



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química...

**Estudio computacional comparativo de las moléculas ácido  
isociánico y ácido isotiocianico**

*Autor: Omar Esteban Bergaz*

*Tutor/es: María del Carmen Lavín Puente*

## INDICE

-1 Resumen/Abstract	1
-2 Introducción	3
-3 Objetivos	9
-4 Plan de trabajo	10
-5 Metodología	11
6- Resultados	23
6.1 Geometría de los ácidos isociánico e isotiocianico	23
6.2 Estructura electrónica de los ácidos isociánico e isotiocianico	29
6.3 Potenciales electrostáticos y momentos dipolares de HNCO y HNCS	37
6.4 Espectro de vibración de los ácidos isociánico e isotiocianico	39
7-Conclusion del trabajo	46
8-Bibliografía	48
9-Listado de tablas y figuras	50



## 1. RESUMEN

En este trabajo se ha realizado un estudio computacional de la estructura y propiedades de las moléculas de ácido isocianico (HNCO) y ácido isotiocianico (HNCS). El estudio se ha realizado utilizando el método del funcional de densidad (DFT) con el funcional híbrido-B3LYP y la base 6-31G\*\*. Se han obtenido los parámetros geométricos, las estructuras electrónicas, analizando el carácter enlazante, antienlazante o no enlazante de los orbitales moleculares y los potenciales de ionización. Además, se han calculado los momentos dipolares, las frecuencias vibracionales y se han simulado los espectros infrarrojos-de ambas moléculas. Se ha evaluado la validez del método empleado mediante la comparación de sus predicciones con datos bibliográficos, obteniendo un resultado satisfactorio para el estudio de las moléculas HNCO y HNCS. Por último, se han comparado los resultados obtenidos para ambas moléculas con el fin de evaluar la influencia de la sustitución del átomo de O por el de S en su estructura.

## **Abstract**

In this project, a computational study of the structure and properties of isocyanic acid (HNCO) and isothiocyanic acid (HNCS) molecules has been carried out. The study was carried out using the density functional method (DFT) with the hybrid functional B3LYP and the base 6-31G \*\*. Geometric parameters and electronic structures have been obtained, analyzing the bonding, anti-bonding or non-bonding character of the molecular orbitals and the ionization potentials. In addition, the dipole moments and vibrational frequencies have been calculated and the infrared spectra of both molecules have been simulated. The validity of the method used has been evaluated by comparing its predictions with bibliographic data, obtaining a satisfactory result for the study of the HNCO and HNCS molecules. Finally, the results obtained for both molecules have been compared in order to evaluate the influence of the substitution of the O atom by the S atom in its structure.

## 2. Introducción

La química computacional es una disciplina que ayuda a comprender aspectos importantes que no se pueden resolver a partir de resultados experimentales, como por ejemplo conocer estados intermedios en reacciones que transcurren rápidamente, estados de transición, o estudiar el comportamiento de un material en condiciones extremas que son muy difíciles de alcanzar en un laboratorio. Teniendo en cuenta estos aspectos, la química computacional hace uso de las nuevas tecnologías electrónicas y matemáticas para comprender un sistema, utilizando como herramienta, los ordenadores, y se utiliza como método de estudio y aprendizaje, aplicando las teorías y modelos mecanocuánticos a sistemas químicos (Sánchez et al. 2014).

La química teórica ha ido desarrollando diferentes teorías y modelos para estudiar los sistemas químicos, independientemente de su complejidad. La investigación y el desarrollo de la química teórica, la cual se basa actualmente en la mecánica cuántica, se fundamenta en la resolución de la ecuación de Schrödinger, que implica cálculos matemáticos que requieren el uso de herramientas (ordenadores) para su resolución. De este modo, la química computacional ofrece las técnicas operacionales para resolver los modelos teóricos, su validez es comprobada, cuando es posible, con los datos experimentales (Cuevas 2005).

La importancia de la química computacional ha sido reconocida, como da muestra la concesión de varios premios nobel: En 1992 Rudolph A. Marcus obtuvo el premio Nobel por su trabajo "Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment", dando un gran paso en el avance de la reactividad química usando la química computacional, en 1998 fue concedido a John Pople por su contribución al desarrollo del programa Gaussian 70, y al desarrollo continuo que realizó, el cual permitió la aplicación generalizada de estos cálculos a la solución de problemas y a Walter Kohn por el desarrollo de la teoría de funcionales de densidad, que ha sido de gran utilidad en la química teórica. En 2013 fue concedido a Martin Karplus, Michael Levitt y Arieh Warshel por sus desarrollos de modelos multiescala para sistemas químicos complejos. Por otro lado, también se concedieron tres premios Nobel por trabajos relacionados con la química teórica como en 1966 a Robert S. Mulliken por el desarrollo de análisis de poblaciones que permite asignar cargas a los átomos de una

molécula, lo que da un sentido químico a los resultados computacionales y, en 1981, Kenichi Fukui lo obtuvo por el desarrollo del concepto de orbital de frontera y el estudio de dicho concepto sobre los estados de transición y Roald Hoffmann por el desarrollo del método de Hückel extendido. (Cuevas 2005, Valles Sánchez 2013)

Las características y los resultados obtenidos mediante la química computacional permiten el uso de ésta en campos tan diversos como farmacología, astroquímica o biología.

La astroquímica o química interestelar se puede definir como la ciencia que utiliza los métodos fisicoquímicos para el estudio de la composición química del medio interestelar y su evolución. El medio interestelar consiste en el espacio que hay entre las estrellas, aproximadamente un 10% de la materia existente del universo pertenece a dicho espacio. Este medio está compuesto de polvo y gas que se concentra en grandes nubes interestelares. El 99% del medio se encuentra en gas de baja densidad, el porcentaje restante consiste en granos de polvo interestelar, cuyas dimensiones no suelen ser superiores a un micrómetro y se encuentran reunidos en cúmulos. El polvo está constituido por Hidrogeno (74%), Helio (25%) y elementos pesados (1%) y se encuentra concentrado principalmente en el plano de la galaxia. La formación de nebulosas es una evidencia acerca de la existencia del polvo. Por otro lado, el gas está constituido por hidrogeno principalmente neutro, (93,28%), helio (6,49), carbono, nitrógeno y oxígeno (0,11%), con abundancias relativas de 3,1 y 7 para C,N y O respectivamente, elementos de la tercera fila de la tabla periódica, como; silicio, magnesio y azufre (0,002%), con abundancias relativas de 3,3 y 2, restando un 0,02% para el resto de los elementos. A pesar de estos bajos porcentajes se encuentra una composición molecular bastante amplia en el gas interestelar. Esta composición molecular consta de pequeñas moléculas, radicales, iones y hasta moléculas orgánicas complejas, muchas de ellas inestables o extremadamente reactivas en el gas interestelar. El gas está compuesto principalmente por cuatro tipos de estructuras, denominadas comúnmente "nubes"; atómicas difusas, moleculares difusas, translucidas y densas. (Inostroza 2009)

Las condiciones generales en el medio interestelar son:

- Bajas temperaturas, entre 10-100 K, las moléculas se encuentran en su estado de vibración y electrónico fundamental.

-Bajas densidades de  $10^3$ - $10^7$  partículas por  $\text{cm}^3$ , por contra en la atmosfera terrestre es de  $10^{19}$ . (Shaw 2006).

Los parámetros que van a determinar la química en el medio interestelar son la densidad media de las moléculas y la temperatura, que determinan la frecuencia de choque de las moléculas y su energía.

Las observaciones realizadas en las regiones infrarroja, milimétricas y submilimétricas demostraron que las nubes interestelares presentan una gran diversidad de moléculas y que la complejidad química del medio aumenta a medida que avanza el proceso de formación estelar. La molécula más abundante es el hidrogeno  $\text{H}_2$ , seguida del monóxido de carbono CO en una proporción diez mil veces menor, también se han detectado moléculas como el HCOOC,  $\text{CH}_3\text{CN}$  o  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Se han detectado tanto moléculas neutras como cationes y aniones, esto da muestra de la gran variedad de especies presentes en el medio interestelar. (Bachiller 2015).

Alrededor de 200 moléculas se han detectado en el medio interestelar, la mayoría consta de dos a tres átomos, aunque también se han detectado moléculas de más de cincuenta átomos, los átomos más abundantes son el H,N,C y O. (<https://zeus.ph1.uni-koeln.de/cdms/molecules/>)

Como se ha mencionado antes en el medio interestelar es posible encontrar especies inestables en condiciones terrestres, por lo que no se conocen sus estructuras ni sus procesos de formación. La ausencia de interacciones hace que sea adecuado aplicar los métodos de la química cuántica, de esta manera sirve para poder identificar nuevas moléculas. Debido a la dificultad de reproducir las condiciones del medio interestelar, se recurre a la química cuántica para una aproximación, teniendo la posibilidad de calcular el espectro de rotación y vibración de la molécula.

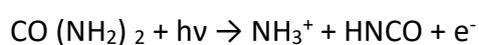
Las moléculas son detectadas en el medio interestelar a partir de sus líneas espectrales, que se generan a partir de transiciones entre niveles electrónicos o rotacionales. La formación de una molécula se produce normalmente al incidir un rayo cósmico en un átomo/molécula lo que da como resultado una ionización, este átomo/molécula ionizado puede reaccionar con una neutra.

Las moléculas de estudio en este trabajo son el ácido isociánico HNCO y el ácido isotiocianico HNCS.

El ácido isociánico fue descubierto en 1830 por Liebig y Wöhler, y fue una de las primeras moléculas detectadas en el medio interestelar, fue detectado por Lewis E. Snyder y David Buhl, en el año 1972, en la nube interestelar sagitario B2 (nube donde se han detectado la mayoría de moléculas). Es una sustancia incolora, volátil y venenosa, con un punto de ebullición de 296.65 K, es el compuesto químico más sencillo formado por hidrogeno, nitrógeno, carbono y oxígeno, los cuatro elementos más representativos de la química orgánica y la bioquímica. Cuatro isómeros tienen esta composición elemental son: el propio ácido isociánico (HNCO), ácido cianico (HOCN), ácido fulmínico (HCNO) y ácido isofulmínico (HONC). De los cuatro isómeros con la fórmula molecular CHNO, el ácido isociánico es el más estable termodinámicamente, pero debe almacenarse como líquido por debajo de  $-30^{\circ}\text{C}$  para evitar la polimerización, El ácido fulmínico se libera tras la acidificación de fulminato de sodio acuoso con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido, El ácido cianico solo se ha producido en experimentos de aislamiento de matriz mediante la irradiación ultravioleta de ácido isociánico o fulmínico, El ácido isofulmínico es el menos estable de los cuatro isómeros CHNO, y su aislamiento en una matriz de argón a 13 K no se logró hasta 1988.

El ácido isociánico y el ácido cianico son tautómeros, siendo el primero la forma más estable en todos los disolventes.

Aparte de los intereses teóricos y sintéticos de la química del ácido isociánico, surge una importancia especial debido a su papel en la contaminación del aire urbano y su posible toxicidad. Vehículos con motores de gasolina y diésel se sabe que emiten HNCO, especialmente si se utilizan sistemas de reducción catalítica selectiva para reducir la emisión de óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$ . En este caso se agrega una solución acuosa de urea  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  al tubo de escape del motor. En el sistema de reducción catalítica, la urea es descompuesto térmicamente en amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y ácido isociánico (HNCO) (reacción de fotoionización disociativa de la urea).



El HNCO se descompone rápidamente con agua en la superficie del catalizador en amoníaco y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Sin embargo, quedan emisiones de HNCO en el rango entre 30 y 50 mg HNCO / kg de combustible, que contaminan el aire urbano y podría afectar negativamente a la salud humana. Otras fuentes de HNCO son el humo de tabaco, quema de biomasa, incendios forestales. El HNCO en el cuerpo humano se disuelve para formar moléculas de cianato, con carga eléctrica negativa, dicho ácido es muy soluble con el nivel de pH de la sangre humana, por lo que podría entrar en el torrente sanguíneo. En concentraciones superiores a 1 ppb, puede causar cataratas, insuficiencia cardíaca y enfermedades crónicas como la artritis reumatoide.

El HNCO puede sintetizarse a partir de la protonación de sales de cianato como, por ejemplo: a partir de cianato de potasio ( $\text{KOCN}$ ) y ácido esteárico ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ) a 60 grados y en un reactor sellado y completamente seco. (Evers 2018)

El ácido isotiocianico fue detectado por primera vez en 1950 por Beard y Dailey que determinaron su estructura molecular y momento dipolar a partir del análisis de su espectro rotacional, en el medio interestelar fue detectado posteriormente al HCNO, en el año 1979, por M.A Frerking, R.A Linke y P Thaddeus, en la nube sagitario B2 mismo lugar en el que fue detectado por primera vez el HCNO.

El HNCS es una sustancia incolora y volátil, es el isómero más estable de la familia ( $\text{H C S N}$ ), seguido del ácido tiocianico (HSCN), cuya estabilidad es comparable con los otros dos isómeros, ácido tiofulmínico (HCNS) y ácido isotiofulmínico (HSNC). Los ácidos tiocianico (HSCN) e isotiofulmínico (HSNC) se identificaron espectroscópicamente en un experimento usando una técnica de aislamiento de matriz y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, mientras que el menos estable, el ácido tiofulmínico se observó recientemente mediante fotólisis a baja temperatura.

El ácido isotiocianico y el ácido tiocianico son tautómeros, siendo el primero la forma más estable en fase vapor se encuentra en un 95%.

Un método de síntesis para el HNCS es mediante isocianato de potasio (KSCN) e hidrogenosulfato de potasio ( $\text{KHSO}_4$ ) pulverizados y secados a vacío, se mezclan y calientan suavemente para favorecer la reacción.(Rück and Steinmetz 1912)

Este trabajo consiste en un estudio comparativo de las citadas moléculas, que únicamente difieren en su composición en un átomo de Oxígeno por uno de Azufre.

<b>8</b>	15.9994
	-2, -1
1.43	
-218.8	<b>O</b>
3.44	
<b>Oxígeno</b>	
[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	

<b>16</b>	32.065
	±2, 4, 6
2.07	
115.2	<b>S</b>
2.58	
<b>Azufre</b>	
[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	

Ambos pertenecen al grupo de los anfígenos o calcógenos, siendo el elemento representativo de dicho grupo el oxígeno.

Dado que el azufre es menos electronegativo y tiene un radio atómico más grande en comparación con el oxígeno, se predice que la energía, estructura y enlace de isómeros análogos [H, N, C, S] y [H, N, C, O] difieren.

### 3. OBJETIVOS

En este trabajo se ha realizado un estudio de las moléculas de ácido isociánico (HNCO) y ácido isotiocianico (HNCS), con los siguientes objetivos principales:

- Realizar el cálculo computacional y validar el método usado, mediante la comparación con datos experimentales.
- Calcular los parámetros geométricos y momentos de inercia de ambas moléculas.
- Obtener el diagrama de energías y analizar el carácter de los orbitales moleculares de los ácidos HNCO y HNCS.
- Determinar los potenciales de ionización y la geometría de los cationes  $\text{HNCO}^+$  y  $\text{HNCS}^+$ .
- Obtener los mapas del potencial electrostático y los momentos dipolares del HNCO y HNCS.
- Obtener el espectro de vibración de ambas moléculas.
- Analizar y comparar los resultados obtenidos para ambas moléculas.

#### 4. PLAN DE TRABAJO

Para la consecución de los objetivos propuestos en la sección anterior, el trabajo se desarrolló de la siguiente manera:

- Revisión bibliográfica.
- Optimización de la geometría de las moléculas mediante el método del funcional de la densidad (DFT) con el funcional híbrido B3LYP y la base 6-31G\*\*.
- Determinación de los diagramas de orbitales moleculares (energías y representaciones) y de los potenciales de ionización.
- Obtención de los mapas de potencial electrostático y cálculo de los momentos dipolares.
- Determinación de las frecuencias vibracionales y simulación de los espectros IR.
- Análisis de resultados.
- Redacción del TFG.

## 5. Metodología

Para la realización de este apartado se ha consultado los siguientes volúmenes: química cuántica (Levine 2001), química cuántica (Bertran et al 2000) y química teórica y computacional (Andres et al 2000).

La mecánica cuántica se basa en la resolución de la ecuación de Schrödinger.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano,  $\Psi$  es la función de onda y E es la energía del sistema. Esta ecuación se puede desglosar en una parte nuclear y otra electrónica:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_N \quad (2)$$

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_{(i)}^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ji}} \quad (3)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{1}{2}\sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{(\alpha)}^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (4)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{T}_N \quad (5)$$

Siendo  $\hat{T}_e$  el término de la energía electrónica,  $\hat{V}_{ne}$  el término de atracción nucleos-electrones,  $\hat{V}_{ee}$  el término de repulsión electrónica,  $\hat{V}_{nn}$  el término de repulsión nuclear y  $\hat{T}_N$  el término de la energía nuclear.

Para poder resolver dicha ecuación hay que introducir la aproximación de Born Oppenheimer, que se basa en el mayor tamaño del núcleo respecto de los electrones, se considera que los núcleos están en una determinada posición, como si estuvieran fijos y los electrones se encuentran móviles alrededor, se consideran desacoplados los movimientos, los electrones se reajustan prácticamente de forma instantánea al cambio de la configuración del núcleo, esto permite eliminar el término de energía cinética de los núcleos y hace que la repulsión internuclear sea una constante, lo que posibilita sumarla a posteriori

y trabajar únicamente con el hamiltoniano electrónico . Esta aproximación es aceptable para las distintas posibles configuraciones.

La función de onda total es dependiente de la posición de los núcleos  $(\vec{R})$  , y de las coordenadas de los electrones  $(\vec{r})$ :

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (6)$$

La aproximación de Born Oppenheimer separa las variables en la función de onda total. Una parte dependiente de las coordenadas nucleares,  $\Psi^n(\vec{R})$ , mientras que la otra es dependiente de las coordenadas de los electrones y de forma paramétrica de la posición de los núcleos,  $\Psi^e(\vec{r}; \vec{R})$ .

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi^n(\vec{R})\Psi^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (7)$$

La función de onda electrónica se obtiene a partir del hamiltoniano electrónico.

$$\hat{H}_e\Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) = U_i(\vec{R})\Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (8)$$

Al valor propio del hamiltoniano electrónico se le denomina  $U(\vec{R})$ . Este valor propio incluye la repulsión internuclear, como se ha indicado antes, gracias a la aproximación. Los valores definen la superficie de energía potencial. Estos valores se obtienen resolviendo la ecuación electrónica para diferentes configuraciones nucleares.

$$(\hat{T}_n + \hat{H}_e)\Psi_i^n(\vec{R})\Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) = E_i\Psi_i^n(\vec{R})\Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (9)$$

Por último, la ecuación de Schrödinger nuclear:

$$[\hat{T}_n + U_i(\vec{R})]\Psi_i^n(\vec{R}) = E_i\Psi_i^n(\vec{R}) \quad (10)$$

Siendo  $U_i(\vec{R})$  el valor propio del hamiltoniano electrónico para cada configuración nuclear y la energía potencial en la ecuación que suministra el movimiento nuclear.

El concepto de superficie de energía potencial mencionado anteriormente deriva directamente de la aproximación de Born Oppenheimer, al resolver la ecuación de

Schrödinger electrónica se obtiene la energía para una determinada configuración nuclear  $U_i(\vec{R})$ . Al obtener el valor de esta energía (potencial) para todas las posibles configuraciones nucleares se caracteriza la superficie de energía potencial en su totalidad.

El principal problema para obtener la superficie de potencial radica en la elevada dimensionalidad de la misma, usando coordenadas cartesianas, una molécula poliatómica tendrá una dimensión de  $3N$  (siendo  $N$  el número de átomos), de estas coordenadas tres describen el movimiento de traslación de la molécula y otras tres describen el movimiento de rotación de la molécula, estas seis coordenadas no modifican la energía electrónica, al no afectar a la distancia internuclear, por lo que la superficie potencial va a ser una función dependiente de  $3N-6$  variables. La representación de dicha superficie se realiza mediante cortes en la superficie de energía potencial o proyecciones en un plano para su representación.

El principal problema del cálculo de la superficie de energía potencial es el elevado número de variables implicadas, para realizar el cálculo total de la superficie se precisaría un enorme número de cálculos electrónicos, ya que no existe ninguna forma de hallar una expresión analítica para la misma. La alternativa consiste en analizar las zonas de interés químico, evitando así el cálculo completo de la superficie. Por lo que, para realizar el estudio de la superficie, solo se estudia los puntos máximos y mínimos, denominados puntos estacionarios, siendo estos los que tienen como resultado cero la derivada parcial de la función de energía electrónica (la superficie) con respecto a una coordenada. (gradiente nulo).

$$\frac{\partial U_i}{\partial q} = 0 \quad (11)$$

Hay dos tipos de puntos estacionarios:

-*Mínimos*: Son puntos que al diagonalizar la matriz de derivadas segundas de la energía, se obtienen todos los valores propios positivos, se corresponden a estructuras de equilibrio, reactivos, productos o intermedios de reacción.

$$\frac{\partial^2 U_i}{\partial^2 q_i} > 0 \quad (12)$$

-*Punto de ensilladura*: Puntos que al diagonalizar la matriz de derivadas segundas se obtiene un solo valor propio negativo, a este punto se le denomina de orden uno, en función de los valores propios negativos puede haber puntos de ensilladura de mayor orden, desde el punto de vista químico, los puntos relevantes son de orden uno, que corresponden a un estado de transición, la estructura del estado se asocia al punto máximo a lo largo del camino de mínima energía o coordenada de reacción.

$$n \frac{\partial^2 U_i}{\partial^2 q} < 0; \frac{\partial^2 U_i}{\partial^2 q_i} > 0 \quad (13)$$

Para encontrar los mínimos de una superficie potencial se realiza un procedimiento numérico denominado optimización de geometría. La mayoría de los métodos emplean el cálculo del gradiente (derivada de la energía respecto a cada coordenada), lo que proporciona la dirección de mayor disminución energética.

$$g_i = \frac{\partial U_i}{\partial q} \quad (14)$$

Se consigue una mejora adicional evaluando la matriz de derivadas segundas de la energía, que se denomina hessiano.

$$H_i = \frac{\partial^2 U_i}{\partial^2 q_i} \quad (15)$$

Pero debido a que esta calculo es muy costoso a nivel computacional se recurre a veces a un cálculo aproximado de las derivadas segundas.

Una vez obtenido un mínimo se pueden calcular las frecuencias de vibración de los puntos. Se calculan las derivadas segundas de la energía respecto de las coordenadas internas de la molécula, para a continuación realizar una transformación de la matriz de derivadas segundas de coordenadas internas a coordenadas normales, obteniendo una matriz diagonal. Los valores propios de la matriz de derivadas segundas son los elementos de la matriz diagonal y corresponden a las constantes de fuerza,  $k_i$ , a partir de la cual se obtienen las frecuencias de vibración en la aproximación armonica.

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}} \quad (16)$$

Siendo  $\nu_i$  la frecuencia armonía de vibración y  $\mu_i$  la masa reducida

El método de optimización usado en este trabajo ha sido un método que emplea únicamente el gradiente: Polak-Ribiere, este método denominado de gradientes conjugados minimiza la energía en la dirección que minimiza el gradiente. Utiliza la información del gradiente del paso anterior, converge más rápidamente que otros métodos que emplean únicamente el gradiente.

Hay varias metodologías para calcular las propiedades moleculares, la primera de ellas basada en la mecánica clásica es:

-Métodos de mecánica molecular: No es un método mecanocuántico, ya que no usa ni el hamiltoniano ni la función de onda para los cálculos. En este método la molécula se considera un conjunto de átomos que se mantiene unido por enlaces y la energía queda expresada en términos de constantes de fuerza de flexión y tensión del enlace, además de otros parámetros

A continuación, los métodos de resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica:

-Métodos semiempíricos: En estos métodos se desprecian algunos términos del hamiltoniano, usando un hamiltoniano más simple, y se simplifican algunas integrales, despreciándolas u obteniéndolas a partir de información experimental.

-Métodos ab initio: Se plantea un hamiltoniano efectivo y las integrales se evalúan haciendo uso únicamente de los valores de constantes universales, no se hace uso de información experimental.

-Métodos del funcional de densidad(DFT): A diferencia de métodos anteriores se aplica una metodología alternativa centrando el cálculo en la densidad electrónica en vez de la función de onda.

Este último método es el utilizado en este trabajo, por lo que se explicara con mayor detalle a continuación.

*Métodos del funcional de densidad(DFT):* Como hemos mencionado anteriormente los DFT permiten calcular la energía de un sistema incluyendo su correlación electrónica empleando un procedimiento alternativo a los métodos que basan el cálculo en la función de onda.

Se basa en el teorema de Hohenberg-Kohn, según el cual, afirma que la energía del estado electrónico fundamental de un sistema puede determinarse a través de su densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ . La energía es un funcional de la densidad:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (17)$$

Siendo  $T(\rho)$  la energía cinética,  $E_{en}(\rho)$  la interacción electrón-núcleo y  $E_{ee}(\rho)$  la interacción electron-electron. El funcional que conecta la densidad electrónica no es conocido. No obstante, este formalismo se pudo aplicar tras considerar Kohn y Sham un sistema de N electrones sin interaccionar descrito por unos orbitales  $\Psi_i$ , de forma que la densidad electrónica,  $\rho_s(\vec{r})$  coincida con la del sistema real,  $\rho(\vec{r})$ , en el que si hay interacciones.

$$\rho_s(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (18)$$

De esta manera la energía se puede definir de la siguiente forma:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{en}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (19)$$

Siendo  $T_s(\rho)$  una aproximación de la energía cinética real,  $T(\rho)$ , ya que corresponde a la de un sistema de N electrones sin interaccionar:

$$T_s(\rho) = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_{(1)}^2 \right| \Psi_i \right\rangle \quad (20)$$

$J(\rho)$  es la energía de interacción de Coulomb electron-electron clásica y  $E_{xc}$

el término de correlación e intercambio:

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + E_{ee}(\rho) - J(\rho) \quad (21)$$

$E_{xc}$  engloba el resto de la energía cinética que no se tenía en cuenta en  $T_s(\rho)$  por asumir un sistema de partículas independientes, además de la energía de interacción no clásica electron-electron.

La dificultad fundamental de la DFT es encontrar expresiones adecuadas para  $E_{xc}(\rho)$ . Pero si se asume que el funcional es conocido, el problema a resolver resulta muy similar al del método de Hartree-Fock. Por lo tanto, se determina el conjunto de orbitales  $\Psi_i$  que minimizan la energía con el requerimiento de que sean ortogonales. Las ecuaciones resultantes se denominan ecuaciones de Kohn-Sham, descritas a continuación:

$$\hat{h}_{KS}(1)\Psi_i = \left[ -\frac{1}{2}\nabla_{(1)}^2 + \hat{v}_{ef}(1) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (22)$$

Siendo  $\hat{v}_{ef}$  el potencial efectivo que incluye el potencial de atracción electron-núcleo  $V_{en}$ ,

$$\hat{v}_{ef}(1) = \hat{V}_{en}(1) + 2 \sum_{i=1}^N \hat{J}_i(1) + \hat{V}_{xc} \quad (23)$$

el de repulsión electron-electron clásico:

$$\sum_{i=1}^N \hat{J}_i(1) \quad (24)$$

Y el potencial de correlación e intercambio:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (25)$$

Dado que  $\hat{v}_{ef}(1)$  depende de la densidad electrónica total, el cálculo de los orbitales  $\Psi_i$  se realiza de forma iterativa. Si se conociera exactamente  $E_{xc}(\rho)$ , la resolución de estas ecuaciones daría la energía exacta del estado fundamental del sistema, incluyendo, toda la correlación electrónica. A diferencia del método de Hartree-Fock, los métodos DFT incluyen la correlación electrónica, aunque de forma aproximada ya que el funcional no es exacto, pero siendo el coste computacional similar al de un cálculo con un método Hartree-Fock.

Se han desarrollado varios tipos de funcionales, diferenciándose en las aproximaciones realizadas para estimar  $E_{xc}(\rho)$ .

*-Aproximación de la densidad local:*

El término  $E_{xc}(\rho)$  se separa en dos contribuciones:

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (26)$$

$E_x(\rho)$  es el término de la energía de intercambio y  $E_c(\rho)$  el de la energía de correlación. La aproximación LDA (Local Density Aproximation) asume que el funcional únicamente depende

de la densidad, tratada como la de un gas uniforme de electrones. La energía de intercambio de un gas uniforme de electrones viene dada por la fórmula de Dirac:

$$E_x^{\text{LDA}}(\rho) = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (27)$$

Un ejemplo de la aproximación de la densidad local en el cual  $E_{xc}(\rho) = E_x^{\text{LDA}}(\rho)$  por lo que se desprecia el término de la correlación. Dando lugar al método propuesto por Slater, que se considera un precedente de los métodos DFT.

*-Aproximación de gradiente generalizado:*

El funcional de correlación e intercambio  $E_{xc}(\rho)$  se determina considerando un sistema de referencia más sofisticado, que consiste en suponer que las energías de correlación e intercambio no dependen solo de la densidad, sino también del módulo de gradiente de la densidad. La incorporación de estas correcciones de gradiente da lugar a los métodos de gradiente generalizado, GGA (Generalized gradient approximation).

Parten del funcional LDA añadiendo términos de corrección de gradiente. Para el intercambio, destaca el funcional propuesto por Becke (B88) y para el funcional de correlación el de Perdew y Wang (PW91). Otro funcional de correlación destacado es el desarrollado por Lee, Yang y Parr (LYP). La combinación del funcional B88 con los de correlación PW91 o LYP da como resultado los métodos BPW91 y BLYP.

*-Aproximación meta-gradiente generalizado:*

Estos funcionales denominados meta-GGAs incorporan la densidad de la energía cinética y/o la laplaciana de la densidad, además de la densidad y de su gradiente, como los métodos anteriores, esto resulta en el aumento de la complejidad de las expresiones analíticas de los funcionales.

-Funcionales híbridos:

Incorporan parte de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock ( $E_x^{HF}$ ) en el funcional de intercambio. El más utilizado es el B3LYP propuesto por Becke. Se define el potencial de correlación-intercambio de la siguiente forma:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (28)$$

Siendo  $E_{xc}^{LSDA}$  la energía de correlación-intercambio calculadas con la aproximación LSDA,  $E_x^{HF}$  es la energía de intercambio de Hartree-Fock,  $\Delta E_x^{B88}$  es la corrección del gradiente para el intercambio LSDA y  $\Delta E_c^{LYP}$  es la corrección para la correlación LSDA que incluye términos locales y no locales. Los coeficientes de dicha ecuación se determinan por ajuste lineal de mínimos cuadrados utilizando datos experimentales termodinámicos de cincuenta y seis energías de atomización, cuarenta y dos potenciales de ionización, ocho afinidades protónicas y diez energías atómicas del primer periodo. Los valores que se obtienen son  $a_0=0,20$ ,  $a_x = 0,72$  y  $a_c = 0,81$ .

Este último funcional, B3LYP es el utilizado para realizar los cálculos en este trabajo.

Por último, se necesita definir los orbitales moleculares para la resolución de la ecuación de Schrödinger. Para ello se utilizan un conjunto de funciones base  $\chi_r$ , representando los orbitales moleculares  $\phi_i$  como combinación lineal de las funciones:

$$\phi_i = \sum_j c_j \chi_j \quad (29)$$

Siendo  $c_j$  los coeficientes de expansión del orbital molecular y  $\chi_j$  las funciones base centradas en los átomos. Estas funciones base son funciones de onda que describen los orbitales moleculares, son funciones unielectrónicas que describen el comportamiento de un electrón en la molécula. Por razones computacionales, el conjunto de funciones base no suele ser suficiente para una representación completa de las funciones de onda moleculares, lo que provoca que la selección de la base condicione la calidad de los resultados obtenidos. Es por eso por lo que la elección de la base constituye un paso importante ante cualquier modelación, implicando las siguientes consideraciones a tener en cuenta:

-Las funciones base deben escogerse de forma tal que tengan gran amplitud en regiones del espacio donde la densidad de probabilidad electrónica sea grande y viceversa.

-Las integrales deben ser computacionalmente evaluables.

Las funciones base se expresan de la forma:

$$\chi = NY(\theta, \gamma)R(r) \quad (30)$$

Siendo N la constante de normalización,  $Y(\theta, \gamma)$  la parte angular (generalmente armónicos esféricos) y  $R(r)$  la parte radial.

Hay dos tipos de funciones para la parte radial:

-Funciones de tipo Slater (STO):

$$R(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (31)$$

Siendo N una constante de normalización, n número cuántico principal y  $\zeta$  una constante de la carga efectiva del núcleo.

-Funciones de tipo gaussiana (GTO):

$$R(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r^2} \quad (32)$$

Las funciones STO describen mejor el comportamiento atómico, tanto a cortas como a largas distancias, que el otro tipo de funciones que se utilizan (GTO), siendo necesarias menos funciones, pero el cálculo numérico de las integrales es costoso, por lo que las funciones GTO son las más habitualmente usadas.

Para reducir el número de funciones base empleadas, suele realizarse una contracción de funciones. Las funciones contraídas son combinaciones lineales de las funciones originales, limitando los parámetros a optimizar, esto reduce la flexibilidad del conjunto de funciones y

hace menos preciso el cálculo, pero el gasto computacional es mucho menor. Esto resulta interesante para la representación de los orbitales más internos del sistema.

$$R(r) = \sum_j c_j e^{-\zeta_j r^2} \quad (33)$$

Siendo  $R(r)$  la función contraída y  $c_j e^{-\zeta_j r^2}$  la función primitiva.

Hay distintos tamaños para la base en función del número de funciones gaussianas contraídas empleadas, clasificándose en:

-*Bases mínimas o simple zeta*: Se utiliza una función contraída por cada orbital atómico ocupado.

-*Bases N-zeta*: Cada orbital ocupado se representa por N funciones contraídas, las bases más comunes son la doble zeta(N=2) y triple zeta(N=3).

-*Base Split valence (valencia desdoblada)*: En esta base los orbitales de valencia son descritos por N funciones contraídas, mientras que los orbitales internos son descritos por bases mínimas (una única función).

A estas bases es posible añadirles funciones de polarización y difusas.

-*Funciones de polarización*: Son funciones que corresponden a un número cuántico angular ( $l$ ), superior al de los orbitales de valencia del estado fundamental del átomo y ayudan a describir los cambios de densidad electrónica de un átomo en un entorno molecular. En una base polarizada los orbitales atómicos se distorsionan y tienen los centros de carga desplazados.

-*Funciones difusas*: Son funciones que tienen el mismo número cuántico angular( $l$ ) que los orbitales de valencia pero que tienen exponentes más pequeños. Por lo cual se extienden a regiones espaciales más alejadas de los núcleos. Son importantes en sistemas que tienen una expansión de la distribución electrónica.

En este trabajo la base utilizada ha sido 6-31G\*\*. En la base 6-31G cada orbital interno se describe con una única función que es contracción de seis funciones gaussianas, cada orbital de valencia es doble zeta, una de ellas contracción de tres gaussianas y la otra una única gaussiana primitiva. En esta base utilizada 6-31G\*\* se añade a lo anterior un conjunto de funciones de polarización, concretamente un conjunto de funciones d para cada átomo pesado y un conjunto de funciones p para cada átomo de hidrogeno, su uso es importante para enlaces polares, átomos hipervalentes y cuando el método implica correlación electrónica.

## 6. Resultados

En este trabajo se ha realizado un estudio de las moléculas de ácido isocianico y ácido isotiocianico, para comparar sus estructuras y propiedades, véase, diagrama de orbitales, potencial de ionización, momento dipolar, potencial electrostático y espectro de vibración ,todos los cálculos fueron obtenidos con el programa Hyperchem.

Para el cálculo se ha utilizado el método del funcional de densidad, en concreto el funcional B3LYP y como base 6-31G\*\*, por su mejor aproximación para los enlaces polares.

Los datos experimentales se han obtenido de <https://webbook.nist.gov/chemistry/> y de varios trabajos indicados más adelante.

### **6.1 Geometría de los ácidos isociánico e isotiocánico**

En primer lugar, se procedió a realizar la optimización de la geometría de equilibrio de las moléculas de ácido isociánico e isotiocánico, utilizando el método DFT con el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*.

En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos para las longitudes y ángulos de enlace de la molécula de ácido isociánico. También se incluyen en la tabla resultados experimentales procedentes de una compilación crítica publicada por el National Institute of Estándar and Technology (NIST) y resultados teóricos obtenidos por Mladenovic et al. (2009) empleando el método Clouped-Cluster con excitaciones simples y dobles y corrección perturbativa para las excitaciones triples, CCSD(T).

Tabla 1: Comparación entre los parámetros geométricos del ácido isociánico calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\* y resultados teóricos de más alto nivel de cálculo y experimentales. Longitudes de enlace ( $r$ ) en Å, ángulos de enlace ( $a$ ) en grados.

HNCS	B3LYP/6-31G**	CCSD(T) <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>
r(HN)	1.005	1.003	0.995
r(NC)	1.220	1.214	1.214
r(CO)	1.193	1.164	1.164
a(HNC)	128.3	123.5	123.9
a(NCO)	172.7	172.4	172.6

<sup>a</sup>Mladenovic et al. (2009); <sup>b</sup>NIST

Como se puede observar en la Tabla 1, los resultados obtenidos mediante el cálculo para las longitudes de enlace son bastante aproximados a los experimentales, con una diferencia máxima de 0.03 Å. En lo que se refiere a los ángulos de enlace, el acuerdo entre nuestro resultado y el experimental es muy bueno para el ángulo NCO mientras que para el ángulo HNC se observa una diferencia de casi 5°. Por otra parte, cabe señalar el excelente acuerdo entre nuestros resultados y los obtenidos por Mladenovic et al. (2009), empleando un método de cálculo de mucha mayor complejidad, CCSD(T), si se exceptúan la longitud de enlace CO y el ángulo HNC.

Las longitudes de enlace promedio de los enlaces simple y doble carbono-nitrógeno son 1,47 y 1.28 Å, respectivamente, y de los enlaces simple y doble carbono-oxígeno 1,43 y 1,20 Å. Los resultados presentados en la Tabla 1 indican que la molécula de ácido isociánico presenta un doble enlace carbono-nitrógeno y un doble enlace carbono-oxígeno. La molécula es plana y tiene una cadena N=C=O casi lineal. En la figura 1 se representan la geometría y los parámetros geométricos del HNCO.

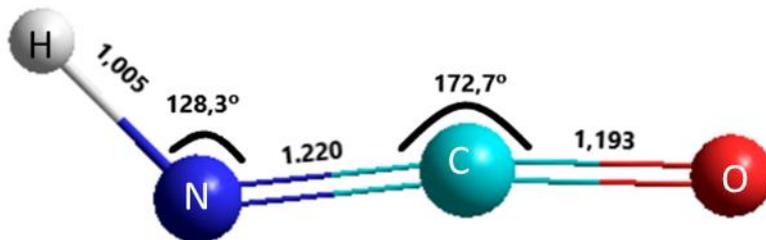


Figura 1: Longitudes y ángulos de enlace del ácido isocianico calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*

También se han calculado los tres momentos de inercia de la molécula, obteniendo un valor de  $0.528 \text{ u}\text{\AA}^2$  para el momento de inercia respecto al eje de la figura,  $I_a$ , y unos valores de 47.1 y  $47.7 \text{ u}\text{\AA}^2$ , respectivamente, para los momentos de inercia respecto a los otros dos ejes perpendiculares a él,  $I_b$  y  $I_c$ . El momento de inercia respecto al eje de la figura es pequeño y los momentos de inercia respecto a los otros dos ejes son grandes (alrededor de 100 veces mayores) y aproximadamente iguales, lo que evidencia que el HNCO es un trompo ligeramente asimétrico.

En la Tabla 2 se presentan los parámetros geométricos del ácido isotiocianico calculados en este trabajo. También se incluyen en la tabla los resultados teóricos obtenidos por Liu et al. 2011, con el método del Campo Autoconsistente del espacio activo completo (CASSCF) y resultados experimentales procedentes del NIST.

Tabla 2: Comparación entre los parámetros geométricos del ácido isotiocianico calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\* y resultados teóricos y experimentales. Longitudes de enlace ( $r$ ) en Å; ángulos de enlace ( $a$ ) en grados

HNCS	B3LYP/6-31G**	CASSCF <sup>a</sup>	Exp. <sup>b</sup>
r(HN)	1.004	1.009	0.993
r(NC)	1.210	1.206	1.207
r(CS)	1.610	1.591	1.567
a(HNC)	135.7	134.0	131.7
a(NCS)	174.3	173.6	173.8

<sup>a</sup>Liu et al. (2011); <sup>b</sup>NIST

Como se puede observar en la Tabla 2, como en el caso del ácido isocianico, las mayores diferencias entre nuestros resultados y los experimentales se observan en la longitud de enlace carbono-anfígeno, C=S 0.04 Å y en el ángulo HNC 4°. No obstante, las diferencias entre nuestros resultados y los cálculos de alto nivel, CASSCF, para la longitud de enlace C=S y el ángulo HNC son 0.02 Å y 1.7°, respectivamente. Si se considera que un cálculo idealmente preciso debería dar valores de longitudes de enlace entre 0.01 y 0.02 Å del valor experimental y de ángulos entre 1 y 2° del valor experimental, el método B3LYP con la base 6-31G\*\* proporciona resultados dentro de estos límites, salvo algunas excepciones, por lo que se podría considerar apropiado para el estudio de las moléculas HNCO y HNCS en un trabajo de estas características

Las longitudes de enlace promedio C-S y C=S son 1.82 y 1.60 Å, respectivamente, por lo que, el enlace carbono-azufre en la molécula de ácido isotiocianico es un doble enlace. De forma análoga al HNCO, la molécula de HNCS es plana y presenta una cadena N=C=S casi lineal. En la figura 2 se representan la geometría y los parámetros geométricos del HNCS.

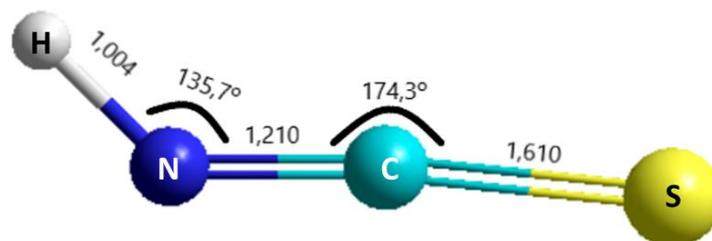


Figura 2: Longitudes y ángulos de enlace del ácido isotiocianico calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*

Los valores de los tres momentos de inercia de la molécula HNCS obtenidos en este trabajo son:  $I_a = 0.389 \text{ u}\text{\AA}^2$ ,  $I_b = 89.1 \text{ u}\text{\AA}^2$  y  $I_c = 89.5 \text{ u}\text{\AA}^2$ . De manera similar a lo observado en el HNCO, el momento de inercia respecto al eje de la figura es pequeño y los momentos de inercia respecto a los otros dos ejes son grandes (alrededor de 200 veces mayores) y aproximadamente iguales, lo que evidencia que el HNCS es un trompo ligeramente asimétrico. Los valores de los momentos de inercia  $I_b$  y  $I_c$  del HNCS son aproximadamente el doble que los respectivos valores del HNCO debido a la mayor masa y tamaño del átomo de S con respecto al átomo de O.

La Tabla 3 recoge una comparativa entre las longitudes de enlace y los ángulos calculados para las dos moléculas en este trabajo.

Tabla 3: Comparativa de las Longitudes y ángulos de enlace calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\* de las dos moléculas

	Ácido isocianico	Ácido isotiocianico
r(NH)	1.005	1.004
r(NC)	1.220	1.210
r(CO) r(CS)	1.193	1.610
a(HCN)	128.3	135.7
a(NCO) a(NCS)	172.7	174.3

Comparando las longitudes de enlace de ambos ácidos, se observa que para los enlaces N-H y N=C la longitud es prácticamente igual en ambas moléculas, mientras que el enlace C=O es menor que el C=S como cabe esperar debido al mayor tamaño del S. Para los ángulos NCO y NCS la diferencia es muy pequeña, a pesar del distinto tamaño de los átomos de O y S. Sin embargo, el ángulo HCN es 7.4° mayor en el ácido isotiocianico. Cabe mencionar que, aunque existen discrepancias entre nuestros resultados y los experimentales para el ángulo HNC en ambas moléculas, la diferencia entre los valores experimentales de los ángulos HNC de los ácidos isotiocianico e isocianico es de 7,8°, próxima a nuestro valor de 7.4°.

## 6.2 Estructura electrónica de los ácidos isociánico e isotiocianico

A continuación, se obtuvieron los diagramas de orbitales moleculares de las moléculas HNCO y HNCS, calculados mediante DFT usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*. Ambas moléculas pertenecen al grupo puntual de simetría  $C_s$ , ya que solo presentan como elementos de simetría la identidad y un plano horizontal. Los orbitales moleculares se clasifican como  $a'$  o  $a''$ , si son simétricos o antisimétricos, respectivamente, con respecto a la reflexión a través del plano molecular

### Ácido isociánico

El ácido isociánico tiene 22 electrones y su configuración electrónica es:

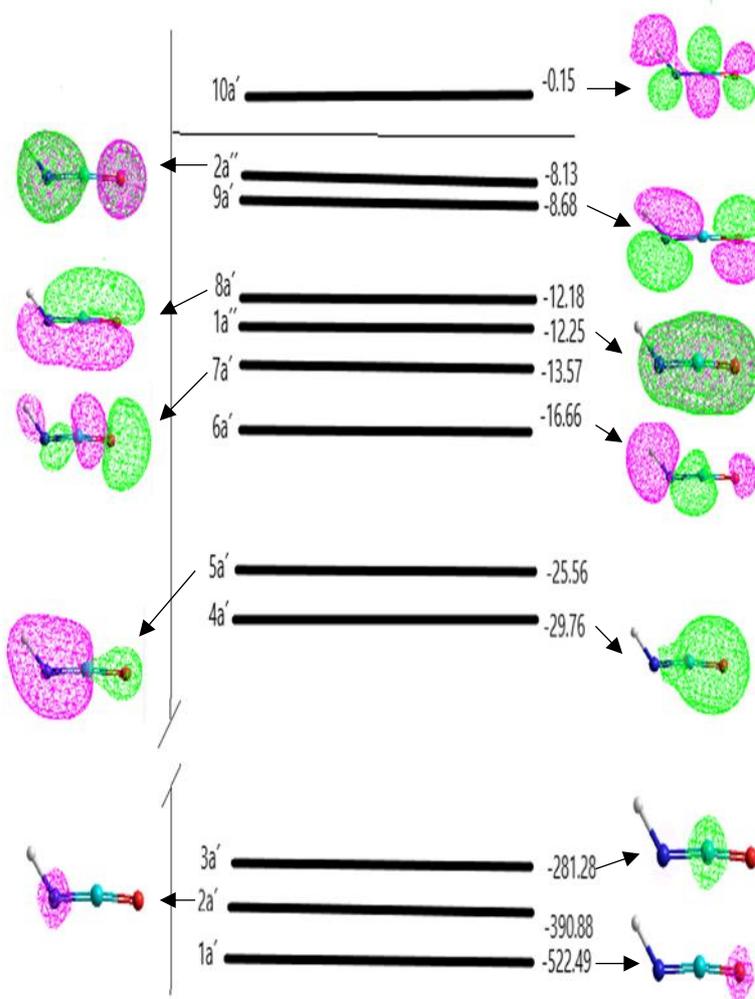
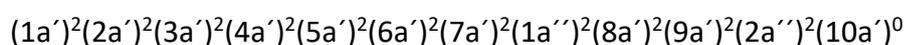


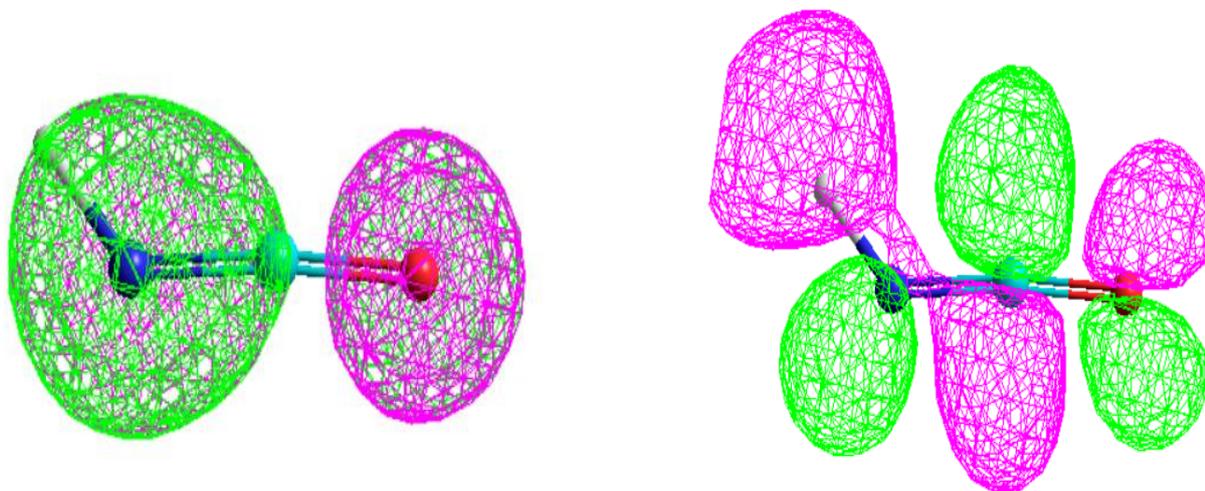
Figura 3: Diagrama de orbitales moleculares del ácido isociánico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*

Como se puede observar en la Figura 3, los tres primeros orbitales:  $1a'$ ,  $2a'$  y  $3a'$  corresponden a los orbitales internos  $1s$  de los átomos de O, N y C, respectivamente.

Los orbitales de valencia se pueden identificar como predominantemente enlazantes  $\sigma$ , pares de electrones solitarios o enlazantes  $\pi$ . El orbital molecular  $4a'$  es predominantemente un orbital enlazante  $\sigma(\text{C-O})$ , el orbital  $5a'$  un orbital enlazante  $\sigma(\text{C-N})$  y el orbital  $6a'$  un orbital enlazante  $\sigma(\text{N-H})$ .

Los orbitales moleculares  $7a'$  y  $1a''$  tiene carácter predominantemente no enlazante, corresponden a los dos pares de electrones solitarios  $2p$  del oxígeno. El orbital molecular  $8a'$  es mayoritariamente un orbital enlazante  $\pi(\text{C-O})$ . El orbital  $9a'$  corresponde principalmente al par solitario del N.

El orbital  $2a''$ , el orbital ocupado más alto en energía (HOMO), es principalmente un orbital enlazante  $\pi(\text{C-N})$ . El orbital  $10a'$ , el orbital vacío de menor energía (LUMO), es un orbital  $\pi$  antienlazante (N-C-O). En la Figura 4 se muestran los orbitales HOMO y LUMO del ácido isociánico.



*Figura 4: HOMO y LUMO respectivamente del ácido isociánico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\**

## Ácido isotiocianico

El ácido isotiocianico tiene 30 electrones y su configuración electrónica es:

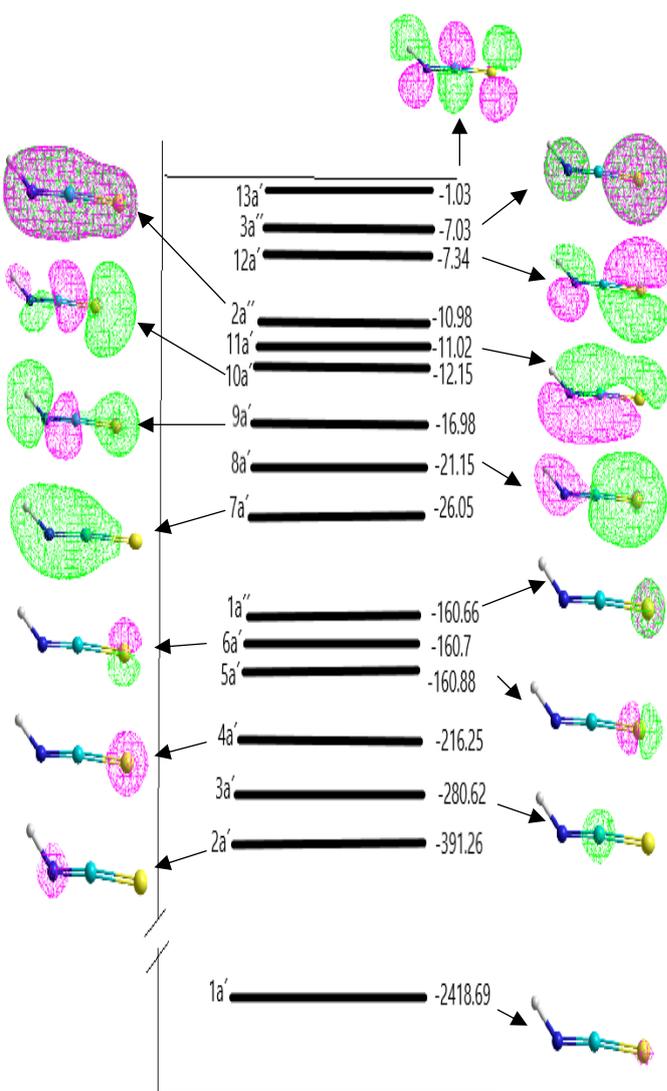
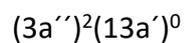
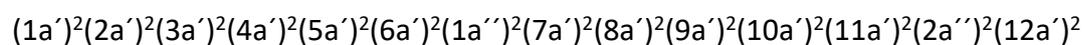


Figura 5 : Diagrama de orbitales moleculares del ácido isotiocianico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*

Como se puede observar en la figura, los orbitales  $1a'$ ,  $2a'$  y  $3a'$  corresponden a los orbitales internos del 1s de los átomos de S, N y C, respectivamente, el orbital  $4a'$  corresponde al orbital 2s del S mientras que los orbitales  $5a'$ ,  $6a'$  y  $1a''$  corresponden a los orbitales 2p del azufre.

La estructura de valencia puede ser descrita en los mismos términos que se ha hecho para el ácido isociánico, es decir, identificando los orbitales como predominantemente enlazantes  $\sigma$ , pares de electrones solitarios, etc.

El orbital molecular  $7a'$  es predominantemente un orbital enlazante  $\sigma(C-N)$ , el orbital  $8a'$  un orbital enlazante  $\sigma(C-S)$  y el  $9a'$  un orbital enlazante  $\sigma(N-H)$ .

En el orbital molecular  $10a'$  predomina un par solitario  $3p$  del S, mientras que el orbital  $11a'$  deriva del par solitario del N deslocalizado, con participación del orbital  $\pi(C-S)$ . El orbital molecular  $2a''$  corresponde mayoritariamente al orbital enlazante  $\pi(C-N)$ , con contribución del par solitario del S. El orbital  $12a'$  es principalmente de carácter enlazante  $\pi(C-S)$  y una menor contribución del par N solitario.

El orbital molecular  $3a''$ , el orbital ocupado más alto en energía (HOMO), es predominantemente de carácter no enlazante, corresponde a un par solitario del S. El orbital  $13a'$ , el orbital vacío de menor energía (LUMO), es un orbital antienlazante  $\pi(N-C-S)$ . En la Figura 6 se presentan los orbitales HOMO y LUMO del ácido isotiocianico.

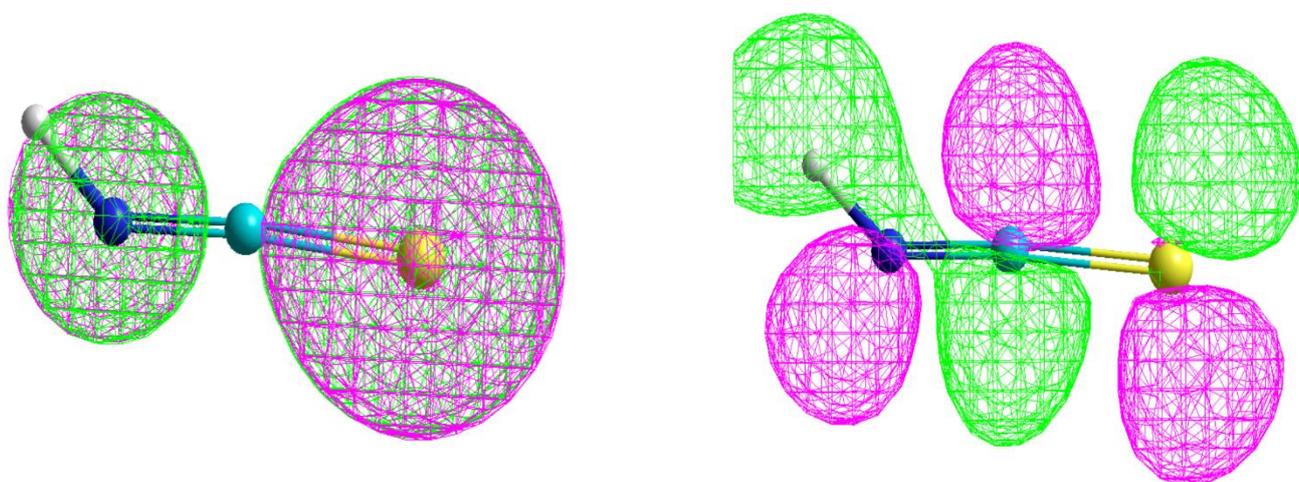


Figura 6: HOMO y LUMO respectivamente del ácido isotiocianico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*

Los ácidos HNCO y HNCS tienen las capas de valencia isoelectrónicas (16 electrones). A continuación, en la Tabla 4, se comparan las energías de los orbitales de valencia de ambas moléculas.

Tabla 4. Energías de los orbitales moleculares de la capa de valencia de los ácidos isocianico e isotiocianico calculadas a nivel B3LYP/6-31G\*\*

HNCO	Carácter	Energía	HNCS	Carácter	Energía
Orbital	predominante	(eV)	Orbital	predominante	(eV)
2a''	$\pi(\text{N-C})$	-8.13	3a''	S 3p	-7.03
9a'	2p N	-8.68	12a'	$\pi(\text{C-S})$	-7.34
8a'	$\pi(\text{C-O})$	-12.18	2a''	$\pi(\text{N-C})$	-10.98
1a''	2p O	-12.25	11a'	2p N	-11.02
7a'	2p O	-13.57	10a'	3p S	-12.15
6a'	$\sigma(\text{N-H})$	-16.66	9a'	$\sigma(\text{N-H})$	-16.98
5a'	$\sigma(\text{N-C})$	-25.56	8a'	$\sigma(\text{C-S})$	-21.15
4a'	$\sigma(\text{C-O})$	-29.76	7a'	$\sigma(\text{N-C})$	-26.05

Como se puede observar en la Tabla 4, los orbitales que son de carácter predominantemente  $\sigma(\text{N-C})$  y  $\sigma(\text{N-H})$ , 5a' y 6a' en HNCO y 7a' y 9a' en HNCS, tienen energías similares en ambas moléculas.

Observando los orbitales 4a' del HCNO y 8a' del HCNS, que son principalmente de carácter  $\sigma(\text{C-O})$  y  $\sigma(\text{C-S})$ , respectivamente, el orbital del HCNO está bastante más estabilizado. Esto es debido a que el O interacciona más con el C, presenta energías de capa de valencia s y p más bajas que el S. El orbital molecular enlazante  $\sigma(\text{C-O})$  es más fuerte y está más polarizado hacia el O que el correspondiente  $\sigma(\text{C-S})$ .

Esta situación también se puede ver al comparar los orbitales 7 a' del HCNO y 10a' del HCNS, cuya mayor contribución es la de un par solitario del 2p del O y un par 3p del S respectivamente, el orbital 7a' aparece más estabilizado.

Comparando los otros dos orbitales cuya mayor contribución es el otro par solitario del O y el S que corresponde respectivamente a los orbitales 1a'' del HCNO y 3 a'' del HCNS, se observa una mayor estabilización del HCNO, y esto no es solo debido a la diferencia de energía entre el 2p del O y el 3p del S, sino también a la mayor estabilización del par solitario del O y la desestabilización del par solitario del S por el enlace  $\pi(\text{C-N})$ .

Observemos ahora los orbitales con contribución del par solitario del N, que son 8a' y 9a' del HCNO y 11a' y 12a' en el HCNS. Comparando los dos orbitales con mayor contribución del par, que son 9a' y 11a', se observa que el orbital del HCNS es más estable, debido a que el par solitario del N se estabiliza interaccionando con en el enlace  $\pi(\text{C-S})$  mientras que en el HCNO está desestabilizado. En la otra pareja de orbitales, cuya mayor contribución son los  $\pi(\text{C-O})$  y  $\pi(\text{C-S})$ , respectivamente, el orbital del HCNO es más estable debido a un mayor solapamiento en el orbital  $\pi(\text{C-O})$ . Por último, en nuestros cálculos el HOMO del HCNS se encuentra más alto en energía que el HOMO del HCNO, esto es debido al carácter no enlazante del HOMO del HCNS y del carácter enlazante del HOMO del HCNO respectivamente, lo que hace que este más estabilizado este último.

El siguiente paso es evaluar los potenciales de ionización de ambas moléculas. El potencial de ionización (IP) se define como la energía necesaria para arrancar un electrón de un átomo o molécula en fase gaseosa y en su estado fundamental. El electrón arrancado es el ubicado en la capa más externa. El potencial de ionización viene dado por la expresión:

$$IP = E(M^+) - E(M) \quad (34)$$

Donde  $E(M^+)$  y  $E(M)$  son las energías electrónicas del catión molecular y de la molécula, respectivamente.

Una aproximación al cálculo del potencial de ionización se basa en el teorema de Koopmans, según el cual, se puede estimar como la energía del orbital HOMO cambiada de signo. Esta aproximación no tiene en cuenta si hay un cambio en la geometría entre especies y si la correlación electrónica varía. Se puede obtener un valor más preciso del IP mediante el cálculo de la diferencia entre las energías del catión y la molécula neutra.

Se distinguen dos tipos de potencial de ionización: adiabático y vertical. El IP adiabático se calculó como la diferencia entre la energía del catión molecular y la de la molécula neutra a sus respectivas geometrías de equilibrio, este potencial tiene en cuenta el posible cambio en la geometría de las especies. En el caso del potencial de ionización vertical, se calculan ambas energías, la del catión y la de la molécula neutra, a la geometría de equilibrio de la molécula, en este caso se considera que la geometría de las especies no varía.

Si la geometría de la molécula neutra y la cargada no difiere en exceso, los IP adiabático y vertical tienen valores próximos.

*Tabla 5: Potenciales de ionización del ácido isocianico y del ácido isotiocianico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\* y el experimental obtenido de Nist.gov*

	HNCO	HCNS
IP adiabático (eV)	11.33	9.75
IP vertical (eV)	11.41	9.78
HOMO cambiado de signo	8.14	7.03
IP adiabático experimental (eV)	11.59	≤ 9.92
IP vertical experimental (eV)	11.62	9.94

Como se puede observar, en la Tabla 5, los valores de los potenciales adiabático y el vertical de cada molécula son próximos entre sí y a los valores experimentales. Los valores obtenidos para la geometría del catión  $\text{HNCO}^+$  optimizada son: 1.003 Å para el enlace H-N, 1,282 Å para

el enlace N=C, 1.178 Å para el enlace C=O, 127.6° para el ángulo HNC y 171,6° para el ángulo NCO. Para la geometría optimizada del catión  $\text{HNCS}^+$  se obtuvieron los valores: 1.01 Å para el enlace H-N, 1,164 Å para el enlace N=C, 1.681 Å para el enlace C=S, 179.7° para el ángulo HNC y 180.0° para el ángulo NCS. En la Figura 7 se presentan las geometrías de ambos cationes.



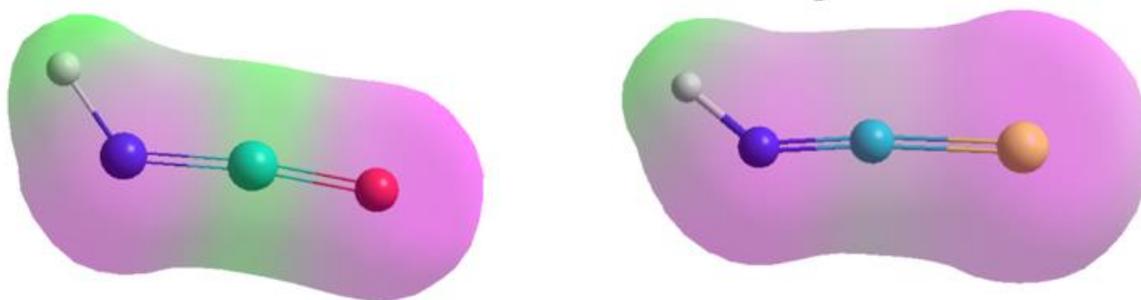
*Figura 7: Longitudes y ángulos de enlace de los cationes de  $\text{HNC}^+$  y  $\text{HNCS}^+$ , calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\**

Comparando la geometría de los cationes  $\text{HNC}^+$  y  $\text{HNCS}^+$  con la de las respectivas moléculas neutras (Figuras 1 y 2), la diferencia entre la geometría del HNCO y su catión es pequeña, lo que concuerda con los valores próximos del IP adiabático e IP vertical obtenidos para el HNCO. Sin embargo, la pérdida de un electrón del HNCS implica un gran cambio en la geometría de la molécula, se produce una disminución en la distancia de enlace N=C y un aumento en la distancia C=S, lo que hace que el ángulo HNC sea prácticamente de 180° y el catión  $\text{HNCS}^+$  sea lineal.

El IP es mayor para el HNCO, el electrón arrancado para este proceso está alojado en el HOMO, mientras que, como se comentó anteriormente, el HOMO del HNCO es un orbital principalmente enlazante, en el HNCS es no enlazante 3p del S, por lo que este último es de esperar que este más alto en energía y el proceso sea más favorable para el HCNS.

### 6.3 Potenciales electrostáticos y momentos dipolares de HNCO y HNCS

El potencial electrostático en un punto se define como la energía necesaria para traer una carga desde el infinito a ese mismo punto. La representación de ese potencial electrostático en mapas relaciona la distribución de los electrones por la molécula, lo que da una idea de la reactividad de la molécula frente a electrófilos y nucleófilos. En la Figura 8 se representan los mapas de potencial electrostático de los ácidos isocianico e isotiocianico; las zonas con mayor densidad de carga se encuentran de color morado, zona más electronegativa, mientras que en color verde se encuentran las zonas con menor densidad electrónica, que tienen valores de potencial positivos.



*Figura 8: Mapas de potencial electrostático del ácido isocianico y del ácido isotiocianico respectivamente*

Como se puede observar en el ácido isocianico hay una zona positiva en el hidrogeno y en el carbono, y una zona negativa en el nitrógeno y el oxígeno, siendo más intensa en el nitrógeno ya que tiene dos átomos cercanos para extraer la carga. En el ácido isotiocianico también hay una zona positiva en el hidrogeno y en el carbono, pero en este ultimo la zona es menos positiva que en la molécula de HNCO, esto es debido a la menor electronegatividad del azufre y la mayor distancia de enlace. La zona más negativa corresponde nuevamente al nitrógeno. La carga negativa del O en el HNCO es mayor que la carga del S en el HNCS. La pérdida del hidrogeno da lugar a los aniones isocianato ( $\text{NCO}^-$ ) e isotiocianato ( $\text{NCS}^-$ ) muy usados en síntesis orgánica debido a la electrofilia del carbono.

El siguiente paso es evaluar el momento dipolar de ambas moléculas. El momento dipolar molecular se puede definir como la magnitud de polaridad de la molécula, es un valor aproximado a la suma vectorial de los momentos dipolares de enlace individuales. En la Figura 9 se representa los momentos dipolares del HNCO y HNCS.

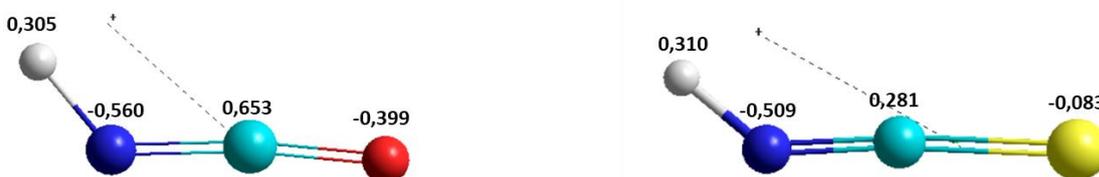


Figura 9: Representación gráfica de los momentos dipolares del ácido isocianico y del ácido isotiocianico calculado mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*

Tabla 6: Momentos dipolares del ácido isocianico y del ácido isotiocianico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*. Momento dipolar dado en debye

	Ácido isociánico	Ácido isotiocianico
Momento dipolar	2.35	2.53

Como se puede observar en la Figura 9 y en la Tabla 6, el momento dipolar es mayor en el ácido isotiocianico que en el ácido isociánico, a pesar de que el oxígeno es más electronegativo que el azufre. El mayor momento dipolar del HNCS se explica porque la longitud del enlace C=S es mucho mayor que la longitud del enlace C=O como se observa en la Tabla 3.

#### **6.4 Espectro de vibración de los ácidos isociánico e isotiocianico**

Por último, se obtuvieron los espectros de vibración del ácido isociánico y del ácido isotiocianico, utilizando el método DFT, con el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*.

Las moléculas de ácido isociánico y ácido isotiocianico, como se indicó anteriormente, pertenecen al grupo puntual  $C_s$ , por lo que no son lineales, y lo esperado es que tenga 6 modos normales de vibración ( $3N-6$ ) siendo  $N$  el número de átomos de la molécula. La simetría de los modos normales de vibración es  $A'$  o  $A''$ , según sean simétricos o antisimétricos, respectivamente, respecto a la reflexión a través del plano molecular.

##### *Ácido isociánico*

Los valores obtenidos de frecuencias e intensidades para los modos normales de vibración de la molécula de ácido isociánico se muestran en la Tabla 7. Las frecuencias obtenidas en el cálculo se multiplican por un factor escala, ya que los valores calculados suelen sobreestimar los experimentales. Los factores de escala se calculan utilizando un conjunto de moléculas cuyo espectro IR sea conocido. Para el método B3LYP/6-31G\*\*, el factor escala utilizado en este trabajo es .0.961, que se obtuvo de <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. También se incluyen en la tabla valores experimentales para las frecuencias procedentes de Jacox(1997).

*Tabla 7: Frecuencias fundamentales escaladas ( $\nu$ ) e intensidades de los modos normales de vibración del ácido isociánico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*.  $\nu$  dada en  $cm^{-1}$  y la intensidad en  $km/mol$*

Simetría	$\nu$ calculada	$\nu$ experimental <sup>a</sup>	Intensidad	Tipo
1A'	561	577	74	Flexión H-N-C
1A''	604	656	3	Torsión
2A'	736	776	236	Flexión H-N-C
3A'	1290	1327	3	Tensión simétrica N-C-O
4A'	2258	2268	571	Tensión asimétrica N-C-O
5A'	3713	3538	157	Tensión simétrica N-H

<sup>a</sup>Marilyn E. Jacox(1997)

En la Figura 10 se representan los modos normales de vibración obtenidos del HNCO.

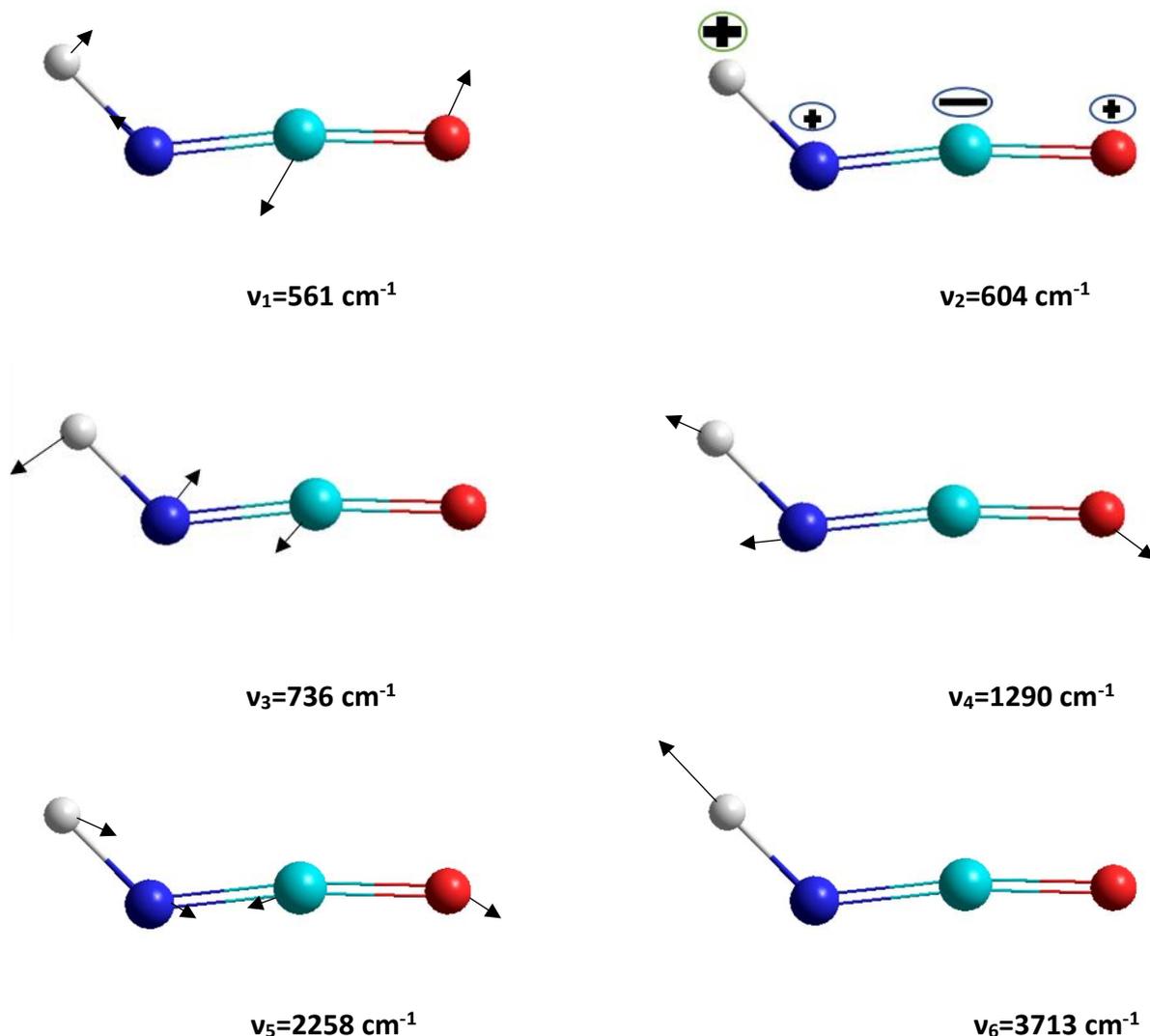


Figura 10: Representación gráfica de los 6 modos normales de vibración del ácido isocianico

Como se mencionó antes aparecen seis modos normales para el HNCO, cinco de simetría  $A'$  y uno de simetría  $A''$ , siendo dos de ellos muy poco intensos. El primero,  $\nu_1$  está asociado a la flexión H-N-C y N-C-O y corresponde con una simetría  $A'$ . El segundo,  $\nu_2$ , muy poco intenso, corresponde a una torsión de los enlaces y tiene una simetría  $A''$ . El tercero,  $\nu_3$  se asocia a una flexión H-N-C, con una simetría  $A'$ . El cuarto,  $\nu_4$ , el otro modo normal que aparece a poca intensidad corresponde a una tensión simétrica N-C-O y tiene una simetría  $A'$ . El quinto,  $\nu_5$ , es el que aparece con una mayor intensidad y corresponde a una tensión asimétrica N-C-O, tiene simetría  $A'$ , mientras que el último,  $\nu_6$ , está asociado a una tensión simétrica del enlace N-H y con una simetría  $A'$ .

Como cabe esperar, los modos de flexión aparecen a menos frecuencia que los de tensión, mientras que, para los modos de tensión, son los asimétricos, los que aparecen a una mayor frecuencia. Así, el modo correspondiente a la tensión asimétrica N-C-O aparece a mayor frecuencia que el correspondiente a la tensión simétrica N-C-O. El modo de mayor frecuencia está asociado a la tensión simétrica N-H.

Como se puede observar, en la Tabla 7, los valores calculados son bastante cercanos a los valores experimentales, salvo la discrepancia en el valor correspondiente a la tensión N-H que se va casi a  $200\text{ cm}^{-1}$  de diferencia.

### *Ácido isotiocianico*

En la Tabla 8 se muestran los valores obtenidos de frecuencia e intensidad para los modos normales de vibración de la molécula de ácido isotiocianico, la frecuencia también fue escalada. Se incluyen también valores experimentales para las frecuencias, obtenidos de Draper et al (2007).

*Tabla 8: Frecuencias fundamentales escaladas ( $\nu$ ) e intensidades de los modos normales de vibración del ácido isotiocianico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*.  $\nu$  dada en  $\text{cm}^{-1}$  y la intensidad en  $\text{km/mol}$*

Simetría	$\nu$ calculada	$\nu$ experimental <sup>a</sup>	Intensidad	Tipo
1A'	442	469	116	Flexión H-N-C
1A''	465	539	1	Torsión
2A'	570	615	412	Flexión H-N-C
3A'	824	857	4	Tensión simétrica N-C-S
4A'	2050	1989	625	Tensión asimétrica N-C-S
5A'	3727	3539	249	Tensión simétrica N-H

<sup>a</sup>Draper et al (2007)

En la Figura 11 se representan los modos normales de vibración obtenidos del HCNS.

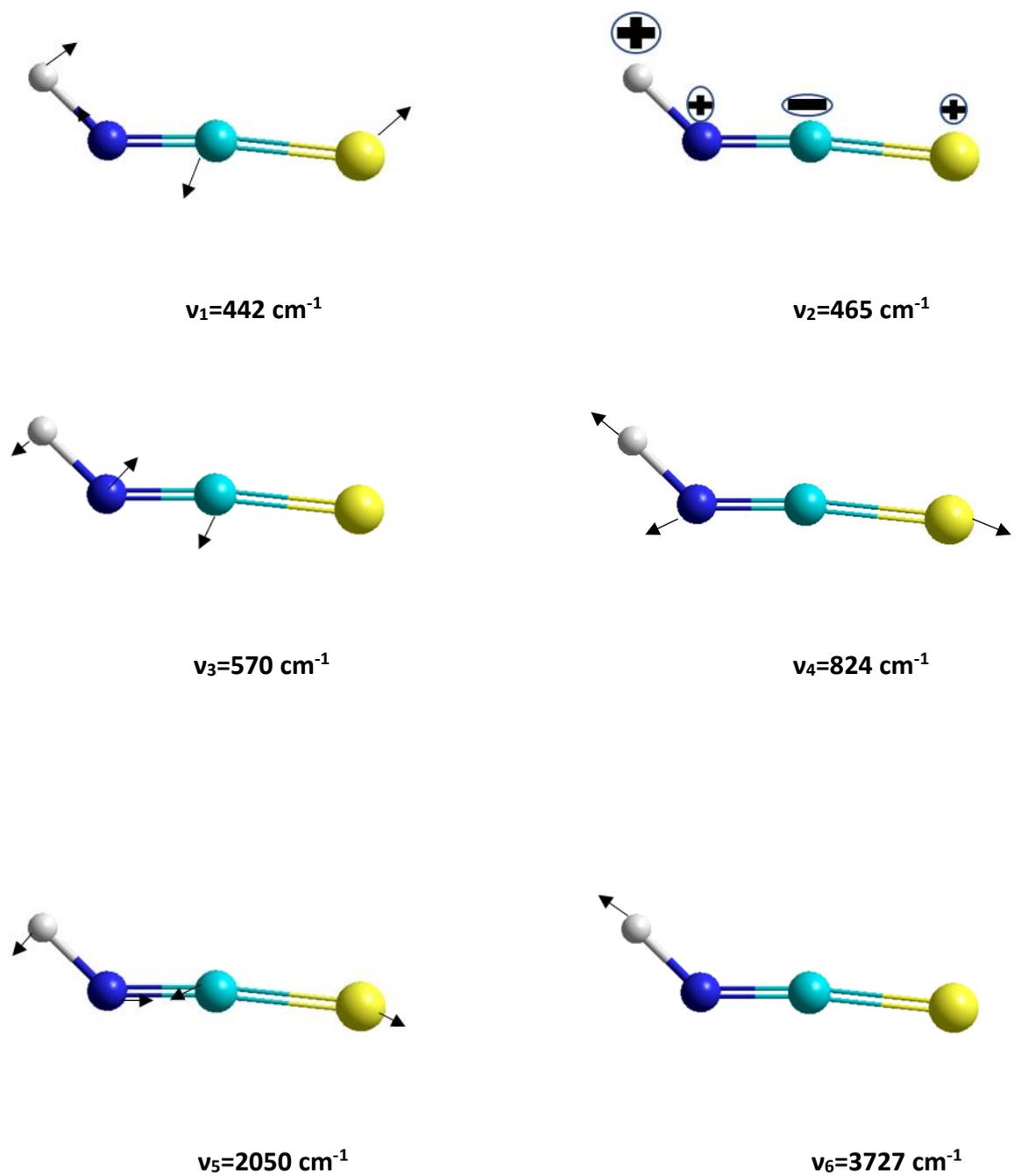


Figura 11: Representación gráfica de los 6 modos normales de vibración del ácido isotiocianico

De la misma forma que para el HCNO, aparecen seis modos normales para el HNCS, dos de ellos muy poco intensos. El primero,  $\nu_1$ , está asociado a la flexión H-N-C y N-C-S y corresponde con una simetría A'. El segundo,  $\nu_2$ , muy poco intenso, corresponde a una torsión de los enlaces y tiene una simetría A''. El tercero,  $\nu_3$  se asocia a una flexión H-N-C, con una simetría A'. El cuarto,  $\nu_4$ , el otro modo normal que aparece a poca intensidad corresponde a una tensión simétrica N-C-S y tiene una simetría A'. El quinto,  $\nu_5$ , es el que aparece con una mayor intensidad y corresponde a una tensión asimétrica N-C-S, tiene simetría A', mientras que el último,  $\nu_6$ , asociado a una tensión simétrica del enlace N-H y con una simetría A'.

Se puede observar en la Tabla 8 que los valores calculados son cercanos a los experimentales, con la salvedad, del valor corresponde a la tensión del N-H que se desplaza casi  $200\text{ cm}^{-1}$ .

Por último, en la tabla 9 se comparan los modos normales de vibración de ambas moléculas

*Tabla 9: Comparativa de frecuencias fundamentales escaladas ( $\nu$ ) e intensidades de los modos normales de vibración del ácido isocianico y del ácido isotiocianico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*.  $\nu$  dada en  $\text{cm}^{-1}$  y la intensidad en  $\text{km/mol}$*

Ácido isocianico			Ácido isotiocianico	
Simetría	$\nu$ calculado	Intensidad	$\nu$ calculado	Intensidad
1A'	561	74	442	116
1A''	604	3	465	1
2A'	736	236	570	412
3A'	1290	3	824	4
4A'	2258	571	2050	625
5A'	3713	157	3727	249

En la Figura 12 se presentan los espectros infrarrojos de HNCO y HNCS

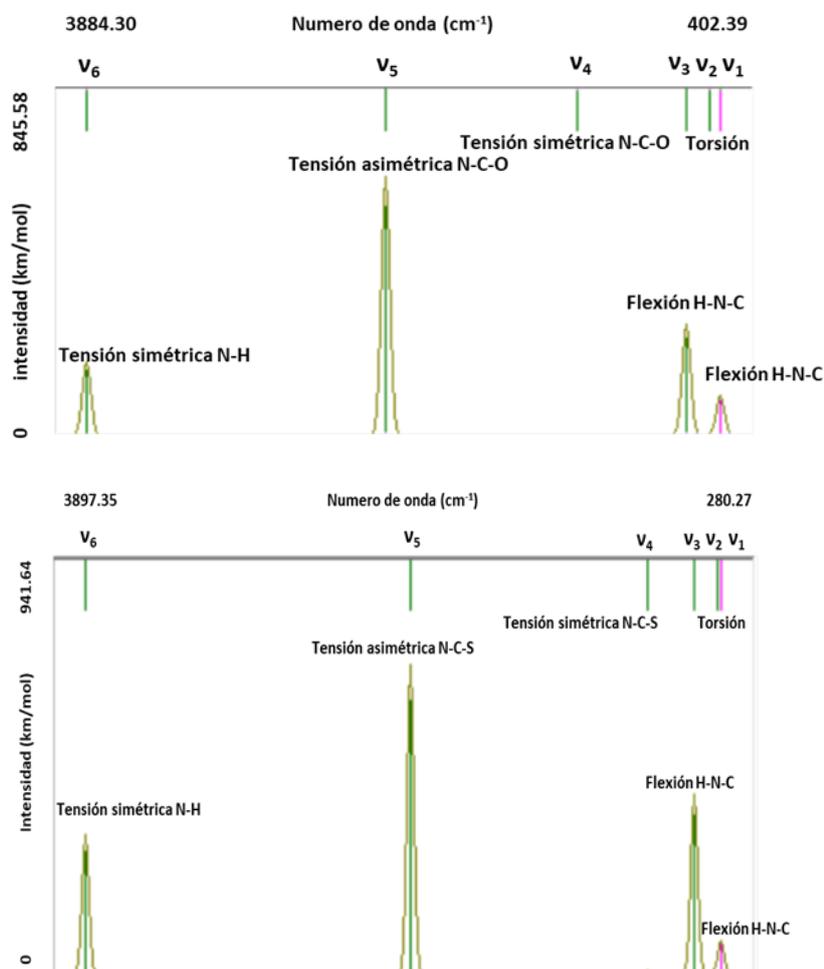


Figura 12: Espectros de vibración del ácido isocianico y del ácido isotiocianico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*

Comparando los espectros de ambas moléculas, se observa que los modos normales de vibración están asociados a los mismos movimientos.

Para el modo 5A', que corresponde a la tensión del enlace N-H prácticamente no hay variación en su posición en el espectro de ambas moléculas. El resto de modos, aparecen desplazados a menores frecuencias en el ácido isotiocianico, está dentro de lo esperado al estar involucrado el enlace C=S en los distintos modos, lo que indica la menor fortaleza de dicho enlace, respecto al enlace C=O dada la siguiente relación entre la frecuencia y la constante de la fuerza del enlace (k).

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (35)$$

Y por lo tanto también cabe esperar debido a esta diferencia en la fortaleza que la distancia de enlace sea mayor para el C=S, lo que concuerda con lo observado en el primer apartado.

## 7. Conclusiones

Se ha realizado en este trabajo un estudio computacional de las moléculas de ácido isocianico y ácido isotiocianico, tanto de sus estructuras geométricas y electrónicas, como varias de sus propiedades eléctricas, además de sus espectros de vibración, llegando a las siguientes conclusiones.

-Las moléculas de ácido isocianico y ácido isotiocianico tienen una estructura plana con los átomos NCO y NCS en disposición casi lineal. Los parámetros geométricos son similares en ambas moléculas, difieren en la distancia de enlace C=O y C=S, como es de esperar, debido al cambio de átomo y en el ángulo HNC, que es mayor en el HNCS.

-En el diagrama de orbitales moleculares de ambas moléculas, se observan 4 orbitales más en el diagrama del HNCS, que corresponden al orbital 2s y los tres orbitales 2p del S.

-Las moléculas HNCO y HNCS tienen las capas de valencia isoelectrónicas. Los orbitales moleculares predominantemente  $\sigma(\text{N-H})$  y  $\sigma(\text{C-N})$  de ambas moléculas tienen una energía similar, mientras que el orbital  $\sigma(\text{C-O})$  del HNCO está más estabilizado que el  $\sigma(\text{C-S})$  del HNCS como consecuencia de la mayor interacción del átomo de C con el átomo de O. El orbital  $\pi(\text{C-O})$  es más estable que el  $\pi(\text{C-S})$  debido a que el orbital 2p del C presenta mayor solapamiento con el orbital 2p del O que con el 3p del S. El orbital no enlazante 2p del N es más estable en el HNCS debido a su interacción con el orbital  $\pi(\text{C-S})$ . Los dos pares de electrones solitarios del O tienen menor energía que los del S.

-El orbital HOMO del HNCS se encuentra a una mayor energía que el HOMO del HNCO, esto es a consecuencia de que el orbital del HNCS es no enlazante ( par de electrones solitarios del S 3p), mientras que el orbital del HNCO es un orbital enlazante  $\pi(\text{N=C})$ .

-El potencial de ionización es más alto en el HNCO, lo que se explica por la mayor estabilidad de su HOMO, orbital del cual se arranca el electrón en el proceso, siendo el HOMO del HNCO un orbital enlazante, mientras que el HOMO del HNCS es un orbital no enlazante. La extracción de un electrón apenas modifica la geometría de la molécula en el caso del HNCO, sin embargo, en el caso del HNCS, la geometría del catión es lineal.

-Los mapas de potencial electrostático de ambas moléculas indican que el carbono es menos positivo en el HNCS.

-El momento dipolar es superior en el HNCS, a consecuencia de la mayor longitud del enlace C=S respecto al enlace C=O del HNCO.

-Los espectros de vibración de ambas moléculas son similares. El modo 5A' correspondiente a la tensión simétrica del enlace N-H, en ambas moléculas, aparece a una frecuencia similar. En el resto de modos se aprecia un desplazamiento a frecuencias más bajas en el HNCS, en estos modos participan los enlaces N=C=S y N=C=O, esta situación indica una menor fortaleza del enlace C=S respecto al C=O y, por tanto, una menor distancia de enlace de este último.

-La comparación de los resultados obtenidos con datos experimentales, cuando son disponibles, indica que el método DFT con el funcional B3LYP y con la base 6-31G\*\* utilizado en este trabajo proporciona valores satisfactorios de propiedades de las moléculas HNCO y HNCS.

## 8. Bibliografía

Andres, J, Beltran, J, *Química teórica y computacional*, Ed Universitat Jaume I(Castello). Publicacions de la Universitat Jaume I, ed IV titol V serie. (2000)

Bachiller, R., *Investigación y ciencia* (2015)

Beard, C.I, Dailey, B. P., *J. Chem. Phys.*, , 18, 1437–1441 (1950)

Bertran, J., Branchadell, V., Moreno. M., & Sodupe, M., *Química Cuántica: Fundamentos y Aplicaciones Computacionales*, Ed. Síntesis, Madrid. (2000)

Brown, S, Laine, H., Fleming, F., *Raman spectroscopy of the N–C–O symmetric  $\nu_3$  and antisymmetric  $\nu_2$  stretch fundamentals in HNCO* (1977)

Brunken ,S., Yu,Z., Gottlieb, C.A., McCarthy, M.C., Thaddeus, P., *Laboraty Detection of Thiocyanic acid HSCN*. (2009)

Cramer, J.C., *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley & Sons, New York. (2003)

Cuevas, G *Revista científica de la Universidad Autónoma de Coahuila* (2005)

Draper, G.R, Werner, R.L., *The Rotational-Vibrational Spectra of HNCS and DNCS. An Analysis of the High Resolution Spectra* J. Mol. Spect. 50, 369-402 (1974)

Durig, J., Zheng, C., Deeb, H., *On the structural parameters and vibrational spectra of some XNCS and XSCN (XZH, F, Cl, Br) molecules* (2005)

East, A. L L, Johnson, C.S, Allen, W.D, *Characterization of the X 1A' state of isocyanic acid* (1992)

Evers, J, Krumm, B., Axthammer, Q., Martens, J., Blaha, P., Xaver, Steemann, F., Reith, T., Mayer, P., Klapötke, T., *Molecular Structure of Isocyanic Acid, HNCO, the Imide of Carbon Dioxide* (2018)

Frerking, M. R, Linke, R. A, Taddeus, P *Interstelar isocyanic acid* The Astrophysical Journal, 234:L143-L145, (1979)

Hocking, W, Gerry, M.C.L, Winnewisser, G.*The dipole moment of isocyanic acid, HNCO, and its astrophysical consequences* The Astrophysical Journal, 187:L89-L91, (1974)

Howell, J., Ilyas Absar, Van Wazer, J., *Role of sulfur d orbitals in isothiocyanic acid and an electronic-structure comparison with isocyanic acid* J. Chem. Phys. 59, 5895 (1973)

Huu, H., *Thermokinetic study of the isomerization of isocyanic acid* (2017)

Inostroza, N. P *Estudio teorico del espectro ro-vibracional en moléculas interestelares.*(2009)

Jacox, M.E *Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules, supplement 1* (1990)

Levine, I. N., *Química Cuántica*, Ed. Prentice-Hall, Madrid. Chemistry Department Brooklyn College City University of New York Brookling, New York. (2001)

Liu, T., Zhao, Z.X., Song, M.X., Zhang, H.X., Sun, C.C., *Low-lying electronic states of HNCS and its ions: a CASSCF/CAPST2 study.* (2010)

McGuire, B.A, Martin-Drumel, M.A., Thorwirth, S, Brunken, S., Lattanzi, V., Neill, J.L., Spezzano, S., Yu, Z., Zaleski, D.P, Remijan, A.J., Patee, B.H., McCarthy, M.C., *Molecular polymorphism: microwave spectra, equilibrium structures, and an astronomical investigation of the HNCS isomeric family* (2016)

Mladenovic, M., Elhiyani, M., Lewerenz, M., *Electric and magnetic properties of the four most stable CHNO isomers from ab initio CCSD(T) studies.* Journal of Chemical Physics, American Institute of Physics, 131 (3), pp.034302. (2009)

Nuzzo, S., Twamley, B., Platts, J., Baker, R., *Characterisation of isothiocyanic acid, HNCS, in the solid state: trapped by hydrogen bonding* (2016)

Rick, V, Steinmetz, H., Z. Anorg. Chem. 77, 51 (1912).

Ruscic, B., Berkowitz, J., *The H-NCS bond energy,  $\Delta H_f^\circ$  (HNCS),  $\Delta H_f^\circ$  (NCS), and IP(NCS) from photoionization mass spectrometric studies of HNCS, NCS, and (NCS)<sub>2</sub>* (1994)

Shaw, A.M., *Astrochemistry from Astronomy to Astrobiology*, John Wiley & Sons, New York. (2006)

Snyder, L. E., Buhl, D., *Interstellar isocyanic acid*, The Astrophysical Journal 177, 619-623 (1972)

Valles-Sanchez, A., Rosales-Marines, L., Serrato-Villegas., L. E., & Farías-Cepeda, L., *Revista científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, (2014)

## 9. Índice de tablas y figuras

### Índice de tablas:

Tabla 1: Comparación entre los parámetros geométricos del ácido isociánico calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\* y resultados teóricos de más alto nivel de cálculo y experimentales. Longitudes de enlace (r) en Å, ángulos de enlace (a) en grados. 24

Tabla 2: Comparación entre los parámetros geométricos del ácido isotiocianico calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\* y resultados teóricos y experimentales. Longitudes de enlace (r) en Å; ángulos de enlace (a) en grados. 26

Tabla 3: Comparativa de las Longitudes y ángulos de enlace calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\* de las dos moléculas. 28

Tabla 4. Energías de los orbitales moleculares de la capa de valencia de los ácidos isociánico e isotiocianico calculadas a nivel B3LYP/6-31G\*\*. 33

Tabla 5: Potenciales de ionización del ácido isocianico y del ácido isotiocianico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\* y el experimental obtenido de Nist.gov. 35

Tabla 6: Momentos dipolares del ácido isocianico y del ácido isotiocianico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*. Momento dipolar dado en debye. 38

Tabla 7: Frecuencias fundamentales escaladas ( $\nu$ ) e intensidades de los modos normales de vibración del ácido isociánico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*.  $\nu$  dada en  $\text{cm}^{-1}$  y la intensidad en  $\text{km/mol}$ . 39

Tabla 8: Frecuencias fundamentales escaladas ( $\nu$ ) e intensidades de los modos normales de vibración del ácido isotiocianico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*.  $\nu$  dada en  $\text{cm}^{-1}$  y la intensidad en  $\text{km/mol}$ . 41

Tabla 9: Comparativa de frecuencias fundamentales escaladas ( $\nu$ ) e intensidades de los modos normales de vibración del ácido isocianico y del ácido isotiocianico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G\*\*.  $\nu$  dada en  $\text{cm}^{-1}$  y la intensidad en  $\text{km/mol}$ . 43

### Índice de figuras:

Figura 1: Longitudes y ángulos de enlace del ácido isociánico calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G**.	25
Figura 2: Longitudes y ángulos de enlace del ácido isotiocianico calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G**.	27
Figura 3: Diagrama de orbitales moleculares del ácido isociánico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G**.	29
Figura 4: HOMO y LUMO respectivamente del ácido isociánico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G**.	30
Figura 5 : Diagrama de orbitales moleculares del ácido isotiocianico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G**.	31
Figura 6: HOMO y LUMO respectivamente del ácido isotiocianico, calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G**.	32
Figura 7: Longitudes y ángulos de enlace de los cationes de $\text{HNCO}^+$ y $\text{HNCS}^+$ , calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G**.	36
Figura 8: Mapas de potencial electrostático del ácido isocianico y del ácido isotiocianico respectivamente.	37
Figura 9: Representación gráfica de los momentos dipolares del ácido isocianico y del ácido isotiocianico calculado mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G**.	38
Figura 10: Representación gráfica de los 6 modos normales de vibración del ácido isociánico.	40
Figura 11: Representación gráfica de los 6 modos normales de vibración del ácido isotiocianico.	42
Figura 12: Espectros de vibración de $\text{HNCO}$ y $\text{HNCS}$ calculados mediante DFT, usando el funcional B3LYP y la base 6-31G**.	44