

Complejos de peróxido de hidrógeno, estructura y enlace*

Martha C. Daza^a, J. A. Dobado^b, José Molina Molina^b y José Luis Villaveces Cardoso^c

^aGrupo de Química Teórica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

^bGrupo de Modelización y Diseño Molecular, Instituto de Biotecnología, Campus Fuenteneuva s/n. Universidad de Granada, 18071-Granada, España.

*En memoria del Profesor José Molina Molina, fallecido el 13 de Junio de 2000

Resumen:

Recientemente se calcularon diferentes complejos del peróxido de hidrógeno y con los cationes⁺ NO⁺, Na⁺ y Li⁺, aniones CN⁻, Cl⁻, F⁻ y Br⁻, y moléculas neutras² HCN, HNC, CO. En el presente trabajo también se incluyen complejos con N₂, He, Ne y Ar, empleando B3LYP y MP2 con la base 6-311+G(3d,2p). Para los complejos con He se realizaron cálculos adicionales a niveles MP4 y CCSD(T). En todos los casos hicimos análisis de la topología de $\rho(r)$ y su Laplaciana, $\nabla^2\rho(r)$, siguiendo la teoría de Átomos-en-moléculas (AIM). Además se corrigieron las SEP del BSSE.

(*) M.C. Daza, J.A. Dobado, J. Molina, J. Villaveces, M. Pineda, A.F. Vilanova, J. Chem. Phys., 122, 11866 (2005).
 (**) M.C. Daza, J.A. Dobado, J. Molina, and J.L. Villaveces, Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 2029 (2006).

Clasificación de los complejos estudiados

	Complejos con HOOH	Energía de interacción (Kcal/mol)
Grupo-I	Li ⁺ , Na ⁺ , NO ⁺ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ y CN ⁻	fuerte (20-40)
Grupo-II	HCN, HNC, CO y N ₂	media (1-7)
Grupo-III	He, Ne y Ar	muy débil (0,1-0,9)

Tabla I. Energías de Interacción (correctas, AE, y sin corregir del BSSE, AE⁰) y valores del BSSE, para los complejos del Grupo-I y II.

Complejo	AE (Kcal/mol)			BSSE (Kcal/mol)			AE ⁰ (Kcal/mol)		
	B3LYP	MP2	MP4	B3LYP	MP2	MP4	B3LYP	MP2	MP4
Grupo I									
BOOH-F	-391	-454	-	1.56(23)	-242(20)	-	-393(26)	-217(21)	-
BOOH-Cl	-214	-259	-	0.25(23)	-171(15)	-	-214(21)	-212(21)	-
BOOH-Br	-155	-204	-	0.20(26)	-131(14)	-	-155(18)	-151(18)	-
BOOH-CN	-216	-242	-	0.42(18)	-141(14)	-	-216(19)	-217(19)	-
	-201	-227	-	0.39(28)	-131(14)	-	-201(24)	-219(23)	-
	-224	-253	-	0.36(30)	-141(15)	-	-224(21)	-217(20)	-
BOOH-Li	-254	-354	-	0.60(46)	-242(20)	-	-254(37)	-318(31)	-
BOOH-Na	-201	-251	-	0.60(46)	-242(20)	-	-201(36)	-251(32)	-
BOOH-NO	-202	-253	-	0.70(78)	-181(16)	-	-202(32)	-253(27)	-
Grupo II									
BOOH-HCN	-4.26	-5.78	-	0.30(23)	-0.90(30)	-	-4.26(26)	-4.87(31)	-
	-4.94	-3.10	-	0.20(19)	-0.90(30)	-	-4.94(17)	-2.12(24)	-
	-4.09	-2.22	-	0.23(23)	-0.90(30)	-	-4.09(17)	-4.04(30)	-
	-3.06	-1.19	-	0.20(23)	-0.90(30)	-	-3.06(17)	-4.24(32)	-
	-3.09	-4.21	-	0.30(26)	-0.90(30)	-	-3.09(17)	-4.28(32)	-
BOOH-HNC									
	-1.96	-3.28	-	0.30(23)	-0.90(30)	-	-1.96(17)	-2.17(24)	-
	-4.08	-2.46	-	0.23(26)	-0.90(30)	-	-4.08(17)	-4.64(32)	-
BOOH-CO	-3.13	-4.09	-	0.23(23)	-0.90(30)	-	-3.13(17)	-3.96(24)	-
	-2.09	-4.42	-	0.20(18)	-0.90(30)	-	-2.09(17)	-3.64(30)	-
	-2.19	-2.25	-	0.20(23)	-0.90(30)	-	-2.19(17)	-2.42(24)	-
BOOH-N ₂	-1.26	-2.48	-	0.21(23)	-0.90(30)	-	-1.26(17)	-1.90(23)	-1.11
	-2.22	-2.08	-	0.19(18)	-0.90(30)	-	-2.22(17)	-2.12(23)	-1.49
	-2.08	-1.18	-	0.18(18)	-0.90(30)	-	-2.08(17)	-2.04(24)	-2.00

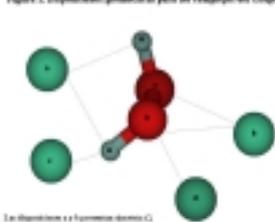
*) Valor de corrección de BSSE.

Tabla II. Energías de Interacción (correctas, AE, y sin corregir del BSSE, AE⁰) y valores del BSSE, para los complejos del Grupo-III.

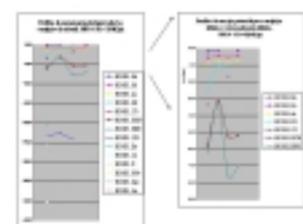
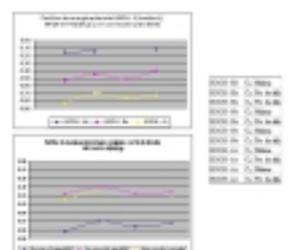
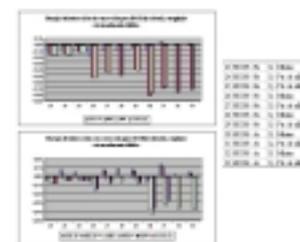
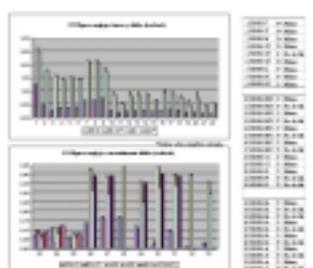
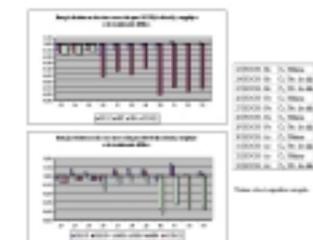
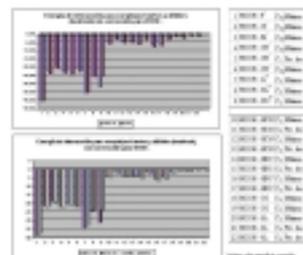
Complejo	AE (Kcal/mol)			BSSE (Kcal/mol)			AE ⁰ (Kcal/mol)		
	B3LYP	MP2	MP4	B3LYP	MP2	MP4	B3LYP	MP2	MP4
BOOH-He	0.11	0.27	0.17	0.03(0.20)	0.02(0.16)	0.01	0.04(0.20)	0.07(0.16)	0.04
	-0.04	-0.45	-0.17	0.13(0.10)	0.12(0.10)	0.12	0.01(0.10)	0.03(0.10)	0.04
	0.10	0.11	0.13	0.03(0.10)	0.02(0.10)	0.01	0.04(0.10)	0.06(0.10)	0.05
BOOH-Ne	0.19	0.23	0.20	0.03(0.10)	0.02(0.10)	0.02	0.02(0.10)	0.03(0.10)	0.14
	0.10	0.44	0.40	0.13(0.10)	0.12(0.10)	0.10	0.01(0.10)	0.02(0.10)	0.06
	0.40	0.20	-	0.03(1)	0.04(1)	-	0.03(1)	0.04(1)	-
	0.10	0.40	0.42	0.13(0.10)	0.12(0.10)	0.10	0.01(0.10)	0.02(0.10)	0.07
BOOH-Ar	0.10	0.10	0.10	0.03(0.10)	0.02(0.10)	0.01	0.04(0.10)	0.06(0.10)	0.07
	0.10	0.10	0.10	0.03(0.10)	0.02(0.10)	0.01	0.04(0.10)	0.06(0.10)	0.08
	0.01	0.01	-	0.02(1)	0.03(1)	-	0.02(1)	0.03(1)	-
	0.01	0.01	-	0.02(1)	0.03(1)	-	0.02(1)	0.03(1)	-

*) Valor de corrección de BSSE, en paréntesis.

Figura 3. Representación geométrica para los complejos del Grupo-III.



En distancias de enlace y ángulos de enlace (°).



Conclusiones

Grupo-I (Energía de Interacción fuerte):

- Los valores MP2 de la energía de interacción y del BSSE son siempre mayores que los obtenidos con B3LYP.
- La energía corregida para el BSSE es similar para MP2 y B3LYP, indicando que B3LYP describe apropiadamente este tipo de interacciones.
- La teoría AIM corroboró la naturaleza cíclica de estos complejos por la presencia del correspondiente punto crítico de anillo. También, mostró que las interacciones con los aniones se estabilizan mediante 2 enlaces de hidrógeno y que las interacciones con los cationes se estabilizan por enlaces con los dos oxígenos.
- La geometría del peróxido de hidrógeno en estos complejos sufre una fuerte distorsión.

Grupo-II (Energía de Interacción débil):

- Los valores MP2 de la energía de interacción y BSSE son siempre mayores que los obtenidos con B3LYP. Estas diferencias disminuyen con la corrección del BSSE, siendo de todas formas más altos los valores obtenidos con MP2.
- La energía de interacción y el BSSE a niveles MP2 y MP4 para los complejos con el nitrógeno son similares.
- Todos los complejos estudiados se estabilizan por enlaces de hidrógeno como lo corrobora los respectivos puntos críticos de enlace (3,-1) encontrados sobre la superficie de $\rho(r)$.

Grupo-III (Energía de Interacción muy débil) (He, Ne y Ar):

- Los valores MP2, MP4 y CCSD(T) para la energía de interacción y el BSSE son siempre mayores que los B3LYP (valores positivos para la energía de interacción).
- La energía de interacción corregida para el BSSE obtenida por el método B3LYP es positiva y por tanto no reproduce bien este tipo de complejos.
- Los valores para la energía de interacción sin corrección y con corrección para el BSSE con MP2, MP4 y CCSD(T) son similares.
- El método de átomos en moléculas corroboró la presencia de los distintos puntos estacionarios...