

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL RADICAL ClSO_2 AL NIVEL DE TEORÍA
B3LYP/6-311+G(d)****COMPUTATIONAL STUDY OF THE ClSO_2 RADICAL AT THE B3LYP/6-311+G(d) LEVEL
OF THEORY**ROSSANA BENÍTEZ^(1,2), NORMA B. CABALLERO^(1,3), MARÍA P. BADENES^(4,5), CARLOS J. COBOS⁽⁴⁾¹Docente, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNA.²Docente Técnico, Laboratorio Instrumental, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNA.³Coordinadora de Maestría, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNA.⁴Investigador del CONICET, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata UNLP, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, (1900) La Plata, Argentina.⁵Docente, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata UNLP.

Email: rossben21@gmail.com, norbc37@gmail.com, mbadenes@inifta.unlp.edu.ar, cobos@inifta.unlp.edu.ar

Resumen: Hoy en día, toda la comunidad científica sabe que la información que suministran los métodos de la química cuántica resulta de suma importancia. Los métodos teóricos se vuelven de gran utilidad especialmente cuando las técnicas experimentales disponibles resultan muy costosas o complicadas e incluso, en algunos casos, riesgosas. En este trabajo se realizaron cálculos teóricos de las propiedades moleculares y termoquímicas del radical ClSO_2 . Este radical es de interés en la química atmosférica ya que podría formarse por recombinación de átomos de Cl y SO_2 , conocidos contaminantes atmosféricos. En particular, se determinó su geometría molecular, se calcularon sus frecuencias vibracionales armónicas y también se estimó su entalpía de formación estándar al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d). El cálculo de esta última propiedad se realizó mediante dos métodos diferentes. Por un lado, se la determinó a partir del cálculo de la energía de atomización total y, por otro, a partir de reacciones isodésmicas. El método teórico mencionado, se encuentra accesible en el programa GAUSSIAN 09. Los cálculos fueron realizados en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), en la ciudad de La Plata, Argentina.

Palabras Clave: ClSO_2 , geometría molecular, frecuencias vibracionales, entalpías de formación.

Abstract: Nowadays, the entire scientific community knows information supply by methods of quantum chemistry is of great importance. Theoretical methods have become of great usefulness especially when experimental available techniques are very expensive or complicated and even, in some instances, dangerous. In this work, theoretical calculations of molecular and thermochemical properties of the ClSO_2 radical have been performed. This radical is interesting of a point of view of atmospheric chemistry since it could be formed by recombination of Cl atoms and SO_2 , well-known atmospheric pollutant. In particular, molecular geometry was determined, harmonic vibrational frequencies were calculated and also standard enthalpy of formation was estimated at the B3LYP/6-311+G(d) level of theory. Calculation of last property has been performed using two different approaches. On a hand, it was determined by calculation of its total energy and, on the other hand, by isodesmic reactions. Mentioned theoretical method is available in GAUSSIAN 09 program package. Calculations were performed at Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) of the National University of La Plata (UNLP), in the city of La Plata, Argentina.

Key words: ClSO_2 , molecular geometry, vibrational frequencies, enthalpies of formation.

INTRODUCCIÓN

El óxido de azufre que se emite a la atmósfera en mayores cantidades es el dióxido de azufre, SO_2 , y en menor proporción, el anhídrido sulfúrico, SO_3 . El SO_2 es un gas incoloro, bastante es-

table e irritante en concentraciones superiores a 3 ppm y si bien es 2,2 veces más pesado que el aire, se desplaza rápidamente en la atmósfera. La combustión de cualquier sustancia que contenga azufre produce emisiones tanto de SO_2 como de SO_3 . Las

emisiones del primero de estos gases, provienen principalmente de la combustión de petróleo y carbón destinado a producir energía eléctrica, pero también está presente de manera natural en regiones con actividad volcánica. El SO_3 está siempre presente en una muy baja proporción en las emisiones de SO_2 . Por otra parte, otra especie que presenta azufre, H_2S , ingresa a la atmósfera tanto desde volcanes activos como por descomposición de la materia orgánica en pantanos o ciénagas. El H_2S es un gas incoloro y altamente venenoso que por oxidación genera SO_2 . En conjunto, más de la mitad del dióxido de azufre que llega a la atmósfera desde todas las fuentes es emitido por actividades humanas. Las fuentes, emisiones y destino de todos estos gases se explica dentro del ciclo del azufre. Aún actualmente hay diversas incertidumbres relativas a las fuentes, reacciones, y también destinos de estas especies de azufre atmosférico. En algunos estudios del ciclo natural del azufre se centró la atención en el análisis del mecanismo por el cual el SO_2 forma presumiblemente ácido sulfúrico a través de procesos de oxidación e hidratación, pero este mecanismo no explica la eliminación del azufre atmosférico de manera eficiente. Por tales motivos, es de esperar que el SO_2 reaccione con otras especies presentes en la atmósfera. Esta hipótesis se ve apoyada también por el hecho de que el tiempo de vida del SO_2 en la atmósfera va desde días a semanas y porque su concentración puede exceder la de especies radicales reactivas tales como NO , NO_2 y OH , que están involucradas en la descomposición de los CFC (clorofluorocarburos) y HFC (hidrofluorocarburos). Por otro lado, se reconoce en la actualidad que la introducción de grandes cantidades de CFC o de compuestos alternativos en la atmósfera origina una variedad de especies que contienen halógenos. Por lo tanto, es posible que algunas de estas especies halogenadas puedan reaccionar con el SO_2 atmosférico. Hoy en día la química computacional puede ayudarnos a estudiar tanto estructuras moleculares como reacciones químicas fundamentándose en las leyes de la física. Algunos métodos o modelos computacionales pueden usarse no sólo para conformar

moléculas estables, sino también para predecir estados de transición o intermediarios de reacción cuyo tiempo de vida es muy corto imposibilitando hasta la fecha que sean observados experimentalmente. Además de permitir predecir estructuras y propiedades de moléculas, también nos permite calcular energías absolutas y relativas, dipolos eléctricos, distribuciones de cargas, frecuencias vibracionales armónicas y anarmónicas, reactividad y hasta secciones eficaces para la colisión con otras partículas. De esta forma, la química computacional nos resulta una herramienta analítica muy valiosa cuyos resultados podrían complementar la información obtenida en estudios químicos experimentales y en algunos casos predecir procesos ó resultados fisicoquímicos no observados experimentalmente aún.

En particular, se empleó en este trabajo un método accesible en el programa GAUSSIAN 09. (Gaussian 09, 2009)

La química computacional está compuesta por dos grandes áreas, dedicadas a las estructuras de las moléculas y a su reactividad, basadas en principios físicos diferentes. (Foresman, 1996). Una de estas áreas es la denominada mecánica molecular (MM) basada en la mecánica clásica. Y por otro lado, están los métodos de estructura electrónica (MEE), basados en la aplicación de la mecánica cuántica a los sistemas atómicos y moleculares. En los métodos de la MM no se utiliza un operador Hamiltoniano o función de onda molecular y no se resuelve la ecuación de Schrödinger. Éstos no tratan expresamente a los electrones, sino que sus efectos están incluidos en los campos de fuerza a través de la parametrización, de esta forma estos métodos posibilitan estudiar sistemas con miles de átomos con un bajo costo computacional. En cambio, los MEE, emplean la mecánica cuántica, para analizar el tratamiento de núcleos y electrones, que son considerados como partículas puntuales con carga y masas fijas e invariables, que interaccionan según la ley de Coulomb. Dentro los MEE, se encuentran tres grupos:

- los métodos *ab initio*
- los métodos del funcional de la densidad

(DFT, por sus siglas en inglés)

- y los métodos semiempíricos.

De estos tres grupos, los métodos semiempíricos son los de más bajo costo computacional dando buena descripción cualitativa de los sistemas moleculares. También pueden dar resultados cuantitativos aceptables para sistemas que están parametrizados. Los DFT incluyen efectos de la correlación electrónica, son comparables a los métodos *ab initio* en algunos aspectos y dan resultados algunas veces comparables a éstos con un costo computacional menor. Y por último, los métodos *ab initio* dan predicciones de alta calidad y cuantitativas, pero con un costo computacional mucho mayor a los dos anteriores.

Los cálculos realizados se llevaron a cabo empleando el método del funcional de la densidad. La principal ventaja de éstos radica en que trabajando con la densidad electrónica se depende únicamente de tres coordenadas del espacio, mientras que la función de onda electrónica de una molécula de n electrones es dependiente de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de espín. Dentro de estos métodos existen los métodos **Puros**, que pueden definirse como una combinación de un funcional de intercambio con uno de correlación. Dando como ejemplo el funcional BLYP, que combina el funcional de intercambio de Becke, con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP) (Becke, 1988) (Lee, 1988). Además de los métodos puros también se encuentran los métodos **Híbridos** en los que el funcional de intercambio es una combinación lineal del intercambio de Hartree-Fock, un funcional de intercambio de DFT y uno de correlación de DFT. Dentro de estos últimos tenemos por ejemplo al funcional híbrido B3LYP, que utilizamos en este trabajo, el cual incluye al funcional de intercambio de tres parámetros de Becke, B3, combinado con el funcional de correlación de LYP.

Por otro lado, todo método se emplea acoplado a un conjunto de base adecuado. Éstos están relacionados con los orbitales moleculares y pueden definirse como combinaciones lineales de un grupo de funciones pre-definidas de un electrón, de-

nominadas funciones de base. Éstos también pueden estar compuestos por combinaciones lineales de funciones gaussianas, denominadas primitivas. Cuanto mayor es el conjunto de bases menos limitados están los electrones y la aproximación de los orbitales moleculares resulta más exacta. Específicamente en este trabajo, los cálculos fueron realizados con la base 6-311+G(d).

METODOLOGÍA

En particular, para estimar las entalpías de formación se emplearon energías de atomización totales y esquemas de reacciones isodérmicas. Estos métodos constituyen una poderosa herramienta en el caso de especies para las que no se disponen de datos experimentales o los mismos no resultan confiables.

Para realizar las estimaciones se utilizaron las energías totales, entalpías y energías de punto cero calculadas con el programa GAUSSIAN 09 empleando la teoría del funcional de la densidad. Los cálculos fueron realizados en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), en la ciudad de La Plata, Argentina.

Energías de atomización totales: Uno de los métodos que se utilizó para estimar la entalpía de formación del ClSO_2 involucra el cálculo de la energía de atomización total de tal especie a 0 K. Esta propiedad se define como la diferencia de energía a 0 K entre una molécula y los átomos que la constituyen. La energía de atomización total de una molécula M la denotaremos $\Sigma D_0(M)$. Posteriormente, se estima la entalpía de formación a 0 K de la especie M , $\Delta_f H^0(M, 0 \text{ K})$, como la diferencia entre las entalpías de formación de los átomos mencionados y la energía de atomización calculada, $\Sigma D_0(M)$. Finalmente, para convertir la entalpía de formación obtenida a 298 K se aplican correcciones térmicas. La reacción tomada en cuenta para llevar a cabo el cálculo de la entalpía de formación a partir de la energía de atomización en el presente trabajo fue



Parámetro	ClSO ₂
r(S=O)	1,462
r(S-O)	1,462
r(S-Cl)	2,206
∠ (O-S-Cl)	108,3

Tabla 1: Parámetros geométricos calculados para el radical ClSO₂ al nivel B3LYP/6-311+G(d) (longitudes de enlace en Angstroms, ángulos en grados).

Reacciones isodésmicas e isogíricas: Una reacción isodésmica es una reacción real ó hipotética, que se caracteriza por tener el mismo número y tipo de enlaces tanto en los reactantes como en los productos formados. Es decir los enlaces que se forman en los productos son del mismo tipo que los que se rompen en los reaccionantes para dar dicho producto, aunque se considera que hay cambios entre sus relaciones mutuas (Foresman, 1996). Por otra parte, las reacciones isogíricas son reacciones en las cuales tanto productos como reactivos conservan el mismo número de pares de electrones. Debido a esto se puede decir que la entalpía de una reacción isodésmica e isogírica es una medida de las desviaciones respecto de la aditividad de las energías de enlace. Las entalpías de reacción de este tipo de reacciones se pueden predecir con bastante precisión mediante el uso de métodos teóricos debido a la cancelación de los errores ocasionados por el truncamiento de las bases a ambos lados de la reacción. Debido a esta propiedad, tales reacciones se convirtieron en una herramienta simple y efectiva para estimar cuantitativamente la entalpía de formación de alguna de las especies que participa en ellas. Las reacciones tomadas en cuenta para llevar a cabo el cálculo de las entalpías de formación a partir de reacciones isodésmicas en el presente trabajo fueron:

1. $\text{SCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{OH} \rightarrow 2\text{ClSO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{SCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CH}_3\text{O} \rightarrow 2\text{ClSO}_2 + 2\text{CH}_3\text{OH}$
3. $\text{SCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{FO} \rightarrow 2\text{ClSO}_2 + 2\text{FOH}$
4. $\text{SCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CH}_3\text{OO} \rightarrow 2\text{ClSO}_2 + 2\text{CH}_3\text{OOH}$

RESULTADOS

Geometría molecular y frecuencias vibracionales armónicas: La geometría molecular completamente optimizada y las frecuencias vibracionales armónicas se calcularon al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d). La asignación de frecuencias se derivó a partir de la animación de los modos normales correspondientes a las frecuencias fundamentales mediante el programa HYPERCHEM 5.1.

En la Tabla 1 se listan los parámetros geométricos derivados para el radical bajo estudio mientras que en la Figura 1 se presenta un esquema que muestra la distribución espacial de los átomos en el mismo.

Por otra parte, en la Tabla 2 se observan las frecuencias vibracionales armónicas calculadas al nivel de teoría mencionado junto con las correspondientes intensidades y asignaciones aproximadas.

Entalpía de formación determinada a partir de la energía de atomización total: De acuerdo a lo indicado en la sección Metodología, se estimó para el radical ClSO₂ una energía de atomización total, $\Sigma D_0 = 222,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, lo cual conduce a una entalpía de formación a 0 K de $-9,8 \text{ kcal}$

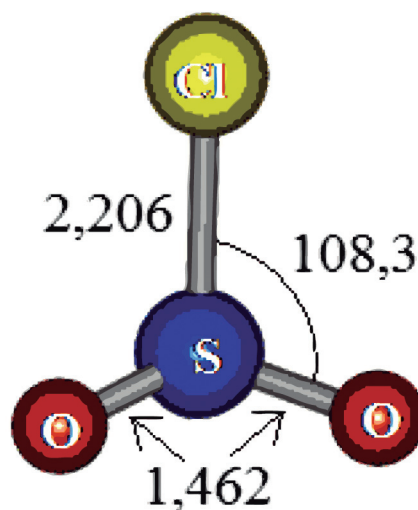


Figura 1: Estructura molecular del radical ClSO₂ obtenida al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d).

ClSO ₂		
Frecuencia	Intensidad	Asignación Aproximada
223,4	7,4	Balanceo en el plano (Cl-S-O)
233,7	2,7	Aleteo fuera del plano (Cl-S-O)
406,2	60,5	Estiramiento (Cl-S)
477,2	66,6	Tijereteo en el plano (O-S-O)
1062,3	84,7	Estiramiento simétrico (SO ₂)
1246,4	128,6	Estiramiento asimétrico (SO ₂)

Tabla 2: Frecuencias vibracionales (en cm⁻¹) e intensidades IR (en km mol⁻¹) junto con asignaciones aproximadas para ClSO₂, calculadas al nivel B3LYP/6-311+G(d).

mol⁻¹. De esta manera, aplicando posteriormente correcciones térmicas, se derivó el valor de -10,6 kcal mol⁻¹ para la entalpía de formación estándar de ClSO₂.

Entalpía de formación determinada a partir de reacciones isodésmicas: En la Tabla 3 se listan las entalpías de formación a 298 K derivadas para el radical ClSO₂ a partir de cada una de las reacciones isodésmicas mencionadas previamente. El valor promedio derivado a partir de ellas resultó de -51,9±3,2 kcal mol⁻¹. Se evidencia una gran diferencia respecto de la entalpía de formación determinada mediante la energía de atomización total. Esto pone de manifiesto la importancia de usar altos niveles de teoría cuando se emplean reacciones de atomización, ya que las mismas no son isodésmicas e isogíricas. Por el contrario, cuando se emplean estas últimas, los errores asociados al truncamiento de las bases y a la energía de correlación prácticamente se cancelan. Por este motivo, se propone como entalpía de formación estándar del radical ClSO₂ el valor de -51,9±3,2 kcal mol⁻¹, derivado por este último método.

Nivel de teoría	ClSO ₂			
	1	2	3	4
B3LYP/6-311+G(d)	-52,3	-51,1	-50,1	-54,0

Tabla 3: Entalpías de formación a 298 K calculadas para el radical ClSO₂ a partir de reacciones isodésmicas (en kcal mol⁻¹). (Las reacciones tomadas en cuenta son las descritas en la sección Metodología).

CONCLUSIONES

Las determinaciones de las propiedades termodinámicas moleculares de un sistema resultan de gran utilidad en la predicción y/o la comparación con datos experimentales, tales como caminos de reacción termodinámicamente factibles así como las constantes de equilibrio. En el caso de este trabajo, no se dispone de información experimental para su comparación. Los datos aportados aquí se espera que no sólo sirvan para caracterizar el radical estudiado sino también para orientar futuros trabajos experimentales. En particular, se han determinado su estructura molecular y sus frecuencias vibracionales armónicas al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(d). Además, se estimó su entalpía de formación estándar mediante dos métodos diferentes. Al derivarlas a partir de la energía de atomización total se obtuvo el valor de -10,6 kcal mol⁻¹, mientras que un promedio de las entalpías de formación calculadas mediante reacciones isodésmicas conduce al valor de:

$$\Delta H_{f,298} \text{ ClSO}_2 = -51,9 \pm 3,2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

De esta forma se evidencia la importancia de utilizar métodos computacionales de muy alto nivel si se quieren obtener resultados satisfactorios cuando se emplean energías de atomización. Debido a que en las reacciones isodésmicas e isogíricas el número y tipo de enlaces a ambos lados de la reacción es el mismo, los errores asociados a los cálculos mecanocuánticos prácticamente se

cancelan. Por tal motivo, es de esperar que los resultados obtenidos a partir del empleo de este tipo de reacciones sean más confiables.

AGRADECIMIENTOS

A la Red de Macrouiversidades de América Latina y el Caribe; Programa de Movilidad de Posgrado.

BIBLIOGRAFÍA

- BECKE, A. B. 1988. "Funcional de la densidad de intercambio de energía con la aproximación asintótica correcta, el comportamiento." *Phys. Rev. A*, 38 - 3098.
- FORESMAN, J.B. 1996. "Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods", Second Edition, Gaussian Inc.
- GAUSSIAN 09, Revisión A.1. 2009. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- LEE, C., Yang, W., PARR, R.G. 1998. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." *Physical Review B* 37. 785-789.