

Termoquímica computacional: en la búsqueda de la precisión química

Cristian Buendía-Atencio^{a*}, Aura Ximena Gómez Heredia^b, Darcy Parra Correa^a, Vaneza Paola Lorett Velásquez^c

^aFacultad de Ciencias, Universidad Antonio Nariño, Bogotá D.C., Colombia.

^bFacultad de Ciencias y Educación, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá D.C., Colombia.

^cFacultad de Medicina y Ciencias de la Salud, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá D.C., Colombia.

*Autor de correspondencia: c.buendia@uan.edu.co

Recibido: 26 de octubre de 2021

Revisado: 11 de noviembre de 2021

Aceptado: 18 de noviembre de 2021

RESUMEN

Introducción: la termoquímica computacional es un campo de gran interés por sus diversas aplicaciones en diferentes campos de la química. En la actualidad, con el avance en el desarrollo de los supercomputadores se pueden emplear diversas metodologías que emplean cálculos de estructura electrónica para estimar valores termodinámicos con errores $\sim 1,0$ kcal/mol en comparación con los datos experimentales. **Metodología:** en este artículo se describen brevemente los principales métodos compuestos empleados en la termoquímica computacional como la serie de Petersson, los métodos Weizmann, el modelo HEAT y con especial énfasis en las teorías Gaussian-*n*. **Aplicaciones:** diversas aplicaciones de la termoquímica computacional se presentan en este trabajo tales como el estudio de la reactividad y las estabilidades de nuevos derivados de compuestos químicos con potencialidades como fármacos, estudios de contaminantes en la química de la atmósfera donde se estiman valores importantes de entalpías de formación sobre compuestos derivados del gas de efecto invernadero SF₆, estudios de compuestos derivados del petróleo de potencial importancia como nuevos combustibles y el desarrollo de explosivos con estimaciones energéticas de las entalpías de disociación de enlace y de combustión de nuevos compuestos orgánicos. **Conclusiones:** la termoquímica computacional es una herramienta actual para resolver problemas de la química donde la experimentación es difícil y con un alto costo económico. Se espera en un futuro que esta

área desarrolle nuevos métodos y códigos computacionales que permitan estudiar sistemas moleculares de gran tamaño importantes en otras áreas de las ciencias como la física, la biología, ciencias de los materiales, entre otros.

Palabras clave: termoquímica computacional, química cuántica, estructura molecular, métodos compuestos, precisión química.

RESUMO

Termoquímica computacional: em busca da precisão química

Introdução: a termoquímica computacional é uma área de grande interesse devido às suas diversas aplicações em diferentes campos da química. Hoje em dia, com o avanço no desenvolvimento de supercomputadores, várias metodologias podem ser utilizadas que utilizam cálculos de estrutura eletrônica para estimar valores termodinâmicos com erros de $\sim 1,0$ kcal/mol em comparação com os dados experimentais.

Metodologia: este artigo descreve resumidamente os principais métodos compostos usados em termoquímica computacional, como a série Petersson, os métodos de Weizmann, o modelo HEAT e com especial ênfase nas teorias Gaussianas-n.

Aplicações: várias aplicações da termoquímica computacional são apresentadas neste trabalho tais como o estudo da reatividade e estabilidades de novos derivados de compostos químicos com potencial como drogas, estudos de poluentes em química atmosférica onde valores importantes de entalpias são estimados de treinamento em compostos derivados do gás de efeito estufa SF₆, estudos de compostos derivados do petróleo com potencial importância como novos combustíveis e o desenvolvimento de explosivos com estimativas energéticas das entalpias de dissociação de ligações e combustão de novos compostos orgânicos. **Conclusões:** a termoquímica computacional é uma ferramenta atual para resolver problemas de química onde a experimentação é difícil e com alto custo econômico. Espera-se que no futuro esta área desenvolva novos métodos e códigos computacionais que permitam estudar grandes sistemas moleculares importantes em outras áreas da ciência como física, biologia, ciência dos materiais, entre outras.

Palavras-chave: termoquímica computacional, química quântica, estrutura molecular, métodos compostos, precisão química.

SUMMARY

Computational thermochemistry: searching chemical accuracy

Introducción: Computational thermochemistry is an area of great interest for its various applications in many different fields of chemistry. With the increase of the computational power readily available, it is currently possible to use various calculation based on the electronic structure methods for estimate thermodynamic properties with an error on the order of ~ 1.0 kcal/mol, which is comparable to experimental values. **Methodology:** In this work we briefly describe the main composite methods such as Petersson series, the Weizmann methods the HEAT model and with special focus on the Gaussian- n theories. **Applications:** Various applications of computational thermochemistry are presented in this work such as the study of reactivity and stabilities of new derivatives of chemical compounds with potential use as drugs, studies of pollutants in atmospheric chemistry where important values of enthalpies are estimated of training on compounds derived from the greenhouse gas SF₆, studies of compounds derived from petroleum of potential importance as new fuels and the development of explosives with energy estimates of the enthalpies of bond dissociation and combustion of new organic compounds. **Conclusions:** Computational thermochemistry is a current tool to solve chemistry problems where experimentation is difficult and with a high economic cost. It is expected in the future that this area will develop new methods and computational codes that allow studying large molecular systems important in other areas of science such as physics, biology, materials science, among others.

Keywords: Computational thermochemistry, Quantum chemistry, Molecular structure, Composite methods, Chemical accuracy.

INTRODUCCIÓN

Cuando se habla de “química computacional” inmediatamente se piensa en el uso de supercomputadores y programas inteligentes que ayudan al investigador a encontrar una respuesta sobre un problema relacionado con la química experimental [1]. Pero no todo es tan sencillo desde el mismo concepto, si se revisa la definición de química computacional se encuentra que muchos autores la definen como la capacidad de “predicción” de propiedades químicas y físicas de sistemas atómicos o moleculares a través de programas especializados, pero el término predicción no es coherente en las ciencias exactas. Es aquí donde se debe revisar otras definiciones cambiando la incerteza de la

predicción por la habilidad de “computar”, “calcular” o “estimar” dichas propiedades [2]. Estos debates siempre han sido parte de la historia de la química al definir una nueva área, por ejemplo, la fina línea que existe entre la definición de la química orgánica e inorgánica.

En la actualidad la química computacional es muy importante para el desarrollo y el descubrimiento de nuevas propiedades químicas, como por ejemplo el recientemente descubierto “enlace vibracional” [3], el diseño y descubrimiento de medicamentos [4], el estudio de mecanismos de reacciones químicas [5], la estimación de propiedades termodinámicas [6] y la energía de correlación electrónica de extensos y complejos sistemas moleculares de tipo orgánico [7], la simulación de sistemas biológicos [8], e inclusive aporta información para el entendimiento de la evolución química del universo [9]. Todas estas investigaciones se desarrollan realizando cálculos físico-matemáticos de diversos tipos como métodos de elemento finito (macro escala), cálculos de campos de fuerza (meso escala), y cálculos de primeros principios (*ab initio*) que buscan describir la estructura electrónica de átomos y moléculas [10], ver figura 1.

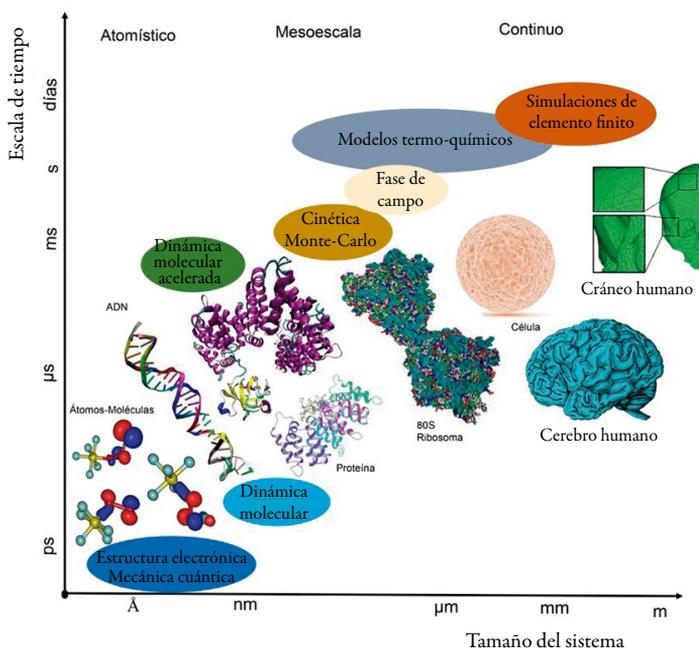


Figura 1. Clasificación aproximada de los métodos de simulación en diferentes escalas de tiempo y tamaño.

Los cálculos *ab initio* intentan resolver matemáticamente las ecuaciones de la mecánica cuántica $H\psi = E\psi$ para un sistema atómico y molecular sin usar ningún método empírico o entradas experimentales [11], la muy conocida teoría funcional de la densidad (DFT) pertenece a esta familia [12] (aunque algunos investigadores están en desacuerdo debido a que algunos funcionales incluyen parámetros experimentales o empíricos en sus formalismos) junto a las teorías Hartree-Fock (HF) y Post Hartree-Fock [13]. En términos de exactitud y costo, las teorías comúnmente empleadas son HF, la teoría Møller-Plesset (MP n , $n=1,2,3\dots$) y la teoría Coupled-Cluster (CC) [14] en combinación con complejos conjuntos de bases que describen los orbitales atómicos y moleculares. Este tipo de cálculo y los fundamentos de la termodinámica estadística han desarrollado un gran campo de aplicación denominada “termoquímica computacional”. Esta permite estimar directamente las energías de entalpías de reacción (ΔH_r), entalpías de formación (ΔH_f), entalpías de sublimación (ΔH_{sub}), entalpías asociadas a procesos de afinidad electrónica (ΔH_{AE}), energías libres de Gibbs (ΔG° y ΔG^\ddagger), energías atomización (ΔD_0), entre otras [15].

METODOLOGÍA EN TERMOQUÍMICA COMPUTACIONAL

El uso de supercomputadoras para realizar estudios de termoquímica computacional empleando complejos cálculos *ab initio* del tipo interacción de configuración completa (del inglés Full CI) son una limitación importante para el estudio de sistemas moleculares de pequeño y mediano tamaño debido a que estos proporcionan soluciones numéricas exactas de la ecuación electrónica no relativista de Schrödinger independiente del tiempo [16]. Para superar esta limitación y acercarse a la deseada precisión química de 1,0 kcal/mol (4,184 kJ/mol) se han desarrollado métodos conformados por una serie de cálculos con diferentes funciones de base y niveles de teoría denominados *métodos compuestos*, estos permiten obtener energías muy próximas al que se obtendría mediante un cálculo del tipo Full CI pero con un menor costo computacional [17].

Los métodos compuestos más utilizados son: La serie Petersson de base completa (CBS) [18], las teorías Gaussian- n [19], los métodos Weizmann- n [20], el modelo HEAT (del inglés high-accuracy extrapolated *ab initio* thermochemistry) [21], el procedimiento FPD (en honor a sus desarrolladores Feller-Peterson-Dixon) [22], entre otros, que además se pueden combinar con otras estrategias como los esquemas de reacciones (isodésmicas e isogíricas) [15], correcciones de aditividad de enlace BAC [23, 24], aditividad de grupos [25], etc., para ayudar a mejorar las energías estimadas.

Las series Petersson CBS como CBS-CI, CBS-2, CBS-APNO, CBS-4, CBS-QB3, etc., involucran esencialmente siete u ocho pasos (ver figura 2), un primer paso de opti-

mización de la geometría y posteriormente sucesivos cálculos de punto simple con largos conjuntos de base, que de forma aditiva corrigen la energía de la función de onda de partida.

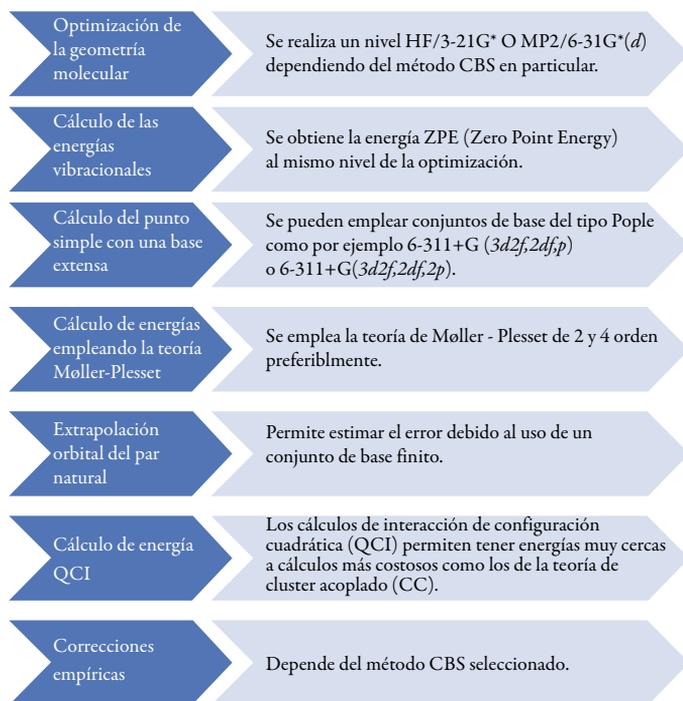


Figura 2. Esquema general de un método compuesto del tipo CBS.

Las teorías Gaussian-*n* han sido desarrolladas desde los años 90 y sus últimos desarrollos corresponden a las teorías G4 [26] y G4MP2 [27] las cuales están incluidas en el programa Gaussian en sus versiones 09 y 16. La teoría G4 presenta una desviación media absoluta de 0,83 kcal/mol para 454 energías experimentales compuestas por entalpías de formación, potenciales de ionización, afinidades electrónicas, protónicas y energías de enlaces de hidrógeno evaluadas.

La teoría G4 consiste en varios pasos, el primero de ellos (1) consiste encontrar la geometría de equilibrio a un nivel B3LYP/6-31G(2*d**f*;2*p*), seguido de un cálculo de energía con su respectiva corrección del punto cero E(ZPE) escalando las frecuencias obtenidas a este nivel de teoría con un factor de 0,9854, para obtener E₀; (2) un procedimiento de extrapolación obtenido a partir de un cálculo Hartree-Fock limite E(HF/limit) para su inclusión en el cálculo de la energía total con un incremento en el conjunto de polarización de *d* a 3*d* sobre los átomos de la primera fila y 4*d* sobre los átomos de la segunda

fila con reoptimización de los exponentes del conjunto para $4d$ como se muestra en la ecuación 1; (3) un cálculo de energía del punto simple empleando teorías perturbativas (MP_n) y acopladas CCSD(T); (4) dos nuevos parámetros para la corrección de alto nivel (HLC) que tienen en cuenta las deficiencias de los radicales y de especies con un solo par de electrones en la capa de valencia.

$$E(\text{HF/limit}) = \left[\frac{(E_{\text{HF/aug-cc-pv5z}} - E_{\text{HF/aug-cc-pvQZ}})e^{(1,63)}}{1 - e^{(-1,63)}} \right] \quad (\text{ec. 1})$$

El cálculo de la energía $E(\text{combined})$ es la sumatoria de todas las correcciones de los valores de las energías del punto simple mencionadas anteriormente y se expresa mediante la ecuación 2:

$$\begin{aligned} E_0(\text{combined}) = & E[\text{MP4/6} - 31\text{G}(d)] + E[\text{MP4/6} - 31\text{G} + (d) - \text{MP4/6} - 31\text{G}(d)] + \\ & E[\text{MP4/6} - 31\text{G}(2df, p) - \text{MP4/6} - 31\text{G}(d)] + E[\text{CCSD(T)/6} - 31\text{G}(d) - \text{MP4/6} - \\ & 31\text{G}(d)] + E[\text{MP2(full)/G3LargeXP} - \text{MP2/6} - 31\text{G}(2df, p) - \text{MP2/6} - 31 + \text{G}(d) + \text{MP2/} \\ & 6 - 31\text{G}(d)] + E[\text{HF/limit} - \text{HF/G3LargeXP}] + E(\text{SO}) \end{aligned} \quad (\text{ec. 2})$$

La energía total $E_0(\text{G4})$ es la suma de $E(\text{combined})$, $E(\text{ZPE})$ y la corrección de alto nivel (HLC). La corrección de alto nivel (HLC) está dada por las expresiones $-An\beta$ para moléculas de capa cerradas, $-A'n\beta - B(n\alpha - n\beta)$ para sistemas de capa abierta y $-Cn\beta - D(n\alpha - n\beta)$ para átomos (incluyendo iones). Además, se puede adicionar el parámetro E, este corrige las energías de pares de electrones en especies moleculares y atómicas donde los electrones de valencia consisten en solo un par de electrones s (no incluye sistemas que tienen uno o más electrones $1s$). Los términos A, A', B, C, D y E en hartrees para el método G4 son $A=6,947 \times 10^{-3}$, $A'=7,128 \times 10^{-3}$, $B=2,441 \times 10^{-3}$, $C=7,116 \times 10^{-3}$, $D=1,414 \times 10^{-3}$ y $E=2,745 \times 10^{-3}$.

El método $\text{G4}(\text{MP2})$ es una variación de la teoría G4 con menor costo computacional al reemplazar los cálculos MP3 y MP4 de la teoría de perturbaciones Møller-Plesset por cálculos MP2 con bases más extensas. $\text{G4}(\text{MP2})$ optimiza las geometrías al mismo nivel que G4. Este método inicia con un cálculo de energía simple que se realiza a un nivel de teoría CCSD(T) con un conjunto de base 6-31G(d), luego esta energía es mejorada con una serie de correcciones de energía y solo los electrones de valencia son correlacionados. La ecuación (3) denota la energía total E_0 , FC denota *frozen core*.

$$E_0[G4(MP2)] = CCSD(FC,T)/6 - 31(d) + \Delta E_{MP2} + \Delta E_{HF} + \Delta E(SO) + E(HLC) + E(ZPE) \quad (\text{ec. 3})$$

La corrección de las energías MP2 se presenta en la ecuación 4:

$$\Delta E_{MP2} = [E(MP2(FC)/G3MP2LargeXP)] - [E(MP2(FC)/6 - 31G(d))] \quad (\text{ec. 4})$$

En la ecuación 4 se observa un conjunto de base G3MP2LargeXP que es una variación de la base G3LargeXP en G4. El término $\Delta E_{HF} = E[HF/limit - HF/G3MP2LargeXP]$ y las correcciones HLC fueron obtenidas de forma similar que en la teoría G4. Los términos A, A', B, C, D y E en hartrees para el método G4(MP2) son $A=9,472 \times 10^{-3}$, $A'=9,769 \times 10^{-3}$, $B=3,102 \times 10^{-3}$, $C=9,741 \times 10^{-3}$, $D=2,115 \times 10^{-3}$ y $E=2,379 \times 10^{-3}$ [28]. La desviación media absoluta de este método es de 1,03 kcal/mol.

En la tabla 1 se puede observar la mejora de los métodos compuestos G4 y G4MP2 respecto a sus versiones anteriores G3(MP2), G3//B3LYP, G3, G2(MP2) y G2 en la estimación de energías de ionización, afinidades electrónicas, afinidades protónicas y entalpías de formación al compararlas con un conjunto de prueba de valores experimentales de 298 moléculas denominado G2/97 [19].

Tabla 1. Desviación media absoluta (en kcal/mol) de la comparación de energías de varios métodos G_n y valores experimentales del conjunto de prueba G2/97*. En paréntesis se muestra la cantidad de moléculas evaluadas. *Tomado de referencia [19].

Tipo de energía	G2	G2MP2	G3	G3B3	G3MP2	G4	G4MP2
Ionización (85)	1,41	1,72	1,12	1,10	1,38	0,93	1,16
Afinidades electrónicas (58)	1,41	1,94	0,97	0,93	1,46	1,04	1,29
Afinidades protónicas (8)	1,08	0,77	1,34	1,22	1,02	1,01	0,73
Entalpías de formación, EF (147)	1,57	2,03	0,91	0,90	1,19	0,70	0,88
EF moléculas sin hidrógenos (34)	2,49	3,31	1,66	1,60	2,10	1,02	1,34
EF de hidrocarburos (22)	1,29	1,83	0,68	0,57	0,70	0,49	0,59

(Continua)

Tipo de energía	G2	G2MP2	G3	G3B3	G3MP2	G4	G4MP2
EF hidrocarburos sustituidos (47)	1,48	1,89	0,56	0,70	0,74	0,56	0,72
EF de hidruros inorgánicos (15)	0,95	1,20	0,87	0,78	1,03	0,80	0,94
EF de radicales (29)	1,16	1,36	0,81	0,73	1,20	0,63	0,79
Total (298)	1,48	1,89	0,99	0,97	1,28	0,80	1,04

Las teorías Weizmann-*n* emplean cálculos *ab initio* con largos conjuntos de base como, por ejemplo, el llamado W1 incluye un cálculo de punto simple al nivel teórico CCSD(T)/aug-cc-pVQZ+2D1f y es capaz de estimar errores de 1,01 kcal/mol en comparación con los 0,64 obtenidos a partir de W2. Ambas propuestas son útiles para el estudio de sistemas moleculares de pequeño tamaño o moléculas de no más de 10 átomos pesados [18], se destacan por no incluir parámetros empíricos e incluir efectos relativistas. Esta misma idea estratégica pero con conjuntos de bases extensos tipo Dunning [29] al nivel teórico de clúster acoplados (CC) es empleada en el modelo HEAT, el procedimiento FPD y otros métodos compuestos.

APLICACIONES EN TERMOQUÍMICA COMPUTACIONAL

Termoquímica de nuevos fármacos

Muchos compuestos heterocíclicos han demostrado tener actividad biológica del tipo antibacteriana, anticancerígena, antiinflamatoria y anticonvulsiva, inclusive se ha utilizado farmacológicamente para el tratamiento en enfermedades neurológicas y crónicas como el Alzheimer y la artritis reumatoide. [30] Sin embargo, comprender la reactividad, el comportamiento de los enlaces y las condiciones estructurales de estos compuestos es de gran interés para la industria farmacéutica, presenta un reto para la química debido a que los datos termoquímicos experimentales con alta precisión son escasos y asignados a un reducido número de compuestos. Moyassar y colaboradores [30] estudiaron 34 especies químicas correspondientes a hidroxiquinolinas, sus ceto-tautómeros derivados y los análogos de aza-azuleno. En su metodología fueron estimadas las entalpías de formación en fase gaseosa, las energías de ionización (IE) y las afinidades electrónicas (EA) empleando la serie Petersson de base completa CBS-QB3. Sus resultados de las entalpías de formación en comparación con las entalpías experimentales de los compuestos fenol, 2-hidroxipiridina y 4-hidroxipiridina (ver figura 3) presentaron una alta precisión con un error estándar medio de 5,2 kJ/mol. Para el

caso del azuleno la entalpía de formación experimental reportada por varios autores fue de 280,0 kJ/mol, 308,0 kJ/mol y 288,0 ($\pm 5,3$) kJ/mol pero al emplear los métodos compuestos G3 y G4 los valores estimados para el azuleno son de 295,0 y 299,0 kJ/mol, respectivamente. Lo anterior muestra la precisión química de la termoquímica computacional [30].

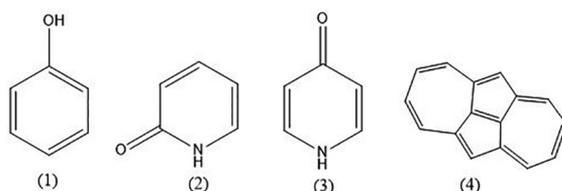


Figura 3. Compuestos químicos estudiados con el método compuesto CBS-QB3 (1) Fenol, (2) 2-hidroxipiridina, (3) 4-hidroxipiridina, (4) Azuleno.

Otro grupo de fármacos muy conocidos derivados del ácido N-fenilantranílico son los fenamatos, estos hacen parte del grupo de antiinflamatorios no esteroideos que han sido utilizados para el tratamiento de la artritis reumatoidea y la osteoartritis [31], poseen propiedades antiinflamatorias, antipiréticas y analgésicas. A pesar de tener variedad de beneficios, son compuestos poco estudiados termoquímicamente. Surov y colaboradores [32] estudiaron las propiedades termoquímicas de la difenilamina y el ácido N-fenilantranílico que corresponden a compuestos precursores de los fenamatos. El estudio permitió la determinación de entalpías molares de formación que se obtuvieron por calorimetría de combustión, donde se reporta por primera vez un valor de 118,5 ($\pm 2,9$) kJ/mol para el ácido fenilantranílico. Las entalpías de sublimación se obtuvieron a partir de los resultados de presión de vapor obtenidos por el método de transpiración reportando valores de 95,2 ($\pm 0,6$) kJ/mol para la dimetilamina y 126,0 ($\pm 1,3$) kJ/mol para el ácido N-fenilantranílico a 298,15 K.

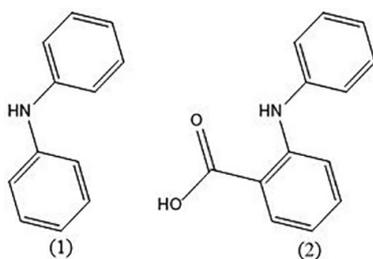


Figura 4. Compuestos precursores de los fenamatos (1) Difenilamina, (2) Ácido N-fenilantranílico.

Se estimaron valores de entalpías de formación en fase gaseosa correspondientes a 206,2 kJ/mol mediante el método compuesto G3(MP2) frente a un valor experimental de 213,7 kJ/mol para la dimetilamina y -187,4 kJ/mol frente a un valor experimental de -180,0 kJ/mol para el ácido N-fenilantranílico (ver figura 4) [32]. En este trabajo se logró comprobar la consistencia interna de los datos sobre las propiedades termoquímicas y permitió la validación y coherencia de los datos experimentales con los valores estimados por métodos cuánticos modernos.

Los estudios termoquímicos han permitido realizar análisis y mejoras de los mecanismos de desintoxicación de algunos fármacos aumentando su efectividad. Sahu y colaboradores [33] realizaron un estudio computacional basado en mejorar los mecanismo de desintoxicación con el cual actúa el fármaco antilewista británica (BAL 2,3 dimercaptopropanol) como antídoto contra el envenenamiento por arsénico utilizado en la segunda guerra mundial y actualmente empleado para el tratamiento por intoxicación de metales pesados. El mecanismo de desintoxicación de este fármaco consiste en la ruptura del enlace As-Cl para dar la formación de enlaces As-S produciendo un producto estable y no tóxico que finalmente es excretado. Para esto, se realizaron cálculos al nivel de teoría M06-2X/TZVP y M06-2X/cc-pVTZ-PP para establecer la energética del mecanismo de desintoxicación en presencia de catalizadores de NH_3 y H_2O tanto en fases gaseosas como en tres tipos de solventes: el ciclohexano, dimetilsulfóxido y agua. [33] En esta investigación se empleó la teoría del estado de transición (TST) para estimar las constantes de velocidad de las reacciones catalizadas para el H_2O y para el NH_3 , los valores reportados de $2,42 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ y $2,88 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ respectivamente, muestran que estas reacciones son razonablemente más rápidas que la desintoxicación no catalizada de $5,44 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$. Esta investigación computacional se convierte en una base clave para la posterior investigación experimental para entender o mejorar el proceso de quelación del arsénico u otros metales en presencia de fármacos que contienen aminoácidos básicos o grupos hidroxilo como es el caso del dimercaptrol (Antilewista Británica, BAL 2,3 dimercaptopropanol).

Química de la atmósfera

En la atmósfera una gran variedad de especies químicas son contaminantes de origen antropogénico los cuales afectan sus procesos dinámicos y logran desequilibrar su composición natural, esta situación se ha descontrolado en los últimos años y se ha evidenciado en fenómenos ambientales como las lluvias ácidas [34], el efecto invernadero y el cambio climático [35]. Estas reacciones atmosféricas son difíciles de investigar a nivel de laboratorio debido a que muchas de estas especies son muy inestables y tienen tiempo de vida muy cortos [36]. Los principales contaminantes atmosféricos son los óxidos de carbono, nitrógeno y azufre (CO_x , NO_x y SO_x), además de diversos com-

puestos orgánicos volátiles (COV), la gran familia de los clorofluorocarburos (CFC), y el hexafluoruro de azufre SF₆ según lo registrado en la lista del *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) sobre gases de efecto invernadero [37].

En los últimos años ha investigado las características estructurales, espectroscópicas, energéticas y cinéticas de varias especies de relevancia real o potencial en la química de la atmósfera empleando diversos funcionales de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y métodos compuestos *ab initio*. Derivados del hexafluoruro de azufre (SF₆) son considerados los nuevos gases de efecto invernadero y la gran alarma sobre estos compuestos se dio por la detección en la atmósfera del nuevo gas de efecto invernadero penta fluoro-sulfuro de trifluoro metilo SF₅CF₃ en el año 2000 [38] el cual tiene un potencial de calentamiento global (GWP) de 17.700 estimado a 100 años en relación con el CO₂ [39]. Con este antecedente de importancia ambiental se investigó la serie de compuestos SF_xCl ($x=1-5$) y SF₅O_n ($n=1-3$) a través de cálculos de la química cuántica ya que la información experimental es muy poca e inexacta, en la tabla 2 se muestran valores de entalpías de formación de la serie SF_xCl ($x=1-5$).

En la literatura el valor experimental aceptado para el radical SCl a 298 K es 37,4±4,0 kcal/mol y este difiere con el valor de 28,6 kcal/mol estimado por los métodos W1U y W1BD. Sin embargo, existe una coincidencia totalmente fortuita con el valor estimado al nivel teórico B3LYP/6-31G(d) que se hace menos confiable debido a que al aumentar la calidad de la base, la entalpía de formación que se deriva es notablemente menor. Un comportamiento similar se observa con el valor para la entalpía de formación del SF₅Cl donde hay una diferencia de 12 kcal/mol entre el valor experimental aceptado y el estimado con los métodos G4 y G4MP2. En general, las entalpías de formación de las moléculas de la serie SF_xCl tienden a ser menores a medida que aumenta el número de átomos de flúor y es recomendable revisar los experimentos con los cuales se estimaron los valores de entalpías para algunos compuestos de la serie [40].

Tabla 2. Entalpías de formación (kcal/mol) calculadas a 298 K para la serie SF_xCl ($x=0-5$) a partir de energías de atomización totales.

Nivel de teoría	SCl	SFCl	SF ₂ Cl	SF ₃ Cl	SF ₄ Cl	SF ₅ Cl
B3LYP/6-31G(d)	36,0	-20,4	-53,6	-107,5	-135,0	-195,4
B3LYP/6-311+G(3df)	29,4	-31,1	-64,1	-125,8	-150,0	-213,3
G3MP2B3	28,3	-33,7	-61,4	-129,0	-150,1	-227,9
G3B3	29,7	-32,8	-60,4	-128,9	-150,8	-229,3
BAC-G3MP2B3	27,7	-34,3	-63,2	-133,2	-156,3	-238,5
BAC-G3B3	29,0	-35,0	-63,7	-133,8	-157,2	-238,5

(Continúa)

Nivel de teoría	SCI	SFCI	SF ₂ CI	SF ₃ CI	SF ₄ CI	SF ₅ CI
G4MP2	27,0	-36,7	-66,8	-134,9	-161,6	-236,5
G4	28,4	-35,6	-64,7	-134,0	-159,8	-236,2
CBS-QB3	27,1	-36,5	-65,7	-133,3	-159,2	-236,2
WIU	28,6	-35,9				
W1BD	28,6	-35,9				
Valor exp. 37,4±4,0						-248,3±2,5

Los radicales SF₅O, SF₅O₂ y SF₅O₃ han sido objeto de estudio por varios investigadores como subproductos de la disociación del peróxido y trióxido de bis-penta-fluoruro de azufre SF₅OOSF₅ y SF₅OOSF₅ [41-43] Kronberg y colaboradores [44] sintetizaron estos radicales a nivel de laboratorio y emplearon el nivel teórico B3LYP/6-311++G(3df,3pd) para el estudio de las estructuras de estos radicales. Sin embargo, solo este nivel teórico empleado es ineficiente para reportar información estructural y energética adecuada para los radicales debido a la alta contaminación de spin, por lo que estos radicales fueron reevaluados por Xu y colaboradores [45] con diversos funcionales DFT y empleando el conjunto de base DPZ (double- ζ plus polarization). En este estudio se reportó una diferencia del grupo puntual para el radical trióxido SF₅OOO de C₁ frente a la C_s reportada por Kronberg. Recientemente, este radical SF₅OOO fue estudiado empleando diversos funcionales DFT y su energética a través de métodos compuestos [46], Buendía y col. reportaron una nueva conformación geométrica C_s' para este radical y sus valores de entalpías de formación son de -218,3 ± 1,3, -217,2 ± 1,6 y -218,0 ± 1,5 kcal/mol para las conformaciones C_s, C_s' y C₁ a 298 K, respectivamente, estimados a partir de los métodos G3MP2B3, G3B3, G4MP2 y G4.

Derivados del petróleo

La formación, conversión y transporte de especies químicas derivadas del petróleo dentro de los motores de combustión son de especial interés no solo por su aplicación industrial sino por su comportamiento químico en general. Algunos combustibles derivados han sido empleados en motores con el fin de hacerlos más eficientes y mejorar procesos, sin embargo, su comportamiento químico es desconocido en atmósferas de oxidación y consecuentemente no ha sido posible entender los rangos de temperatura y presión en los cuales estos compuestos son útiles. Para conocer dicho comportamiento es necesario definir las propiedades termoquímicas del sistema, con alta precisión, y en vista de la dificultad de obtenerlas bajo procedimientos experimentales, la química computacional y específicamente los métodos compuestos aportan gran información. Se ha empleado el método CBS-QB3 para obtener la entalpía de formación del com-

bustible traza radical 2-Oxopropil o Acetonil ($\text{CH}_3\text{COC}\cdot\text{H}_2$) [47] estimándose un valor de -8,3 kcal/mol frente al valor experimental reportado por Bouchoux [48]. La importancia de este valor estimado es que a partir de esquemas de reacciones isodésmicas se pueden estimar los valores de entalpía de formación para la familia completa de radicales de la acetona, 2-oxoetilo o formilmetilo ($\text{C}\cdot\text{H}_2\text{CHO}$), 2-oxobutilo ($\text{C}\cdot\text{H}_2\text{COC}_2\text{H}_5$), 1-metil-2-oxopropilo o metilacetono ($\text{C}\cdot\text{H}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$), 1-metil-2-oxobutilo ($\text{C}\cdot\text{H}(\text{CH}_3)\text{COC}_2\text{H}_5$), y 3-oxopentilo ($\text{C}\cdot\text{H}_2\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$). La tabla 3 muestra las energías de enlace entre el carbono radical y su respectivo átomo de hidrogeno donde se puede apreciar una diferencia de menos de 4,8 kcal/mol frente a los datos experimentales conocidos.

Tabla 3. Entalpías de formación a 298 K ($\Delta H_{f,298\text{K}}$) y Energías de enlace H-C• ($EE_{\text{H-C}\cdot}$) para los radicales derivados de la acetona en kcal/mol.

Radical	$\Delta H_{f,298\text{K}}$	$EE_{\text{H-C}\cdot}$	Literatura a
$\text{C}\cdot\text{H}_2\text{CHO}$	3,1	94,9	94,4
$\text{CH}_3\text{COC}\cdot\text{H}_2$	-8,3	95,8	95,8
$\text{C}\cdot\text{H}_2\text{COC}_2\text{H}_5$	-13,3	95,8	
$\text{C}\cdot\text{H}(\text{CH}_3)\text{-COCH}_3$	-18,6	90,3	93,9
$\text{C}\cdot\text{H}(\text{CH}_3)\text{-COC}_2\text{H}_5$	-64,1	90,8	88,0
$\text{C}\cdot\text{H}_2\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$	-11,8	101,8	

a Datos reportados por El-Nahas *et al.* [48].

Otras investigaciones no solo buscan entender el comportamiento químico de combustibles derivados del petróleo sino también utilizan estos métodos *ab initio* para buscar nuevas especies que sean limpias con el medio ambiente. Con esta finalidad dos diferentes familias de hidrocarburos oxigenados (alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, etc.) y ésteres de metilo candidatas para producir biodiesel han sido estudiadas [49] mediante la determinación de sus energías de disociación de enlace, entalpías de reacción y constantes cinéticas de reacción dependientes de presión y temperatura a través de teorías de multireferencia de estructura electrónica de interacción simple y doble (MRSDCI) [50]. Los alcoholes etanol y metanol estudiados bajo el método mencionado presentan una entalpía de disociación para todos los casos en un rango de 83,2-102,7 kcal/mol, con un error de 1,7 kcal/mol frente a los datos experimentales reportados. En el caso de aldehídos, ácidos y ésteres como el formaldehído, acetona y ácido acético se estimaron valores de entalpía de disociación un rango entre 81,1-97,0 kcal/mol con un error de 1,0 kcal/mol frente a los datos experimentales [49].

Por su parte, valores precisos de energías de disociación de enlace (BDE) para cadenas hidrocarbonadas de 16 a 18 átomos fueron determinados para la segunda familia de ésteres metílicos de alto interés como biodiesel. Particularmente los ésteres (C1-C4) formiato de metilo, acetato de metilo, propanoato de metilo y metil-butanoato de metilo, presentan entalpías de disociación de enlace en un rango de 85,1-103,1 kcal/mol. Ésteres de cadena más larga como el estearato de metilo, oleato de metilo, linoleato de metilo y linolenato de metilo presentan entalpías de disociación de enlace en un rango similar a los ésteres de cadena corta, 81,6-109,1 kcal/mol. Con esta información se logró concluir que los enlaces C=C son más débiles en los ésteres alquílicos y probablemente son los sitios en los que los combustibles pirolizan a altas temperaturas de combustión [49].

Diseños de nuevos explosivos

El diseño de explosivos ha sido un atractivo para los químicos computacionales que buscan encontrar respuestas a la sensibilidad y naturaleza de los mismos. De esta manera, estudios de descomposición térmica de diferentes familias de compuestos se han llevado a cabo utilizando métodos compuestos G2, G3, G3B3 y CBS-QB3. Por ejemplo, algunos derivados de compuestos nitro aromáticos que poseen un fuerte enlace C-NO₂ son de gran interés para este campo de investigación y han sido caracterizados por diversos métodos *ab initio*. Los valores de entalpía de formación permiten comparar los efectos que distintos sustituyentes presentan sobre la fuerza del explosivo. Un total de 28 especies, Nitrobenzenceno, o-Nitroanilina, Ácido o-Nitrobenzoico, o-Fluouronitrobenzenceno, m-Nitroanilina, Ácido m-Nitrobenzoico, m-Fluouronitrobenzenceno, p-Nitroanilina, Ácido p-Nitrobenzoico, p-Fluouronitrobenzenceno, o-Nitrotolueno, o-Dinitrobenzenceno, o-Cloronitrobenzenceno, m-Nitrotolueno, m-Dinitrobenzenceno, m-Cloronitrobenzenceno, p-Nitrotolueno, p-Dinitrobenzenceno, p-Cloronitrobenzenceno, o-Nitrobenzaldehido, o-Nitrobenzonnitrilo, o-Nitrofenol, m-Nitrobenzaldehido, m-Nitrobenzonnitrilo, m-Nitrofenol, p-Nitrobenzaldehido, p-Nitrobenzonnitrilo y p-Nitrofenol, fueron estudiadas presentando valores de desviación promedio absoluta de 1,2, 1,1, 1,6 y 2,9 kcal/mol, para los métodos G2, G3, G3B3 y CBS-QB3, respectivamente en la estimación de sus entalpías de formación frente a datos experimentales [51].

Debido a que un compuesto explosivo contiene una gran energía en sus enlaces, algunas especies químicas, no solo tienen utilidad en esta área sino también son blancos para el desarrollo de combustible de cohetes. Es por ello que la molécula Carbonil Diazida (CN₆O) [52] fue reevaluada con el fin de determinar si este compuesto presenta un perfil característico como explosivo y si la energía contenida puede ser conducida al desarrollo de combustibles de alta energía. El método G3B3 fue utilizado en el estudio y particularmente el isómero OCN₄-N₂ presento una barrera de disociación es 30 kcal/

mol y un impulso específico (252,3-270,7s) cercano a los explosivos RDX (Ciclotrimetilen trinitroamina) y HMX (Ciclotetrametilen trinitroamina).

Una familia de compuestos hidro-nitrogenados N_4H_4 formada por once isómeros divididos en tres grupos ciclotetrazenos, ciclotriazenos y tetrazenos de cadena recta son de gran relevancia por la energía contenida en sus enlaces ya que poseen el grupo químico hidracina que es bien conocida en sus aplicaciones como combustible y propelente. La termoquímica de esta familia ha sido estudiada por el método G3B3 [53] y los valores estimados muestran que los calores de formación a 298 K están en un rango de 301,3-602,8 kcal/mol, resultado que es positivo para que estas moléculas sean candidatas en aplicaciones como explosivos. El compuesto $NH_2-N=N-NH_2$ fue el más estable y de forma particular las estructuras cíclicas de cuatro miembros son menos estables que los cíclicos de tres miembros pese a la tensión de estas estructuras, esta característica debe ser estudiada a mayor profundidad.

El desarrollo de materiales de alta energía se ha enfocado en estudiar los compuestos hidrocarbonados tetraedranos y cubanos nitro-sustituídos para revisar su capacidad explosiva. Un total de 22 especies (ver figura 5) fueron evaluadas por Reyne y Forest con los métodos de cálculo G4MP2 y G4 [54].

Sus entalpías de combustión $\Delta H^\circ_{\text{comb}(g)}$ reportadas muestran que los tetraedranos tienen de exotermicidad en un rango de -2,3 y -9,4 kcal por gramo de compuesto, este resultado es desfavorable para emplearlo como compuestos de alta energía. Por otra parte los derivados cubanos presentaron entalpías de formación entre 130,2 y 135,2 kcal/mol valores que no difieren del cubano sin sustitución con $\Delta H^\circ_{f,298K}$ de 144,2 kcal/mol, solo los valores obtenidos para mono- y dinitrocubanos marcaron la diferencia y sus entalpías se comparan muy favorablemente con explosivos primarios representativos [54].

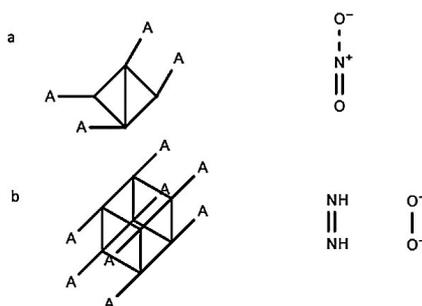


Figura 5. (a) Compuestos tetraedranos y sus derivados (nitro- NO_2). (b) Compuestos cubanos y sus derivados (azo ($N=N$), nitro y peroxo ($O-O$)) [41].

Muchos de los casos expuestos anteriormente carecen de valores experimentales por lo que es importante realizar este tipo de análisis químico de forma que se generen valores termoquímicos de partida para futuras experimentaciones que ayuden a reducir costos e impactos ambientales.

CONCLUSIONES

La termoquímica computacional es una herramienta actual para resolver problemas de la química donde la experimentación es difícil y con un alto costo económico. En la última década se han desarrollado métodos teóricos que permiten estimar energías dentro de la conocida precisión química ($\sim 1,0$ kcal/mol) con el apoyo de sistemas de cómputo que cada día son más eficientes lo que permite aumentar la escala de los sistemas moleculares de interés. De los métodos compuestos expuestos se destacan las teorías Gaussian Gn por su precisión, versatilidad y disponibilidad, en este contexto se presentaron algunas de las aplicaciones modernas en el diseño y estudio de fármacos, la química de la atmósfera, estudios de compuestos derivados del petróleo y desarrollo de explosivos frente a las aplicaciones tradicionales en el campo de cinética química y los mecanismos de reacción.

Esta área de la ciencia va en constante crecimiento y se espera que en los siguientes años la termoquímica computacional desarrolle nuevos métodos y códigos computacionales que permitan estudiar sistemas moleculares de gran tamaño importantes en otras áreas de las ciencias como la física, la biología, ciencias de los materiales, entre otros.

AGRADECIMIENTOS

C. Buendía-Atencio agradece a la Vicerrectoría de Ciencia, Tecnología e Innovación (VCTI) de la Universidad Antonio Nariño (Bogotá) a través del proyecto No. 2022025; V. Lorett Velásquez agradece a la institución por este producto como resultado del ejercicio académico como profesor de la Universidad Militar Nueva Granada.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

REFERENCIAS

1. G. Cuevas, F. Cortés, *Introducción a la química computacional*, Fondo de Cultura Económica, México, 2003.
2. S. Grimme, P.R. Schreiner, Computational chemistry: The fate of current methods and future challenges, *Angewandte Chemie, International Edition*, **57**(16), 4170-4176 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201709943>.
3. C.J. Rhodes, R.M. Macrae, "Vibrational bonding": A new type of chemical bond is discovered, *Science Progress*, **98**(1), 12-33 (2015). DOI: <https://doi.org/10.3184/003685015X14232279560803>.
4. C.N. Cavasotto, M.G. Aucar, N.S Adler, Computational chemistry in drug lead discovery and design, *International Journal of Quantum Chemistry*, **119**(2), e25678 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.25678>.
5. O. Engkvist, P.-O. Norrby, N. Selmi, Y. Lam, Z. Peng, E.C. Sherer, W. Amberg, T. Erhard, L.A. Smyth, Computational prediction of chemical reactions: current status and outlook, *Drug Discovery Today*, **23**(6), 1203–1218 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2018.02.014>.
6. R. Ramakrishnan, P.O. Dral, M. Rupp, O.A. von Lilienfeld, Big data meets quantum chemistry approximations: the Δ -machine learning approach, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **11**(5), 2087-2096 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00099>.
7. D.M. Philipp, M.A. Watson, H.S. Yu, T.B. Steinbrecher, A.D. Bochevarov, Quantum chemical prediction for complex organic molecules, *International Journal of Quantum Chemistry*, **118**(12), e25561 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.25561>.
8. A. Cherkasov, E.N. Muratov, D. Fourches, A. Varnek, I.I. Baskin, M. Cronin, J. Dearden, P. Gramatica, Y.C. Martin, R. Todeschini, QSAR modeling: Where have you been? Where are you going to? *Journal of Medicinal Chemistry*, **57**(12), 4977-5010 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1021/jm4004285>.
9. M. Biczysko, J. Bloino, C. Puzzarini, Computational challenges in astrochemistry, *WIREs Computational Molecular Science*, **8**(3), e1349 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1002/wcms.1349>.

10. R.A. Friesner, *Ab initio* quantum chemistry: Methodology and applications, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(19), 6648-6653 (2005). DOI: 10.1073/pnas.0408036102.
11. G.M.J. Barca, C. Bertoni, L. Carrington, D. Datta, N. De Silva, J.E. Deustua, D.G. Fedorov, J.R. Gour, A.O. Gunina, E. Guidez, *et al.*, Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system, *The Journal of Chemical Physics*, **152**(15), 154102 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0005188>.
12. S. Śmiga, A. Buksztel, I. Grabowski, Density-Dependent Exchange-Correlation potentials derived from highly accurate *Ab initio* calculations, *Advances in Quantum Chemistry*, **68**, 125-151 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800536-1.00007-1>.
13. J. Demaison, Experimental, semi-experimental and *ab initio* equilibrium structures, *Molecular Physics*, **23-24**, 3109-3138 (2007). DOI: <https://doi.org/10.1080/00268970701765811>.
14. T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons., New York, 2014. DOI: 10.1002/9781119019572.
15. K.K. Irikura, D.J. Frurip, *Computational Thermochemistry*, American Chemical Society, 1998. DOI:10.1021/bk-1998-0677.ch001.
16. Z. Gan, Y. Alexeev, M.S. Gordon, R.A. Kendall, The parallel implementation of a full configuration interaction program, *The Journal of Chemical Physics*, **119**(1), 47-59 (2003). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1575193>.
17. I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River (NJ), 2009.
18. E.G. Lewars, *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*, Springer US, 2007.
19. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, Gn theory, *WIRES Computational Molecular Science*, **1**(5), 810-825 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1002/wcms.59>.
20. J.M.L. Martin, G. de Oliveira, Towards standard methods for benchmark quality *ab initio* thermochemistry W1 and W2 theory, *The Journal of Chemical Physics*, **111**(5), 1843-1856 (1999). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.479454>.

21. A. Tajti, P.G. Szalay, A.G. Császár, M. Kállay, J. Gauss, E.F. Valeev, B.A. Flowers, J. Vázquez, J.F. Stanton, HEAT: High accuracy extrapolated ab initio thermochemistry, *The Journal of Chemical Physics*, **121**(23), 11599-11613 (2004). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1811608>.
22. K.A. Peterson, D. Feller, D.A. Dixon, Chemical accuracy in *ab initio* thermochemistry and spectroscopy: Current strategies and future challenges, *Theoretical Chemistry Accounts*, **131**(1), 1079 (2012). DOI: [10.1007/s00214-011-1079-5](https://doi.org/10.1007/s00214-011-1079-5).
23. M.D. Allendorf, C.F. Melius, B. Cosic, A. Fontijn, BAC-G2 predictions of thermochemistry for gas-phase aluminum compounds, *The Journal of Physical Chemistry A*, **106**(11), 2629-2640 (2002). DOI: <https://doi.org/10.1021/jp013128r>.
24. B. Anantharaman, C.F. Melius, Bond additivity corrections for G3B3 and G3MP2B3 quantum chemistry methods, *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**(8), 1734-1747 (2005). DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0458831>.
25. N. Cohen, S.W. Benson, Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity method, *Chemical Reviews*, **93**(7), 2419-2438 (1993). DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00023a005>.
26. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, Gaussian-4 theory, *The Journal of Chemical Physics*, **126**(8), 84108 (2007). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2436888>.
27. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory, *The Journal of Chemical Physics*, **127**(12), 124-105 (2007). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2770701>.
28. C.I. Buendía-Atencio, *Estudios termoquímicos, espectroscópicos y cinéticos teóricos de reacciones de especies de interés ambiental*, Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 2012.
29. T.H. Dunning, 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 (1989). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.456153>.
30. M.M. Meshhal, S.H. El-Demerdash, A.M. El-Nahas, A thermochemical computational study on hydroxyquinolines and their azulene analogues, *Journal of Molecular Structure*, **1183**, 70-77 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.047>.

31. J.J. Lozano, R. Pouplana, M. López, J. Ruiz, Conformational analysis of the anti-inflammatory fenamates: A molecular mechanics and semiempirical molecular orbital study, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **335**(1-3), 215-227 (1995). DOI: [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(94\)04003-B](https://doi.org/10.1016/0166-1280(94)04003-B).
32. A.O. Surov, G.L. Perlovich, V.N. Emel'yanenko, S.P. Verevkin, Thermochemistry of drugs. Experimental and first-principles study of fenamates, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **56**(12), 4325-4332 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1021/jc200128y>
33. C. Sahu, S. Pakhira, K. Sen, A.K. Das, A computational study of detoxification of Lewisite warfare agents by British Anti-Lewisite: Catalytic effects of water and ammonia on reaction mechanism and Kinetics, *The Journal of Physical Chemistry A*, **117**(16), 3496-3506 (2013). DOI: <https://doi.org/10.1021/jp312254z>
34. G.E. Likens, F.H. Bormann, N.M. Johnson, Acid rain, *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*, **14**(2), 33-40 (1972). DOI: <https://doi.org/10.1080/00139157.1972.9933001>.
35. J.F.B. Mitchell, The "Greenhouse" effect and climate change, *Reviews of Geophysics*, **27**(1), 115-139 (1989). DOI: <https://doi.org/10.1029/RG027i001p00115>.
36. J. Calvert, A. Mellouki, J. Orlando, *The mechanisms of atmospheric oxidation of the oxygenates*, Oxford University Press, New York, 2011.
37. P.A. Smithson, IPCC, 2001: climate change 2001: the scientific basis. Contribution of Working Group 1 to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Da (Book review), *International Journal of Climatology*, **22**(9), 1144 (2002). DOI: <https://doi.org/10.1002/joc.763>.
38. W.T. Sturges, T.J. Wallington, M.D. Hurley, K.P. Shine, K. Sihra, A. Engel, D.E. Oram, S.A. Penkett, R. Mulvaney, C.A.M. Brenninkmeijer, A potent greenhouse gas identified in the atmosphere: SF₅CF₃, *Science*, **289**(5479), 611-613 (2000). DOI: <https://doi.org/10.1126/science.289.5479.611>.
39. M. Suen, Trifluoromethyl sulfur pentafluoride (CF₃SF₅): A review of the recently discovered super-greenhouse gas in the atmosphere, *The Open Atmospheric Science Journal*, **2**(1), 56-60 (2008). DOI: <https://doi.org/10.2174/1874282300802010056>.

40. C. Buendía-Atencio, C.J. Cobos, Theoretical study of the thermochemistry and the kinetics of the SF_xCl (x = 0-5) series, *Journal of Fluorine Chemistry*, **132**(7), 474-481 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.04.020>.
41. C.I. Merrill, G.H. Cady, Bis-(pentafluorosulfur) peroxide, *Journal of the American Chemical Society*, **83**(2), 298-300 (1961). DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01463a011>.
42. J. Czarnowski, H.J. Schumacher, Data on the formation and decomposition of bis(pentafluorosulfur) trioxide, bis(pentafluorosulfur) dioxide, bis(pentafluorosulfur) monoxide and of the radicals SF₅O₂ and SF₅O. A review of earlier kinetic investigations, *Journal of Fluorine Chemistry*, **12**(6), 497-503 (1978). DOI: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)81092-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)81092-1).
43. J. Czarnowski, H.J. Schumacher, Kinetics of the thermal decomposition of bis-pentafluorine sulfur peroxide in the presence of carbon monoxide, *International Journal of Chemical Kinetics*, **10**(1), 111-116 (1978). DOI: <https://doi.org/10.1002/kin.550100109>.
44. M. Kronberg, S. von Ahsen, H. Willner, J.S. Francisco, The SF₅O_x radicals, x=0-3. *Angewandte Chemie, International Edition*, **440**(2), 253-257 (2005). DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200461235>.
45. W. Xu, S. Cheng, S. Lu, Structures, vibrational frequencies, and electron affinities of SF₅O_n/SF₅O_n⁻ (n=1-3), *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **900**(1), 77-83 (2009). DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.theochem.2008.12.027>.
46. J.A. Martínez Bernal, G. Pieffet, V.P. Lorett Velásquez, C. Buendía-Atencio, High level *ab initio* thermochemistry of SF₅OOO radical, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1148**, 8-15 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.12.008>.
47. A.M. El-Nahas, J.W. Bozzelli, J.M. Simmie, M. V. Navarro, G. Black, H.J. Curran, Thermochemistry of acetylonyl and related radicals, *The Journal of Physical Chemistry A*, **110**(50), 13618-13623 (2006). DOI: <https://doi.org/10.1021/jp065003y>.

48. G. Bouchoux, J. Chamot-Rooke, D. Leblanc, P. Mourgues, M. Sablier, Proton affinity and heat of formation of vinyloxy [CH₂CHO] and acetyl [CH₂COCH₃] radicals, *ChemPhysChem*, **2**(4), 235-241 (2001). DOI: [https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20010417\)2:4<235::AID-CPHC235>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20010417)2:4<235::AID-CPHC235>3.0.CO;2-S).
49. V.B. Oyeyemi, D.B. Krisiloff, J.A. Keith, F. Libisch, M. Pavone, E.A. Carter, Size-extensivity-corrected multireference configuration interaction schemes to accurately predict bond dissociation energies of oxygenated hydrocarbons, *The Journal of Chemical Physics*, **140**(4), 44317 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4862159>.
50. V. Oyeyemi, *Ab Initio thermochemistry of biofuels*, Doctoral dissertation, Princeton University, Princeton (NJ), 2016.
51. G.M. Khrapkovskii, D.D. Sharipov, A.G. Shamov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, R.V. Tsyshevsky, Enthalpies of formation of mono substituted nitrobenzenes: A quantum chemistry study, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1011**, 37-43 (2013). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.02.005>.
52. T. Yu, B. Wu, A theoretical prediction on CN₆O: Structure, stability and performance, *Inorganic Chemistry Frontiers*, **2**(11), 991-1000 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1039/c5qi00120j>.
53. L.-C. Li, J. Shang, J.-L. Liu, X. Wang, N.-B. Wong, A G3B3 study of N₄H₄ isomers, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **807**(1-3), 207-210 (2007). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2006.12.009>.
54. S. Rayne, K. Forest, A G4MP2 and G4 theoretical study into the thermochemical properties of explosophore substituted tetrahedranes and cubanes, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **36**(5), 410-415 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1002/prop.201000165>.

COMO CITAR ESTE ARTÍCULO

C. Buendía-Atencio, A.X. Gómez-Heredia, D. Parra-Correa, V.P. Lorett-Velásquez, Termoquímica computacional: en la búsqueda de la precisión química, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **51**(2), 811-833 (2022). <http://dx.doi.org/10.15446/rcciquifa.v51n2.105373>