

# REACCIÓN DE ISOMERIZACIÓN

En esta práctica vamos a estudiar la isomerización entre el cianuro y el isocianuro:  $\text{HCN} \longleftrightarrow \text{CNH}$ . Para ello vamos a estudiar el camino de mínima energía considerando que la distancia C–N prácticamente no varía en la isomerización. Para ello, obtendremos la Superficie de Energía Potencial en función de la distancia N–H y del ángulo H–N–C. A partir de ella obtendremos el camino de mínima energía.

A continuación se presenta un fichero de datos MOLPRO para el cálculo de la Superficie de energía potencial. Este fichero podrá editarse con **gedit hcnz.com** desde un terminal LINUX o abriendo el fichero desde el editor.

Este fichero contiene una serie de comentarios (todo lo que sigue al símbolo ! como primer carácter de una línea) explicativos de las líneas del fichero y que serán explicados por el profesor con más detalle.

```
!-----
! Comentario, opciones de memoria y de impresión
!-----
***, Estudio de la Isomerización HCN <---> CNH
memory,10,m
!gprint,orbitals
!-----
! Selecccion de la base
!-----
basis=VDZ
R1=1.18282 ang
R2=1.40745 ang
angulo=55.05 degree
geometry={x;          ! Simetría Cs
          C
          N,C,R1
          H,N,R2,C,angulo}
!-----
!----Ciclo de calculo sobre cada distancia-----
!-----
rhf
ind=0
max1=0
do R2=0.8,2.4,0.1
  max1=max1+1
  max2=0
do angulo=0.,180.,10.
  max2=max2+1
  ind=ind+1
  dis2(ind)=R2
  angu(ind)=angulo
  R3=sqrt(R1**2+R2**2-2.*R1*R2*cos(angulo))
!-----
!----Si la distancia C-H es muy pequeña no hacemos el cálculo
!-----
  if(R3.lt.0.6) then
    ener(ind)=0.
  else
    rhf
    ener(ind)=energy
  endif
  table,dis2,angu,ener
enddo
enddo
!-----
!----Escribimos la tabla en un fichero llamado hcnz.dat
!-----
ini=1
```

```

fin=max2
table,dis2,angu,ener
save,hcndz.dat,new
headings,'#dis2','angu ','ener'
range,ini,fin
do i=1,max1-1
    ini=ini+max2
    fin=fin+max2
    table,dis2,angu,ener
    save,hcndz.dat
    headings,'#dis2','angu ','ener'
    range,ini,fin
enddo

```

A continuación, para ejecutar el programa MOLPRO con los datos del fichero **hcndz.com** hacemos:

```
> molpro hcndz.com
```

Después de varios minutos de ejecución, el sistema nos devuelve la prompt (**usuario@gaussN:~>**) y podemos, mediante el comando **ls**, ver que hay un nuevo fichero en el directorio llamado **hcndz.out** que contiene los resultados del cálculo y que podemos visualizar haciendo:

```
> gedit hcndz.out
```

o, abriendo una nueva pestaña del editor. El profesor explicará sucintamente parte del contenido de este fichero de resultados que contendrá, generalmente, muchas líneas.

Además del fichero **hcndz.out**, las últimas instrucciones generan un fichero **hcndz.dat** que contiene la distancia N–H, el ángulo H–N–C y las energías calculadas, en el formato adecuado para dibujarlas mediante el programa GNUPLOT (ver Apéndice 4 en la práctica del H<sub>2</sub>). Para esto debemos ejecutar:

```
usuario@gaussN:~> gnuplot
```

Esto nos introduce al sistema de comandos gráficos GNUPLOT, cambiando la prompt del sistema por **gnuplot>**. Sobre esa nueva prompt ejecutaremos la secuencia siguiente (observando lo que ocurre después de la ejecución de cada comando):

```

gnuplot> set nokey
gnuplot> set grid
gnuplot> set parametric
gnuplot> set view 0, 0, 1, 1
gnuplot> set contour base
gnuplot> set nosurface
gnuplot> set data style lines
gnuplot> set cntrparam levels incremen -92.9,.006,-92.6
gnuplot> splot "hcndz.dat" u 1:2:3

```

A continuación se propone al alumno que realice los siguientes ejercicios:

1. A partir de la gráfica anterior determina el camino de mínima energía para la isomerización del HCN, representando la energía en función del ángulo H–N–C, que tomaremos como parámetro del camino, ¿Qué isómero es más estable?
2. Calcular la entalpía de la reacción de isomerización. Compara con el valor experimental ( $15 \pm 2$  kcal/mol) e indica a que pueden ser debidas las diferencias.
3. ¿Cómo influirá en la altura de la barrera el hecho de que consideremos la distancia C–N fija?

Una especificación completa de la geometría molecular requiere no sólo una descripción de longitudes y ángulos de enlace, sino también la conformación. Esta se define normalmente en términos de uno o más ángulos dihedros especificando la orientación relativa de los grupos en extremos opuestos de un enlace. Por ejemplo, diferentes conformaciones del etano pueden generarse por la rotación alrededor del enlace central carbono-carbono. Si dibujamos la energía obtenida para los distintos isómeros rotacionales frente al ángulo dihedro podemos estimar la barrera para la rotación interna.

A continuación se presenta un fichero de datos MOLPRO para el cálculo de la barrera de rotación del etano. Este fichero podrá editarse abriendo un terminal LINUX con el comando

```
> gedit etano.com
```

o directamente desde el propio editor. Este fichero contiene una serie de comentarios (todo lo que sigue al símbolo ! como primer carácter de una línea) explicativos de las líneas del fichero y que serán explicados por el profesor con más detalle.

```
!-----  
! Comentario, opciones de memoria y de impresión  
!-----  
***, conformaciones del etano  
memory,10,m  
gprint,orbitals  
!-----  
! Seleccion de la base  
!-----  
basis=VDZ  
!-----  
! Seleccion de los angulos diedros a calcular  
!-----  
T=[-80,-60,-40,-20,0,20,40,60,80]  
!-----  
! Geometría molecular (sin grupo de simetría)  
!-----  
rcc= 1.531 ang  
rch= 1.096 ang  
acc= 107.5 degrees  
Geometry={NOSYM  
    C1  
    C2,c1,rcc  
    H1,c1,rch,c2,acc  
    Q1,c2,3.0,c1,acc,h1,0  
    H2,c1,rch,c2,acc,q1,120  
    H3,c1,rch,c2,acc,q1,-120  
    H4,c2,rch,c1,acc,h1,angu  
    H5,c2,rch,c1,acc,h2,angu  
    H6,c2,rch,c1,acc,h3,angu}  
!-----  
! Ciclo de calculo  
!-----  
do i=1,#T  
angu=T(i)  
!-----  
! Seleccion del metodo de calculo  
!-----  
rhf  
energiarhf(i)=energy  
multi  
occ,10  
closed,4  
wf,18,1,0
```

```

energiamc(i)=energy
ci
energiaci(i)=energy
end do
!----Fin del calculo sobre cada angulo dihedral-----

!-----
! Realizacion de una tabla de distancias y energias
!-----
table,T,energiarhf,energiamc,energiaci
title,conformaciones del etano

```

A continuación, para ejecutar el programa MOLPRO con los datos del fichero **etano.com** hacemos:

```
> molpro etano.com &
```

Después de varios minutos de ejecución, el sistema nos devuelve la prompt (**usuario@gaussN:~>**) y podemos, mediante el comando **ls**, ver que hay un nuevo fichero en el directorio llamado **etano.out** que contiene los resultados del cálculo y que podemos visualizar haciendo:

```
> gedit etano.out
```

o, desde una nueva pestaña del editor. El profesor explicará sucintamente parte del contenido de este fichero de resultados que contendrá, generalmente, muchas líneas.

Posteriormente, utilizando las funciones apropiadas del editor (cortar, copiar, pegar, ...) procederemos a crear un nuevo fichero con los datos de la tabla que se encuentra al final del fichero de resultados. A este nuevo fichero podemos llamarlo **etano.dat** y nos servirá para dibujar las curvas obtenidas mediante el programa GNUPLOT (ver Apéndice 4 en la práctica del H<sub>2</sub>). Para esto debemos ejecutar:

```
> gnuplot
```

Esto nos introduce al sistema de comandos gráficos GNUPLOT, cambiando la prompt del sistema por **gnuplot>**. Sobre esa nueva prompt ejecutaremos la secuencia siguiente (observando lo que ocurre después de la ejecución de cada comando):

```
gnuplot> plot 'etano.dat' using 1:2 smooth csplines
```

Si se utilizan las columnas 3 ó 4 en lugar de la 2 pueden obtenerse los gráficos correspondientes a los métodos MC y CI, respectivamente.

A continuación se propone al alumno que realice los siguientes ejercicios:

1. Realizar el cálculo de la barrera de rotación interna para los métodos RHF, MC y CI. Comparar los resultados en kcal/mol. ¿Contribuye mucho la energía de correlación a la barrera de rotación interna?, explícalo en base a los resultados obtenidos.
2. Ya que el mínimo de energía corresponde a la conformación estrellada (ángulo dihedral 60 grados) y el máximo a la conformación eclipsada (ángulo dihedral 0 grados), calcula sólo estas dos conformaciones con una base mayor (triple zeta, ...) y verifica si hay grandes diferencias en los resultados. Si la barrera de rotación interna experimental es de alrededor de 3 kcal/mol, explica cuál puede ser la razón de las discrepancias con las calculadas.