

BÚSQUEDA DE MOLÉCULAS QUE CONTENGAN GASES NOBLES

Bermúdez Puga Jesús Alejandro (1); Caballero Tinajero Guillermo (2)

1 [Escuela de Nivel Medio superior de Salvatierra, Colegio del Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato] | [alexjabpabjr@gmail.com]

2 [Escuela de Nivel Medio superior de Salvatierra, Colegio del Nivel Medio Superior, Universidad de Guanajuato] | [memocaballero@hotmail.com]

Resumen

En 1962 Bartlett, rompió con el paradigma de que los gases nobles (Ng) no pueden formar compuestos estables, al sintetizar el compuesto XePtF_6 . Hoy en día, existe un gran número de compuestos que contiene átomos de Ar, Kr, Xe y Rn. En 1988 Frenking y colaboradores estudiaron la estabilidad y naturaleza de las interacciones de los cúmulos HeBeO , NeBeO y ArBeO . Seis años después Thompson y Andrews reportaron la detección y caracterización de las especies ArBeO , KrBeO y XeBeO . En 2015 Frenking y colaboradores publicaron un estudio experimental y teórico de los sistemas NgBeCO_3 . Recientemente Merino y Chattaraj realizaron un estudio comparativo entre los sistemas: NgBeO , NgBeCO_3 y NgBeSO_4 encontrando que las energías de interacción Ng-Be en las especies son similares con excepción de HeBeO . En 2010, Kobayashi reporta los sistemas NgBe_2O_2 y $\text{Ng}_2\text{Be}_2\text{O}_2$. Más adelante, en este trabajo se efectúa la búsqueda con átomos del grupo 16 más pesados que el oxígeno.

Abstract

In 1962 Bartlett broke with the paradigm that noble gases (Ng) cannot form stable compounds, by synthesizing compound XePtF_6 . Today, there are a large number of compounds containing Ar, Kr, Xe and Rn atoms. In 1988 Frenking and collaborators studied the stability and nature of the interactions of the HeBeO , NeBeO and ArBeO clusters. Six years later Thompson and Andrews reported the detection and characterization of ArBeO , KrBeO and XeBeO species. In 2015, Frenking and colleagues published an experimental and theoretical study of NgBeCO_3 systems. Recently Merino and Chattaraj carried out a comparative study between the systems: NgBeO , NgBeCO_3 and NgBeSO_4 finding that the Ng-Be interaction energies in the species are similar except for HeBeO . In 2010, Kobayashi reports the NgBe_2O_2 and $\text{Ng}_2\text{Be}_2\text{O}_2$ systems. Later, in this work the search is performed with atoms of group 16 heavier than oxygen.

Palabras Clave

Gases nobles; Química computacional; Superficie de energía potencial; Optimización; Energía de disociación

INTRODUCCIÓN

La primera evidencia experimental de la presencia de un gas noble la obtuvo Cavendish en 1766, quien al separar nitrógeno y oxígeno del aire logró aislar una pequeña porción de un gas inerte.

Ahora se sabe que esa mezcla era de argón y otros gases nobles. Un siglo después, durante un eclipse solar se logró obtener un espectro de emisión que no correspondía a ningún elemento conocido hasta ese momento, por lo que, Locklear y Frankland propusieron que se trataba de un nuevo elemento, el Helio, cuyo nombre proviene del griego helios que significa sol.

En 1895, Rayleigh y Ramsey informaron acerca de la obtención de un nuevo elemento al que llamaron Argón, el cual ya había sido separado, pero no caracterizado, por Cavendish. Posteriormente Ramsey y Travers descubrieron el Neón, el Kriptón y el Xenón. El último de los gases nobles, el Radón, fue aislado como producto del decaimiento nuclear en 1902. Desde su descubrimiento los gases nobles se consideraron totalmente inertes. Sin embargo, Pauling en 1933 predijo la existencia de compuestos de gases nobles, basado en la obtención de moléculas como el BrF_5 , el IF_7 y el H_5IO_6 , por lo que, debería ser factible preparar compuestos análogos de Xenón, incluyendo los fluoruros tales como XeF_6 .

Años más tarde, Bartlett observó que el compuesto PtF_6 cambia de color cuando se pone en contacto con el aire, demostrando que el PtF_6 actúa como agente oxidante muy fuerte. Así, el paradigma de que todos los gases nobles son inertes se rompió cuando en 1962 Bartlett sintetizó el primer compuesto estable de un gas noble. Bartlett observó la similitud de las energías de ionización del Xe ($279.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁴ y del O_2 ($280.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) y repitió el experimento haciendo reaccionar Xe con PtF_6 , obteniendo el compuesto $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$. Poco tiempo después se logró preparar una variedad de fluoruros, óxidos y oxifluoruros de Xenón tales como el XeF_4 , el XeO_3 y el XeOF_4 incluso recientemente se han sintetizado sistemas como el HXeCCH . A partir de este hecho se ha logrado detectar y sintetizar varios compuestos de xenón, kriptón y radón, y fue hasta el año 2000 cuando se reportó el primer compuesto de Argón, la especie HArF .

Al percatarme del cambio que podría provocar, en la química y su historia, el rompimiento del paradigma que afirmaba con tanta seguridad que los gases nobles no reaccionan, decidí estudiar y conocer la explicación tal hecho para crear el presente proyecto y compartirlo en todo su desarrollo.

Se recabaron los datos geométricos de las moléculas NgBe_2E_2 y $\text{Ng}_2\text{Be}_2\text{E}_2$ mediante el programa de visualización de moléculas ChemCraft y buscando las propiedades termoquímicas que esta presenta para conocer la espontaneidad y así conocer si la reacción se puede lograr.

Objetivos:

- Realizar una búsqueda exhaustiva de nuevas moléculas sobre su superficie de energía potencial por medio del algoritmo bilatu, empleando Gaussian09.
- Reoptimizar las moléculas encontradas mediante, así como realizar los cálculos de frecuencia para corroborar que las especies encontradas son los mínimos globales sobre su superficie de energía potencial.
- Analizar las moléculas encontradas por medio de la optimización de su geometría, así como las características del enlace químico a través de las energías de disociación y el análisis de descomposición de la energía.

MATERIALES Y MÉTODOS

La exploración de las estructuras de menor energía de los sistemas NgBe_2E_2 y $\text{Ng}_2\text{Be}_2\text{E}_2$ se realizó con el algoritmo bilatu usando el funcional y sistema de bases M062X/Def2-TZVP. Después, se reoptimizaron con un nivel MP2/Def2-QZVPPD, utilizando pseudopotenciales para los átomos de Xe, Rn, Te y Po. La estabilidad de los cúmulos se analizó por medio de la energía de disociación de enlace, entalpías de disociación y cambios de energía libre de Gibbs, de los fragmentos $\text{Ng}'\text{s}$ y

Be₂E₂. El estudio de la naturaleza del enlace químico Be-Ng se realizó con EDA.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las geometrías encontradas en el programa computacional ChemCraft, mediante el algoritmo Bilatu, NgBe₂E₂ y Ng₂Be₂E₂ (Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn) siendo comparados con los sistemas que fueron reportados por Kobayashi (NgBe₂O₂ y Ng₂Be₂O₂) toman importancia ya que los complejos en análisis presentan distancias mayores que las de los sistemas ya reportados. A pesar de que son distancias mayores y eso implicaría una fuerza de dispersión menor, el rango del cual estamos hablando no es determinante para dicha formación.

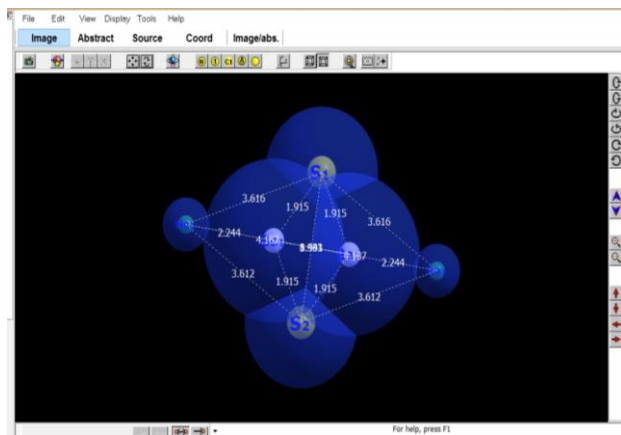


Imagen 1: Molécula reoptimizada Ng₂Be₂E₂

Posteriormente se ordenan los datos geométricos, demostrando que hay una tendencia la cual indica que la longitud de enlace aumenta, en toda los enlaces de la molecula, conforme el radio atomico es mayor en el gas noble y el elemento perteneciete al grupo 16. Por otra parte, los ángulos formados entre el gas noble, el berilio unido a él y los elementos del grupo 16 disminuyen conforme va aumentando el número atómico, contrario a lo que sucedió en los complejos anteriormente reportados (NgBe₂O₂ y Ng₂Be₂O₂).

Gas Noble (Ng)	Elemento Opq 16(E)	Angulo E1BeE2		Angulo BeE1Be2		Angulo E1BeNg1		Longitud de enlace E1Be		Long. De enlace E1Be2		Long. De enlace E1Be2		Long. De enlace NgE1	
		1	2	3	4	5	6								
He	S	119.24	119.1	60.83	60.83	120.45	No hay	1.926	1.926	1.926	1.926	2.843			
He	Se	121.45	121.41	68.57	68.57	119.29	No hay	2.049	2.048	2.049	2.048	3.048			
He	Te	125.25	125.24	54.75	54.75	No hay	117.38	2.253	2.253	2.253	2.253	3.329			
He	Po	126.87	126.86	53.13	53.14	116.57	No hay	2.337	2.337	2.337	2.337	3.416			
Ne	S	119.5	118.45	61.03	61.02	120.77	No hay	1.931	1.920	1.931	1.921	2.233			
Ne	Se	120.93	121.63	58.72	58.72	No hay	119.53	2.045	2.052	2.045	2.052	2.418			
Ne	Te	125.13	125.29	54.79	54.79	No hay	117.44	2.252	2.253	2.251	2.254	2.925			
Ne	Po	126.9	126.78	53.16	53.16	116.61	No hay	2.337	2.336	2.337	2.336	3.046			
Ar	S	120.33	116.92	61.38	61.37	121.54	No hay	1.947	1.912	1.946	1.913	2.255			
Ar	Se	122.67	118.98	59.18	59.17	120.51	No hay	2.071	2.033	2.071	2.038	2.257			
Ar	Te	122.67	126.67	55.38	55.38	No hay	118.67	2.235	2.276	2.236	2.275	2.329			
Ar	Po	124.93	128.31	53.68	53.68	No hay	117.84	2.318	2.359	2.318	2.359	2.372			
Kr	S	120.62	116.64	61.42	61.42	121.68	No hay	1.950	1.911	1.950	1.911	2.371			
Kr	Se	118.65	122.89	59.23	59.23	No hay	120.67	2.031	2.075	2.032	2.074	2.377			
Kr	Te	126.9	122.2	55.45	55.45	118.8	No hay	2.281	2.232	2.281	2.232	2.416			
Kr	Po	123.8	128.67	53.76	53.77	No hay	118.1	2.315	2.365	2.314	2.365	2.440			
Rn	S	116.28	120.67	61.42	61.43	No hay	121.86	1.999	1.955	1.998	1.954	2.593			
Rn	Se	119.08	123.34	59.29	59.29	No hay	120.96	2.029	2.372	2.028	2.362	2.581			
Rn	Te	121.63	127.38	55.49	55.5	No hay	119.18	2.228	2.288	2.228	2.287	2.801			
Rn	Po	123.17	129.2	53.81	53.82	No hay	118.41	2.310	2.372	2.309	2.372	2.610			

Imagen 2: Valores de ángulo y longitud de enlace en las moléculas Ng₁Be₂E₂.

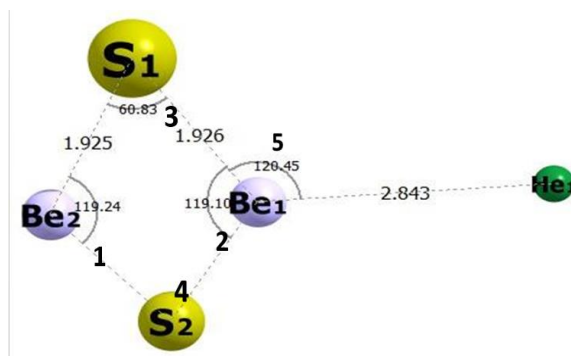


Imagen 3: Localización de ángulos en moléculas Ng₁Be₂E₂.

En las moléculas que contienen dos gases nobles (Ng₂Be₂E₂) ocurre la misma tendencia con la longitud de enlace: mientras mayor sea el radio atómico de los elementos que conforman la molécula, mayor es la longitud de enlace. En los valores de los ángulos sucede algo diferente, ya que las formas geométricas cambian al encontrarse un elemento más; por lo que en algunos casos la molécula es tridimensional, lo cual afecta los ángulos y ocurre que los ángulos E₁Be₂E₂ y E₁Be₁E₂ aumentan junto con la longitud de enlace, mientras los ángulos Be₁E₁Be₂ y Be₁E₂Be₂ hacen lo contrario.

Gas Noble (Ng)	Elemento Gpo. 16(E)	Angulo E:Be:Ez	Angulo E:Be:Ez	Angulo Be:E:Bez	Angulo Be:E:Bez	Angulo E:Be:Ng1	Angulo E:Be:Ng1	Angulo E:Be:Ng2	Angulo E:Be:Ng2
He	S	119.06	119.06	60.97	60.97	No hay	120.58	120.58	No hay
He	Se	120	120	60.00	60.00	No hay	119.27	119.28	No hay
Ne	Te	125.26	124.58	56.05	56.05	104.90	No hay	111.56	No hay
Ar	S	120.51	116.88	61.29	61.32	118.32	60.43	120.76	59.85
Ar	Po	124.28	128.29	53.74	53.72	26.10	63.20	64.23	118.06
Kr	S	117.98	117.98	62.00	62.00	No hay	120.97	120.97	No hay
Kr	Se	120.10	120.10	59.90	59.90	No hay	119.97	119.93	No hay
Kr	Te	123.45	123.45	56.57	56.54	118.28	No hay	No hay	118.28
Kr	Po	124.69	124.78	56.26	56.26	117.62	No hay	No hay	117.65
Xe	S	116.23	121.05	61.40	61.40	60.58	121.65	72.24	96.39
Xe	Se	120.01	120.01	59.97	59.97	119.97	No hay	No hay	119.97
Xe	Te	123.27	123.27	56.69	56.69	No hay	118.33	118.33	No hay
Xe	Po	124.50	124.50	55.58	55.58	No hay	117.80	117.80	No hay
Rn	S	117.90	117.90	62.04	62.04	No hay	120.97	120.97	No hay
Rn	Se	120	120	60.00	60.00	120.01	No hay	No hay	119.97
Rn	Te	123.28	123.28	56.72	56.72	No hay	118.36	118.36	No hay
Rn	Po	128.39	122.10	54.72	54.72	95.61	74.52	118.84	64.23

Imagen 4: Valores de ángulos en moléculas Ng₂Be₂E₂.

Gas Noble (Ng)	Elemento Gpo. 16(E)	Longitud de enlace E:Be:	Longitud de enlace E:Be:	Long. De enlace E:Be:	Long. De enlace E:Be:	Long. De enlace Ng:E1	Long. De enlace Ng:E2	Long. De enlace Ng:E1	Long. De enlace Ng:E2
He	S	1.915	1.915	1.915	1.915	3.616	3.612	3.616	3.612
He	Se	2.05	2.05	2.05	2.05	3.936	3.936	3.93	3.93
Ne	Te	2.254	2.247	2.254	2.247	4.179	4.179	4.166	4.166
Ar	S	1.938	1.901	1.936	1.901	7.251	7.309	3.652	3.679
Ar	Po	2.318	2.359	2.318	2.36	4.078	6.902	4.054	4.046
Kr	S	1.924	1.924	1.924	1.924	3.836	3.836	3.836	3.836
Kr	Se	2.059	2.059	2.059	2.059	3.943	3.943	3.944	3.944
Kr	Te	2.258	2.258	2.259	2.259	4.13	4.13	4.13	4.13
Kr	Po	2.323	2.324	2.323	2.324	4.234	4.234	4.232	4.232
Xe	S	1.897	1.945	1.897	1.945	3.947	3.947	4.246	4.246
Xe	Se	2.061	2.061	2.061	2.061	4.116	4.116	4.116	4.116
Xe	Te	2.261	2.261	2.261	2.261	4.279	4.279	4.279	4.279
Xe	Po	2.326	2.326	2.326	2.326	4.344	4.344	4.344	4.344
Rn	S	1.926	1.926	1.926	1.926	4.073	4.073	4.073	4.073
Rn	Se	2.061	2.061	2.061	2.061	4.171	4.171	4.171	4.171
Rn	Te	2.262	2.262	2.262	2.262	4.331	4.331	4.331	4.331
Rn	Po	2.357	2.291	2.357	2.291	4.679	4.679	4.359	4.357

Imagen 5: Valores de longitudes de enlace en moléculas Ng₂Be₂E₂.

La búsqueda de las moléculas logró corroborar que sobre la superficie de energía potencial encontramos los mínimos globales para casi todas las moléculas exceptuando algunas de Ne y Ar.

El análisis de las entalpías de disociación marcó que en su mayoría los complejos reportaban procesos exotérmicos y con esto se entiende que la formación de dichas moléculas es viable energéticamente hablando. Para corroborar la espontaneidad, se procedió a calcular los cambios en las energías libre de Gibbs a diferentes temperaturas para establecer zonas donde los resultados fueran negativos y así saber la tendencia de la formación de dichos complejos.

CONCLUSIONES

Se realizó una búsqueda de 48 nuevas moléculas sobre su superficie de energía potencial por medio del algoritmo bilatu, empleando Gaussian09. Estas mismas se reoptimizaron y se realizaron cálculos de frecuencia, las cuales resultaron siempre positivas, para corroborar que las especies encontradas son los mínimos globales sobre su superficie de energía potencial.

Posteriormente, se analizaron las moléculas encontradas por medio de su geometría, así como las características del enlace químico a través de las energías de disociación y el análisis de descomposición de la energía, se encontró, que la estabilidad de los complejos va aumentando de He a Rn con cada uno de los elementos del grupo 16 de la tabla periódica.

Se realizó una búsqueda de moléculas que contengan gas noble las cuales se reoptimizaron por medio ChemCraft.

Los datos geométricos se recabaron, encontrando una tendencia de mayor volumen o longitud de la molécula conforme aumenta el número atómico del elemento del grupo 16 y los gases nobles, además se encontró que la estabilidad va aumentando de He a Rn.

Respecto a los resultados termoquímicos: la molécula siempre fue espontánea, con lo que se confirma que las reacciones de los gases nobles se pueden llevar a cabo. El presente trabajo teórico puede ser de gran utilidad para estudios posteriores aunados al campo experimental para generar nuevas perspectivas de estudio y análisis.

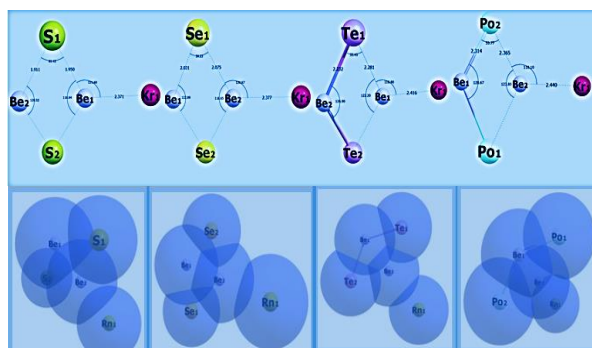


Imagen 6: Geometrías resultantes de las moléculas analizadas.

AGRADECIMIENTOS

De antemano, le doy las gracias a mi asesor de proyecto el profesor Guillermo Caballero Tinajero, quien compartió conmigo sus conocimientos para comenzar y concluir el proyecto “Búsqueda de Moléculas que Contengan Gases Nobles”, agregando la ayuda que me brindó para conocer lo hermoso que es el mundo de la ciencia y la investigación.

REFERENCIAS

ASIMOV, Isaac, Los gases nobles. Edit. Plaza&Janes, ed. 2a., México., 1982, 102 pp.

CHAMIZO, J.A., La enseñanza de la historia de la Ciencia, Edit. UNAM, México., 2005, 430 pp.

HUBBEEY, James E., Química Inorgánica: principios de estructura y reactividad, Edit. Oxford, ed. 4a., México, 2005, 1023 pp.

WHITTEN, Kenneth, Química General. Edit. McGraw - Hill, ed. 3a., México., 1992, 884 pp.