

# Enlaces de Halógeno Estabilizados por un Canal de Intercambio Electrónico

Área del Conocimiento: Cs. Naturales y Exactas

Becario/a: MIRANDA, Matias Orlando

Director/a: Duarte, Darío J. R.

## Objetivo

Estudiar los cambios energéticos y la topología del potencial electrostático durante la formación de los complejos  $\text{OCl}\cdots\text{B}$  ( $\text{B} = \text{CO}, \text{SH}_2, \text{CS}, \text{NH}_3$  y  $\text{OH}^-$ ), estabilizados por enlaces de halógeno.

## Introducción

Es bien sabido que los óxidos halogenados ( $\text{OI}$ ,  $\text{OBr}$ ,  $\text{OCl}$ , y en menor medida  $\text{OF}$ ) desempeñan un papel importante en la química troposférica.<sup>1</sup> También se sabe que las especies halogenadas son capaces de formar un tipo de interacción denominada enlace de halógeno (EX), donde el átomo de halógeno actúa como ácido de Lewis. Estas interacciones han sido objeto de debate respecto a si son de naturaleza electrostática o de naturaleza covalente.<sup>2</sup> Por otro lado, el potencial electrostático [ $\phi(\mathbf{r})$ ] es una herramienta útil para entender el papel de la electrostática en la formación de las interacciones moleculares. Resulta interesante ver cómo varía la topología de  $\phi(\mathbf{r})$  durante la formación de los EXs, así como su relación con algunos componentes energéticos del análisis de descomposición de energía (EDA). Para ello hemos estudiado la formación de los complejos formados por el óxido halogenado  $\text{OCl}$  y las bases de Lewis  $\text{CO}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{CS}$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{OH}^-$ .

## Materiales y Métodos

Todas las geometrías fueron obtenidas al nivel teórico M06-2X/aug-cc-pVTZ, utilizando el paquete de programas Gaussian 09. Las estructuras fueron confirmadas como verdaderos mínimos por la ausencia de frecuencias imaginarias. El análisis topológico de  $\phi(\mathbf{r})$  se llevó a cabo con el programa Multiwfn, bajo el marco teórico de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM).<sup>3</sup>

También se realizó un análisis de descomposición energética de orbitales moleculares localizados (LMOEDA)<sup>4</sup> con el programa GAMESS, al nivel MP2/aug-cc-pVTZ.

## Resultados y Discusión

En la figura 1 se pueden observar las variaciones energéticas de la energía de interacción total ( $E_{\text{LMOEDA}}$ ) y sus componentes electrostática ( $E_{\text{el}}$ ) y de intercambio ( $E_{\text{ex}}$ ), en las ordenadas de la izquierda, y los valores de  $\phi(\mathbf{r})$  en un punto crítico (PC) de la topología de  $\phi(\mathbf{r})$  ( $V_{\text{PC}}$ ), a la derecha, todos en función de la distancia intermolecular  $\text{Cl}\cdots\text{B}$ . El PC evaluado en cada complejo corresponde a la base de Lewis en dirección al EX formado. La curva verde muestra la variación de  $V_{\text{PC}}$  sobre el PC (3,+3)/(3,+1)/(3,-1).

Se observa que a medida que los monómeros se acercan a la intersección de las curvas  $E_{\text{el}}$  y  $E_{\text{ex}}$ , el  $V_{\text{PC}}$  disminuye en magnitud, pasando de valores negativos (puntos azules) a positivos (puntos verdes). En esta región, el PC (3,+3) pasa a un PC (3,+1) (punto amarillo), y luego a un PC (3,-1). Es decir, el mínimo local de la base de Lewis desaparece, dando lugar a un PC (3,-1) de  $\phi(\mathbf{r})$  (punto rojo en la figura 2b). Por tanto, parece que la topología de  $\phi(\mathbf{r})$  proporciona el momento en el que las fuerzas electrostáticas dejan de ser las predominantes y comienzan a dominar las fuerzas de origen cuántico. Al mismo tiempo, se establece un canal que facilita el intercambio electrónico entre los monómeros.

## Bibliografía

1. Simpson, W. R., Brown, S. S., Saiz-Lopez, A., Thornton, J. A. & Von Glasow, R. Tropospheric Halogen Chemistry: Sources, Cycling, and Impacts. *Chem. Rev.* **115**, 4035–4062 (2015).
2. Duarte, D. J. R., Buralli, G. J. & Peruchena, N. M. Is  $\Sigma$ -hole an electronic exchange channel in  $\text{YX}\cdots\text{CO}$  interactions? *Chem. Phys. Lett.* **710**, 113–117 (2018).
3. Bader, R. F. W. *Atoms in molecules : a quantum theory.* (Oxford : Clarendon press, 1990).
4. Su, P. & Li, H. EDA of covalent bonds and intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.* **131**, 1–15 (2009).

Facultad: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura

E-mail: matiorly@hotmail.com

Las líneas de campo eléctrico (LCEs) indican la dirección en la que actúan las fuerzas culombianas sobre  $\rho(\mathbf{r})$ . La figura 2 muestra estas líneas para el dímero  $\text{OCl}\cdots\text{CO}$  a 5,0 Å (figura 2a) y a 3,1 Å (geometría de equilibrio, figura 2b). A 5,0 Å se observa que hay LCEs que comienzan en los núcleos del C y del Cl (fuentes), y convergen en el mínimo [PC (3,+3) – punto verde] (sumidero). Las LCEs que comienzan en el Cl pasan por una región estrecha localizada en la región exterior del átomo de halógeno en la dirección del enlace O–Cl (óvalo negro en la figura 2a). Por otro lado, en la geometría de equilibrio (figura 2b) se observa que las LCEs que comienzan en los núcleos del C y del Cl divergen en el punto de ensilladura [PC (3,-1) – punto rojo], revelando la desaparición del sumidero en esa región.

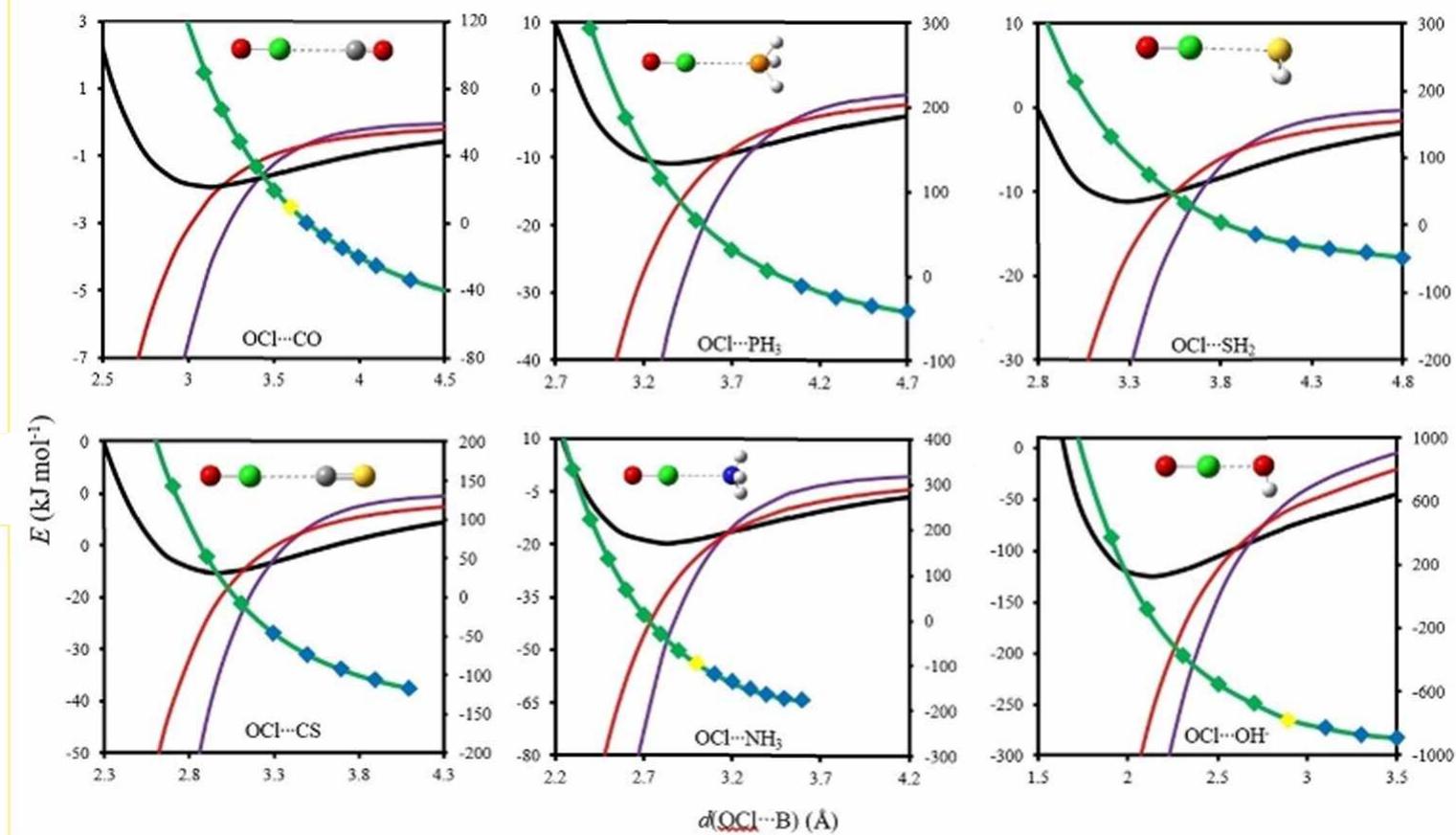


Figura 1. Variación de  $E_{\text{LMOEDA}}$ ,  $E_{\text{el}}$  y  $E_{\text{ex}}$  (líneas negra, roja y púrpura respectivamente) en las ordenadas de la izquierda, y vaciación de  $V_{\text{PC}}$  (línea verde/azul) en el PC formado sobre el átomo de C/P/S/N/O en la escala de la derecha, en función de las distancias  $\text{Cl}\cdots\text{B}$ . Los PCs (3,+3), (3,+1) y (3,-1) de la topología de  $\phi(\mathbf{r})$  son representados por puntos azules, amarillos y verdes, respectivamente.

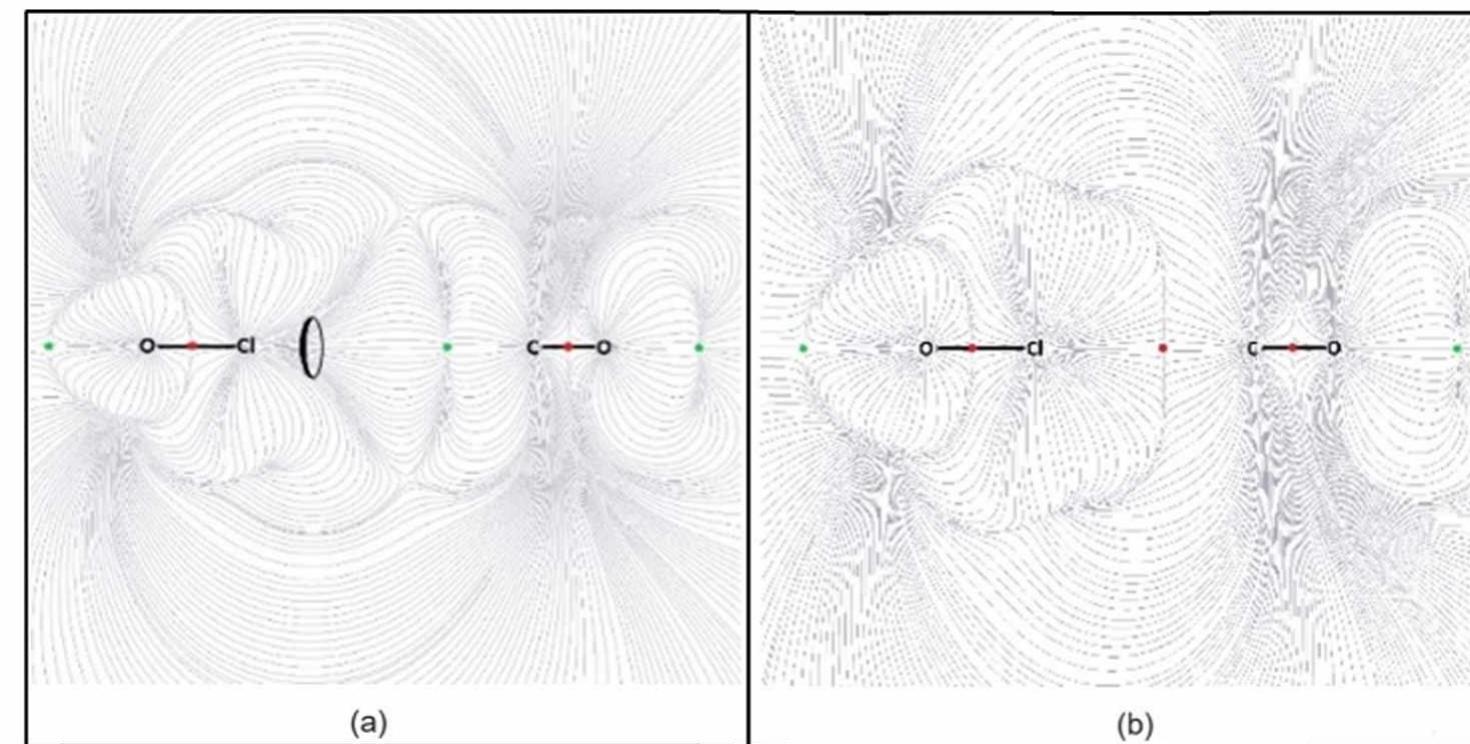


Figura 2. Líneas de campo eléctrico del dímero  $\text{OCl}\cdots\text{CO}$  a 5,0 Å (a) y en su geometría de equilibrio, a 3,1 Å (b). Los puntos verdes y puntos rojos indican PCs (3,+3) y (3,-1), respectivamente, de la topología de  $\phi(\mathbf{r})$ .

## Conclusiones

El análisis topológico de  $\phi(\mathbf{r})$  sobre los EXs estudiados indica que, aproximadamente en la distancia en la que se cruzan las curvas  $E_{\text{el}}$  y  $E_{\text{ex}}$ , se establece un canal que facilita el intercambio electrónico entre los monómeros. Esta observación podría estar dándonos información del momento en el que las fuerzas electrostáticas dejan de ser dominantes frente a las fuerzas que surgen del intercambio electrónico.