen-bonding interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(47), 12590-12600.
- Wallington, T. J., Sulbaek Andersen, M. P., & Nielsen, O. J. (2017). Atmospheric chemistry of halogenated organic compounds. In *Advances in atmospheric chemistry* (pp. 305-402).
- Wang, C., Danovich, D., Mo, Y., & Shaik, S. (2014). On the nature of the halogen bond. *Journal of chemical theory and computation*, 10(9), 3726-3737.
- Zhitomirskiy, A. (2023). About the Role of Chlorofluorocarbons (CFCs) in Destruction of the Stratospheric Ozone Layer.

CAPÍTULO 4

Enlaces de Halógeno entre Especies de Interés Atmosférico

4.1 Introducción

Las interacciones no covalentes desempeñan un rol fundamental en la química de la atmósfera, afectando una amplia gama de procesos que van desde la formación y estabilidad de compuestos hasta la reactividad y el transporte de contaminantes. Estas interacciones, que incluyen EHs, EXs, fuerzas de Van der Waals y otras interacciones electrostáticas, son generalmente de menor energía en comparación con los enlaces covalentes, pero pueden ser decisivas en la determinación de las propiedades y el comportamiento de muchas especies químicas atmosféricas. La naturaleza débil pero acumulativa de las interacciones no covalentes permite que éstas jueguen un papel en la agregación y en la dinámica de diversas moléculas y radicales presentes en la atmósfera, influenciando tanto procesos de nucleación de aerosoles como la estabilidad de complejos transitorios de importancia en la química ambiental (Evangelisti, L. et al., 2011; Sennikov, P. G. et al., 2005; Wu, X. et al., 2021).

En la atmósfera, las interacciones no covalentes pueden influir en la formación y estabilidad de especies reactivas. Por ejemplo, el EH, ampliamente estudiado, permite que moléculas de agua y otros compuestos oxigenados formen redes de interacción que facilitan la condensación y contribuyen a la formación de nubes y aerosoles. Del mismo modo, los EXs, una interacción más recientemente reconocida, están cobrando importancia en la química atmosférica debido a su potencial para estabilizar complejos entre halógenos y otros elementos o radicales presentes en la atmósfera (Evangelisti, L. et al., 2011). Estas interacciones pueden facilitar la formación de complejos $R-X\cdots B$ (donde $X = Cl, Br$, unido covalentemente a un grupo/átomo R , y B una especie que actúa como base de Lewis), afectando la reactividad de los halógenos y su capacidad para participar en ciclos de destrucción del O_3 .

Existen varios antecedentes en la literatura que destacan el rol de las interacciones no covalentes en la química atmosférica, aunque gran parte del enfoque tradicional ha

estado en el estudio de los EHs (Harold, S. E. et al., 2022; Zhao, J. et al., 2009). Sin embargo, en años recientes se ha explorado el papel de los EXs, en particular en contextos donde se presentan especies halogenadas como el Cl y el Br, que son relevantes para los procesos de destrucción de ozono en la estratósfera y para la química troposférica en regiones costeras.

El objetivo de este capítulo es explorar y describir la formación de EXs entre especies químicas de interés atmosférico (analizadas en el **Capítulo 3**). Identificar y caracterizar estas interacciones puede proporcionar una nueva perspectiva sobre los mecanismos de reacción en la atmósfera, especialmente en la degradación de VOCs y en la química de radicales. Al entender cómo los EXs influyen en la reactividad de las especies atmosféricas, se pueden proponer modelos más precisos de simulación atmosférica y mejorar la comprensión de fenómenos como la destrucción de O₃ y la formación de aerosoles. Además, esta línea de investigación abre la posibilidad de descubrir nuevos mecanismos de estabilización de complejos reactivos, aportando una visión más completa sobre el rol de los halógenos y sus interacciones no covalentes en la atmósfera.

4.2 Metodología

Para el hallazgo de los complejos estabilizados por EXs, se analizaron los MEPs y MILs de las especies interactuantes (ver **Capítulo 3**), orientando los sitios de máximo $\varphi(\mathbf{r})$ de la especie halogenada (σ -hole) en dirección hacia los sitios de mínimo potencial de las bases de Lewis involucradas (regiones nucleofílicas). La **Figura 4.1** ilustra la orientación específica seleccionada para hallar el complejo Cl₂...OH, donde se aprovecha la información brindada por los MEPs respecto a las regiones nucleofílicas/electrofílicas de las especies en cuestión.

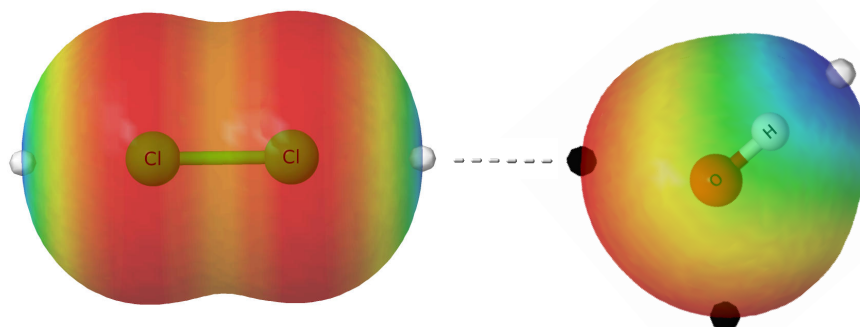


Figura 4.1 Enfrentamiento específico de los MEPs del Cl_2 y el OH , para hallar el complejo $\text{Cl}_2\cdots\text{OH}$ estabilizado por un EX, de manera tal que se establezca una interacción ácido-base de Lewis entre ambas.

Una vez definidas las orientaciones de los EXs a analizar, se realizaron scans rígidos de las distancias $\text{X}\cdots\text{B}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ y $\text{B} = \text{Base de Lewis}$), tomando una distancia inicial de 3.5 Å y disminuyendo de a 0.05 Å. Los scans fueron llevados a cabo al nivel M06-2X/aug-cc-pVDZ con el software Gaussian 16. De esta manera, curvas de energía potencial de los cálculos SCF a cada distancia, cuyos mínimos (si es que presentan) corresponden a aproximaciones de los mínimos de la SEP al mismo nivel. La **Figura 4.2** muestra, a modo de ejemplo, la curva de energía potencial (CEP) resultante del scan rígido de la distancia $\text{Cl}\cdots\text{O}$ ($d_{\text{Cl}\cdots\text{O}}$) para el sistema $\text{Cl}_2\cdots\text{OH}$, donde la CEP muestra una distancia de mínima energía SCF a $d_{\text{Cl}\cdots\text{O}} = 2.85$ Å.

Las estructuras de menor energía o mínimos hallados por medio de los scans fueron tomados como puntos de partida para optimizar los complejos, y así encontrar los verdaderos mínimos sobre la SEP. Las optimizaciones de los complejos (mínimos) y el posterior cálculo de frecuencias de sus modos vibracionales, fueron llevados a cabo al mismo nivel que para la obtención de las CEPs, a M06-2X/aug-cc-pVDZ.

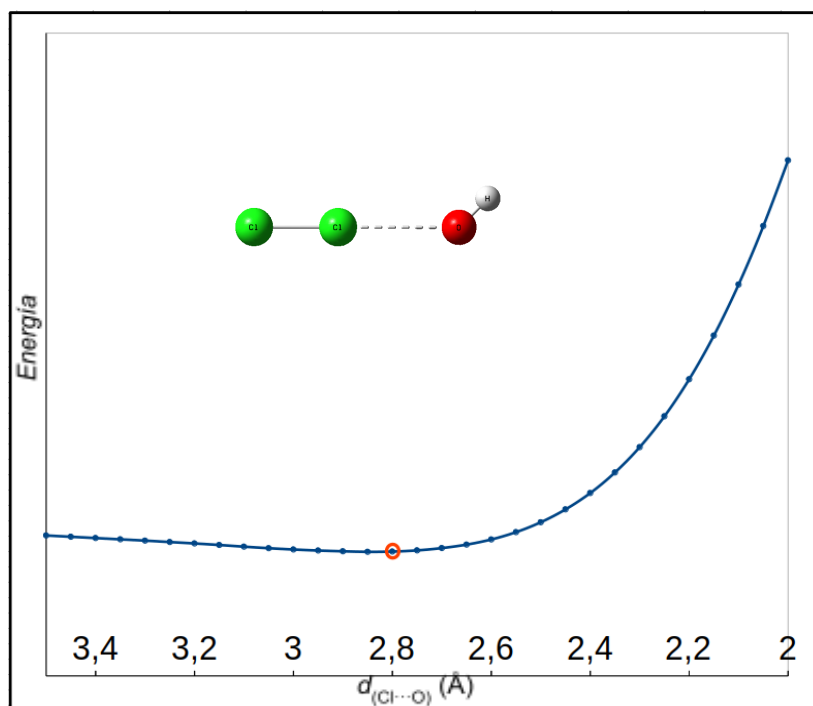


Figura 4.2 Curva de energía potencial (CEP) resultante del scan rígido de la distancia Cl...O ($d_{\text{Cl}\cdots\text{O}}$) para el sistema $\text{Cl}_2\cdots\text{OH}$, en la cual se presenta a la estructura de menor energía del scan, correspondiente al mínimo de la CEP (punto marcado con un círculo rojo).

Mediante el cálculo de frecuencias se corroboró si las estructuras optimizadas corresponden a verdaderos mínimos de la SEP. Los MEPs de los complejos fueron calculados al mismo nivel de optimización sobre una isosuperficie de $\rho = 0.05$ unidades atómicas. También, fueron obtenidos los MIEPs y los MILs, sobre los cuales se dibujaron los grafos moleculares, donde se incluyen los caminos de enlace y puntos críticos de enlace (PCEs) de las interacciones entre las especies. La **Figura 4.3** muestra, a modo de ejemplo, la representación molecular del complejo $\text{Cl}_2\cdots\text{OH}$ (a la izquierda) y su grafo molecular (a la derecha). El grafo molecular consiste en nodos, correspondientes a puntos críticos de núcleo (PCN) de la función $\rho(\mathbf{r})$, y conexiones, correspondientes a los caminos de enlace (conexiones que van desde un PCN a otro, pasando por un PCE). Los grafos moleculares nos permiten definir conceptos tales como núcleos atómicos (con los PCNs), regiones interatómicas (con

los PCEs) y caminos de enlace (con las conexiones) bajo el marco teórico de la teoría cuántica de átomos y moléculas (QTAIM), basada en la topología de la función $\rho(\mathbf{r})$ (Jenkins, S. et al., 2023; Wick, C. R. and Clark, T., 2018).

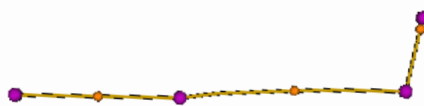
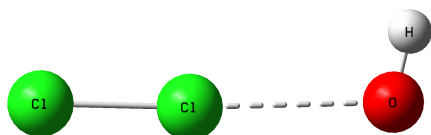


Figura 4.3 Representación molecular del complejo $\text{Cl}_2\cdots\text{OH}$ (a la izquierda), su grafo molecular (en el centro) y la representación molecular junto con el grafo (a la derecha). Los puntos morados y naranjas del grafo corresponden a los PCNs y los PCEs, respectivamente, del complejo $\text{Cl}_2\cdots\text{OH}$.

Para obtener resultados más confiables de las E_{int} y de las energías de binding (E_{b}) se llevaron a cabo cálculos single point a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ sobre las estructuras optimizadas a M06-2X/aug-cc-pVDZ. El método CCSD(T) es un estándar de alta precisión en la química cuántica para calcular energías electrónicas y energías de interacción en sistemas moleculares, especialmente en sistemas que involucran interacciones débiles y EXs (Nagy, P. R., 2024; Rezac, J. et al., 2013). Asimismo, el conjunto de funciones bases aug-cc-pVTZ (augmented correlation-consistent polarized valence triple zeta) es una base de funciones de onda de alta calidad diseñada para mejorar la descripción de la distribución electrónica (Steele, R. P. et al., 2009). La notación aug indica que el conjunto de bases ha sido "augmented", es decir, se le han agregado funciones difusas para describir mejor los electrones que se encuentran en regiones más alejadas del núcleo, algo esencial en el tratamiento de interacciones débiles y EXs. Estas funciones difusas ayudan a capturar correctamente las interacciones no covalentes, que suelen ocurrir en la región de baja densidad electrónica.

Para los complejos formados por el ClO, el esquema LMOEDA (Pontes, R. M. et al., 2017) se llevó a cabo con el programa GAMESS (Guest, M. F. et al., 2005) al nivel MP2/aug-cc-pVTZ. En varios esquemas EDA es práctica habitual unir los componentes que surgen del principio de exclusión de Pauli (intercambio y repulsión) en un único término. Sin embargo, es importante que ambas contribuciones mantengan su individualidad. En el método LMOEDA, la energía de intercambio pura se obtiene a partir de funciones ortogonales, mientras que para definir la energía de repulsión se utilizan tanto funciones ortogonales como funciones no ortogonales. El método de partición LMOEDA se ha llevado a cabo de acuerdo con la siguiente ecuación

$$E_i(\text{LMOEDA}) = E_{\text{el}} + E_{\text{ex}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{pol}} + E_{\text{disp}} \quad (4.1)$$

donde $E_i(\text{LMOEDA})$ es la energía de interacción, E_{el} es la componente electrostática, E_{ex} y E_{rep} son la componente de intercambio y el término de repulsión electrónica, ambos resultantes del principio de exclusión de Pauli, y E_{pol} y E_{disp} corresponden a los términos de polarización y de dispersión, respectivamente. Finalmente, el análisis IQA (Guevara-Vela, J. M. et al., 2020) se realizó a M062X/aug-cc-pVTZ.

4.3 Complejos estabilizados por EXs

4.3.1 Complejos $\text{X}_2 \cdots \text{OH}$

Se hallaron los complejos $\text{Cl}_2 \cdots \text{OH}$ y $\text{Br}_2 \cdots \text{OH}$, los cuales presentan un EX convencional que se estabiliza por medio del σ -hole del halógeno más próximo al radical OH. Estos complejos presentan un ángulo de enlace X-X $\cdots$ O próximo a 180° , siendo 177.3° y 177.7° para los complejos de Cl_2 y Br_2 , respectivamente. Por otro lado, los ángulos X $\cdots$ O-H son de 104.9° y 106.2° para X = Cl y Br, respectivamente, los cuales resultan de la forma en que están orientados los mínimos del MEP observado sobre el átomo de O del radical OH

(ver **Figura 3.12**). La **Figura 4.4** muestra los MEPs obtenidos para los complejos $\text{Cl}_2\cdots\text{OH}$ y $\text{Br}_2\cdots\text{OH}$.

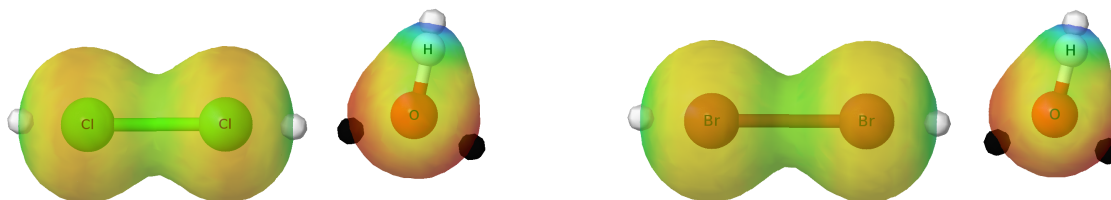


Figura 4.4 MEPs de los complejos $\text{Cl}_2\cdots\text{OH}$ (izquierda) y $\text{Br}_2\cdots\text{OH}$ (derecha), ambos estabilizados por un EX de tipo $\text{X-X}\cdots\text{OH}$.

En la **Figura 4.4** se observa la misma distribución de puntos de máximos y mínimos observada en las especies X_2 y OH por separado, estudiadas en el capítulo anterior (ver **secciones 3.3.2 y 3.3.4.1 del Capítulo 3**). En la región del EX, existe un emparejamiento entre un máximo de la molécula X_2 (σ -hole) y un mínimo del OH . La **Figura 4.5** muestra la distribución de los MIEPs (arriba) y los MILs (abajo), de los complejos $\text{Cl}_2\cdots\text{OH}$ (izquierda) y $\text{Br}_2\cdots\text{OH}$ (derecha). Los MIEPs revelan que en el complejo de $\text{Cl}_2\cdots\text{OH}$, el átomo de O mantiene una mayor concentración de carga negativa sobre el mínimo no interactuante (par libre) respecto al observado en el complejo $\text{Br}_2\cdots\text{OH}$ (región de isocontornos discontinuos en la parte inferior derecha de los MIEPs). Esta diferencia podría atribuirse a la mayor capacidad del Br a atraer electrones del radical OH por medio del (σ -hole). Además, la región de mínimo potencial observada sobre el átomo de halógeno más alejado del OH muestra una mayor de concentración de carga negativa en el Br que en el Cl (parte superior izquierda de los MIEPs). Por otro lado, los MILs de la **Figura 4.5** muestran la distribución característica del $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ sobre los átomos de Cl y de Br, donde este último presenta una mayor anisotropía. El grafo molecular dibujado en cada complejo también revela la linealidad que poseen los caminos de enlace de los EXs presentados.

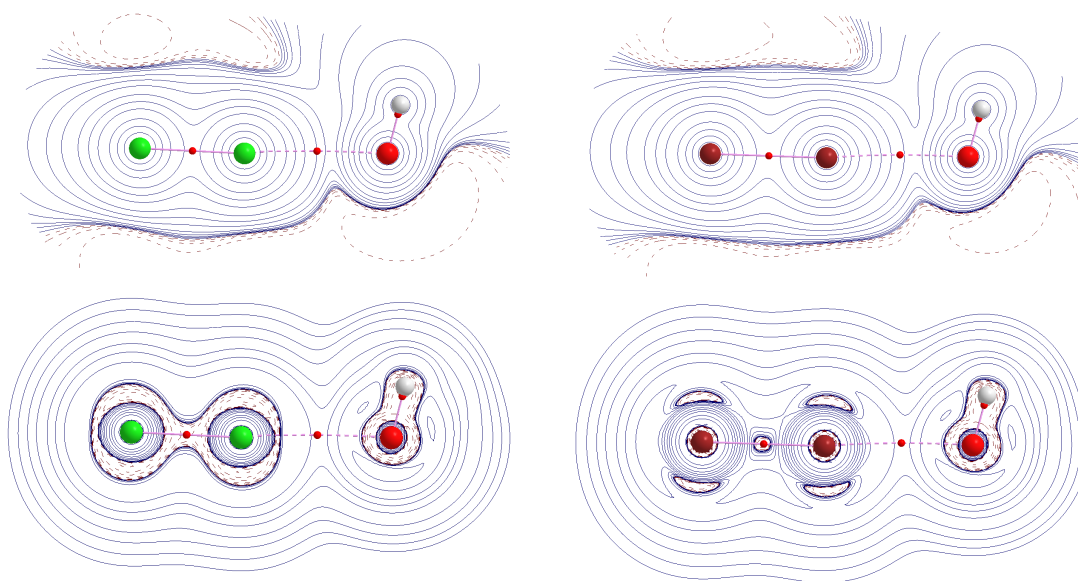


Figura 4.5 MIEPs (arriba) y MILs (abajo) de los complejos $\text{Cl}_2\cdots\text{OH}$ (izquierda) y $\text{Br}_2\cdots\text{OH}$ (derecha). En todos los mapas se presentan los caminos de enlace (en rojo) con sus PCEs correspondientes (puntos rojos).

Los complejos $\text{Cl}_2\cdots\text{OH}$ y $\text{Br}_2\cdots\text{OH}$ presentan una E_{int} de -8.3 y -12.4 kJ/mol, respectivamente, con lo cual el Br_2 forma un EX más estable que el Cl_2 frente al radical OH. Este resultado es de esperarse, ya que el Br_2 aislado presenta un σ -hole más intenso que el Cl_2 , como ya se ha mencionado en la **sección 3.3.2 del Capítulo 3**. La reactividad del radical OH frente a estos dihalógenos (Cl_2 y Br_2) ya ha sido evaluada experimentalmente, mostrando constantes cinéticas (k) de 6.42×10^{-14} y de $4.48 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/(\text{molec s})$ para las reacciones $\text{Cl}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{Cl} + \text{ClOH}$ y $\text{Br}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{Br} + \text{BrOH}$, respectivamente (Atkinson, R. et al., 2007). No es difícil de imaginar que ambas reacciones transcurren por medio de los EXs planteados en esta sección, formados entre los reactivos de cada reacción. La mayor reactividad del Br_2 puede atribuirse a que el enlace Br-Br posee una menor energía de disociación ($D_e = 190.0$ kJ/mol) que el enlace Cl-Cl ($D_e = 238.9$ kJ/mol) (Caldow, G. L. and Coulson, C. A., 1962), y a la presencia de un σ -hole más intenso en el Br_2 ($V_{s,\text{max}} = 1.28$ eV) que en el Cl_2 ($V_{s,\text{max}} = 1.14$ eV).

4.3.2 Complejos $X\cdots O_3$

Se hallaron los conformeros *cis* de los complejos $X\cdots O-O_2$ ($X = Cl, Br$), cuyas interacciones estabilizantes se dan por la región de menor $\varphi(r)$ del O_3 (ver **Figura 3.14**). En la **Figura 4.6** se muestran los MEPs (arriba), MIEPs (en medio) y MILs (abajo) de los complejos $Cl\cdots O_3$ (izquierda) y $Br\cdots O_3$ (derecha). Los mapas de isocontornos (MIEPs y MILs) muestran también los caminos de enlace y los PCEs, correspondientes a las interacciones entre las especies interactuantes. Los MEPs de la **Figura 4.6** revelan que el átomo de halógeno orienta uno de sus polos de máximo $\varphi(r)$ hacia el átomo de O más próximo, a través de la región nucleofílica de menor $\varphi(r)$ de la molécula de O_3 . De esta manera, ambos complejos se estabilizan con una distancia de enlace $Cl\cdots O$ de 2.763 Å y $Br\cdots O$ de 2.929. También se observa que el halógeno X se encuentra fuera del plano molecular del O_3 , formando un ángulo dihedro $X\cdots O-O-O$ de 32.1° para $X = Cl$, y de 33.5° para $X = Br$.

Por otro lado, los grafos moleculares, que se presentan tanto en los MIEPs (en el medio) como en los MILs (abajo), muestran que el Br presenta dos caminos de enlace: uno con el átomo de O más próximo, y otro con el O del otro extremo de la molécula O_3 , el cual también presenta una región de mínimo $\varphi(r)$ (ver MEPs). Si bien este mínimo de potencial también se orienta hacia el átomo de Cl en el complejo $Cl\cdots O_3$, la distribución de $\rho(r)$ no muestra un camino de enlace en esa dirección. No obstante, las interacciones electrostáticas que estabilizan a estos complejos aún siguen presentes, por lo que podría considerarse que en ambos complejos se forman dos interacciones entre el átomo de halógeno X y los dos átomos de oxígeno extremos de la molécula de O_3 .

Particularmente, los MIEPs revelan que el Br genera una mayor anisotropía en la distribución del $\varphi(r)$ sobre la molécula de O_3 , lo cual se puede apreciar si observamos las regiones de concentración de carga (isocontornos de líneas discontinuas) sobre los átomos de O ubicados en los extremos de la molécula (del lado opuesto a las interacciones con el halógeno). Finalmente, los MILs revelan cómo el Br, al mostrar una mayor anisotropía del $\nabla^2\rho(r)$, presenta una región de depleción de carga electrónica más pronunciada que el Cl, lo

que termina influyendo en la mayor capacidad que tiene el Br de formar interacciones estabilizantes con el O_3 .

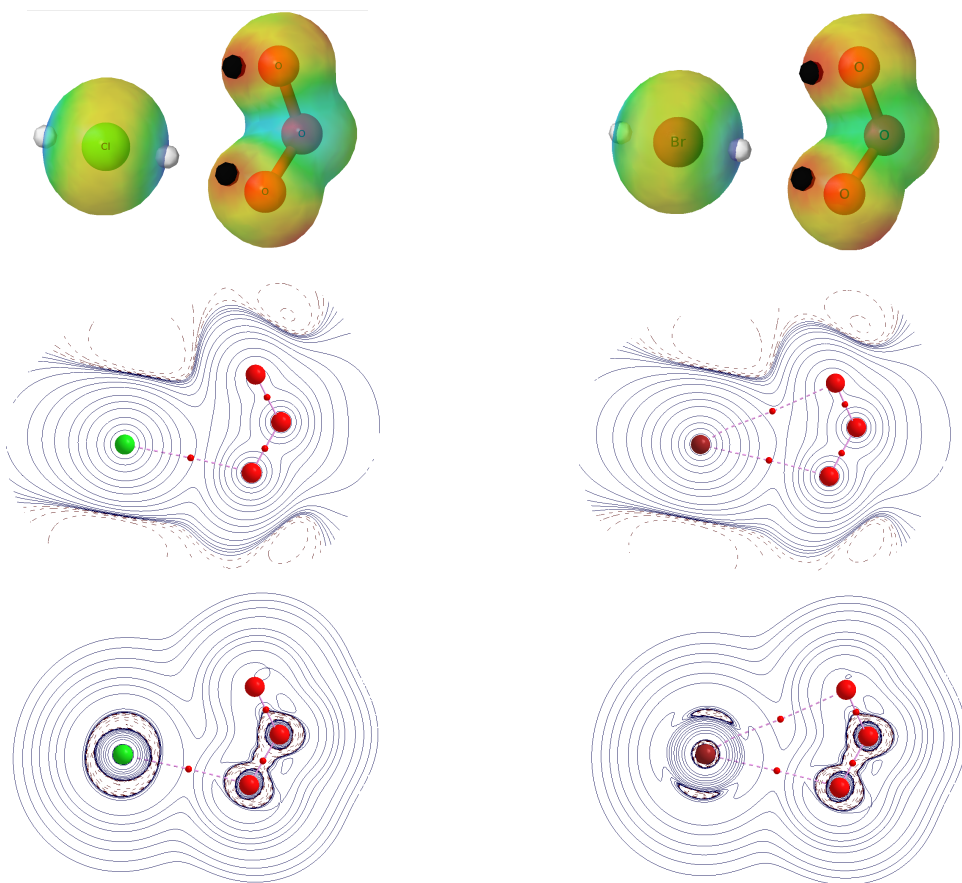


Figura 4.6 MEPs (arriba), MIEPs (en medio) y MILs (abajo) de los complejos $Cl \cdots O_3$ (izquierda) y $Br \cdots O_3$ (derecha). Los puntos blancos y negros de los MEPs corresponden a los sitios de máximo y mínimo $\phi(r)$, respectivamente.

Así, el estudio de los mapas de la **Figura 4.6** permite caracterizar a las interacciones estabilizantes de los complejos $X \cdots O_3$, las cuales podrían ser consideradas como EXs no convencionales de doble interacción (o doble coordinación), donde el término “no convencionales” hace alusión a que no son verdaderos EXs de acuerdo a la definición de la IUPAC (Desiraju, G. R. et al., 2013). Estos complejos presentan energías de interacción de

-6.4 kJ/mol para X = Cl y de -8.5 kJ/mol para X = Br, lo que podría estar vinculado a la mayor eficiencia que presenta el Br en los ciclos de destrucción del O₃ (Molina, M. J., 1996).

4.3.3 Complejos X₂...NO

Se hallaron los complejos Cl₂...NO y Br₂...NO, los cuales presentan un EX convencional que se estabiliza por medio del σ -hole del halógeno más próximo al radical NO. Estos complejos presentan geometrías similares a los complejos X₂...OH, aunque con el N actuando como base de Lewis, el cual presenta una distribución de mínimos de $\phi(r)$ similar al O unido a él (ver Figura 3.15 del Capítulo 3). Los complejos X₂...NO presentan un ángulo de enlace X-X...N próximo a 180°, de 176.2° y 176.6° para el Cl y Br, respectivamente. También presentan un ángulo X...N-O de 111.6° y 113.9° para X = Cl y Br, respectivamente. Los últimos se corresponden a la forma en que están orientados los mínimos del MEP observados sobre el átomo de N en el radical NO (ver Figura 3.15).

En la parte superior de la Figura 4.7 se presentan los MEPs de los complejos Cl₂...NO (izquierda) y Br₂...NO (derecha). También se presentan los MIEPs (en medio) y los MILs (abajo) con los grafos moleculares indicando los caminos de interacción. Los MIEPs muestran, al igual que en los complejos X₂...OH, que el Br₂ disminuye la concentración de carga negativa sobre el mínimo no interactuante del N, con una intensidad mayor que el Cl₂. Además, puede apreciarse que alrededor la molécula de Cl₂, cada átomo de Cl presenta una región definida de mínimo potencial (círculos de isocontornos dibujados con líneas discontinuas), mientras que alrededor de la molécula de Br₂ se observa una región de mínimo potencial más deslocalizada entre ambos átomos de Br. Esta observación podría asociarse al hecho de que la molécula de Br₂ es capaz de deslocalizar mejor la densidad electrónica recibida por la base de Lewis NO.

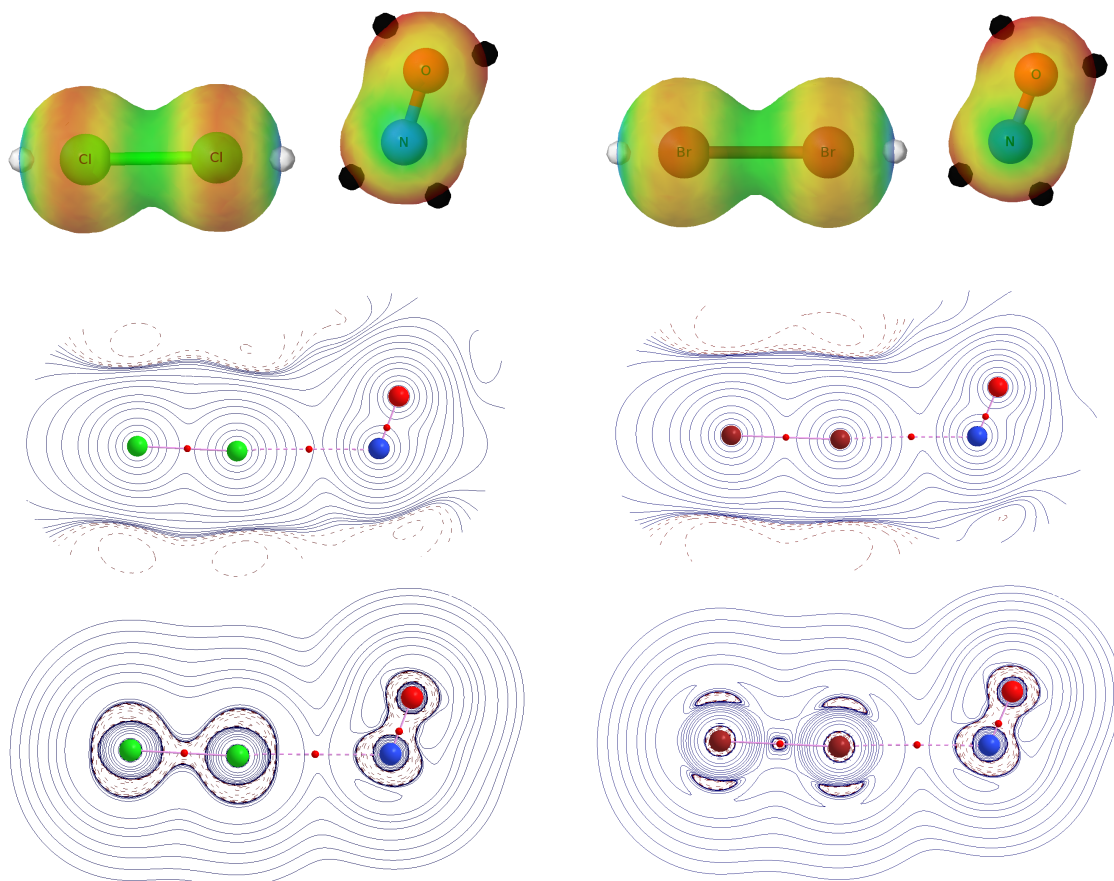


Figura 4.7 MEPs (arriba), MIEPs (en medio) y MILs (abajo) de los complejos $\text{Cl}_2\cdots\text{NO}$ (izquierda) y $\text{Cl}_2\cdots\text{NO}$ (derecha). Los puntos blancos y negros de los MEPs corresponden a los sitios de máximo y mínimo $\phi(\mathbf{r})$, respectivamente.

El radical NO presenta mayor deslocalización del electrón desapareado que el radical OH, puesto que el primero posee dos átomos capaces de albergar tal electrón (el N y el O), mientras que el radical OH sólo posee uno (el O). Así, el NO presenta mayor estabilidad que el radical OH (y el NO_2 aún más), lo cual se ve reflejado en valores relativamente bajos de k para las reacciones de abstracción de halógeno $\text{X}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{XNO}$, con $k = 5.43 \times 10^{-41} \text{ cm}^6/(\text{molécula s})^2$ para $\text{X} = \text{Cl}$ y $k = 1.68 \times 10^{-38} \text{ cm}^6/(\text{molécula s})^2$ para $\text{X} = \text{Br}$ (Hippler, H., et al., 1978; Hisatsune, I. C. and Zafonte, L., 1969). No obstante, los valores de k , al igual que para las reacciones con el radical OH, muestran una mayor reactividad del radical NO frente al Br_2 que frente al Cl_2 . Resulta lógico pensar que para que estas reacciones ocurran, los EXs presentados en la **Figura 4.7** deben formarse en una etapa

previa a la transferencia del halógeno, en forma de complejos intermediarios formados entre los reactivos (complejos pre-reactivos o preRCs). Estos EXs presentan E_{int} de -5.3 y de -23.3 para $X = \text{Cl}$ y Br , respectivamente, cuya estabilidad acompaña a la reactividad del dihalógeno, tal como en las reacciones del radical OH. Cabe destacar que la diferencia de E_{int} entre el complejo formado por Cl_2 y el complejo formado por Br_2 es de 18 kJ/mol, considerablemente mayor que para los complejos con el radical OH (2.1 kJ/mol). Esto podría estar relacionado a la mayor polarizabilidad de la base de Lewis (NO).

Los MILs de los complejos $X_2 \cdots \text{NO}$ de la **Figura 4.7** muestran distribuciones muy similares a los MILs de los complejos $X_2 \cdots \text{OH}$, con la diferencia que en este caso la RCCE del átomo de N se ensancha por los costados respecto al MIL observado para el radical NO aislado (ver **Figura 3.15** del **Capítulo 3**).

4.3.4 Complejos $X \cdots \text{CO}$

Se estudiaron los complejos formados por EXs no convencionales de tipo $X \cdots \text{CO}$, con $X = \text{Cl}$ y Br . La **Figura 4.8** muestra los MEPs de tales complejos, los cuales revelan la presencia del EX no convencional entre las especies interactuantes. En estos complejos, la interacción se da entre la zona de máximo $\phi(\mathbf{r})$ del átomo de halógeno X y el mínimo de $\phi(\mathbf{r})$ sobre el átomo de C, correspondiente su para electrónico libre (**Fujimori, S., and Inoue, S., 2022**). Los MEPs también revelan que a medida que el halógeno aumenta de tamaño ($\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$), los anillos de mínimo $\phi(\mathbf{r})$ alrededor del halógeno y de máximo $\phi(\mathbf{r})$ alrededor del C presentan colores menos intensos, indicando una anisotropía de $\phi(\mathbf{r})$ cada vez menos pronunciada. Esta “dilución” de la anisotropía indica una disminución en la reactividad del sistema, y por lo tanto, un aumento de estabilidad, lo cual queda en evidencia con los valores obtenidos de E_{int} : -7.0 kJ/mol para $X = \text{Cl}$ y -8.9 kJ/mol para $X = \text{Br}$. Los ángulos de enlace $X \cdots \text{C}-\text{O}$ obtenidos fueron de 180° , y las distancias de enlace $X \cdots \text{C}$ de 2.809 y 3.037 Å para $X = \text{Cl}$ y Br , respectivamente.

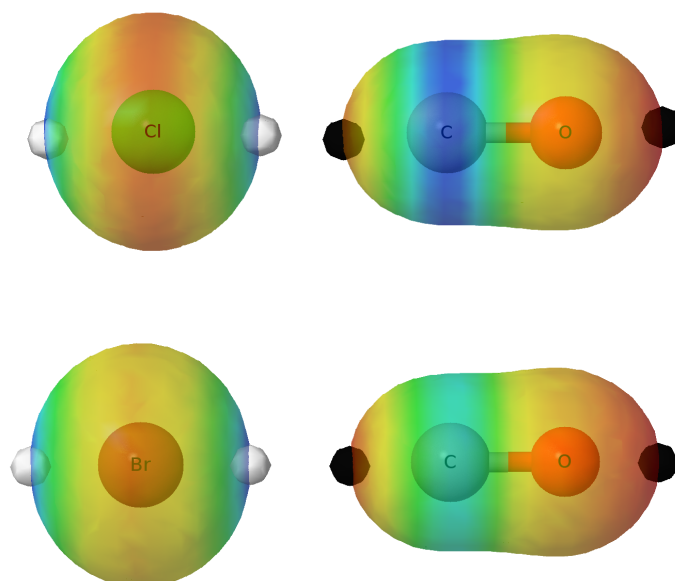


Figura 4.8 MEPs de los complejos Cl...CO (arriba), Br...CO (abajo). Los puntos blancos y negros corresponden a los sitios de máximo y mínimo $\phi(\mathbf{r})$, respectivamente.

A diferencia de los complejos $X\cdots O_3$ donde el Br presenta una mayor anisotropía de $\phi(\mathbf{r})$ que el Cl, en los complejos $X\cdots CO$ el radical Cl presenta mayor anisotropía que el Br. Nuestros resultados de optimización a m062x/aug-cc-pVTZ indican que los productos BrCO y ICO no son especies estables, y que al intentar optimizarlas se estabilizan en un mínimo correspondiente a los complejos Br...CO y I...CO (no presentado aquí), respectivamente. Por lo tanto, las simulaciones indican que estos halógenos no son capaces de formar un enlace covalente estable con el CO por medio del C y formar el correspondiente producto XCO. Estos resultados están en acuerdo con los obtenidos por Lapere y col. (Lapere, K. M. et al., 2012).

Por otro lado, el Cl sí forma la especie ClCO como producto de reacción, que se estabiliza a una distancia Cl-C de 1.824 Å, y forma un ángulo de enlace Cl-C=O de 128.1°. Estos resultados pueden relacionarse al hecho de que los halógenos Br y I son más estables

como radicales que el Cl, mientras que este último estabiliza menos al electrón desapareado que la especie ClCO.

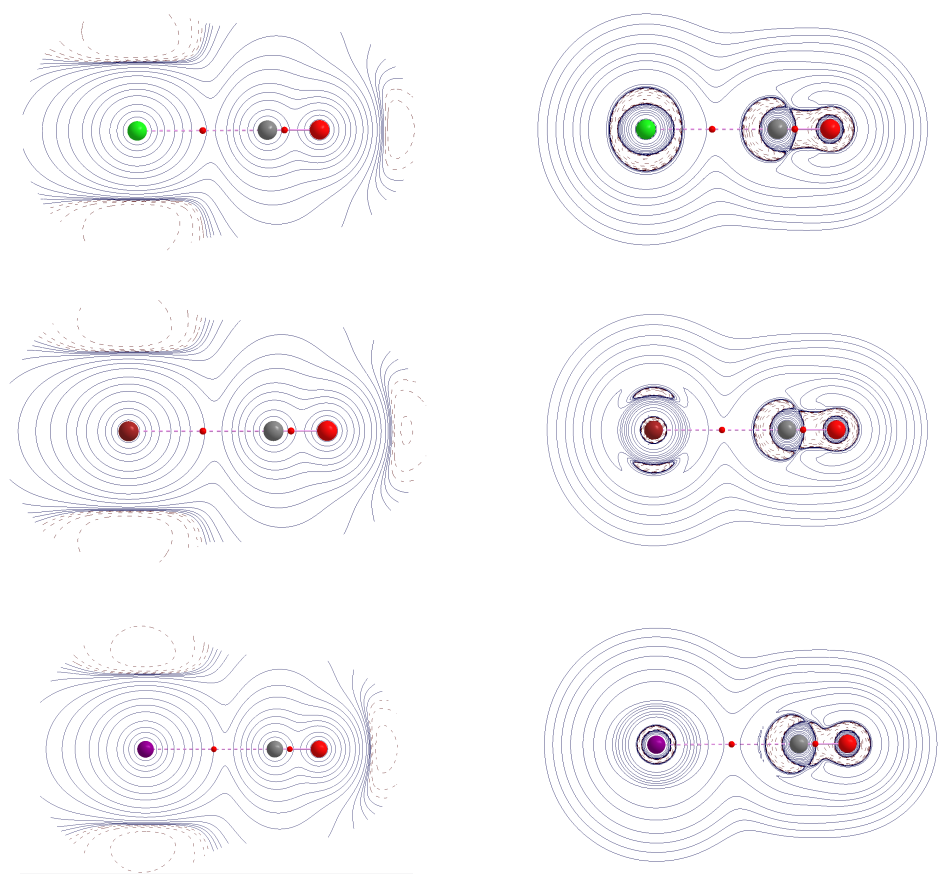


Figura 4.9 MIEPs (izquierda) y MILs (derecha) de los complejos Cl...CO (arriba) y Br...CO (abajo). En todos los mapas se presentan los caminos de enlace (en rojo) con sus PCEs correspondientes (puntos rojos).

4.3.5 Complejos OCl...B (B = CO, CS, NH₃, PH₃, SH₂ y OH)

Es bien sabido que los óxidos de halógeno (IO, BrO, ClO y en menor medida FO) juegan un importante rol en la química y capacidad oxidativa de la troposfera (Simpson, W. R. et al., 2015). Los EXs que estos óxidos pueden formar tienen características peculiares. Zhu y colaboradores han estudiado la solvatación de un radical BrO mediante dinámicas de fuerza amortiguada adaptativa, empleando principios de la mecánica cuántica y de la

mecánica molecular (métodos QM/MM). Sus resultados muestran que “...el radical BrO prefiere ser solvatado en la superficie de la capa de agua en lugar del interior de la misma, a pesar de su alta afinidad por el agua” (Zhu, C. et al., 2016). Además, dos tipos de contactos OBr...OH₂ fueron observados, uno de los cuales parece ser un EX convencional, mientras que en el otro el átomo de Br interactúa con dos átomos de O.

Gálvez y Gómez han estudiado los hidratos del monóxido de Cl [ClO-(H₂O)_n, n = 1-6] por medio de métodos DFT (B3LYP) y ab-initio [MP2 y CCSD(T)]. Ellos han encontrado dos tipos diferentes de EHs convencionales intermoleculares y contactos OCl...OH₂. Algunas de estas últimas interacciones tienen características geométricas típicas de los EXs, mientras que otras presentan desviaciones considerables respecto a los EXs convencionales de 180° (Gálvez, O. and Gómez, P. C., 2007).

El σ -hole es un concepto importante que últimamente ha sido ampliamente usado para describir las interacciones no-covalentes entre un átomo de los grupos IV-VII de la tabla periódica, el cual se encuentra unido covalentemente a un grupo R, y una base de Lewis (Grabowski, S. J. and Sokalski, W. A., 2017; Politzer, P., et al., 2013). Este concepto fue usado por primera vez por Politzer y col., para describir a los EXs. Luego, Clark, Murray, Politzer y col. mostraron que las características conocidas de los EXs pueden ser entendidas a través de la interpretación de los conceptos de electrostática, polarización y dispersión (Clark, T., 2017; Politzer, P. and Murray, J. S., 2013). Existe un gran número de estudios basados en el concepto de σ -hole que permitieron a la IUPAC definir que los EXs son esencialmente de naturaleza electrostática (Desiraju, G. R. et al., 2013). Sin embargo, Stone mostró que las geometrías de los EXs no siempre están determinadas por componentes electrostáticas (Stone, A. J., 2013). Syzgantseva y col. revelaron que la contribución de intercambio es mucho más importante para la estabilización de estos complejos en sus geometrías de equilibrio (Syzgantseva, O. A. et al., 2013). Bartashevich, Bora y col. encontraron que los EXs bifurcados presentan un fuerte carácter covalente (Bartashevich, E. et al, 2015; Bora, P. L. et al., 2017). Además, en nuestro laboratorio hemos mostrado que algunos EXs son de naturaleza cuántica, y que la magnitud del σ -hole puede ser

interpretada como un canal que facilita el intercambio electrónico entre los átomos interactuantes (Duarte, D. J. et al., 2018). Por otro lado, trabajos realizados por Tsirelson y col. (Baskakov, A. A. et al., 1985), Gadre y col (Gadre, S. R. et al., 1992) y Salahub y col. (Bureau, C. et al., 1995) muestran que la topología del $\varphi(\mathbf{r})$ puede ser usada como una herramienta confiable para entender el rol de la contribución electrostática en el estudio de las interacciones moleculares. Por ejemplo, la estabilidad de los complejos anión-anión estabilizados por EHs en fase gaseosa ha sido explicada por fuerzas atractivas localizadas en un volúmen situado en la región intermolecular del EH, la cual se define como la región de atracción electrostática (EAR, por sus siglas en inglés). Esta región fue determinada por el análisis topológico de $\rho(\mathbf{r})$ y de $\varphi(\mathbf{r})$, y por las líneas de campo eléctrico (EFL, por sus siglas en inglés) (Mata, I. et al., 2015). Por lo tanto, resulta interesante ver cómo la topología de $\varphi(\mathbf{r})$ varía durante la formación de los EXs, así como las componentes del análisis de descomposición de energía (EDA, por sus siglas en inglés). Con este objetivo en mente, hemos estudiado un conjunto de complejos estabilizados por un EX de tipo $\text{OCl}\cdots\text{B}$, con $\text{B} = \text{CO}, \text{PH}_3, \text{SH}_2, \text{CS}, \text{NH}_3$ y OH^- .

La **Figura 4.10** muestra las variaciones energéticas de algunos términos de la **ecuación 4.1**, que corresponden a las curvas de $E_{\text{i (LMOEDA)}}$ (en negro), E_{el} (en rojo) y E_{ex} (en púrpura) y cuyos valores energéticos se presentan en la escala de la izquierda. A la derecha se encuentra la escala energética para las curvas (verdes/azules) que corresponden a la energía medida sobre un punto crítico de $\varphi(\mathbf{r})$ (V_{CP}), ubicado sobre el átomo interactuante de la base (C/P/S/N/O) en los sistemas $\text{OCl}\cdots\text{B}$. Los puntos azules/amarillos/verdes de las curvas de V_{CP} indican si el PC es (3,+3)/(3,+1)/(3,-1), respectivamente. Se observa claramente que a grandes distancias $E_{\text{el}} > E_{\text{ex}}$ y que a distancias menores esta tendencia se invierte. En las distancias de equilibrio (mínimos sobre las curvas de $E_{\text{i (LMOEDA)}}$) predomina E_{ex} sobre E_{el} . Esta última observación ya se ha observado en otras interacciones fuertes (Duarte, D. J. et al., 2016) y débiles/moderadas (Duarte, D. J. et al., 2018).

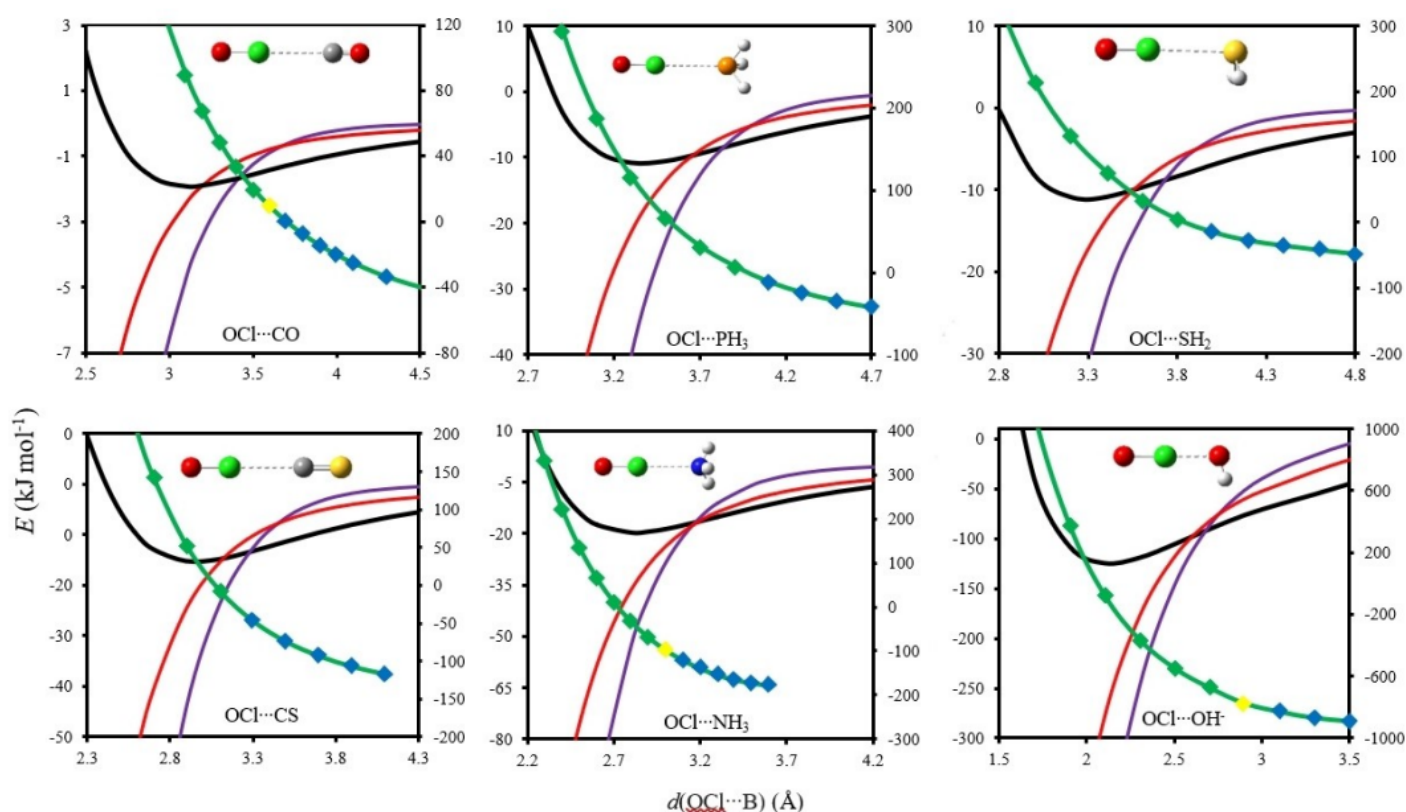


Figura 4.10 Curvas de E_i ($_{\text{LMOEDA}}$) (en negro), E_{el} (en rojo) y E_{ex} (en púrpura), cuyos valores se presentan en la escala de la izquierda. A la derecha se encuentra la escala para las curvas de V_{CP} (en verde/azul), medido sobre el átomo interactuante de la base (C/P/S/N/O) en los sistemas $\text{OX}\cdots\text{B}$. Los puntos azules/amarillos/verdes de las curvas de V_{CP} indican que el PC es (3,+3)/(3,+1)/(3,-1), respectivamente.

Como ya hemos mencionado anteriormente, el análisis topológico de la función $\varphi(\mathbf{r})$ es una herramienta útil para estudiar el papel de las fuerzas electrostáticas en las interacciones moleculares. Este análisis se basa en la identificación y localización de los PCs. Es decir, los puntos en los que el gradiente de $\varphi(\mathbf{r})$ se anula ($\nabla \varphi(\mathbf{r}) = 0$). Como en la topología de $\rho(\mathbf{r})$ los PCs no degenerados pueden ser (3,-3), (3,-1), (3,+1), (3,+3). El primero de ellos corresponde a máximos locales, el segundo y el tercero corresponden a puntos de ensilladura, y el último corresponde a mínimos locales. Estos últimos se asocian comúnmente a pares solitarios (LPs, por sus siglas en inglés). Hemos estudiado la variación de $\varphi(\mathbf{r})$ sobre el LP (V_{CP}) de la base de Lewis cuando se están formando los complejos (ver

Figura 4.10). La curva verde muestra la variación de V_{CP} sobre los PCs (3,+3)/(3,+1)/(3,-1). Estos puntos se indican con puntos azules, puntos amarillos y puntos verdes, respetivamente. Se observa que, a medida que los monómeros se acercan a la intersección de las curvas E_{el} y el E_{ex} , el V_{CP} comienza a disminuir en magnitud, pasando de valores negativos a positivos. En esta región el PC (3,+3) pasa a (3,-1), y en algunos casos se observa una transición que pasa por un PC (3,+1). Es decir, el mínimo local de la base de Lewis (LP) desaparece, dando lugar a un PC (3,-1) de $\phi(\mathbf{r})$ (punto rojo en la región intermolecular de la **Figura 4.11b**). Por lo tanto, parece que la topología de $\phi(\mathbf{r})$ revela el momento en el que las fuerzas electrostáticas dejan de ser las predominantes y comienzan a predominar las fuerzas de origen cuántico. Esto nos indica que en los EXs seleccionados (OCl...B), aproximadamente a la distancia en la que se cruzan las curvas E_{el} y E_{ex} , se establece un canal que facilita el intercambio electrónico entre los monómeros. Pendás y col. demostraron algo similar a través de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM). Estos investigadores demostraron que el camino de enlace es un canal de intercambio privilegiado entre dos átomos que interactúan (Pendás, A. M., et al., 2007). Lógicamente, en los complejos aquí estudiados se establece un camino de enlace y un PCE (obtenido a partir de QTAIM) entre los átomos C/P/S/N/O y Cl, lo que indica que existe una interacción enlazante entre ellos. Los parámetros topológicos en estos PCs son típicos de las interacciones de capa cerrada. Las líneas de campo eléctrico (EFLs, por sus siglas en inglés) indican la dirección en la que las fuerzas coulómbicas actúan sobre $\rho(\mathbf{r})$.

La **Figura 4.11** muestra estas líneas para el dímero OCl...CO a 5.0 y 3.1 Å (geometría de equilibrio). A distancias alejadas de la posición de equilibrio (ver **Figura 4.11a**), se observa que hay EFLs que comienzan en el mínimo de la topología de $\phi(\mathbf{r})$ [PCs verdes (3,+3)] cerca del átomo de C y terminan en el núcleo de Cl o C (fuente y sumidero, respectivamente).

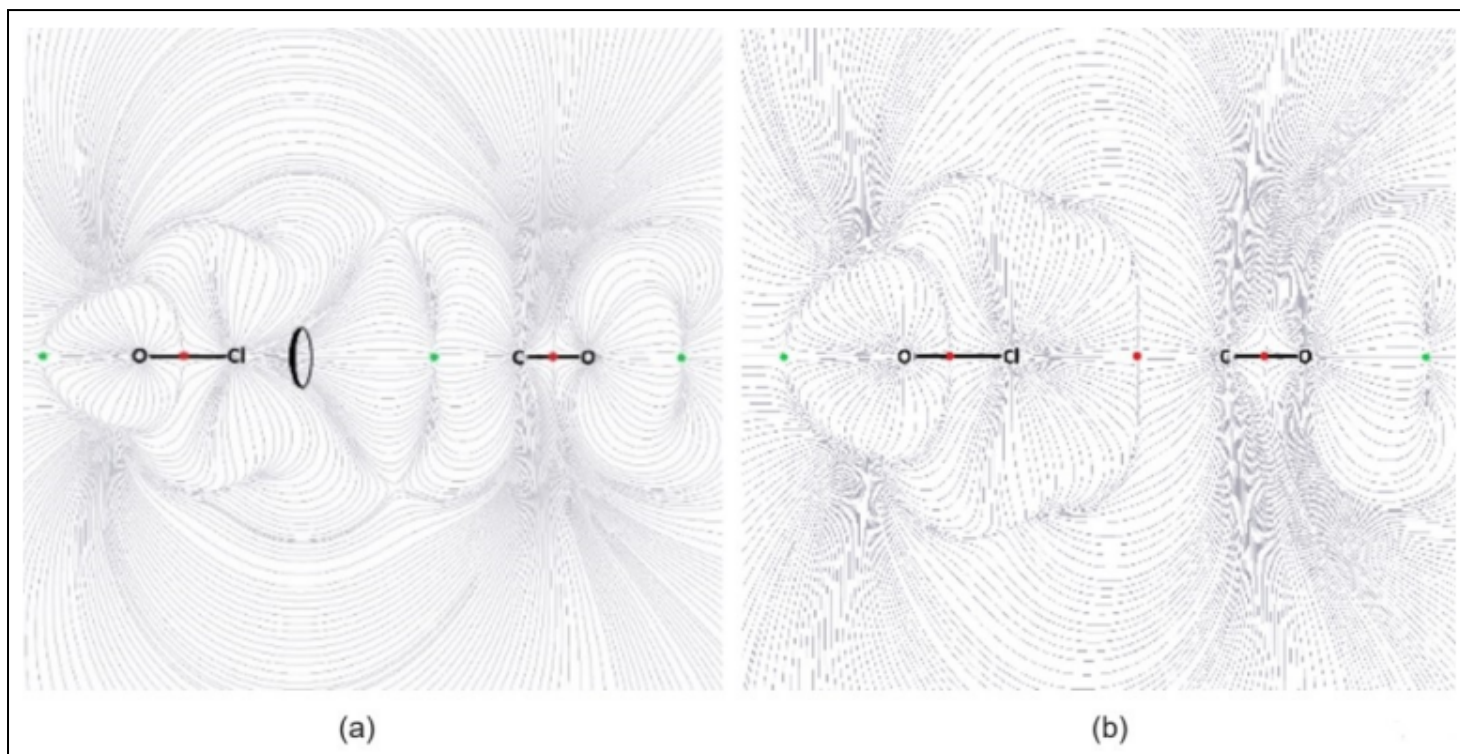


Figura 4.11 EFLs del sistema $\text{OCl}\cdots\text{CO}$ a a $d_{(\text{Cl}\cdots\text{C})} = 5.0 \text{ \AA}$ (a) y $3.1 \text{ \AA}$ (b) (distancia de equilibrio). Los puntos verdes y rojos indican PCs (3,+3) y (3,-1) de la topología de $\varphi(\mathbf{r})$, respectivamente.

Si observamos estos EFL en la región cercana al átomo de Cl, vemos que todos ellos atraviesan una estrecha región localizada en la región exterior del átomo de halógeno en la dirección del enlace O-Cl (óvalo negro). Esta observación concuerda claramente con el concepto de σ -hole. Los LPs pueden detectarse mediante la topología de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Sin embargo, se observa una diferencia fundamental cuando utilizamos la topología de $\varphi(\mathbf{r})$. En la topología de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ el máximo asociado a LP permanece cuando el complejo está formado (Buralli, G. J. et al., 2017), mientras que en la topología de $\varphi(\mathbf{r})$ desaparece (véase la **Figura 4.11**). Esta última observación podría estar dándonos información sobre el momento, durante la formación del dímero, en el que las fuerzas electrostáticas dejan de ser las predominantes. Para comparar los resultados del esquema LMOEDA, realizamos un análisis IQA (Blanco, M. A. et al., 2005) sobre la geometría de equilibrio. Este esquema tiene en cuenta el agujero de Fermi, que es una consecuencia del principio de exclusión de

Pauli (Pendás, A. M. et al., 2017). El método IQA es una potente herramienta para caracterizar la naturaleza de las interacciones intermoleculares. La energía de interacción, $E_i(\text{IQA})$, puede descomponerse en tres contribuciones: energía de deformación (E_{def}), energía de Coulomb (V_{cl}) y energía de correlación-intercambio (V_{xc}):

$$E_i(\text{IQA}) = E_{\text{def}} + V_{\text{cl}} + V_{\text{xc}} \quad (4.2)$$

La **Tabla 4.1** muestra los resultados energéticos obtenidos del esquema IQA (**ecuación 4.2**). En todos los casos, se observa claramente que los efectos cuánticos (componente V_{xc}) son los más importantes. Esta última afirmación contrasta con una gran número de trabajos, en los que se afirma que los EXs son de naturaleza electrostática (Cavallo, G. et al., 2016). Sin embargo, está de acuerdo con las observaciones realizadas por Bartashevich y Bora, que estudiaron algunos EXs usando análisis IQA (Bartashevich, E. et al., 2015; Bora, P. L. et al., 2017). Estos investigadores han encontrado que los EXs bifurcados tienen un alto carácter covalente ($V_{\text{xc}} \gg V_{\text{cl}}$). Syzgantseva y col. también estudiaron algunos EXs utilizando esta metodología (Syzgantseva, O. A. et al., 2013). Encontraron que la relación $E_{\text{xc}}/E_{\text{el}}$ es de 0.8 y 1.2 para los complejos FBr-NH₃ y FBr-OH, respectivamente, mientras que en el presente trabajo estas relaciones oscilan entre 4.2 y 15.6. Por lo tanto, los EXs aquí estudiados tienen un fuerte carácter covalente.

Es importante destacar que se ha encontrado una muy buena correlación lineal entre $E_i(\text{IQA})$ y $E_i(\text{LMOEDA})$ ($R=1.00$) en la geometría de equilibrio. El índice de deslocalización $[DI(\text{Cl},Y)]$, con $Y = \text{C/P/S/N/O}$ es una medida del número de electrones que se intercambian o comparten entre los átomos interactuantes Cl e Y, y V_{xc} puede interpretarse como una medida de la contribución de intercambio (derivada del principio de exclusión de Pauli) entre las moléculas interactuantes.

Tabla 4.1 Contribuciones IQA intermoleculares y E_{int} total en las geometrías de equilibrio de los complejos $\text{OCl}\cdots\text{B}$.

Dimers	$E_{\text{def}}^{[a]}$ [kJ mol ⁻¹]	$V_{\text{cl}}^{[b]}$ [kJ mol ⁻¹]	$V_{\text{xc}}^{[c]}$ [kJ mol ⁻¹]	$E_{\text{i}}(\text{IQA})^{[d]}$ [kJ mol ⁻¹]
OCl-CO	42.3	-3.3	-44.8	-5.7
OCl-PH ₃	54.1	-3.8	-59.5	-9.1
OCl-SH ₂	54.1	-4.5	-59.6	-10.1
OCl-CS	59.4	-8.8	-61.2	-10.6
OCl-NH ₃	75.7	-18.5	-77.1	-19.9
OCl-OH ⁻	262.7	-54.0	-348.6	-139.9

[a] E_{def} : energía de deformación. [b] V_{cl} : energía de interacción culombica. [c] V_{xc} : energía de intercambio-correlación. [d] $E_{\text{i}}(\text{IQA})$: energía de interacción total entre los monómeros.

Como es de esperar, debido a la relación que existe entre ambas magnitudes (Maxwell, P. et al., 2016), se encontró una correlación lineal muy buena (figura no mostrada, $R^2 = 1.00$).

El potencial $\phi(\mathbf{r})$ es una medida de las fuerzas electrostáticas experimentadas por carga de prueba positiva debido a la presencia de la molécula o sistema molecular no perturbado, sin tener en cuenta los efectos de inducción y dispersión (Naray-Szabo, G and Ferency, G. G., 1995). Como es bien sabido, el mapa de $\phi(\mathbf{r})$ sobre una isosuperficie de la densidad electrónica proporciona información valiosa sobre los sitios susceptibles al ataque por parte de un nucleófilo (máximos del MEP) o electrófilo (mínimos del MEP). Además, existe un gran número de estudios en los que el concepto de σ -hole explica muy bien la fuerza de los EXs y otras interacciones (Cavallo, G. et al., 2016). La Figura 4.12 muestra los MEPs del complejo $\text{OCl}\cdots\text{CO}$ a 5.0 Å (a) y a 3.1 Å (b) (geometría de equilibrio). A distancias lejanas se observa claramente la interacción entre el máximo de $\phi(\mathbf{r})$ sobre el átomo de Cl y el mínimo de $\phi(\mathbf{r})$ sobre el átomo de C (véase la Figura 4.12a).

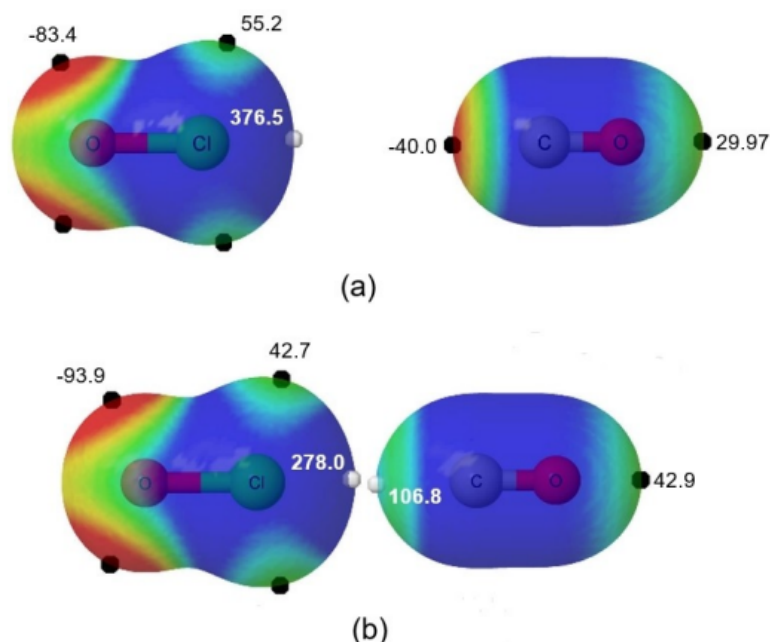


Figura 4.12 MEPs del complejo OCl...CO a $d_{(\text{Cl}\cdots\text{C})} = 5.0 \text{ \AA}$ (a) y $3.1 \text{ \AA}$ (b) (distancia de equilibrio). Los puntos blancos y negros corresponden a los máximos y mínimos del MEP, respectivamente, cuyos valores de $\varphi(\mathbf{r})$ son presentados en kJ/mol.

El cambio más dramático se observa sobre el LP del átomo de C, que pasa de ser un mínimo a $5.0 \text{ \AA}$ ($\varphi(\mathbf{r}) = 40 \text{ kJ/mol}$) a un máximo en la geometría de equilibrio ($\varphi(\mathbf{r}) = 106.8 \text{ kJ/mol}$). En el epicentro del σ -hole y del LP sólo se observan valores positivos (dos máximos). Llama mucho la atención que en la región del LP del CO se ha creado un pseudo σ -hole (ver **Figura 4.12b**). Esto se debe probablemente a la repulsión interelectrónica entre el LP del CO y la acumulación de densidad de carga alrededor del átomo de halógeno. Además, en el proceso de formación del complejo, el $\varphi(\mathbf{r})$ en el σ -hole de OCl disminuye, probablemente debido a la transferencia de carga del LP del CO al orbital σ^* del OCl, característica de los EXs. Una observación similar fue realizada por Bartashevich y Tsirelson (**Bartashevich, E. et al., 2015**) en los EXs clásicos, quienes afirman que “la anisotropía de $\varphi(\mathbf{r})$ entre las

moléculas vecinas lleva la información sobre todo el sistema. En este caso, las características de $\varphi(\mathbf{r})$ en la región de las interacciones no covalentes, por regla general, adquieren un significado ambiguo”. Nosotros interpretamos que la aparición de este pseudo σ -hole en la superficie de la molécula de CO podría ser un indicio de la formación de un “canal de intercambio electrónico”. Además, en el mismo trabajo estos autores también han estudiado el intercambio electrónico a través del potencial que actúa sobre un electrón en una molécula (PAEM, por sus siglas en inglés). Ellos afirman que “cuanto más baja es la barrera PAEM, más fácil es que los átomos vecinos compartan electrones y más significativa es la covalencia de su interacción”. Esta observación concuerda con los resultados encontrados a través del análisis IQA (ver **Tabla 4.1**).

La **Figura 4.12** también muestra los cambios electrónicos en los LPs de los átomos de O. En la geometría de equilibrio, $\varphi(\mathbf{r})$ ha aumentado en valor absoluto con respecto al dímero distante. Otra cosa importante a observar es, que la especie OCl no presenta una concentración de carga simétrica alrededor del átomo de Cl, como en los dihalógenos que se han visto en la **sección 3.3.2 del Capítulo 3**. Escribano y col. han demostrado, mediante estudios experimentales y teóricos, que el enlace O-Cl tiene cierto carácter de doble enlace (**Escribano, R. et al., 2001**), por lo que se espera cierto carácter de hibridación sp^2 para el átomo de Cl, con los LPs definidos.

Los resultados presentados en este breve trabajo están de acuerdo con las ideas presentadas recientemente por Pendás y col. para enlaces covalentes. Ellos afirman que “los enlaces y los solapamientos químicos son construcciones de corto alcance, íntimamente relacionadas a las energías de intercambio-correlación (o covalente), y por tanto, con la deslocalización de electrones. Sin embargo, siempre que el flujo de carga (transferencia de carga, polarización de $\rho(\mathbf{r})$, etc.) ocurre dentro de un sistema, necesariamente aparecen términos coulómicos (**Pendás, A. M. et al., 2019**). En conclusión, hemos reportado la relación de algunos parámetros de $\varphi(\mathbf{r})$ y los efectos cuánticos y clásicos obtenidos con los esquemas LMOEDA e IQA. En la geometría de equilibrio, el efecto estabilizador que surge del principio de exclusión de Pauli es mayor en magnitud que las interacciones

electrostáticas. Las fuerzas coulómicas son importantes a largas distancias y están en concordancia con el concepto de σ -hole. Las variaciones de V_{CP} sobre el LP de la base de Lewis en función de la distancia intermolecular, junto con las variaciones de los términos E_{el} y E_{ex} del esquema LMOEDA, parecen indicar que se establece un canal de intercambio electrónico a cierta distancia de aproximación entre los monómeros. Finalmente, la topología de $\phi(\mathbf{r})$ es una herramienta fiable para detectar pares solitarios bien definidos y comprender en profundidad los cambios electrónicos que se producen en el proceso de formación de los EXs.

4.4 Conclusiones

Este capítulo se ha centrado en la exploración de la formación de EXs entre especies de interés atmosférico, utilizando la información sobre su estructura electrónica obtenida en el **Capítulo 3**. Se han estudiado diversos complejos estabilizados por EXs, incluyendo complejos formados por halógenos atómicos con ozono ($X\cdots O_3$) y con monóxido de carbono ($X\cdots CO$), así como complejos formados por dihalógenos con el radical hidroxilo ($X_2\cdots OH$) y con el radical NO ($X_2\cdots NO$), para $X = Cl, Br$. Para caracterizar estos complejos se han empleado métodos computacionales, optimizando sus geometrías y calculando sus energías de interacción. También se ha realizado un análisis de descomposición de energía (EDA) sobre los complejos formados por el radical OCl con distintas bases de Lewis, para comprender las diferentes contribuciones a la energía de interacción.

Los resultados obtenidos confirman la formación de EXs entre las especies estudiadas, mostrando que la fuerza de estas interacciones aumenta con el tamaño del halógeno ($Cl < Br$). También, se ha observado que los EXs pueden influir en la orientación de las moléculas, favoreciendo la formación de productos específicos en las reacciones químicas. Además, se ha realizado un estudio en profundidad de los complejos formados entre el radical OCl y las bases de Lewis CO, CS, NH_3, PH_3, SH_2 y OH^- , analizando la contribución de los términos de

intercambio-correlación en la formación de los EXs. Los resultados sugieren la formación de un "canal de intercambio electrónico" a una cierta distancia entre las moléculas, antes de la formación del complejo.

En conclusión, este capítulo demuestra la importancia de los EXs en la química atmosférica, mostrando cómo estas interacciones pueden influir en la reactividad de las especies, la formación de complejos transitorios y la orientación de las moléculas en las reacciones químicas.

4.5 Referencias

- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., & Troe, J. (2007). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III–gas phase reactions of inorganic halogens. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(4), 981-1191.
- Bartashevich, E., Troitskaya, E., Pendás, Á. M., & Tsirelson, V. (2015). Understanding the bifurcated halogen bonding $N\cdots Hal\cdots N$ in bidentate diazaheterocyclic compounds. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1053, 229-237.
- Baskakov, A. A., Varnek, A. A., Tsirelson, V. G., & Ozerov, R. P. (1985). A program for the calculation of the molecular electrostatic potential based on direct integration of the poisson equation. *Journal of Structural Chemistry*, 25, 636-637.
- Blanco, M. A., Martín Pendás, A., & Francisco, E. (2005). Interacting quantum atoms: a correlated energy decomposition scheme based on the quantum theory of atoms in molecules. *Journal of chemical theory and computation*, 1(6), 1096-1109.
- Bora, P. L., Novák, M., Novotný, J., Foroutan-Nejad, C., & Marek, R. (2017). Supramolecular covalence in bifurcated chalcogen bonding. *Chemistry–A European Journal*, 23(30), 7315-7323.

- Buralli, G. J., Duarte, D. J., Sosa, G. L., & Peruchena, N. M. (2017). Lewis acid-base behavior of hypervalent halogen fluorides in gas phase. *Structural Chemistry*, 28, 1823-1830.
- Bureau, C., Defranceschi, M., Delhalle, J., Lécayon, G., & Salahub, D. R. (1995). Electrostatic fields $E(r)$ created in the vicinity of cluster-modelled nickel surfaces, using DFT densities. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 330(1-3), 279-285.
- Caldow, G. L., & Coulson, C. A. (1962). Bond energies of halogen molecules. *Transactions of the Faraday Society*, 58, 633-641.
- Cavallo, G., Metrangolo, P., Milani, R., Pilati, T., Priimagi, A., Resnati, G., & Terraneo, G. (2016). The halogen bond. *Chemical reviews*, 116(4), 2478-2601.
- Clark, T. (2017). Halogen bonds and σ -holes. *Faraday Discussions*, 203, 9-27.
- Desiraju, G. R., Ho, P. S., Kloo, L., Legon, A. C., Marquardt, R., Metrangolo, P., & Rissanen, K. (2013). Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and applied chemistry*, 85(8), 1711-1713.
- Duarte, D. J., Buralli, G. J., & Peruchena, N. M. (2018). Is σ -hole an electronic exchange channel in $YX \cdots CO$ interactions?. *Chemical Physics Letters*, 710, 113-117.
- Duarte, D. J., Miranda, M. S., da Silva, J. C. E., & Liebman, J. F. (2016). A theoretical study of the strong interactions between carbon dioxide and OH^+ and NH_2^+ products resulting from protonation of 1, 2-dioxirane-3-one and 1, 2-oxaziridine-3-one, respectively. *Structural Chemistry*, 27, 1743-1751.
- Escribano, R., Mosteo, R. G., & Gómez, P. C. (2001). The Cl O bond in chlorine oxides: Electronic structure and empirical force constants. *Canadian Journal of Physics*, 79(2-3), 597-609.
- Evangelisti, L., Feng, G., Écija, P., Cocinero, E. J., Castaño, F., & Caminati, W. (2011). The halogen bond and internal dynamics in the molecular complex of CF_3Cl and H_2O . *Angewandte Chemie International Edition*, 50(34), 7807-7810.

- Fujimori, S., & Inoue, S. (2022). Carbon monoxide in main-group chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 144(5), 2034-2050.
- Gadre, S. R., Kulkarni, S. A., & Shrivastava, I. H. (1992). Molecular electrostatic potentials: A topographical study. *The Journal of chemical physics*, 96(7), 5253-5260.
- Gálvez, O., & Gómez, P. C. (2007). An ab initio study on the structure and energetics of the ClO hydrates. *Chemical Physics Letters*, 448(1-3), 16-23.
- Grabowski, S. J., & Sokalski, W. A. (2017). Are Various σ -Hole Bonds Steered by the Same Mechanisms?. *ChemPhysChem*, 18(12), 1569-1577.
- Guest, M. F., Bush, I. J., Van Dam, H. J., Sherwood, P., Thomas, J. M., Van Lenthe, J. H., & Kendrick, J. (2005). The GAMESS-UK electronic structure package: algorithms, developments and applications. *Molecular physics*, 103(6-8), 719-747.
- Guevara-Vela, J. M., Francisco, E., Rocha-Rinza, T., & Martín Pendás, Á. (2020). Interacting quantum atoms—a review. *Molecules*, 25(17), 4028.
- Harold, S. E., Bready, C. J., Juechter, L. A., Kurfman, L. A., Vanovac, S., Fowler, V. R., & Shields, G. C. (2022). Hydrogen-bond topology is more important than acid/base strength in atmospheric prenucleation clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 126(10), 1718-1728.
- Hippler, H., Luu, S. H., Teitelbaum, H., & Troe, J. (1978). Flash photolysis study of the NO-catalyzed recombination of bromine atoms. *International Journal of Chemical Kinetics*, 10(2), 155-169.
- Hisatsune, I. C., & Zafonte, L. (1969). Kinetic study of some third-order reactions of nitric oxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(9), 2980-2989.
- Jenkins, S., Kirk, S. R., & Yin, D. (2023). Exploring the Topological Origins of QTAIM. In *Next Generation Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Stereochemistry to Photochemistry and Molecular Devices* (pp. 15-46). Singapore: Springer Nature Singapore.
- Lapere, K. M., LaMacchia, R. J., Quak, L. H., Kettner, M., Dale, S. G., McKinley, A. J., & Wild, D. A. (2012). Anion Photoelectron Spectra and Ab Initio Calculations of the

Iodide–Carbon Monoxide Clusters: $\text{I}^-\cdots(\text{CO})_n$, $n= 1\text{--}4$. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(14), 3577-3584.

- Mata, I., Molins, E., Alkorta, I., & Espinosa, E. (2015). The Paradox of Hydrogen-Bonded Anion–Anion Aggregates in Oxoanions: A Fundamental Electrostatic Problem Explained in Terms of Electrophilic···Nucleophilic Interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(1), 183-194.
- Maxwell, P., Pendás, Á. M., & Popelier, P. L. (2016). Extension of the interacting quantum atoms (IQA) approach to B3LYP level density functional theory (DFT). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(31), 20986-21000.
- Molina, M. J. (1996). The role of chlorine in stratospheric chemistry. *pure and applied chemistry*, 68(9), 1749-1756.
- Nagy, P. R. (2024). State-of-the-art local correlation methods enable affordable gold standard quantum chemistry for up to hundreds of atoms. *Chemical Science*, 15(36), 14556-14584.
- Naray-Szabo, G., & Ferenczy, G. G. (1995). Molecular electrostatics. *Chemical reviews*, 95(4), 829-847.
- Pendás, A. M., Casals Sainz, J. L., & Francisco, E. (2017). Quantitative Determination of the Nature of Intermolecular Bonds by EDA Analysis.
- Pendás, A. M., Casals-Sainz, J. L., & Francisco, E. (2019). On electrostatics, covalency, and chemical dashes: physical interactions versus chemical bonds. *Chemistry–A European Journal*, 25(1), 309-314.
- Pendás, A. M., Francisco, E., Blanco, M. A., & Gatti, C. (2007). Bond paths as privileged exchange channels. *Chemistry–A European Journal*, 13(33), 9362-9371.
- Politzer, P., & Murray, J. S. (2013). Halogen bonding: an interim discussion. *ChemPhysChem*, 14(2), 278-294.
- Politzer, P., Murray, J. S., & Clark, T. (2013). Halogen bonding and other σ -hole interactions: A perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(27), 11178-11189.

- Pontes, R. M., Basso, E. A., Martins, D. E., & Madeira, R. M. (2017). Acidities under the perspective of energy decomposition analysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(26), 4993-5004.
- Rezac, J., Simova, L., & Hobza, P. (2013). CCSD[T] describes noncovalent interactions better than the CCSD(T), CCSD (TQ), and CCSDT methods. *Journal of chemical theory and computation*, 9(1), 364-369.
- Sennikov, P. G., Ignatov, S. K., & Schrems, O. (2005). Complexes and clusters of water relevant to atmospheric chemistry: H₂O complexes with oxidants. *ChemPhysChem*, 6(3), 392-412.
- Simpson, W. R., Brown, S. S., Saiz-Lopez, A., Thornton, J. A., & von Glasow, R. (2015). Tropospheric halogen chemistry: Sources, cycling, and impacts. *Chemical reviews*, 115(10), 4035-4062.
- Steele, R. P., DiStasio Jr, R. A., & Head-Gordon, M. (2009). Non-covalent interactions with dual-basis methods: Pairings for augmented basis sets. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(6), 1560-1572.
- Stone, A. J. (2013). Are halogen bonded structures electrostatically driven?. *Journal of the American Chemical Society*, 135(18), 7005-7009.
- Syzgantseva, O. A., Tognetti, V., & Joubert, L. (2013). On the physical nature of halogen bonds: A QTAIM study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(36), 8969-8980.
- Wick, C. R., & Clark, T. (2018). On bond-critical points in QTAIM and weak interactions. *Journal of molecular modeling*, 24, 1-9.
- Wu, X., Hou, Q., Huang, J., Chai, J., & Zhang, F. (2021). Exploring the OH-initiated reactions of styrene in the atmosphere and the role of van der Waals complex. *Chemosphere*, 282, 131004.
- Zhao, J., Khalizov, A., Zhang, R., & McGraw, R. (2009). Hydrogen-bonding interaction in molecular complexes and clusters of aerosol nucleation precursors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(4), 680-689.

- Zhu, C., Gao, Y., Zhong, J., Huang, Y., Francisco, J. S., & Zeng, X. C. (2016). Communication: Interaction of BrO radical with the surface of water. *The Journal of Chemical Physics*, 145(24).

CAPÍTULO 5

Influencia de los Enlaces de Halógeno en los Mecanismos de Reacción

5.1 Introducción

5.1.1 El rol de las interacciones no covalentes en las reacciones químicas

Las interacciones no covalentes (non-covalent interactions o NCIs) juegan un papel crucial en los mecanismos de reacción al actuar como “fuerzas intermediarias” que guían y facilitan el progreso de las reacciones químicas. Estas interacciones, que incluyen EHs, EXs, interacciones π - π y fuerzas de Van der Waals, influyen en la reactividad y la velocidad de una reacción. La correlación entre la intensidad de estas interacciones y la eficiencia de una reacción se observa en cómo estabilizan a los estados de transición (TSs) e intermediarios de reacción (IMRs), influyendo así en la barrera energética de activación y en la reactividad química (Neel, A. J. et al., 2017; Uyeda, C. and Jacobsen, E. N., 2011). Por ejemplo, las NCIs que se forman entre un nucleófilo y un electrófilo en una reacción S_N2 facilitan la disposición geométrica para que el ataque nucleofílico ocurra de forma efectiva. Cuanto más fuerte es esta interacción intermediaria, más estable se vuelve el TS, lo que reduce la energía de activación y acelera la reacción. Así, la fortaleza de estas interacciones está directamente correlacionada con la rapidez de la reacción y la probabilidad de que ocurra. Asimismo, los IMRs son a menudo estabilizados por NCIs, permitiendo que estas especies transitorias existan el tiempo suficiente para facilitar la formación de los productos. En reacciones de polimerización, por ejemplo, los intermediarios radicalarios son estabilizados por interacciones π - π , permitiendo la adición sucesiva de monómeros (Wheeler, S. E. et al., 2016). Cuanto más fuertes sean estas interacciones, mayor será la estabilidad del IMR y, por ende, la probabilidad de que la reacción avance hasta su culminación. Este fenómeno evidencia cómo la fortaleza de las interacciones intermediarias está directamente relacionada con la reactividad, facilitando o incluso promoviendo el camino hacia los productos.

La orientación y posicionamiento de las moléculas también es crucial para la reactividad, y las NCIs desempeñan un papel esencial en guiar los reactivos hacia la disposición correcta para reaccionar. En sistemas enzimáticos, por ejemplo, las

interacciones de EHs y fuerzas hidrofóbicas en el sitio activo de una enzima ayudan a mantener el sustrato en una posición óptima, alineando los átomos de manera que la reacción sea más efectiva. La fortaleza de estas interacciones determina cuán eficientemente se orientarán las moléculas y, por lo tanto, afecta la tasa de la reacción y su especificidad (**Karshikoff, A., 2006**). Las NCIs también determinan la selectividad de una reacción, particularmente en reacciones estereoselectivas y regioselectivas. En síntesis asimétrica, la fortaleza de las interacciones entre el catalizador y los reactivos orienta los sustratos de tal manera que se favorece un producto específico sobre otros posibles. Este control de la selectividad es esencial en la síntesis de compuestos quirales, donde la formación de un isómero específico puede depender de la fortaleza de estas interacciones intermediarias (**Pandiyan, B. V. et al., 2014**).

Existen varios ejemplos en los que los EXs juegan un papel significativo en la reactividad química al estabilizar TSs e IMRs, y al influir en la orientación y especificidad de las reacciones. Un caso destacado es en la catalización asimétrica y en procesos de autoensamblaje supramolecular, donde los EXs facilitan la formación de estructuras complejas de manera controlada (**Kaasik, M. and Kanger, T., 2020; Sutar, R. L. and Huber, S. M., 2019**). En estas reacciones, el halógeno actúa como un aceptor frente a bases de Lewis que contienen oxígeno o nitrógeno como dadores de electrones, permitiendo el ensamblaje de moléculas en configuraciones específicas. Otro ejemplo se encuentra en la química de materiales, donde los EXs contribuyen a la organización de estructuras en fase sólida y mejoran la estabilidad de polímeros y redes moleculares, aumentando la resistencia y las propiedades funcionales del material (**Metrangolo, P. et al., 2007**). Sin embargo, la influencia de los EXs en muchas reacciones químicas sigue sin ser explorada, especialmente en procesos de degradación de contaminantes y reacciones de especies reactivas halogenadas.

En la atmósfera, las interacciones de halógeno podrían influir significativamente en la reactividad de radicales y moléculas que afectan la composición química y la calidad del

aire, como los radicales libres y los VOCs. Explorar cómo los EXs participan en estas reacciones atmosféricas podría revelar nuevos mecanismos de degradación de contaminantes, y proporcionar información clave sobre los ciclos de especies reactivas que contribuyen a fenómenos como la destrucción del ozono y el cambio climático. A partir de esta información, se podrían mejorar los modelos atmosféricos y desarrollar estrategias de mitigación que aprovechen el potencial de los halógenos en la transformación y eliminación de contaminantes en la atmósfera, representando una frontera prometedora en la química ambiental y atmosférica.

5.1.2 El radical formilo (CHO) y su importancia en la atmósfera

El radical formilo juega un papel importante en la formación de contaminantes y en el balance de oxidantes de la atmósfera. Este radical se genera principalmente a partir de la oxidación de compuestos orgánicos, como los hidrocarburos, y está involucrado en procesos de fotooxidación que producen especies reactivas de oxígeno. La presencia del radical formilo es especialmente relevante en la química de la troposfera, donde contribuye a la formación de contaminantes secundarios y afecta la composición química del aire. Las principales fuentes de CHO en la atmósfera están asociadas a la oxidación de VOCs, tanto de origen natural como antropogénico. Los COVs emitidos por plantas, actividades industriales, vehículos y procesos de combustión generan, en su descomposición y oxidación, radicales como el CHO. Este proceso es frecuente en áreas urbanas e industriales, donde las concentraciones de hidrocarburos y otros precursores orgánicos son elevadas, así como en zonas donde ocurre la quema de biomasa. En el **Capítulo 5** se desarrollará con más detalle la química del radical CHO en la atmósfera, puesto que se ha dedicado una sección especial para el estudio de las reacciones de intercambio de halógeno frente a distintos dihalógenos.

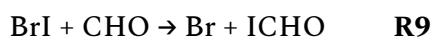
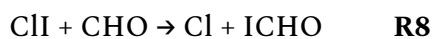
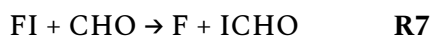
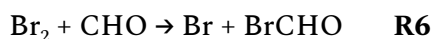
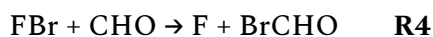
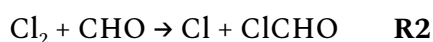
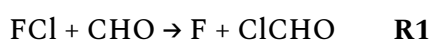
El radical formilo es eliminado en la atmósfera a través de su rápida reacción con el radical hidroxilo (OH) y otras especies reactivas, como el oxígeno molecular (O_2). Estas reacciones producen formaldehído (CH_2O) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que a su vez participan en reacciones de fotoquímica atmosférica que afectan la concentración de oxidantes, especialmente en la troposfera. La corta vida media del CHO en la atmósfera y su alta reactividad lo convierten en un intermediario clave en procesos de oxidación, afectando la formación de contaminantes secundarios y la capacidad de la atmósfera para eliminar otros gases.

La química de los halógenos puede estar indirectamente influenciada por la presencia del radical CHO. Al igual que con otros radicales, el CHO afecta la disponibilidad de OH, el cual participa en reacciones con halógenos y en ciclos de destrucción de ozono en la atmósfera. La interacción de CHO con otros compuestos en la atmósfera puede modificar las concentraciones de oxidantes y contribuir a la reactividad de especies halogenadas, particularmente en áreas con alta actividad fotoquímica y presencia de halógenos, como zonas costeras.

El estudio del radical formilo es esencial para comprender los mecanismos de formación de contaminantes secundarios y el ciclo de oxidación en la atmósfera. Debido a su naturaleza altamente reactiva y a su papel en la degradación de compuestos orgánicos, el CHO es un componente importante en modelos de simulación atmosférica. Comprender su formación, reactividad y eliminación permite mejorar las predicciones sobre la calidad del aire y los efectos de la contaminación en la salud y el clima, contribuyendo al desarrollo de estrategias de mitigación para reducir la emisión de precursores de COVs y minimizar la formación de radicales como el CHO en la atmósfera.

5.1.3 Objetivos y sistemas de estudio

El objetivo de este capítulo es describir cómo los EXs influyen en la reactividad de las reacciones de tipo radical-molécula en las que participan. Para lograr tal objetivo, se realizó un estudio teórico de las reacciones de intercambio de halógeno $YX + CHO \rightarrow Y + XCHO$ (con $Y = F, Cl, Br$ y $X = Cl, Br, I$), que se usaron como modelo para estudiar cómo afecta la fortaleza de los EXs formados en los mecanismos de las reacciones mencionadas. Estas últimas fueron designadas de la siguiente forma:



Las reacciones R1-R9 han sido incluídas en un artículo en formato *paper*, el cual se encuentra en proceso de revisión para su publicación. Este artículo se encuentra adjunto en la sección de “PUBLICACIONES CON REFERATO” del Anexo.

5.2 Metodología

Las geometrías de equilibrio y sus frecuencias vibracionales fueron calculadas usando el método de Coupled-Cluster con excitaciones simples y dobles (CCSD) (Cizek, J., 1969), junto con la base all-electron (AE) 6-311+G(d,p), tal como se encuentra implementado en el software Gaussian 16 (G16) (Purvis III, G. D. and Barlett, R. J., 1982; Scuseria, G. E. et al., 1988). Para los átomos de Br y de I se usaron las bases “all electron” 6-311G obtenidas de la base de datos “basis set exchange” (Pritchard, B. P. et al., 2019), debido a que no están implementadas en el G16. Este conjunto de funciones bases fue aumentado (“augmented”) con un conjunto de funciones de polarización tanto para el átomo de H como para los átomos pesados, y para estos últimos se usó un conjunto de funciones difusas adicionales. Sólo los electrones de valencia fueron tomados en cuenta para describir la correlación dinámica (“frozen core approximation”). Cabe señalar que se usó una referencia de Hartree-Fock no restringida, o “unrestricted HF” (UHF), en los cálculos CCSD para sistemas de capa abierta.

Con el fin de verificar la naturaleza de los estados de transición (TSs), seguimos la coordenada intrínseca de reacción (IRC) (Fukui, K., 1981; Hratchian, H. P. and Schlegel, H. B., 2005), para todas las reacciones donde la estructura del TS fue hallada. Para los casos donde no se halló un TS, como veremos más adelante, se realizaron scans relajados acortando la distancia X...C desde valores mayores a 4 Å hasta la distancia de equilibrio X-C de la especie X-CHO aislada, para obtener de forma aproximada las estructuras intermedias de los caminos de reacción. Sobre las estructuras intermedias de los caminos de reacción, obtenidas a CCSD/6-311+G(d,p), se calcularon las energías single point a CCSD(T) (Purvis III, G. D. and Bartlett, R. J., 1982; Watts, J. D. and Bartlett, R. J., 1993) para obtener curvas de energía potencial (CEPs) más confiables, que describen la energía del sistema en función de algún parámetro que indique el progreso de la reacción. En este caso se tomó como referencia a la distancia X...C como parámetro, para poder hacer el seguimiento de las distancias de enlace de los EXs formados entre ambos átomos. Los cálculos energéticos

fueron llevados a cabo utilizando el conjunto de funciones base aug-cc-pVTZ (Dunning Jr, T. H., 1989), que para el caso del I debe implementarse con pseudopotenciales. Para este estudio, se usó el pseudopotencial ECP28MDF (Peterson, K. A. et al., 2006). Los cálculos CCSD(T) fueron llevados a cabo con el programa molpro 2022 (Werner, H. J. et al., 2012). usando los parámetros por defecto del software, y con una referencia ROHF (restricted open-shell HF).

También se llevaron a cabo cálculos CCSD(T)/cc-pVQZ y CCSD(T)/aug-cc-pVQZ sobre los puntos estacionarios de las CEPs, y sus energías extrapoladas al conjunto de bases completo (complete basis set o CBS) usando una extrapolación n^{-3} de dos puntos. De esta forma, también se estimó y corrigió los posibles errores de incompletitud de las funciones base (basis set incompleteness errors o BSIE) que podrían sesgar los resultados aug-cc-pVTZ. Un procedimiento alternativo para aproximar la corrección del límite CBS es el método Coupled-Cluster explícitamente correlacionado, o CCSD(T)-F12. Este método converge más rápido que el método canónico con respecto a la expansión de una sola partícula (one-particle expansion) y por lo tanto un conjunto de funciones base de calidad 3- ζ puede ser suficiente para alcanzar el límite CBS. En este estudio se reportan las CEPs a CCSD(T)-F12a (Knizia, G. et al., 2009), calculadas con el conjunto de funciones base cc-pVTZ-F12 implementado en molpro (Peterson, K. A. et al., 2006). La base cc-pVTZ-F12 incluye pseudopotenciales (PP) para los átomos de Br y de I (Hill, J. G. and Peterson, K. A., 2014). En molpro, existe un conjunto de funciones base aumentado aug-cc-pVTZ-F12 para el Cl, aunque los resultados energéticos obtenidos con esta base no muestran diferencias significativas respecto a los obtenidos con cc-pVTZ-F12 para las reacciones que involucran al Cl.

En orden de evaluar con más detalle el efecto de la correlación dinámica, se llevaron a cabo cálculos CCSDT y CCSDT(Q)_A a lo largo del camino de reacción de la reacción R2, tomada como modelo. Es bien sabido que el buen rendimiento de CCSD(T), denotado como el “método de oro estándar” en los cálculos químico-cuánticos, se debe principalmente a la compensación de los errores resultantes de no considerar las contribuciones T4 conectadas

y las T3 iterativas. Una compensación de errores similar parece operar bien en CCSDT(Q)_Λ (Kállay, M. and Gauss, J., 2008) y es la razón por la cual elegimos esta metodología específica. Los cálculos CCSDT(Q)_Λ son significativamente más caros debido a que ellos escalan como $O(N^9)$ (donde N es una medida del tamaño del sistema) (Eriksen, J. J., et al., 2015). Finalmente, un guess inicial de la densidad atómica fue usada para los cálculos con la base cc-pVDZ y las matrices densidad resultantes, a su vez, para los cálculos con la base 6-311G**.

Por otro lado, en orden de evaluar la correlación estática, es decir que las reacciones no presenten un fuerte carácter multi-referencial, hemos usado el diagnóstico t_1 en la región del TS para cada reacción (para reacciones que no presentaron TSs, el diagnóstico t_1 fue evaluado a una distancia $d_{(X...C)} = 2.6 \text{ Å}$). Los valores de t_1 mostraron valores por debajo o ligeramente por encima de 0.02, por lo que se consideró que en tales sistemas el efecto de la correlación estática no influye significativamente. No obstante, se llevaron a cabo cálculos CASSCF seguidos por CASPT2 para la reacción R2, tomada como modelo (ya que es la que presenta un mayor valor de $t_1 = 0.025$), para corroborar que la forma de las CEPs no cambia significativamente respecto a las obtenidas por métodos mono-referenciales. Debido a que el carácter multi-referencial en las reacciones R1-R9 no es significativo y en este capítulo nos centramos en los métodos mono-referenciales. Las CEPs CASPT2//CASSCF de la reacción R2 han sido representadas en la **Figura A1** del Anexo.

Finalmente, las CEPs completas para las reacciones R1-R9 fueron también obtenidas con diferentes aproximaciones de funcionales de la densidad (Density Functional Approximations o DFAs) con el conjunto de funciones base aug-cc-pVTZ (aug-cc-pVTZ-PP para Br y I). Ordenados por su peldaño en la Escala de Jacob, estos son los funcionales elegidos: B3LYP (funcional híbrido) (Stephens, P. J. et al., 1994), M06-2X (funcional híbrido meta-GGA) (Zhao, Y. and Truhlar, D. G., 2008), ωB97XD (funcional híbrido de rango separado) (Chai, J. D. and Head-Gordon, M., 2008), B2PLYP-D3(BJ) (Grimme, S., 2006), B2T-PLYP-D2 (Tarnopolsky, A. et al., 2008) y mPW2PLYP-D2 (Schwabe, T. and Grimme, S., 2006), (funcionales doble-híbridos con correcciones perturbativas). Todos los cálculos

DFT fueron llevados a cabo usando el software ORCA (versión 5.0.4) (Neese, F., 2022) usando los parámetros y algoritmos que el programa tiene por defecto, e incluyendo aproximaciones integrales (RI-JK y RI-MP2, los cuales están por defecto para los doble-híbridos).

Para más detalles de la metodología usada, puede consultar en la sección “metodología” del Anexo.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 EXs entre los dihalógenos y el radical CHO

El radical CHO presenta un MEP con un mínimo sobre el átomo de C y otro sobre el átomo de O. Estos mínimos son sitios preferenciales para la interacción con un electrófilo, especialmente por medio del átomo de O, el cual presenta el potencial más bajo (Figura 5.1, a la izquierda). Sin embargo, las reacciones de abstracción de halógeno (tal como lo son las reacciones R1-R9) suceden por medio del átomo de C, donde se localiza la máxima $\rho(\mathbf{r})$, indicando el sitio donde el electrón desapareado es más probable de encontrar (Figura 5.1, a la derecha). Así, dos posibles complejos intermoleculares pueden ser formados entre los dihalógenos YX y el radical CHO, dependiendo de si la interacción toma lugar por vía del O o por vía del C. Sin embargo, sólo la segunda opción podría formar un complejo pre-reactivo (preRC), ya que la primera claramente no sería un intermediario a lo largo del camino de reacción.

Por otro lado, los dihalógenos muestran un σ -hole, como ya se ha mostrado en la Figura 3.7 del Capítulo 3, caracterizado por un valor positivo del MEP, el cual es propenso a interactuar con agentes ricos en electrones (nucleófilos). Naturalmente, uno esperaría que en las reacciones R1-R9 exista una interacción previa entre los reactivos YX y CHO, donde

el C (nucleófilo) forme una interacción atractiva con un electrófilo (σ -hole del átomo X en el dihalógeno YX). Por lo tanto, las reacciones de abstracción de halógeno R1-R9 parecen proceder a través de la formación de un EX YX...CHO como intermediario de reacción.

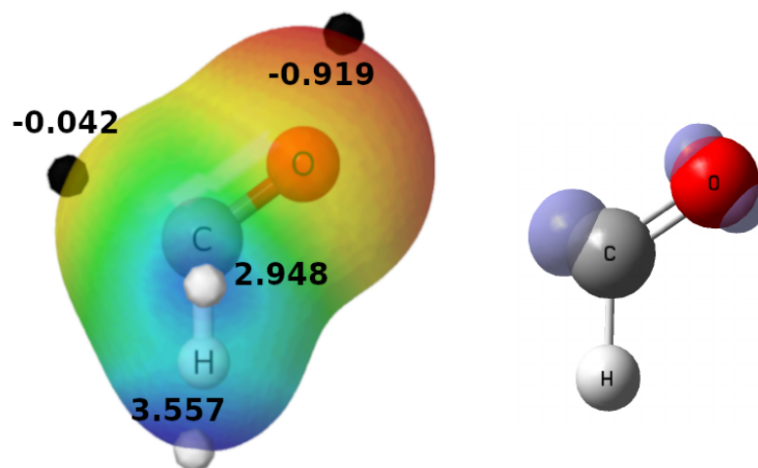


Figura 5.1 A la izquierda, MEP del radical CHO, donde los puntos blancos y negros representan los máximos y mínimos de $\phi(\mathbf{r})$, respectivamente, y cuyos valores son presentados en eV. A la derecha, isosuperficie de $\rho^s(\mathbf{r}) = 0.05$ u.a. sobre el mismo radical.

5.3.2 complejos pre-reactivos

En una primera instancia esperamos encontrar un complejo (al menos uno) entre los reactivos de las reacciones R1-R9, también llamado complejo pre-reactivo (*pre-reactive complex* o preRC), del tipo YX...CHO. Como se ha comentado anteriormente, estos complejos estarían estabilizados por EXs que, por tanto, representan la fuerza impulsora en el canal de entrada de estas reacciones. Tras la formación de los preRCs, las reacciones proceden a través de una estructura TS para dar lugar a un complejo post-reactivo (postRC) que precede a los productos de la reacción. En esta sección pretendemos, por tanto, analizar la naturaleza de estos EXs formados entre reactantes y ver cómo estas interacciones

influyen en la estabilización del preRC y del TS. Sin embargo, como se describe con más detalle en la siguiente sección, hemos encontrado que en el nivel más alto de la teoría, a CCSD(T)/CBS, todas las reacciones estudiadas proceden sin pasar por un mínimo de la CEP (preRC). Obsérvese que esto significa que tampoco se localiza ninguna estructura de transición a lo largo de la PEC. En otras palabras, las reacciones R1-R9 proceden directamente de los reactantes hasta la formación de un postRC.

Esto último nos lleva a hacernos las siguientes preguntas: ¿por qué estas reacciones carecen de preRCs y TSs?, ¿acaso este hecho está relacionado a la naturaleza de los potenciales EXs formados entre las especies reactivas?. En orden de responder estas cuestiones, se analizó la naturaleza de los EXs formados a lo largo de los caminos de reacción. En primer lugar, se optimizaron las estructuras reactivas a una distancia fija de $d_{(X...C)} = r_{vdW}(X) + r_{vdW}(C)$, donde $r_{vdW}(X)$ y $r_{vdW}(C)$ son los radios de van der Waals de los átomos de los átomos X y C, respectivamente (el resto de los grados de libertad fueron relajados). La presencia de un EX en estos sistemas se evidencia por la existencia de un punto crítico de enlace (PCE) sobre un camino de enlace, definidos en la distribución de $\rho(r)$ entre los átomos interactuantes X y C. La **Figura 5.2** muestra los MEPs de los reactivos interactuantes para las reacciones R2, R5 y R8, que fueron tomados a modo de ejemplo. Se puede observar cómo el máximo del $\phi(r)$ en el halógeno X del reactivo YX, indicado por un punto blanco, está emparejado con el mínimo de $\phi(r)$ localizado en el C del CHO, indicado por un punto negro, tal como se ha visto en los MEPs de los distintos complejos estudiados en el **Capítulo 4**. Por lo tanto, en las reacciones R1-R9 se observa el típico emparejamiento de un máximo del electrófilo (YX) con un mínimo del nucleófilo (CHO), característico de las interacciones no covalentes en general y, en este caso particular, de los EXs. Estas interacciones representan las fuerzas impulsoras para orientar y atraer a las especies interactuantes antes de que el átomo X sea transferido. Los MEPs de todas las reacciones son representadas en la **Figura A2 del Anexo**.

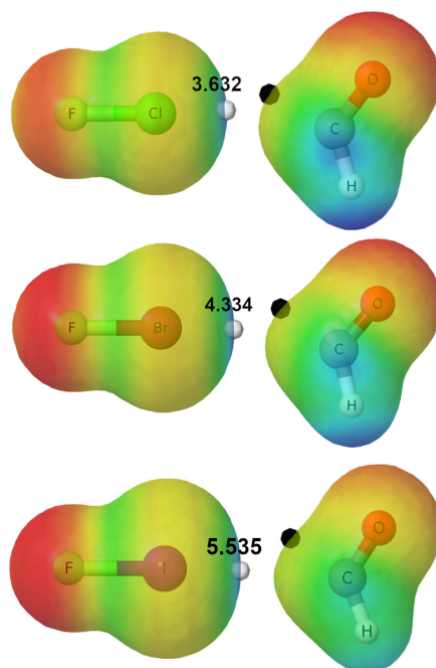


Figura 5.2 MEPs para los EXs formados en R2 (arriba), R5 (en el centro) y R8 (abajo) a $d_{(X...C)} = r_{vdW}(X) + r_{vdW}(C)$. Los puntos blancos y negros indican los máximos (presentados en eV) y los mínimos de los MEPs, respectivamente, en la región del EX.

La **Tabla 5.1** presenta algunas propiedades relevantes para la descripción de los EXs formados entre los reactivos a $d_{(X...C)} = r_{vdW}(C) + r_{vdW}(X)$. Las propiedades presentadas son el $V_{s,max}$ para los dihalógenos YX (medidas sobre una isosuperficie de $\rho(r) = 0.001$ u.a.), la $\rho(r)$ medida en el PCE del EX [$\rho(BCP)$] y la energía de interacción (E_{int}) calculada a CCSD(T)/CBS//CCSD/6-311+G(d,p). La **Tabla 5.1** muestra una clara correlación entre los valores de $V_{s,max}$ y la E_{int} de los nueve dímeros YX...CHO. Como es de esperar en los EXs, las E_{int} muestran la misma tendencia previamente descrita respecto a los valores de $V_{s,max}$: la fortaleza de la interacción aumenta con la polarizabilidad de X (Cl < Br < I) para un mismo Y en el dihalógeno YX, y también aumenta con la electronegatividad de Y (Br < Cl < F) para

un mismo X. Esta correlación revela de una forma elegante el rol de los EXs en la regiones intermedias de las CEPs, donde los reactivos se aproximan entre sí en una orientación apropiada a lo largo del camino de reacción.

Tabla 5.1 Propiedades de los EXs (XB) formados a $d_{(X\cdots C)} = r_{vdW}(X) + r_{vdW}(C)$, cuyas valores son presentados en Å. Los valores de $V_{s,max}$ y E_{int} están dados en kJ/mol, y los valores de la densidad electrónica en el PCE [$\rho(BCP)$] en u.a.

Reaction	XB	$d(X\cdots C)$	$\rho(BCP)$	$V_{s,max}$	E_{int}
R1	FCl $\cdots$ CHO	3.45	0.0053	9.8	-7.2
R2	Cl ₂ $\cdots$ CHO	3.45	0.0057	6.0	-6.5
R3	BrCl $\cdots$ CHO	3.45	0.0058	4.7	-4.7
R4	FBr $\cdots$ CHO	3.55	0.0055	11.8	-10.3
R5	ClBr $\cdots$ CHO	3.55	0.0058	7.9	-8.8
R6	Br ₂ $\cdots$ CHO	3.55	0.0059	6.6	-6.9
R7	FI $\cdots$ CHO	3.68	0.0054	14.8	-13.4
R8	ClI $\cdots$ CHO	3.68	0.0059	7.9	-10.5
R9	BrI $\cdots$ CHO	3.68	0.0059	6.6	-9.0

5.3.3 Puntos estacionarios y termoquímica

Los perfiles de energía de los puntos estacionarios hallados a CCSD(T)/CBS//CCSD/6-311+G(d,p), que incluyen a los reactivos, productos, intermediarios de reacción y TSs (recordemos que estos últimos “desaparecen” como máximos al nivel CCSD(T), al igual que los preRCs como mínimos), son presentados en la **Figura 5.3**. A la izquierda de esta figura, se presentan las reacciones de transferencia de Cl (R1, R2 y R3); en el medio, las reacciones de transferencia de Br (R4, R5 y R6); finalmente, a la derecha, las reacciones de transferencia de I (R7, R8 y R9).

Las reacciones R1, R2, R3, R5 y R6 presentan un preRC y un TS al nivel de optimización CCSD/6-311+G(d,p), por lo que también fueron incluidas en sus perfiles de reacción (las estructuras de estos preRCs y TSs con sus parámetros geométricos más relevantes son presentadas en la **Figura A3** del **Anexo**. Sin embargo, al nivel CCSD(T)/CBS, los TSs para el

mismo conjunto de reacciones parecen estar “sumergidos” por debajo los preRCs precursores, lo cual es observado en la **Figura 5.3**. Las energías de los TSs respecto a los reactivos se hacen más negativas en el sentido de $R3 > R2 > R1$ para las reacciones de intercambio de Cl, y en el orden $R6 > R5$ para las reacciones del Br. Por otro lado, las reacciones R4, R7, R8 y R9 no presentan preRCs (y por lo tanto tampoco TSs) ni siquiera al nivel de optimización CCSD/6-311+G(d,p). Nótese que estas reacciones presentan los EXs más fuertes formados antes de que el átomo de halógeno X se transfiera (ver **Tabla 5.1**). Además, el decaimiento de la energía del TS en las reacciones que sí presentaron uno, acompaña al fortalecimiento del EX formado previamente. Esta correlación sugiere que existe una influencia clave de los EXs en el perfil de energía de estas reacciones de intercambio de halógeno: EXs fuertes permite a los reactivos convertirse directamente en postRCs, mientras que EXs débiles requieren una energía inicial adicional y el paso por un TS detectable. Por otro lado, las energías CCSD(T)/CBS sugieren que, de hecho, en todas las reacciones (R1-R9) los EXs son suficientemente fuertes para convertir los reactivos directamente en postRCs.

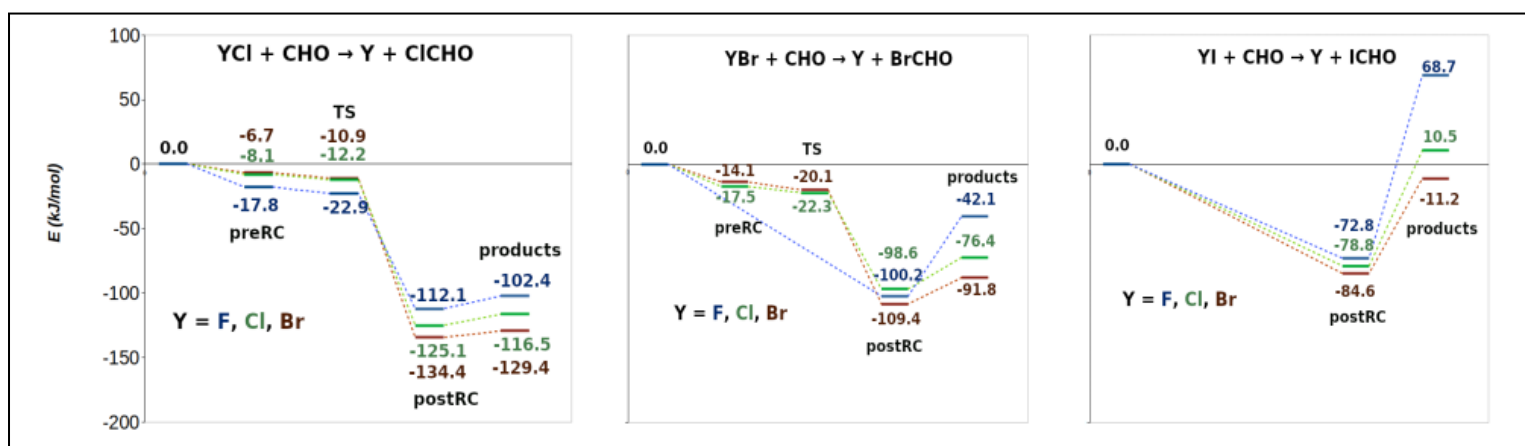


Figura 5.3 Perfiles de los puntos estacionarios obtenidos a CCSD(T)/CBS//CCSD/6-311+G(d,p), para las reacciones R1-R9 (todas las energías son presentadas en kJ/mol). Las reacciones de transferencia de Cl, Br y I son presentadas ea la izquierda, en el centro y a la derecha, respectivamente.

Las distancias de equilibrio $d_{(X...C)}$ en los preRCs (R1, R2, R3, R4 y R6), presentadas en la **Figura A3 del Anexo**, muestran más evidencia para discutir. Para las reacciones de intercambio de Cl (R1, R2 y R3) las distancias YX...CHO son claramente menores que la suma de los radios de van der Waals (ver **Tabla 5.1**), con valores de 2.758 , 3.147 y 3.213 Å, respectivamente. Lo mismo ocurre con las reacciones de transferencia de Br, R5 y R6, con valores de 2.920 Å y 3.029 Å, respectivamente. Nótese también que las E_{int} mayores (más negativas) de las geometrías optimizadas (**Figura 5.3**), comparadas con aquellas a distancias $d_{(X...C)}$ mayores de la **Tabla 5.1**. Toda esta información sugiere que la fortaleza de los EXs atraen a los reactivos hacia la coordenada de reacción. En un cierto punto, esta fortaleza es suficiente como para “superar” la estructura TS, permitiendo que estas reacciones se desarrollen directamente desde los reactivos hacia los postRCs. Esta conclusión está también apoyada por la similaridad geométrica entre los preRCs y los correspondientes TSs (ver **Figura A3 del Anexo**). Por ejemplo, la diferencia entre la distancia Y-X entre los preRCs y los correspondientes TSs varía entre 1% y 4%. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por Ninomiya y col para la reacción R2, donde la distancia Cl...Cl en el complejo intermediario sugiere que el enlace está “casi roto” (Ninomiya, Y. et al., 2000). En resumen, los resultados discutidos hasta el momento sugieren que los átomos de halógeno empiezan a ser transferidos hacia el radical CHO en la zona del preRC de los CEPs. Además, se puede relacionar este hecho con la existencia de un EX inusual al principio de la reacción.

La **Tabla 5.2** expone las energías de reacción para las reacciones R1-R9 a diferentes niveles de cálculo: CCSD/aug-cc-pVTZ, CCSD(T) con las bases cc-pVXZ, aug-cc-pVXZ y CBS (X=T, Q) y CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12. La última columna también reúne las entalpías de reacción (ΔH_r), evaluadas a CCSD(T)/CBS, cuyas correcciones térmicas fueron obtenidas al nivel de optimización, CCSD/6-311+G(d,p). Las energías de reacción CCSD(T)/CBS y CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 son muy próximas entre sí, como es de esperarse. El error absoluto medio (mean unsigned error o MUE) la desviación estándar (standard deviation o SD) son de 1.5 y 1.0 kJ/mol (1.5 ± 1.0 kJ/mol), respectivamente. Los resultados obtenidos a

CCSD(T)/aug-cc-pVQZ muestran un error algo mayor respecto a los del CBS, de 2.3 ± 1.7 kJ/mol. Por otro lado, las energías CCSD(T)/aug-cc-pVTZ exhiben errores aún más grandes, de 9.9 ± 7.0 kJ/mol. A este nivel los errores se incrementan con el tamaño del átomo de halógeno transferido, con MUEs de 3.1 kJ/mol para R1-R3, de 8.8 kJ/mol para R4-R6, y de 17.7 kJ/mol para R7-R9, y con SDs entre 3.2 y 3.5 kJ/mol. Así, el nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ aún provee energías razonablemente buenas para las reacciones del Cl y del Br, aunque no tan buenas para el I.

Tabla 5.2 Energías de reacción obtenidas a diferentes niveles de teoría (en kJ/mol). Las entalpías de reacción (ΔH_r) fueron calculadas usando las energías single point obtenidas a CCSD(T)/CBS junto con las correcciones térmicas obtenidas al nivel de optimización CCSD/6-311+G(d,p) y las correcciones de acoplamiento spin-órbita tomadas de la literatura (Huber, K. P., 1979).

Reaction	CCSD aug-cc-pVTZ	CCSD(T) cc-pVTZ	CCSD(T) aug-cc-pVTZ	CCSD(T) cc-pVQZ	CCSD(T) aug-cc-pVQZ	CCSD(T) CBS	CCSD(T)-F12a cc-pVTZ-F12	ΔH_r
R1	-114.2	-114.4	-105.7	-107.2	-103.6	-103.8	-101.5	-92.7
R2	-129.1	-126.0	-124.4	-120.4	-119.7	-117.7	-114.7	-106.8
R3	-134.6	-133.5	-130.6	-132.4	-131.8	-130.0	-128.8	-131.7
R4	-56.1	-59.5	-48.6	-46.1	-42.1	-42.2	-41.2	-33.4
R5	-89.5	-86.0	-86.4	-77.0	-76.4	-73.6	-72.1	-65.3
R6	-98.3	-95.7	-96.2	-91.9	-91.8	-88.9	-88.8	-92.8
R7	47.4	38.1	49.7	59.7	63.9	65.4	65.8	71.9
R8	-11.2	-10.1	-13.0	3.7	3.7	8.4	7.0	12.8
R9	-25.8	-24.7	-28.7	-16.8	-17.8	-12.7	-15.3	-20.4

Los resultados de la **Tabla 5.2** también muestran que el efecto de las excitaciones triples incluídas perturbativamente no es tan grande en las energías de reacción, pues el MUE a CCSD/aug-cc-pVTZ es de 12.9 kJ/mol, es decir 3.0 kJ/mol por encima del MUE a CCSD(T) con la misma base. Sin embargo, como veremos más adelante, la inclusión de excitaciones triples tiene un mayor efecto en las regiones intermedias de las CEPs. Finalmente, las ΔH_r de la **Tabla 5.2** indican que todas las reacciones, con la excepción de R7 y R8, son exotérmicas. La tendencia observada es la siguiente: La exotermicidad disminuye con la electronegatividad del sustituyente Y ($\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$) y con el tamaño de X ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$). Así, las reacciones de intercambio de Cl son las más exotérmicas, seguidas de las de bromo y finalmente las de yodo, alcanzando a ser endotérmicas R7 y R8. Esta tendencia puede ser

fácilmente entendible tomando en cuenta que para un halógeno particular transferido X, la fortaleza del enlace Y-X que se rompe se incrementa en el sentido $\text{Br-X} < \text{Cl-X} < \text{I-X}$, mientras que la fortaleza del enlace X-C que se forma se debilita en el sentido $\text{Cl-C} > \text{Br-C} > \text{I-C}$.

La **Figura 5.4** ilustra el MEP (izquierda) y el grafo molecular (derecha) del postRC hallado para la reacción R2 (postRC2).

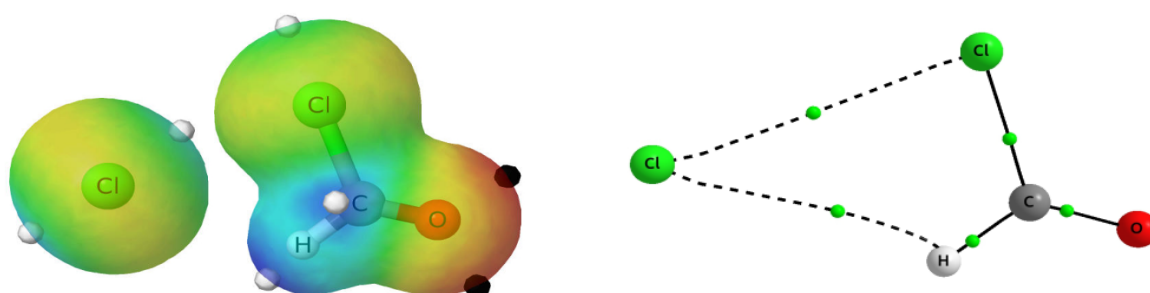


Figura 5.4 A la izquierda, MEP del postRC2 sobre la isosuperficie de $\rho(\mathbf{r}) = 0.01$ u.a., donde los puntos blancos y negros indican los máximos y mínimos del MEP, respectivamente. A la derecha, grafo molecular del postRC2, donde se indican las interacciones intermoleculares mediante líneas discontinuas, y los PCEs mediante puntos verdes.

Nótese la existencia de dos interacciones estabilizantes: $\text{Cl}\cdots\text{Cl-C}$ y $\text{Cl}\cdots\text{H-C}$. Esta figura muestra también que los máximos del MEP en el Cl y en el H (puntos blancos) están orientados hacia las áreas de menor potencial (anillos amarillos al rededor de los átomos de Cl). Los postRCs de todas de las reacciones R1-R9 son presentados en la **Figura A4** del **Anexo**. En todos los casos, el átomo de halógeno liberado Y mantiene una doble coordinación con las especies XCHO. En el caso particular de la R2, la estructura de su postRC (postRC2) ha sido descrita por Ninomiya y col., aunque las interacciones que estabilizan este complejo no habían sido analizadas en su trabajo (Ninomiya, Y. et al., 2000).

5.3.4 Curvas de energía potencial

Hemos comentado en la **sección 5.3.3** que, para aquellas reacciones con EXs más débiles, tanto el preRC como el TS aparecen en las CEPs a CCSD/6-311+G(d,p). Sin embargo, también vimos que a un nivel de cálculo mayor como CCSD(T), ninguna de las reacciones presenta preRCs o TSs. Esto revela una marcada dependencia de la topología de las CEPs con respecto al nivel de teoría empleado, ya que el método CCSD junto con la base 6-311+G(d,p) representa un nivel de cálculo de alta calidad, relativamente. En esta sección, analizamos cómo el perfil de estas reacciones de intercambio de halógeno depende de tanto el tratamiento de correlación electrónica como de la calidad del conjunto base.

En primera instancia, las energías de reacción no mostraron una dependencia crítica en la inclusión de excitaciones triples, debido a que los resultados obtenidos a CCSD(T) y a CCSD con la base aug-cc-pVTZ no difieren mucho (ver **Tabla 5.2**) con una desviación media de 4.1 kJ/mol para R1-R9 (la mayor diferencia es 8.5 kJ/mol para R1 y la menor es 1.8 kJ/mol para R8). La calidad de la base fue más relevante, debido a que los errores respecto al límite CBS para la serie CCSD(T)/cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ, cc-pVQZ y aug-cc-pVQZ son de 13.0 ± 7.2 kJ/mol, 9.9 ± 7.0 kJ/mol, 3.7 ± 1.0 kJ/mol y 2.3 ± 1.7 kJ/mol, respectivamente. Como ya se ha mencionado anteriormente, la base aug-cc-pVTZ provee resultados razonables para las reacciones de Cl y de Br (MUEs de 3.1 y 8.8 kJ/mol, respectivamente) pero no para I (MUE de 17.7 kJ/mol).

Ahora nos centramos en el análisis de los perfiles energéticos a lo largo de toda una región intermedia de los caminos de reacción, donde podemos examinar cómo la topología de las CEPs depende del nivel de teoría. La **Figura 5.5** muestra las CEPs para las reacciones R1 (izquierda), R2 (en medio) y R3 (derecha) obtenidas a los siguientes niveles de teoría: CCSD/6-311+G(d,p) (línea azul), CCSD/aug-cc-pVTZ (línea roja), CCSD(T)/aug-cc-pVTZ /línea negra) y CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12 (línea verde). Recordamos al lector que la curva azul corresponde a la CEP obtenida al nivel de optimización.

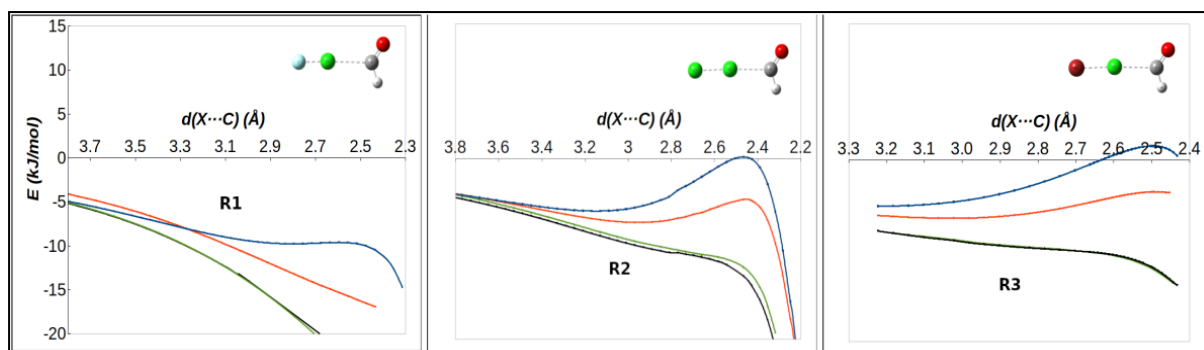


Figura 5.5 CEPs de las reacciones R1 (izquierda), R2 (en el centro) y R3 (a la derecha) obtenidas a los siguientes niveles de teoría: CCSD/6-311+G(d,p) (en azul), CCSD/aug-cc-pVTZ (en rojo), CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (en negro) y CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ-F12 (en verde). Las estructuras de los TSs obtenidas a CCSD/6-311+G(d,p) se muestran en cada figura.

En la **Figura 5.5** se puede ver claramente que la altura de la barrera es reducida a medida que el nivel de teoría aumenta, mostrando una “desaparición” gradual del máximo local y el achatamiento de las curvas. El mismo comportamiento es observado en las reacciones R5 y R6, cuyos perfiles de energía son presentados en la **Figura A5** del **Anexo**, junto con las CEPs del resto de las reacciones, las cuales no presentan ni preRC ni TS al nivel de optimización, como se ha mencionado antes.

Las barreras energéticas más bajas al nivel CCSD/6-311+G(d,p) fueron presentadas por las reacciones R1, R5 y R6, que corresponden a las reacciones con EXs más fuertes entre las que presentan un preRC/TS (R1, R2, R3, R5, R6). En R1, al pasar de la base 6-311+G(d,p) a la base aug-cc-pVTZ, ya se observan cambios en la topología de la CEP, y la barrera de energía desaparece (ver **Figura 5.5**, a la izquierda). Por otro lado, en R2 y R3, el cambio de una base a otra (de la curva azul a la roja) tanto el preRC como el TS aún aparecen como un mínimo local y un máximo local de la CEP, aunque el perfil es un poco más chato. Para estas últimas dos reacciones, lo que cambia definitivamente el perfil de las CEPs es la inclusión de las excitaciones triples. Así, vemos que tanto el tratamiento de la correlación electrónica como la calidad del conjunto de funciones base son claves para una descripción correcta del perfil de reacción en estos procesos de intercambio de halógeno.

Se ha analizado con más detalle el rol de la correlación dinámica, tomando la reacción R2 como modelo de reacción. Para ello, se llevaron a cabo cálculos single point a diferentes $d_{(X...C)}$ a lo largo del camino de reacción, aumentando el refinamiento mediante métodos post-HF bajo el siguiente orden: MP2, CCSD, CCSD(T), CCSDT y CCSDT(Q)_Λ. Estas energías han sido obtenidas con las bases cc-pVDZ y 6-311G*. Recordemos que el principal objetivo en este punto es evaluar la contribución de las excitaciones de orden superior (más allá de las triples perturbativas) en la energía de correlación, no proveer energías con un elevado grado de exactitud (debido a las limitaciones que las bases seleccionadas presentan). De esta manera, no hemos tratado de corregir las energías CCSDT(Q)_Λ, como recomienda Boese y col. CCSDTQ/cc-pVDZ (Boese, A. D. et al., 2004).

La **Tabla 5.3**, representa las energías electrónicas obtenidas para R2 a diferentes $d_{(X...C)}$ a lo largo del camino de reacción (primera columna) usando los métodos descritos más arriba (columnas 2-6). La última columna muestra los errores porcentuales de las energías CCSD con respecto a las de referencia CCSDT(Q)_Λ, $E_{\%(\text{CCSD})}$, para cada estructura i de las distintas $d_{(X...C)}$. Este error se ha calculado mediante la siguiente fórmula:

$$E_{\%(\text{CCSD})} = 100 \cdot \frac{E_{i,\text{CCSDT(Q)}_{\Lambda}} - E_{i,\text{CCSD}}}{E_{i,\text{CCSDT(Q)}_{\Lambda}}}$$

, donde $E_{i,\text{CCSDT(Q)}_{\Lambda}}$ y $E_{i,\text{CCSD}}$ representan las energías obtenidas a CCSDT(Q)_Λ y a CCSD para la estructura i , respectivamente. La primera observación es que las energías CCSD(T), CCSDT y CCSDT(Q)_Λ convergen al mismo valor con ambas bases (cc-pVDZ y 6-311G*). La mayor desviación entre CCSD(T) y CCSDT(Q)_Λ es pequeña (de 1.4 kJ/mol a cc-pVDZ y 1.8 kJ/mol a 6-311G*) para $d_{(X...C)}=2.466$ Å, que corresponde a la estructura del TS, cuyos datos son presentados con fondo gris en la **Tabla 5.3**. Esto muestra que la descripción de la correlación electrónica al nivel CCSD(T) es lo suficientemente exacta para esta reacción. La segunda observación está relacionada al porcentaje de error de CCSD con respecto a

CCSDT(Q)_Λ. La **Tabla 5.3** muestra que este error aumenta con una tasa cada vez mayor desde los reactivos alejados a 3.850 Å (9-10%) hasta la estructura del TS (87-88%), y luego disminuye rápidamente a medida que el sistema se va aproximando al postRC (1-2%). Esta tendencia es observada con ambas bases. De hecho, mirando más de cerca los valores del TS, podemos ver que la energía decrece constantemente cuando vamos mejorando la descripción de la correlación electrónica, es decir, cuando vamos aumentando el nivel de cálculo: desde MP2, donde la energía del TS es de 2.0-2.1 kJ/mol por encima de los reactivos, a CCSDT(Q)_Λ, donde la energía del TS es de 8.4-10.0 kJ/mol por debajo de los reactivos. Para esta región particular del perfil de reacción, el método CCSD claramente no es lo suficientemente exacto como para describir apropiadamente la estructura electrónica del sistema. La inclusión de excitaciones triples perturbativamente, mejora notablemente las predicciones CCSD y, afortunadamente, presenta una buena concordancia con el tratamiento de correlación más alto a nuestro alcance.

Tabla 5.3 Energías single point obtenidas a diferentes niveles post-HF, para ciertos puntos a lo largo del camino de reacción de R2. Los valores de energía y distancia están dados en kJ/mol y en Å, respectivamente. Los datos marcados con fondo gris corresponden a la estructura del TS obtenida a CCSD/6-311+G(d,p). La última columna muestra el porcentaje de error CCSD (consultar en el texto su definición).

$d_{(Cl...C)}$	cc-pVDZ						6-311G*					
	MP2	CCSD	CCSD(T)	CCSDT	CCSDT(Q) _Λ	$E_{\%}(CCSD)$	MP2	CCSD	CCSD(T)	CCSDT	CCSDT(Q) _Λ	$E_{\%}(CCSD)$
3.850	-3.9	-3.2	-3.5	-3.5	-3.5	9	-4.5	-3.9	-4.3	-4.2	-4.3	10
3.250	-7.9	-6.1	-7.1	-7.1	-7.2	14	-7.9	-6.3	-7.5	-7.4	-7.6	16
2.850	-8.6	-5.7	-8.0	-8.0	-8.2	31	-8.1	-5.5	-8.1	-8.1	-8.4	35
2.466	2.0	-1.0	-7.0	-7.7	-8.4	88	2.1	-1.3	-8.2	-9.1	-10.0	87
2.040	-77.1	-66.0	-72.7	-73.2	-74.0	11	-82.5	-70.2	-77.7	-78.5	-	-
1.761	-139.8	-131.1	-130.6	-129.9	-129.6	1	-150.5	-140.9	-140.2	-139.8	-	-
1.759	-148.2	-140.0	-138.9	-138.1	-137.8	2	-160.1	-150.8	-149.5	-149.1	-149.0	1

En resumen, el análisis llevado a cabo en esta sección muestra que la región del TS de estos procesos es extremadamente sensible al tratamiento de la correlación electrónica, y que resultados exactos requieren al menos cálculos CCSD(T). El papel del conjunto de bases también es importante y se recomienda al menos un conjunto de bases aug-cc-pVTZ.

Nuestro estudio también sugiere que los resultados obtenidos con 6-311+G(d,p) de Pople son cualitativamente correctos pero no tan precisos como los obtenidos con aug-cc-pVTZ.

5.3.5 Perfiles de reacción DFT

En la **Figura 5.6** se presentan las CEPs de las reacciones R1-R9 obtenidas a distintas aproximaciones del funcional de la densidad (density functional approximations o DFAs). Las DFAs empleadas incluyen tres funcionales híbridos: w-B97X-D2 (en celeste), M06-2X (en marrón claro), B3LYP (en rojo), y tres funcionales doble-híbridos: B2PLYP-D3(BJ) (en morado), B2T-PLYP-D2 (en verde) y mPW2PLYP-D2 (en magenta). Todos los DFAs fueron usados con el conjunto de funciones base aug-cc-pVTZ. Las CEPs calculadas a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, tomadas como referencia, son también presentadas en negro.

En orden de proveer un análisis más cuantitativo, en la **Tabla 5.4** se muestran los valores del error cuadrático medio (root mean squared error o RMSE) y el error cuadrático medio porcentual (root mean squared percentage error o RMSPE) para cada DFA, los cuales fueron obtenidos mediante el uso de las siguientes expresiones:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(E(d_i)_{\text{DFT}} - E(d_i)_{\text{CCSD(T)}} \right)^2}$$

$$\text{RMSPE} = 100 \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{E(d_i)_{\text{DFT}} - E(d_i)_{\text{CCSD(T)}}}{E(d_i)_{\text{CCSD(T)}}} \right)^2}$$

, donde $E(d_i)_{\text{DFT}}$ y $E(d_i)_{\text{CCSD(T)}}$ son las energías obtenidas a los niveles DFT y CCSD(T), respectivamente, para la $d_{(\text{x} \dots \text{C})} = d_i$, y N es el número de puntos de la CEP considerados. Los errores RMSE y RMSPE fueron calculados para el rango $d_{(\text{x} \dots \text{C})} = 2.4 - 2.9 \text{ \AA}$, un rango que abarca la región del TS para las reacciones R1-R3 (2.5-2.6 Å) y para las reacciones R5 y R6 (2.7 Å).

Curiosamente, las CEPs de las DFAs no presentan barreras energéticas para ninguna de las reacciones R1-R9, lo que concuerda con las predicciones de CCSD(T). Se trata de un resultado agradable, ya que la DFT es mucho más barata computacionalmente que la CCSD(T). Sin embargo, también vale la pena señalar que en la región TS, y más precisamente a distancias $X\cdots C$ más cortas, las CEPs divergen en algunos casos significativamente, alcanzando desviaciones de energía de hasta 20 kJ/mol. Las CEPs obtenidas por los métodos DFT suelen estar por debajo de la referencia CCSD(T) y muestran la siguiente tendencia: B3LYP < B2PLYPD3BJ $\approx$ mPW2PLYPD2 < M06-2X < B2T-PLYPD2 < ω -B97XD2.

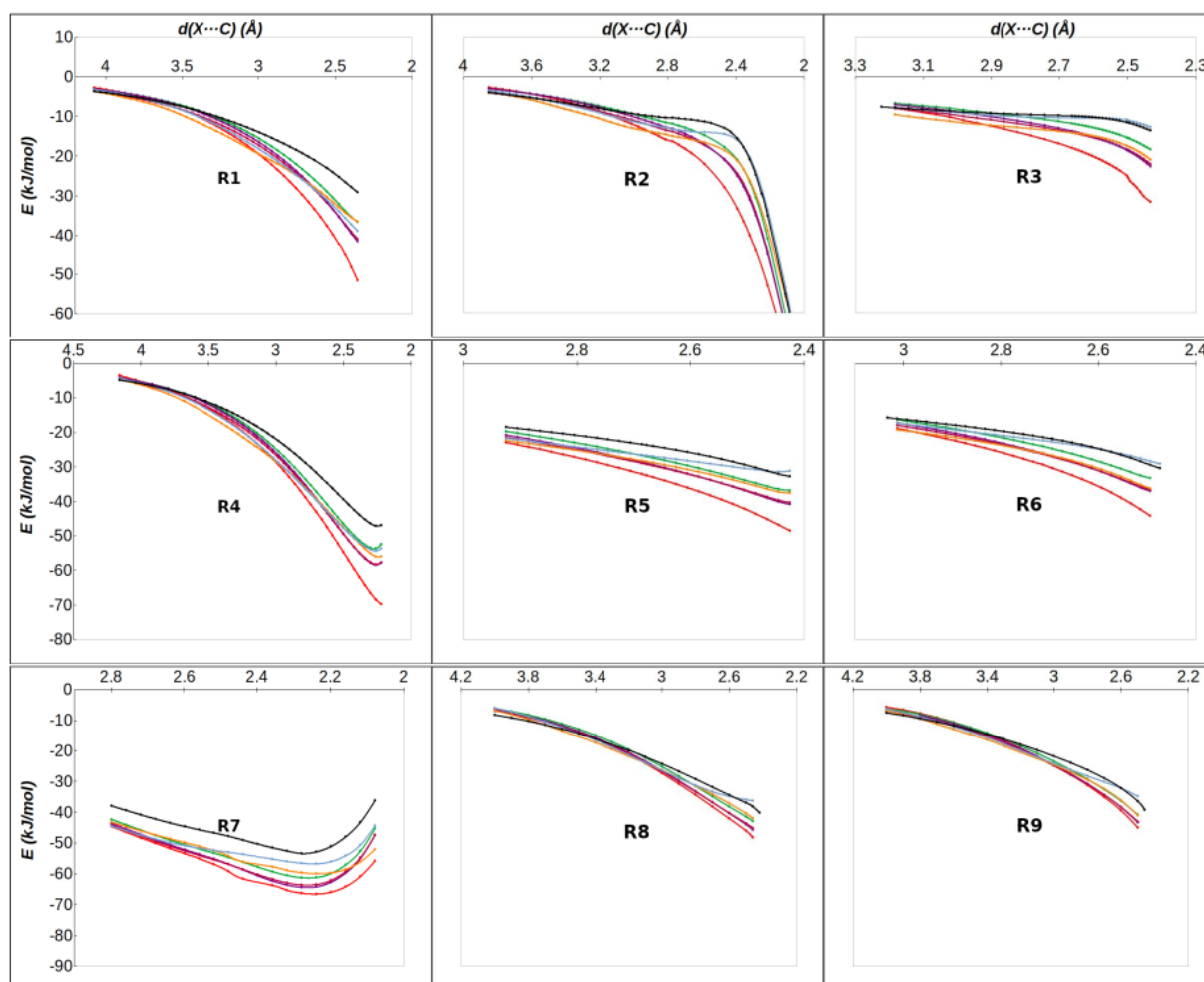


Figura 5.6 CEPs de las reacciones R1-R9, obtenidas con diferentes funcionales DFT: ω -B97XD2 (en celeste), M06-2X (en naranja), B3LYP (en marrón), B2PLYPD3BJ (en púrpura), B2T-PLYPD2 (en verde) y mPW2PLYPD2 (en magenta). Todos los funcionales DFT fueron usados con la base aug-cc-pVTZ. Las CEPs obtenidas al nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ también son presentadas (en negro).

Los resultados de la **Tabla 5.4** nos permite tener una visión más cuantitativa del uso de las DFAs. El RMSE promedio (RMSEm) muestra que el funcional ω -B97X-D2 presenta el error más bajo (3.5 kJ/mol), seguido de B2T-PLYP-D2 (4.0 kJ/mol), M06-2X (5.1 kJ/mol), B2PLYP-D3(BJ) (6.1 kJ/mol), mPW2PLY-D2 (6.3 kJ/mol) y B3LYP (9.7 kJ/mol). Esto significa que en la región intermedia, donde se espera encontrar la estructura del TS, todos los DFAs funcionan razonablemente bien. Teniendo en cuenta el mayor coste computacional de los doble-híbridos, es agradable comprobar que tanto ω -B97XD2 como M06-2X proporcionan buenos resultados respecto a la referencia CCSD(T).

5.4 Conclusiones

Este capítulo ha explorado la influencia de los EXs en los mecanismos de reacción, utilizando como modelo las reacciones de intercambio de halógeno entre dihalógenos (YX) y el radical formilo (CHO). Se han analizado nueve reacciones específicas, estudiando cómo la fortaleza del EX formado entre los reactivos afecta el perfil de energía de la reacción. Se han empleado métodos computacionales de alto nivel, como CCSD(T) y DFT, para obtener las curvas de energía potencial (CEPs) de las reacciones, caracterizar los estados de transición (TSs) e intermediarios de reacción (IMRs) y evaluar la influencia de la correlación electrónica y el conjunto de funciones base en la precisión de los cálculos.

Los resultados muestran que los EXs juegan un papel crucial en la orientación de los reactivos al inicio de la reacción, y que la fuerza del EX aumenta con el tamaño del halógeno transferido ($\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$) y con la electronegatividad del halógeno que permanece enlazado ($\text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$). Sin embargo, a pesar de la formación de EXs, los cálculos a nivel CCSD(T)/CBS indican que las reacciones estudiadas ocurren sin barrera energética, lo que sugiere un mecanismo sin IMRs. Este resultado sorprendente se atribuye a la fortaleza del EX, que permite una transición directa de reactivos a productos sin la necesidad de superar una barrera energética.

Finalmente, se ha evaluado el desempeño de diferentes funcionales DFT en la descripción de las CEPs, encontrando que tanto los funcionales híbridos como los doble-híbridos proporcionan predicciones bastante precisas en comparación con CCSD(T), prediciendo correctamente la ausencia de un TS en todas las reacciones. En conclusión, este capítulo proporciona una visión detallada de cómo los EXs pueden influir en los mecanismos de reacción, mostrando que su fortaleza puede determinar la presencia o ausencia de barreras energéticas y, por lo tanto, la formación de IMRs. Los resultados obtenidos tienen implicaciones importantes para la comprensión de las reacciones radical-moléculas en la atmósfera, donde los EXs pueden jugar un papel significativo.

5.5 Referencias

- Alvarez-Idaboy, J. R., Mora-Diez, N., & Vivier-Bunge, A. (2000). A quantum chemical and classical transition state theory explanation of negative activation energies in OH addition to substituted ethenes. *Journal of the American Chemical Society*, 122(15), 3715-3720.
- Bak, K. L., Jørgensen, P., Olsen, J., Helgaker, T., & Gauss, J. (2000). Coupled-cluster singles, doubles and triples (CCSDT) calculations of atomization energies. *Chemical Physics Letters*, 317(1-2), 116-122.
- Barnard, J. A., & Bradley, J. N. (1984). Flames and combustion waves. In *Flame and Combustion* (pp. 49-90). Springer US.
- Benson, S. W., & Dobis, O. (1998). Existence of negative activation energies in simple bimolecular metathesis reactions and some observations on too-fast reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(27), 5175-5181.
- Boese, A. D., Oren, M., Atasoylu, O., Martin, J. M., Kállay, M., & Gauss, J. (2004). W3 theory: Robust computational thermochemistry in the kJ/mol accuracy range. *The Journal of chemical physics*, 120(9), 4129-4141.

- Bomble, Y. J., Stanton, J. F., Kállay, M., & Gauss, J. (2005). Coupled-cluster methods including noniterative corrections for quadruple excitations. *The Journal of chemical physics*, 123(5).
- Brammer, L., Peuronen, A., & Roseveare, T. M. (2023). Halogen bonds, chalcogen bonds, pnictogen bonds, tetrel bonds and other σ -hole interactions: A snapshot of current progress. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 79(6).
- Chai, J. D., & Head-Gordon, M. (2008). Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44), 6615-6620.
- Cizek, J. (1969). J[^] _ Chem. Phy3., 5, 4256 (1966); b) *Advan. Chem. Phys*, 14, 35.
- Dennington, R. D. I. I., Keith, T. A., & Millam, J. M. (2016). GaussView, version 6.0. 16. Semichem Inc Shawnee Mission KS.
- Domagała, M., & Palusiak, M. (2014). The influence of substituent effect on noncovalent interactions in ternary complexes stabilized by hydrogen-bonding and halogen-bonding. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1027, 173-178.
- Donaldson, D. J., & Sloan, J. J. (1983). Energy partitioning in some atom/radical reactions found in atmospheric pollution systems. *Canadian Journal of Chemistry*, 61(5), 906-911.
- Duarte, D. J., Sosa, G. L., Peruchena, N. M., & Alkorta, I. (2016). Halogen bonding. The role of the polarizability of the electron-pair donor. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(10), 7300-7309.
- Dunning Jr, T. H. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, 90(2), 1007-1023.
- Eriksen, J. J., Matthews, D. A., Jørgensen, P., & Gauss, J. (2015). Communication: The performance of non-iterative coupled cluster quadruples models. *The Journal of Chemical Physics*, 143(4).

- Eyring, H. (1962). Photochemistry of Air Pollution. Philip A. Leighton. Academic Press, New York, 1961. ix+ 300 pp. Illus. \$11. Science, 135(3502), 427b-428.
- Frisch, M., & Clemente, F. MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, HP Hratchian, AF Izmaylov, J. Bloino and G. Zhe, Gaussian, 9.
- Fukui, K. (1981). The path of chemical reactions-the IRC approach. Accounts of chemical research, 14(12), 363-368.
- Glukhovtsev, M. N., Pross, A., McGrath, M. P., & Radom, L. (1995). Extension of Gaussian-2 (G2) theory to bromine-and iodine-containing molecules: Use of effective core potentials. The Journal of chemical physics, 103(5), 1878-1885.
- Grimme, S. (2006). Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. The Journal of chemical physics, 124(3).
- Herráez, A. (2008). How to use Jmol to study and present molecular structures (Vol. 1). Lulu. com.
- Hill, J. G., & Peterson, K. A. (2014). Correlation consistent basis sets for explicitly correlated wavefunctions: Pseudopotential-based basis sets for the post-d main group elements Ga–Rn. The Journal of Chemical Physics, 141(9).
- Hratchian, H. P., & Schlegel, H. B. (2005). Finding minima, transition states, and following reaction pathways on ab-initio potential energy surfaces. In Theory and applications of computational chemistry (pp. 195-249). Elsevier.
- Huber, K. P. (1979). Constants of diatomic molecules. Molecular spectra and molecular structure, 4, 146-291.
- Kaasik, M., & Kanger, T. (2020). Supramolecular halogen bonds in asymmetric catalysis. Frontiers in Chemistry, 8, 599064.
- Kállay, M., & Gauss, J. (2005). Approximate treatment of higher excitations in coupled-cluster theory. The Journal of chemical physics, 123(21).

- Kállay, M., & Gauss, J. (2008). Approximate treatment of higher excitations in coupled-cluster theory. II. Extension to general single-determinant reference functions and improved approaches for the canonical Hartree–Fock case. *The Journal of chemical physics*, 129(14).
- Kállay, M., & Surján, P. R. (2001). Higher excitations in coupled-cluster theory. *The Journal of chemical physics*, 115(7), 2945-2954.
- Kállay, M., Nagy, P. R., Mester, D., Rolik, Z., Samu, G., Csontos, J., & Ganyecz, Á. (2020). The MRCC program system: Accurate quantum chemistry from water to proteins. *The Journal of chemical physics*, 152(7).
- Karshikoff, A. (2006). Non-covalent interactions in proteins.
- Kendall, R. A., Dunning Jr, T. H., & Harrison, R. J. (1992). Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *The Journal of chemical physics*, 96(9), 6796-6806.
- Knizia, G., Adler, T. B., & Werner, H. J. (2009). Simplified CCSD(T)-F12 methods: Theory and benchmarks. *The Journal of chemical physics*, 130(5).
- Krasnoperov, L. N., Chesnokov, E. N., Stark, H., & Ravishankara, A. R. (2004). Unimolecular dissociation of formyl radical, $\text{HCO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$, studied over 1– 100 bar pressure range. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(52), 11526-11536.
- Krishnan, R. B. J. S., Binkley, J. S., Seeger, R., & Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of chemical physics*, 72(1), 650-654.
- Lesclaux, R., Roussel, P., Veyret, B., & Pouchan, C. (1986). Gas-phase reactivity of the formyl radical with unsaturated hydrocarbons: an experimental and theoretical study. *Journal of the American Chemical Society*, 108(14), 3872-3879.
- Lu, T., & Chen, F. (2012). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*, 33(5), 580-592.
- McGrath, M. P., & Radom, L. (1991). Extension of Gaussian-1 (G1) theory to bromine-containing molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 94(1), 511-516.

- McLean, A. D., & Chandler, G. S. (1980). Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z= 11–18. *The Journal of chemical physics*, 72(10), 5639-5648.
- Metrangolo, P., Resnati, G., Pilati, T., Liantonio, R., & Meyer, F. (2007). Engineering functional materials by halogen bonding. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45(1), 1-15.
- Mondal, K., & Rajakumar, B. (2022). Experimental and theoretical investigation of reactions of formyl (HCO) radicals in the gas phase:(I) kinetics of HCO radicals with ethyl formate and ethyl acetate in tropospherically relevant conditions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 126(36), 6135-6147.
- Murray, J. S., & Politzer, P. (2017). Molecular electrostatic potentials and noncovalent interactions. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 7(6), e1326.
- Neel, A. J., Hilton, M. J., Sigman, M. S., & Toste, F. D. (2017). Exploiting non-covalent π interactions for catalyst design. *Nature*, 543(7647), 637-646.
- Neese, F. (2012). *WIREs Comput. Mol. Sci*, 2(73), 6.
- Neese, F. (2022). Software update: The ORCA program system—Version 5.0. *WIREs Computational Molecular Science* 12: e1606.
- Ninomiya, Y., Goto, M., Hashimoto, S., Kagawa, Y., Yoshizawa, K., Kawasaki, M., & Hurley, M. D. (2000). Cavity ring-down spectroscopy and relative rate study of reactions of HCO radicals with O₂, NO, NO₂, and Cl₂ at 295 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(32), 7556-7564.
- Pandiyan, B. V., Deepa, P., & Kolandaivel, P. (2014). On the nature of non-covalent interactions in isomers of 2,5-dichloro-1,4-benzoquinone dimers—ground-and excited-state properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(37), 19928-19940.
- Peterson, K. A., Adler, T. B., & Werner, H. J. (2008). Systematically convergent basis sets for explicitly correlated wavefunctions: The atoms H, He, B–Ne, and Al–Ar. *The Journal of chemical physics*, 128(8).

- Peterson, K. A., Shepler, B. C., Figgen, D., & Stoll, H. (2006). On the spectroscopic and thermochemical properties of ClO, BrO, IO, and their anions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(51), 13877-13883.
- Pietzka, G. (1958). *The Spectroscopy of Flames*, von AG Gaydon. Chapman & Hall Ltd., London 1957. 1. Aufl., IX, 279 S., geb.£ 2.10. 0. *Angewandte Chemie*, 70(19), 613-613.
- Pilling, M. J. (1992). The kinetics and thermodynamics of free radical reactions. *Pure and applied chemistry*, 64(10), 1473-1480.
- Politzer, P., Murray, J. S., & Clark, T. (2013). Halogen bonding and other σ -hole interactions: A perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(27), 11178-11189.
- Pople, J. A., Head-Gordon, M., & Raghavachari, K. (1987). Quadratic configuration interaction. A general technique for determining electron correlation energies. *The Journal of chemical physics*, 87(10), 5968-5975.
- Pritchard, B. P., Altarawy, D., Didier, B., Gibson, T. D., & Windus, T. L. (2019). New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community. *Journal of chemical information and modeling*, 59(11), 4814-4820.
- Purvis III, G. D., & Bartlett, R. J. (1982). A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *The Journal of chemical physics*, 76(4), 1910-1918.
- Raghavachari, K., Trucks, G. W., Pople, J. A., & Head-Gordon, M. (1989). A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chemical Physics Letters*, 157(6), 479-483.
- Schwabe, T., & Grimme, S. (2006). Towards chemical accuracy for the thermodynamics of large molecules: new hybrid density functionals including non-local correlation effects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(38), 4398-4401.

- Scuseria, G. E., Janssen, C. L., & Schaefer, H. F. (1988). An efficient reformulation of the closed-shell coupled cluster single and double excitation (CCSD) equations. *The Journal of Chemical Physics*, 89(12), 7382-7387.
- Simpson, W. R., Brown, S. S., Saiz-Lopez, A., Thornton, J. A., & von Glasow, R. (2015). Tropospheric halogen chemistry: Sources, cycling, and impacts. *Chemical reviews*, 115(10), 4035-4062.
- Spiegel, M., Semidalas, E., Martin, J. M., Bentley, M. R., & Stanton, J. F. (2024). Post-CCSD (T) corrections to bond distances and vibrational frequencies: the power of Λ . *Molecular Physics*, 122(7-8), e2252114.
- Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., & Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of physical chemistry*, 98(45), 11623-11627.
- Sutar, R. L., & Huber, S. M. (2019). Catalysis of organic reactions through halogen bonding. *ACS Catalysis*, 9(10), 9622-9639.
- Tarnopolsky, A., Karton, A., Sertchook, R., Vuzman, D., & Martin, J. M. (2008). Double-hybrid functionals for thermochemical kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(1), 3-8.
- Timonen, R. S., Ratajczak, E., & Gutman, D. (1988). Kinetics of the reactions of the formyl radical with oxygen, nitrogen dioxide, chlorine, and bromine. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(3), 651-655.
- Uyeda, C., & Jacobsen, E. N. (2011). Transition-state charge stabilization through multiple non-covalent interactions in the guanidinium-catalyzed enantioselective claisen rearrangement. *Journal of the American Chemical Society*, 133(13), 5062-5075.
- Washida, N., Martinez, R. I., & Bayes, K. D. (1974). The oxidation of formyl radicals. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 29(2), 251-255.

- Watts, J. D., & Bartlett, R. J. (1993). Triple excitations in coupled-cluster theory: Energies and analytical derivatives. *International Journal of Quantum Chemistry*, 48(S27), 51-66.
- Werner, H. J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R., & Schütz, M. (2012). Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(2), 242-253.
- Werner, H. J., Knowles, P. J., Manby, F. R., Black, J. A., Doll, K., Heßelmann, A., & Sibaev, M. (2020). The Molpro quantum chemistry package. *The Journal of chemical physics*, 152(14).
- Wheeler, S. E., Seguin, T. J., Guan, Y., & Doney, A. C. (2016). Noncovalent interactions in organocatalysis and the prospect of computational catalyst design. *Accounts of Chemical Research*, 49(5), 1061-1069.
- Wilson, A. K., Woon, D. E., Peterson, K. A., & Dunning, T. H. (1999). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton. *The Journal of chemical physics*, 110(16), 7667-7676.
- Xiao, F., Sun, X., Li, Z., & Li, X. (2020). Theoretical Study of Radical-Molecule Reactions with Negative Activation Energies in Combustion: Hydroxyl Radical Addition to Alkenes. *ACS omega*, 5(22), 12777-12788.
- Zalubas, R., & Musgrove, A. (1980). *Bibliography on Atomic Energy Levels and Spectra: July 1975 Through June 1979 (Vol. 3)*. US Department of Commerce, National Bureau of Standards.
- Zhao, Y., & Truhlar, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical chemistry accounts*, 120, 215-241.

Anexo

La base utilizada en las optimizaciones geométricas, 6-311+G(d,p), consiste en la base Krishnan y col. para H, C, O y F, la base McLean y Chandler para Cl y la base McGrath y Radom para Br (en este caso la base “iones negativos” se utiliza por defecto en G16). La base all-electron (AE) 6-311G para el yodo se descargó de la base de datos Basis set exchange (BSE). Este conjunto de funciones base fue aumentado con un único conjunto de funciones de polarización, tanto para el H como para los átomos pesados, y un conjunto adicional de funciones difusas en los átomos pesados. Señalamos que el exponente de la función base difusa *sp* utilizada en G16 para el Br no se corresponde con los exponentes para las funciones *s* y *p* en el trabajo realizado por McGrath y col. (0.03500 vs 0.04616 y 0.03467, respectivamente). Los exponentes difusos para el I no están disponibles en la BSE, por lo que usamos las de Glukhovstev y col. (0.0468 para *s* y 0.0286 para *p*).

En cuanto al conjunto de funciones base aug-cc-pVTZ, para el Cl hay dos opciones, la base aug-cc-pV(T+d)Z y la base aug-cc-pVTZ. La primera incluye un conjunto adicional de funciones tight *d* y se recomienda generalmente para este átomo de halógeno. Hemos llevado a cabo cálculos con ambos conjuntos de funciones base, sin encontrar diferencias significativas en las energías obtenidas con ellos. Por lo tanto, presentamos en este trabajo resultados obtenidos con la base aug-cc-pVTZ, que es computacionalmente más barata y por coherencia con Br y I.

Los diagnósticos T1 muestran valores por debajo de 0.02, excepto para las estructuras de transición de las reacciones de transferencia de Cl. con valores de 0.0227 para R1, 0.0254 para R2 y 0.0224 para R3. No obstante, hemos realizado cálculos de campo autoconsistente del espacio activo completo (CASSCF) seguidos de cálculos basados en la

teoría de perturbaciones de Rayleigh Schrödinger multi-referencial (CASPT2) para la reacción R2, que hemos tomado como modelo. Hemos obtenido las CEPs CASSCF usando varios espacios activos que van desde la valencia completa, CASSCF(25,17), hasta CASSCF(9,9). Hemos considerado un espacio intermedio, CASSCF(13,11) como referencia apropiada para un cálculo CASPT2 posterior. Los cálculos CASPT2//CASSCF se realizaron con el conjunto de bases def2-TZVPPD. Todos los cálculos CASPT2//CASSCF se realizaron con el programa molpro 2022.3, utilizando los parámetros por defecto que el programa ofrece.

La **figura A1** muestra las CEPs obtenidas para la **reacción R2** a CASSCF con distintos espacios activos, para corroborar que el usado como referencia, el CASSCF(13,11) (curva amarilla), mantiene la descripción de la CEP obtenida con espacios activos más grandes [CASSCF(15,12) y CASSCF(19,14), curvas roja y verde, respectivamente]. También se muestra la CEP obtenida a CASPT2//CASSCF(13,11) (curva morada) describe cualitativamente lo observado con los métodos mono-referenciales, como es el caso del CCSD(T)-F12 (curva azul), lo que evidencia que no requiere un tratamiento multi-referencial para la descripción energética del camino de reacción. Por otro lado, las curvas también revelan que cuando no se considera la correlación dinámica, como en los CASSCF sin corrección RS2C, las CEPs muestran un máximo correspondiente a una estructura de transición, al igual que lo que sucede con las CEPs obtenidas a CCSD.

Los cálculos DFT fueron llevados a cabo con el software ORCA 5.0. Para los átomos de Br y I se utilizó la base aug-cc-pVTZ-PP, que incluye el pseudopotencial relativista sk-mcdhf-rsc (sustituyendo 10 y 28 electrones del core, respectivamente). Para los sistemas que contienen el átomo de I no se aplicó el ajuste JK, ya que los conjuntos de bases auxiliares jkfit para el átomo de I aún no han sido desarrollados.

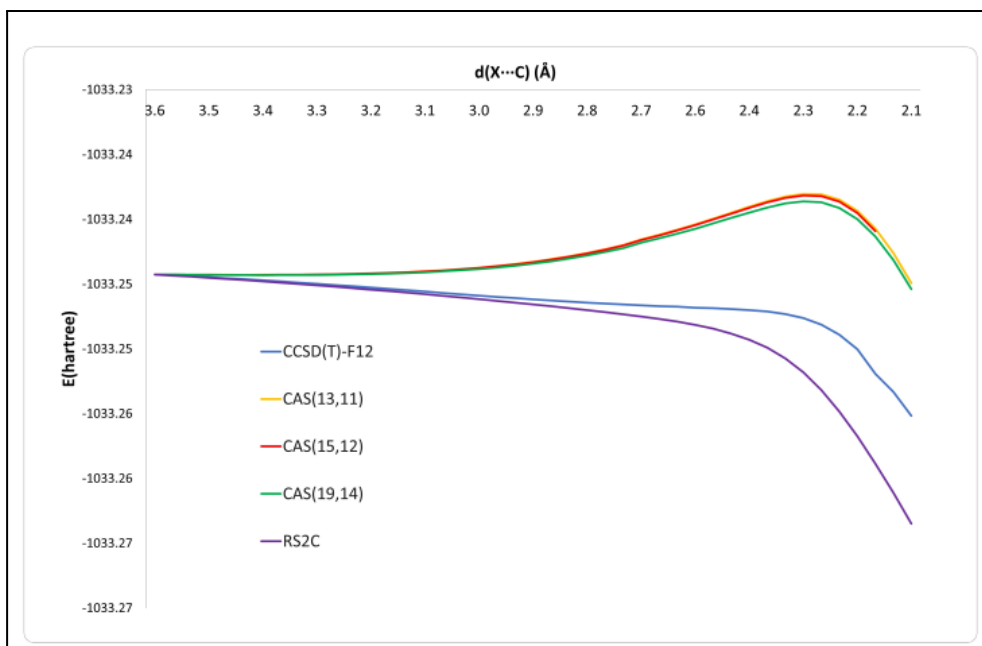


Figura A1 CEPs de la reacción R2 calculada con 3 espacios activos junto con los resultados CASPT2//CASSCF(13,11). También se incluyen las energías CCSD(T)-F12 en la figura.

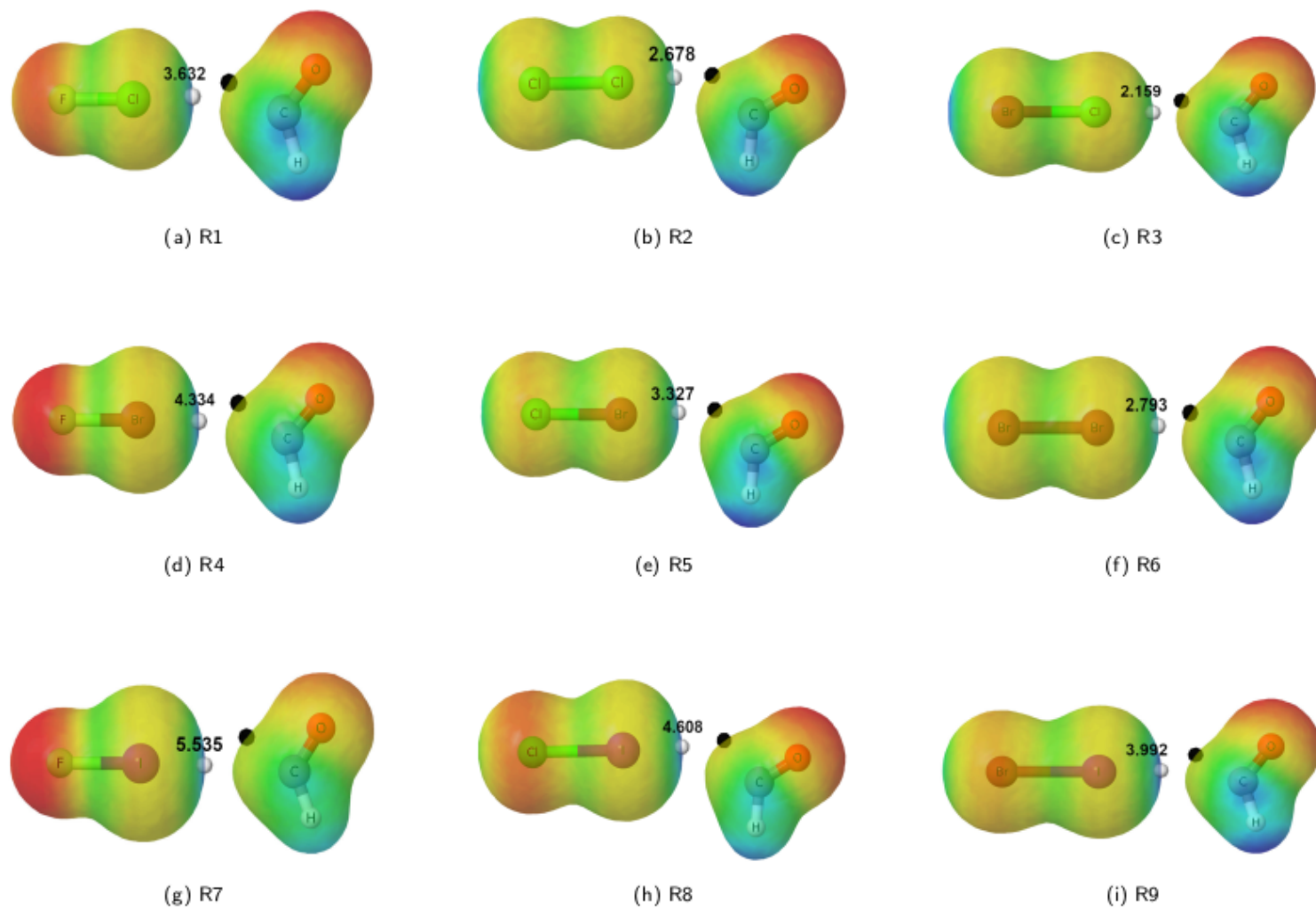


Figura A2 MEPs de las estructuras definidas a $d(X\cdots C) = r_{\text{vdW}}(X) + r_{\text{vdW}}(C)$ sobre el camino de reacción R1-R9. Los puntos blancos y negros indican los máximos (dados en eV) y mínimos del MEP, respectivamente, en la región del EX.

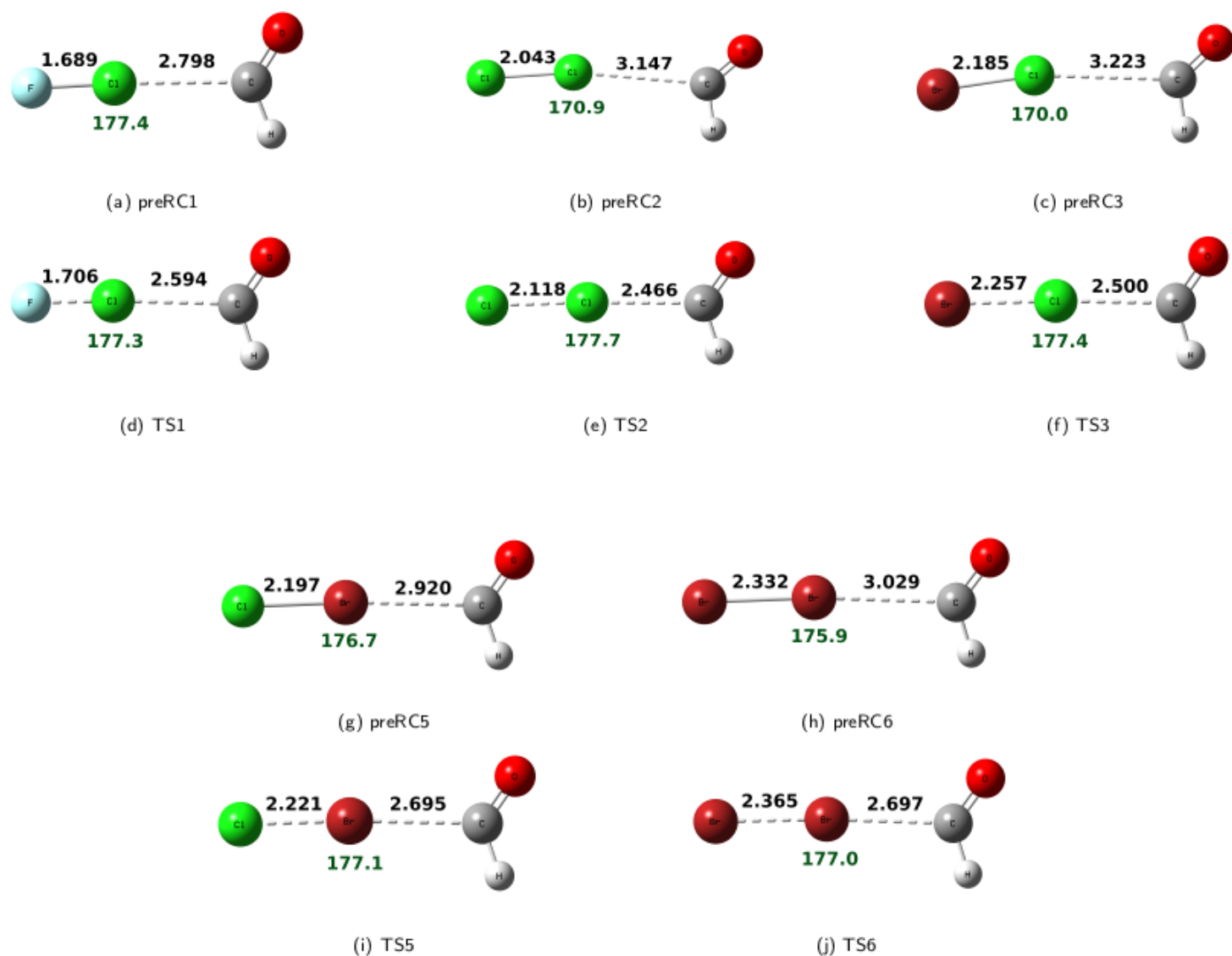


Figura A3 Geometrías de los preRCs y los TSs hallados a CCSD/6-311+G(d,p) para las reacciones R1, R2, R3, R5 y R6 (el resto de las reacciones no presenta estos puntos estacionarios sobre los caminos de reacción explorados). Las distancias interatómicas Y...X y Y...C son presentadas en negro (en Å), y los ángulos de enlace de las interacciones Y...X...C son presentadas en verde (en grados).

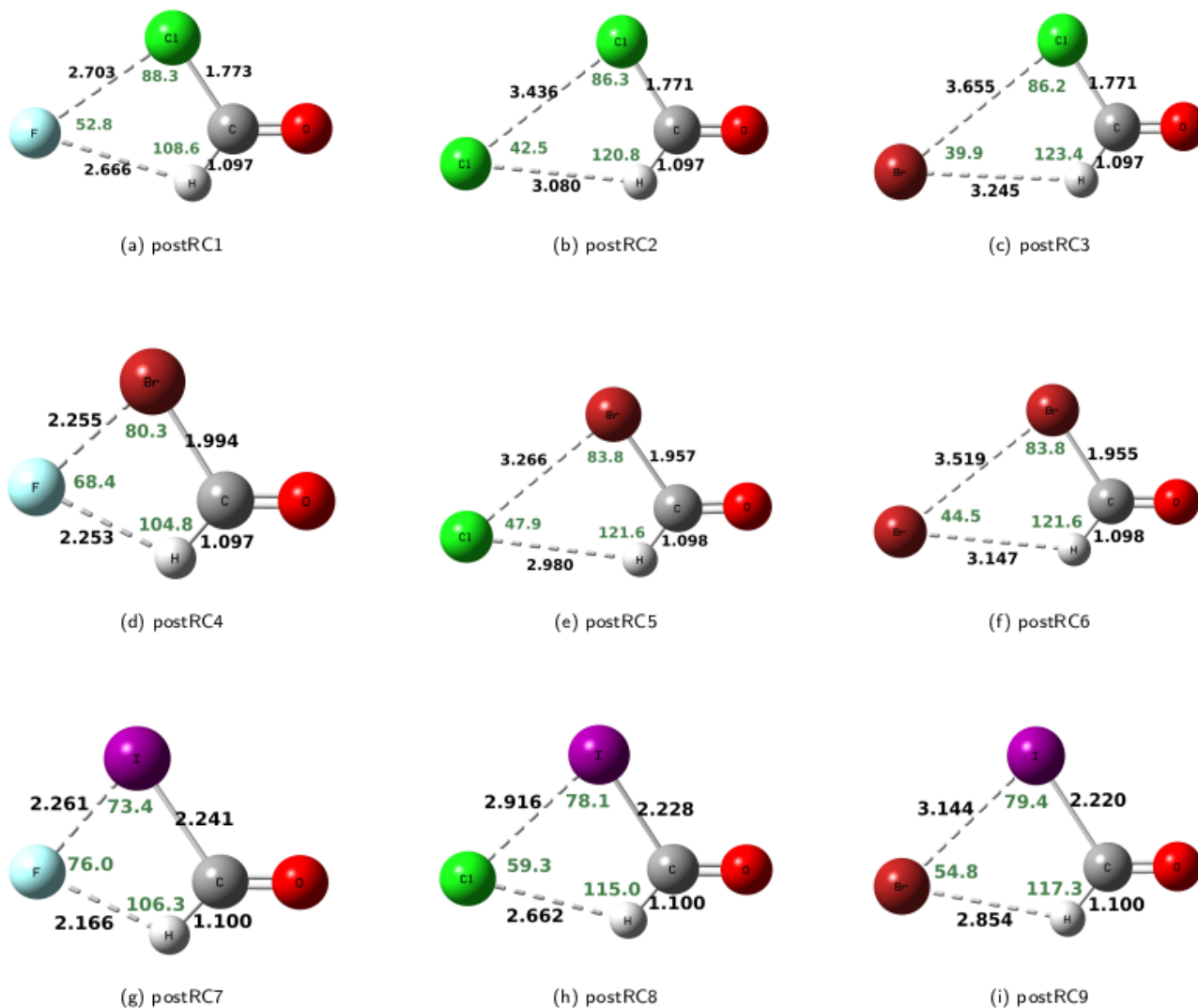


Figura A4 Geometrías de los postRCs para las reacciones R1-R9, optimizadas a CCSD/6-311+G(d,p). Las distancias interatómicas C-X, C-H, Y...X e Y...H son presentadas en negro (en Å), y los ángulos de enlace de las interacciones C-H...Y, H...Y...X e Y...X-C son presentadas en verde (en grados).

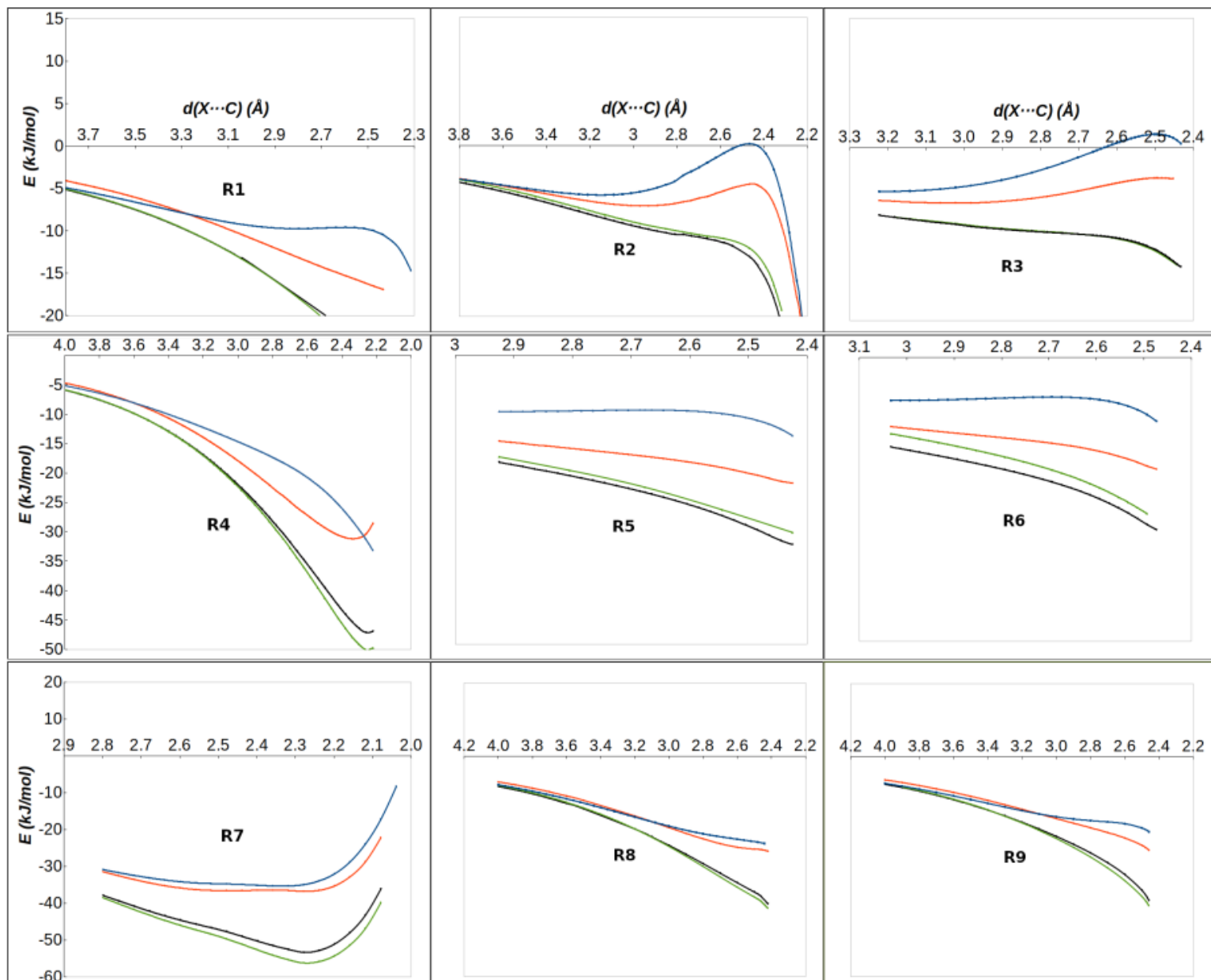


Figura A5 CEPs de las reacciones R1-R9, obtenidas a diferentes niveles de teoría: CCSD/6-311+G(d,p) (en azul), CCSD/aug-cc-pVTZ (en rojo), CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (en negro) y CCSD(T)-F12a/aug-cc-pVTZ-F12 (en verde).