



## Cálculo de la coordenada intrínseca de la reacción (IRC) para obtener ácido isocianídrico (HNC) a partir del ácido cianídrico (HCN)

Espinoza Tapia Julio César<sup>1-2\*</sup>, Domínguez Soria Víctor Daniel<sup>1</sup>, Olvera Neria Óscar<sup>1</sup>, González Torres Julio César<sup>1</sup>, Torres Cano David Alejandro<sup>1</sup>, Cipriano Marcos Luis Antonio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180 Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

\*Autor para correspondencia: julioespinoza294@gmail.com

### Recibido:

5/Junio/2016

### Aceptado:

5/Julio/2016

### Palabras clave

Química Computacional,  
deMon2k, Cálculo IRC

### Keywords

Computational Chemistry  
deMon2k, IRC Calculation

### RESUMEN

En el trabajo se propone el estado de transición (TS) de la reacción del HCN a HNC. La investigación se basa en la teoría del funcional de la densidad, empleando el programa deMon2K (deMon density of Montreal). Se presenta la geometría del estado de transición (TS) y el análisis de sus modos de vibración normales. Con el fin de generar la conexión química entre el reaccionante, el estado de transición (TS) y el producto, la reacción intrínseca de coordenadas también fue calculada. Con el cálculo de la IRC se determinó el esquema de la reacción de isomerización y las energías requeridas.

### ABSTRACT

In this work the transition state (TS) of the HCN to HNC reaction is proposed. The research is based on the Density Functional Theory using the deMon2K (deMon density of Montreal) program. The geometry of the transition state and the analysis of their normal vibrational modes is presented. In order to generate the chemical connection between the reactant, the TS and the product, the Intrinsic Reaction Coordinate was calculated. With the calculation of the IRC scheme isomerization reaction and the required energy it was determined.

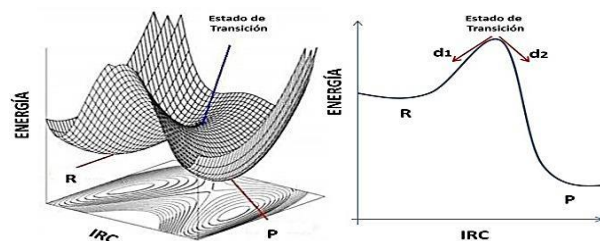
## Introducción

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), es una formulación matemática alternativa de la mecánica cuántica, en la cual el objeto de estudio es la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  y no la función de onda  $\Psi(\mathbf{r})$ , dicho de otra manera, la DFT es un procedimiento variacional alternativo a la ecuación de Schrödinger, en donde el funcional de energía es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Esta teoría está fundamentada en el primer teorema de Hohenberg y Kohn que enuncia que: “Salvo una constante aditiva, el potencial externo  $v_{ext}(\mathbf{r})$  queda determinado por la densidad electrónica del sistema”; lo que quiere decir que para saber dónde están los núcleos basta con conocer la densidad; y en el caso de que la densidad electrónica sea la del estado basal, la energía electrónica  $E[\rho]$  se podrá calcular a partir de un funcional de la densidad electrónica de ese estado. De manera general, la energía electrónica del sistema puede evaluarse como:

$$E[\rho] = T[\rho] + v_{ee}[\rho] + v_{ext}[\rho]$$

Donde  $E[\rho]$  es la energía electrónica del sistema,  $T[\rho]$  representa a la energía cinética,  $v_{ee}[\rho]$  es la interacción electrón – electrón y  $v_{ext}[\rho]$  es el potencial externo del sistema. Conocer la densidad electrónica de una molécula es posible hoy en día gracias a la mecánica cuántica y utilizando la DFT; esto a su vez nos permite realizar el estudio de compuestos a nivel molecular, facilitando la obtención de mecanismos de reacción. La DFT es una herramienta tan útil que en la actualidad existen diversos programas que trabajan con base en ésta; ejemplos de estos son: VASP, ORCA, GAMESS, DFT++, deMon2k, entre otros (Tsuneda, 2014).

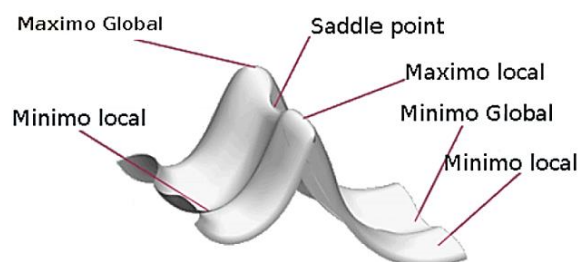
El TS en una reacción química es una conformación particular que se obtiene durante una reacción. Esta conformación a su vez corresponde al máximo de la energía durante el desarrollo de la reacción. En este momento se considera que los reactivos colisionaran para llevar a cabo la formación de los productos. Dentro de la mecánica cuántica la determinación de la conformación de un TS es una herramienta útil, la cual es posible emplear para proponer mecanismos por medio de los cuales una reacción se lleva a cabo (Heslop y Robinson, 1963). La figura 1 muestra el esquema que representa a un TS durante una reacción.



**Figura 1.** Representación de la superficie de energía potencial (derecha) y el corte transversal de la superficie (izquierda).

Un TS no puede ser observado aisladamente por técnicas espectroscópicas durante una reacción. Sin embargo, los TS pueden ser determinados por medio de la química computacional buscando puntos de silla sobre la superficie de la energía potencial. Estos puntos son máximos en algunas direcciones y mínimos en otras, pero para encontrarlos es necesario que la geometría inicial de la estructura en cuestión sea próxima al TS. Una vez encontrado un TS, se requiere de un cálculo matemático para comprobar que la geometría represente en verdad un TS (Levine, 2001).

La superficie de energía potencial es un concepto de gran importancia en la química computacional, porque toma en cuenta los cambios en la energía asociada a los cambios en las coordenadas espaciales del sistema. Es importante resaltar que el punto de silla o Saddle Point es el punto asociado a la geometría del TS. (Figura 2).



**Figura 2.** Superficie de energía potencial.

La teoría del TS permite llevar a cabo el seguimiento de una reacción desde reactivos hasta productos a través de un complejo activado (TS), el cual está formado por la interacción de los reactivos y los productos. Para determinar qué tipo de punto crítico (mínimo, Saddle Point o máximo) representa la conformación del sistema es necesario realizar un análisis de los modos normales de vibración, conocido también como análisis de frecuencias o evaluación de la matriz hessiana (matriz de segundas derivadas).

Esta determinación se lleva a cabo a partir del cálculo de los valores propios de la matriz hessiana. Si todos los valores propios son mayores que cero, la conformación del sistema representa un mínimo; por el contrario, si todos los valores propios son menores que cero, la conformación del sistema es un máximo. En el caso de que sólo un valor propio sea menor que cero, se puede asegurar que la conformación del sistema representa a un TS.

Ahora bien, partiendo de la conformación del TS, es posible conocer a cuáles reactivos y productos este TS comunica. En este contexto, la coordenada intrínseca de reacción (IRC) se define como la coordenada por medio de la cual es posible identificar la evolución de una reacción química, de tal manera que la evolución de esta resulta en el camino de mínima energía que conecta los reactivos con los productos a través de un TS.

El cálculo de la IRC se construye en dos etapas: la primera que va desde el estado de transición (TS) hacia los productos y se le conoce como Forward Way, la segunda que va desde el TS hacia los reactivos y se le denomina como Reverse Way. El seguimiento de la IRC es una importante herramienta para la investigación sobre dinámica de sistemas moleculares, debido a que es útil para estudiar cambios en la estructura electrónica, geometría de la molécula y la predicción de las velocidades de reacción asociadas a un fenómeno químico (Szabo, 1996).

### Metodología

El objetivo de esta investigación es observar los modos normales de vibración del estado excitado, así como determinar la energía de activación de la reacción de isomerización del HCN a HNC.

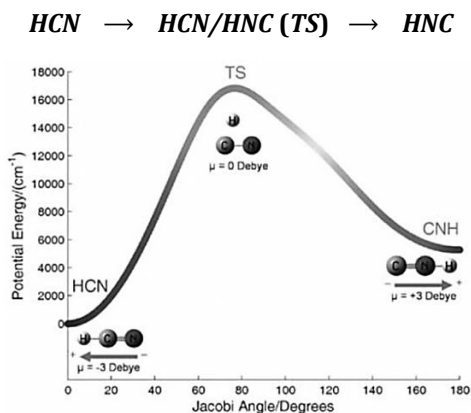


Figura 3. Esquema del seguimiento de la IRC (Wong, 2008).

De manera gráfica en la figura 3 se observa la evolución de esta reacción (Wong, 2008). El estudio de los modos normales de vibración del TS de la reacción de isomerización del HCN a HNC y el seguimiento de la IRC de la reacción se llevó a cabo con base en la DFT, como esta se encuentra implementada en el programa deMon2k (deMon density of Montréal).

La geometría inicial de la molécula de HCN se construyó considerando las distancias de enlace y ángulos de enlace preestablecidos en el programa Molden (Lei et al. 1999), (Figura 4).

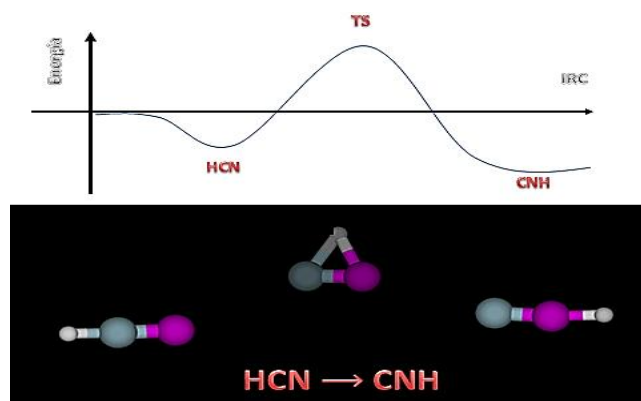


Figura 4. Construcción de las geometrías de la reacción HCN a HNC, donde las esferas violetas representan al Nitrógeno, la gris al Carbono y las blancas al Hidrógeno.

Una vez construidas las geometrías, el **primer paso** durante el desarrollo de la investigación es el de la optimización de las geometrías, el cual es un procedimiento mediante el cual se busca encontrar las posiciones espaciales de los núcleos que representan la estructura de mínima energía, a partir de la minimización del gradiente ( $\mathbf{g}$ ) de la energía electrónica ( $E$ ) del sistema con respecto a cada una de las posiciones nucleares ( $x_i, x_j, x_k$ ).

$$\mathbf{g} = \frac{\partial E}{\partial x_i} \mathbf{i} + \frac{\partial E}{\partial x_j} \mathbf{j} + \frac{\partial E}{\partial x_k} \mathbf{k}$$

En un **segundo paso**, con las geometrías optimizadas del HCN y HNC, se obtendrá el TS de la reacción empleando el método de región de confianza (Bofill, 1994). Este método se fundamenta en la búsqueda de la geometría del TS a partir del método de *quasi-Newton*, asumiendo que  $E$  puede aproximarse a la región cuadrática de la hipersuperficie de la energía potencial, a través de una serie de Taylor de segundo orden. De esta manera el valor de  $E$  en la posición  $\mathbf{x}^k + \mathbf{d}$  puede ser calculado de la siguiente forma:

$$E(\mathbf{x}^k + \mathbf{d}^k) = E^k + \mathbf{g}^{kT} \mathbf{d}^k + \frac{1}{2} \mathbf{d}^{kT} \mathbf{H}^k \mathbf{d}^k$$

En donde  $\mathbf{x}^k$  es el vector de una posición en la hipersuperficie de energía potencial y  $\mathbf{d}^k$  es el vector que identifica la dirección en la cual se realizará la evaluación de la energía. De esta manera es posible conocer el valor de  $E$  en un punto  $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + \mathbf{d}^k$  y a partir de conocer el valor de la energía ( $E^k$ ) su gradiente ( $\mathbf{g}^k$ ) y una aproximación a la matriz hessiana ( $\mathbf{H}^k$ ) en el punto anterior  $\mathbf{x}^k$ . Es importante mencionar que al buscar la geometría de un TS en una reacción comenzando de una geometría optimizada (reactivos), se debe de seguir una dirección ( $\mathbf{d}$ ) en la cual la energía  $E$  se esté incrementando. Esta dirección se calcula a partir de la información incluida en  $\mathbf{g}^k$  y la inversa de  $\mathbf{H}^k$  con:

$$\mathbf{d}^k = -(\mathbf{H}^k)^{-1} \mathbf{g}^k$$

Para obtener la geometría del TS con el método de región de confianza es necesario utilizar un proceso iterativo tal y como se muestra en la figura 5. Después de encontrar la geometría del posible TS por medio del procedimiento anterior, el **tercer paso** es verificar que efectivamente la geometría propuesta representa el TS. Para realizar la comprobación se requiere obtener la  $\mathbf{H}^{k+1}$  y  $\mathbf{U}$ , las cuales son una aproximación de la matriz hessiana evaluada en el punto  $\mathbf{x}^{k+1}$  y su correspondiente matriz de vectores propios.

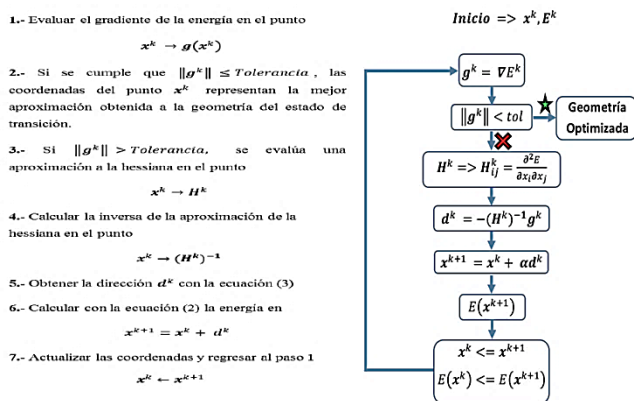


Figura 5. Procedimiento para encontrar la geometría del TS por el método de región de confianza.

Con la información obtenida es posible diagonalizar  $\mathbf{H}^{k+1}$  y conocer así sus valores propios ( $\lambda_1$ ) por medio de:

$$(\mathbf{H}^{k+1})^D = \mathbf{U}^T \mathbf{H}^{k+1} \mathbf{U}$$

En donde  $\mathbf{U}^T$  y  $(\mathbf{H}^{k+1})^D$  representan la matriz de vectores propios transpuesta y la matriz diagonal de  $\mathbf{H}^{k+1}$ . Por ejemplo, si  $\mathbf{H}^{k+1}$  es una matriz de 3 X 3, entonces  $(\mathbf{H}^{k+1})^D$  se vería de la siguiente manera (Lewars, 2011).

$$(\mathbf{H}^{k+1})^D = \begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{vmatrix}$$

Tomando en cuenta que la información obtenida en el paso 2 es la geometría del TS de la reacción de isomerización del HCN a HNC, en la siguiente etapa o **cuarto paso**, se obtiene la geometría del intermediario a partir del cálculo de la IRC, modificado en la figura 6. En este proyecto se empleó el programa demon2k para llevar a cabo el seguimiento de la IRC con el algoritmo de González - Schlegel (González, 1989; González, 1991). Dentro de este programa el seguimiento de la IRC se ha dividido en dos partes, ambas tienen el mismo origen, la geometría del estado de transición; sin embargo, cada una de estas partes genera geometrías finales distintas. En el primer caso el algoritmo termina en la geometría del producto, mientras que en el segundo caso finaliza con la geometría del intermediario. Las direcciones ( $d_1$  y  $d_2$ ) se muestran a continuación.

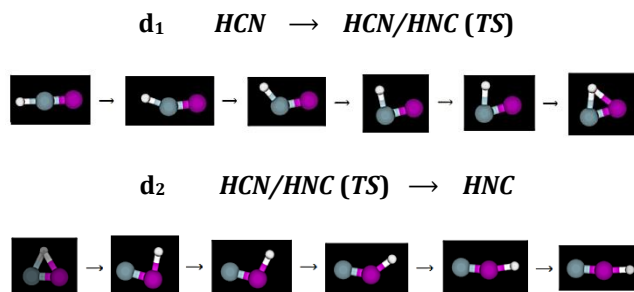


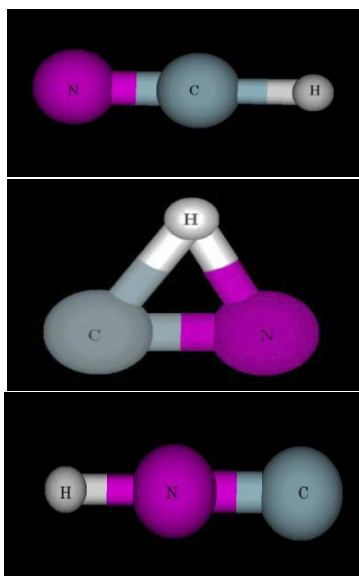
Figura 6. Esquema de los pasos de las direcciones del IRC.

Posteriormente de obtener la geometría del intermediario de la reacción, en un **quinto paso**, se busca encontrar la geometría del estado de transición (TS), para ello se repetirán los pasos mostrados en el esquema de la figura 5, con la diferencia que la geometría inicial no es la obtenida durante la optimización, en esta ocasión se partirá de la información resultante del cuarto paso.

Después en el **sexto paso**, a través del seguimiento del IRC con el algoritmo de Gonzalez-Schlegel, utilizando como información inicial la información obtenida del paso anterior. Para finalizar en un **séptimo paso**, se confirma y se da validez al mecanismo propuesto llevado a cabo el análisis de la reactividad el intermediario y del estado de transición (TS).

### Resultados y discusión

Se obtuvieron las geometrías optimizadas del reactivo y del producto, además de la geometría del TS, las cuales se observan a continuación. (Figura 7).



**Figura 7.** Geometrías optimizadas del HCN, HNC y del estado de transición HCN/HNC (TS).

Además de la información anterior, se llevó a cabo el cálculo de las frecuencias o modos normales de vibración del TS. En este punto hay que tener presente que para determinar el número de frecuencias se deben seguir las siguientes expresiones:

$$\text{No. De Vibraciones} = 3n - 6 \text{ (molécula no lineal)}$$

$$\text{No. De Vibraciones} = 3n - 5 \text{ (molécula lineal)}$$

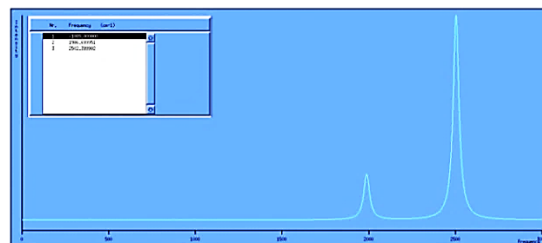
En donde  $n$  es el número de átomos presentes en la molécula; en nuestro caso contamos con 3 átomos (nitrógeno, carbono e hidrógeno) y la representación del TS no es de forma lineal, por lo tanto, el número de vibraciones es de 3. (Tabla 1).

$$\text{No. De Vibraciones} = 3n - 6 = 3(3) - 6 = 3$$

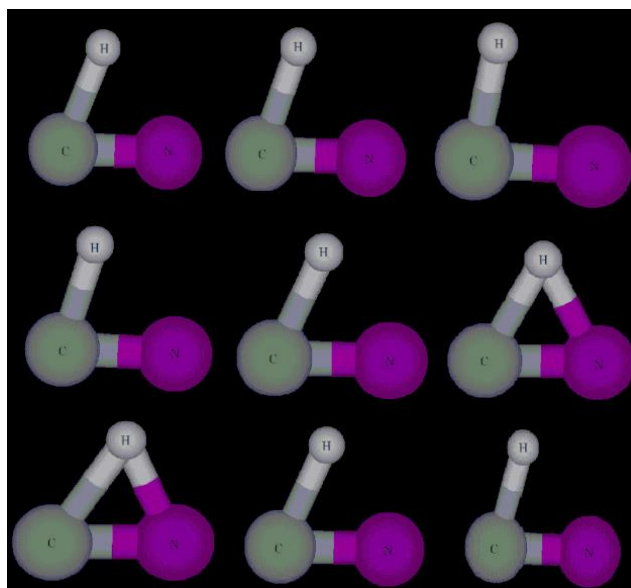
**Tabla 1.** Modos normales de vibración de la molécula.

No. Vibración	Frecuencia
1	-1089.000
2	1986.699
3	2502.399

Es importante mencionar que, por tratarse de un TS, de las frecuencias obtenidas sólo una tiene un valor negativo, lo que confirma que estamos en un TS. Con los datos obtenidos de las frecuencias es posible construir un espectro de Infrarrojo (IR) del TS, el cual se observa en la figura 8. En la figura 9 se muestra el esquema del primer modo de vibración.



**Figura 8.** Espectro generado por los modos normales de vibración.



**Figura 9.** Esquema del primer modo normal de vibración.

Como se mencionó anteriormente, también se llevó a cabo el seguimiento de la IRC en las dos direcciones de la reacción (TS → reactivo y TS → producto), las cuales se muestran en la Figura 10. En la Figura 10A se observa la evolución del TS hacia el reactivo, en la figura 10B la evolución del TS hacia el producto.

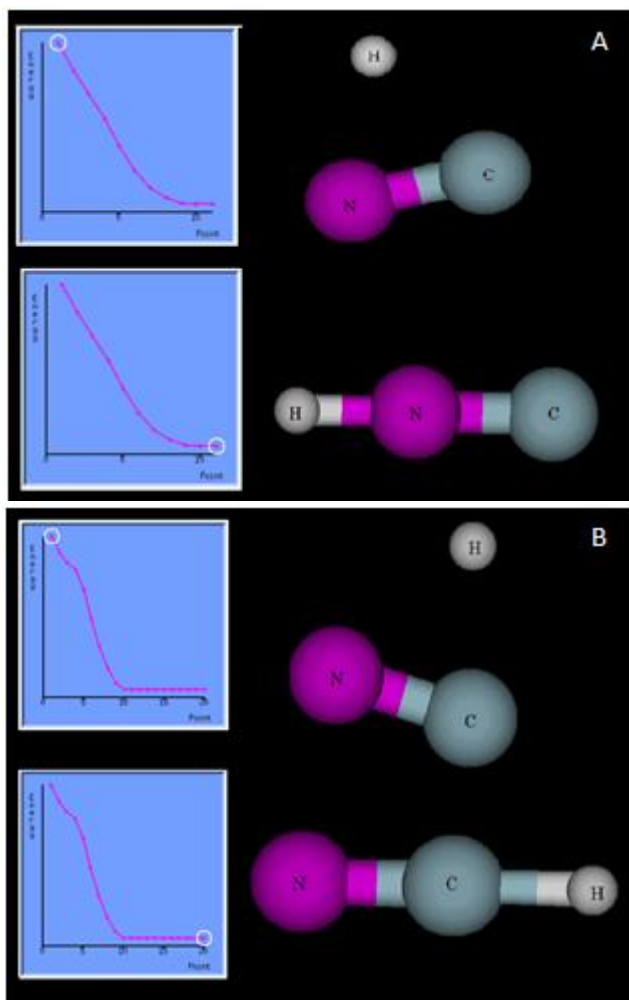


Figura 10. Esquema de IRC en los dos caminos tomados.

Con base en los pasos anteriores, los valores de energía total del reactivo, producto y TS son conocidos. Por lo cual se pueden obtener las diferencias de energía entre estos, y por lo tanto conocer la energía necesaria (energía de activación) para llevar a cabo la reacción de isomerización de HCN a HNC. Inicialmente se tiene ácido cianhídrico (HCN) el cual requiere cerca de 45 kcal/mol de energía para conseguir el estado de transición HCN/HNC (TS), posteriormente el TS evolucionará hacia la conformación del ácido isocianhídrico (HNC) como producto final. Tomando como referencia la energía del reactivo, el producto se encuentra 15.3 kcal/mol por encima, por lo tanto, la isomerización estudiada es un proceso endotérmico.

La figura 11 nos muestra el comportamiento que tiene la reacción de isomerización del HCN a HNC; además de las energías que se ven involucradas durante este proceso.

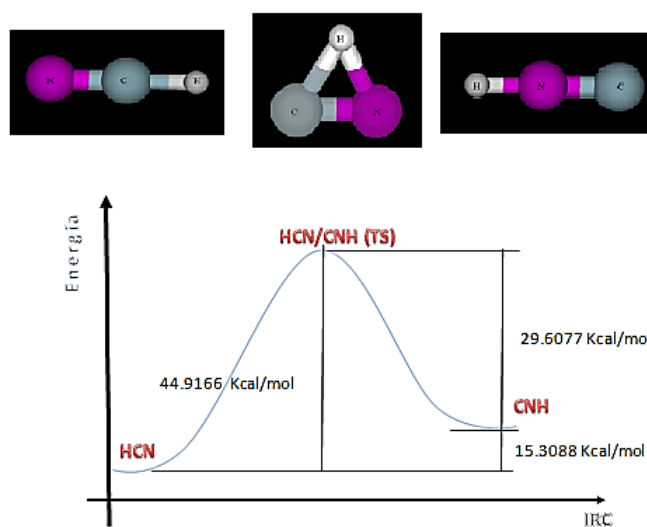


Figura 11. Esquema de la reacción de isomerización y las energías requeridas.

### Conclusiones

En base de los resultados observados se puede comprobar que la IRC utilizando la DFT es una herramienta de gran utilidad para el estudio de cálculos moleculares. Con éstas fue posible caracterizar el TS de la reacción, calcular la energía necesaria para llevar a cabo la reacción además de conocer que esta reacción es endotérmica. Con esta información fue posible proponer un mecanismo para la isomerización planteada. Además de lo anterior, el empleo de estas tecnologías potencializa el desarrollo de futuras investigaciones.

### Referencias

- Bofill J.M. (1994). Updated hessian matrix and the restricted step method for locating transition structures, *Journal of Computational Chemistry*, 15, 1-11.
- Gonzalez C., Schlegel H.B. (1989). An improved algorithm for reaction-path following, *Journal of Chemical Physics*, 90, 2154-2161.
- Gonzalez C., Schlegel H.B. (1991). Improved algorithms for reaction-path following-higher-order implicit algorithms, *Journal of Chemical Physics*, 95, 5853-5860.
- Heslop R.B., Robinson P.L. (1963). *Inorganic Chemistry*. 2ª Ed. Elsevier Publishing Company, Netherlands p. 118-130.
- Lei Liu, Xiao Song Li, Qing Xiang Guo, You Cheng Liu (1999). Hartree-Fock and Density Funcional Theory Studies on the Molecular Recognition of the



Cyclodextrin, *Chinese Chemical Letters*, 10, No. 12, pp. 1053 – 1056.

Levine Ira N. (2001). *Química Cuántica*. 5ª Ed. Pearson Educación S. A. Madrid España p. 467–490.

Lewars Errol G. (2011). *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. 2ª Ed. Springer Science Business Media. Ontario Canadá p. 4–23.

Szabo Attila, Ostlund Neil. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1ª Ed., Dover Publications, INC, Mineola New York, p. 40–58.

Tsuneda Takao. (2014). *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. 2ª Ed. Springer Science Business Media. Kofu Japan p. 35–59.

Wong Bryan M. (2008). Nuclear quadrupole hyperfine structure in  $\text{HC}^{14}\text{N}/\text{H}^{14}\text{NC}$  and  $\text{DC}^{15}\text{N}/\text{D}^{15}\text{NC}$  isomerization a diagnostic tool for characterizing vibrational localization. *Physical Chemistry Chemical Physics Journal*, USA 10, 5599–5606.