



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO TEÓRICO DE SISTEMAS SUCESIVOS
FORMADOS POR ANÁLOGOS DEL PAR HCN/HNC CON
POSIBLES INTERACCIONES
TIPO PUENTE DE HIDRÓGENO**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRIA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

Q. JOANATAN MICHAEL BAUTISTA RENEDO

DIRIGIDA POR:

**DRA. NELLY MA. DE LA PAZ GONZÁLEZ RIVAS
DR. ERICK CUEVAS YAÑEZ
DRA. MARÍA PAULINA AYDEÉ GRACIA FUENTES BENÍTES**



ESTADO DE MÉXICO, JUNIO 2017

ÍNDICE

1. Protocolo de tesis	2
1.1. Resumen	2
1.2. Antecedentes	3
1.2.1. Química Computacional	5
1.3. Justificación	8
1.4. Hipótesis	8
1.5. Objetivos	9
1.6. Metodología	9
1.7. Cronograma de actividades	11
2. Acuse de envío del artículo	12
3. Artículo de investigación	13
4. Discusión de resultados	14
5. Conclusiones	15
6. Referencias	16
7. Anexos	17
7.1. Monómeros con estructura HXP y HPX	
7.2. Dímeros de sistema HXP	
7.2.1. Caracterización energética	
7.2.2. Caracterización topológica	
7.3. Dímeros de sistemas HPX	
7.3.1. Caracterización energética	
7.4. Estudio DFT de sistemas HXP y HPX	
7.5. Split basis set	
7.6. Cadenas infinitas	
7.6.1. Metodología	
7.6.2. Resultados	

1.1 Resumen

En el presente plan de trabajo se pretende caracterizar minuciosamente supuestas interacciones tipo puente de hidrógeno, presentes en sistemas sucesivos formados por análogos pesados al cianuro de hidrógeno (HCN) y a su isómero el isocianuro de hidrógeno (HNC), cuya estructura base es del tipo HER/HRE, donde “E” se refiere a los elementos pertenecientes al grupo 14 de la tabla periódica abarcando desde carbono hasta plomo, mientras que “R” se refiere al grupo 15, contemplando nitrógeno y fósforo. Se hará uso de diversas técnicas computacionales basadas en Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD), así como Teoría de Perturbaciones a segundo orden de Møller-Plesset (MP2) y Clusters Acoplados considerando excitaciones electrónicas simples, dobles y triples de manera perturbativa (CCSD(T)), para modelar propiedades estructurales, electrónicas y energéticas de los objetos de estudio. Utilizando los programas NWChem 6.5 y Abinit 7.10.4. Con ello se espera aportar conocimiento de la presencia de interacciones moleculares débiles como lo es el puente de hidrógeno en sistemas poco convencionales.

1.2 Antecedentes

De entre los distintos tipos de interacciones electrostáticas que pueden llegar a tener lugar en entornos intra- e intermoleculares, los puentes de hidrógeno son por mucho las de mayor presencia dentro del campo de la química orgánica y la bioquímica, ellas definen el empaquetamiento cristalino de muchas moléculas orgánicas e inorgánicas, la estructura tridimensional de sistemas biológicos, e incluso es conocida su participación en la regulación de la reactividad molecular interna. Su relevancia es tal que existe una gran cantidad de estudios para el mejor entendimiento de dichos sistemas. Pero ¿Qué es un puente de hidrógeno?, según la *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, un “Puente o enlace de hidrógeno es una interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno de una molécula o fragmento de ella del tipo X-H, donde X es un átomo más electronegativo que H, y un átomo o grupo de átomos en la misma o diferente molécula, en la cual hay evidencia de la formación de un enlace”². La afirmación anterior requiere entonces evidencia ya sea experimental o teórica muy específica, la cual abarca criterios geométricos, espectroscópicos y energéticos, brindando este último la posibilidad de sub-dividir las interacciones por enlace de hidrógeno en Fuertes (15-40 kcal/mol), Medios (4-15 kcal/mol) y Débiles (menores a 4 kcal/mol).¹¹

Los enlaces de hidrógeno (HBs) por sus siglas en inglés de igual manera pueden clasificarse en Convencionales y No Convencionales, siendo el primer tipo formado por dos heteroátomos, A y B pertenecientes a los grupos 15, 16 y 17 de la tabla periódica, con un átomo de hidrógeno unido a uno de ellos y localizado aproximadamente a medio camino (A-H ... B). El segundo grupo considera donadores (HBA) y aceptores (HBB) de hidrógeno, no convencionales como C-H, grupos funcionales con enlaces π , halógenos y átomos de carbono.^{1,6} Es justo este tipo de sistemas los que captan nuestra atención ya que Ferstanding¹⁰, Schleyer y Allerhand¹⁸ han reportado HBs tanto en nitrilos (HCN) como en isonitrilos (HNC), así como en moléculas trinucleares homologas a estos sistemas como lo es el HCP o el HPSi¹², sin en cambio debido a la escasa practicidad experimental que involucra el estudio a fondo de las principales propiedades presentes en los HBs de moléculas de complicada manipulación en laboratorio, una de las herramientas más propensas a utilizarse son los métodos computacionales como lo es la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD), o los métodos de función de onda, los cuales se basan en la resolución de la ecuación de

Schrödinger para la obtención de parámetros energéticos, geométricos y electrónicos como la distribución de los orbitales en una molécula.^{9,22} Bajo este principio se han reportado diferentes métodos para la correcta descripción tanto de geometrías como energías de enlace, en sistemas de tamaño pequeño, comenzando con los derivados de mayor similitud química a los sistemas conocidos HCN/HNC. Este es el caso del silano nitrilo HSiN y su isómero el silaisonitrilo HNSi¹⁵ cuyas propiedades electrónicas fueron estudiadas por Maier¹⁶ y Lind¹⁴ en el año 2009, el fosfaetino (HCP)⁵ abordado por Bene en el 2006, o más recientemente Devarajan y Frenking⁸ en el 2012 al realizar una búsqueda estructural de los análogos del cianuro de hidrógeno formados por los grupos 14 y 15 a diferentes niveles de teoría Figura 1.

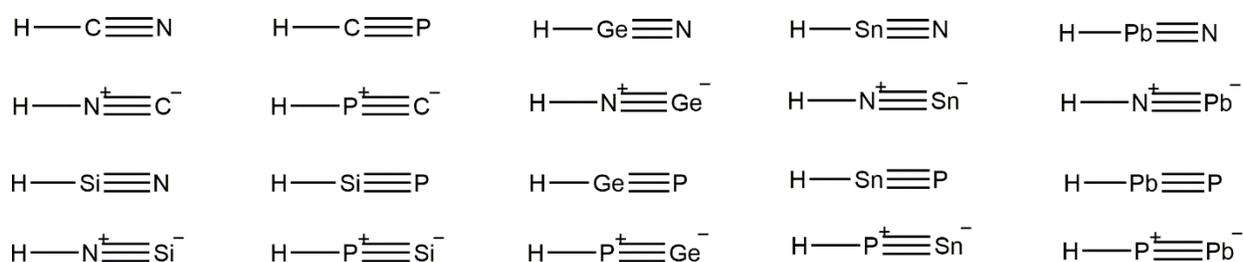


Figura 1.- Compuestos analizados por Deepa Devarajan y Gernot Frenking.

Si bien la estructura, suele influir en la reactividad molecular, resalta a la vista la peculiaridad de este grupo de moléculas al poseer un lado donador de hidrógeno, y otro opuesto, el cual contiene pares electrónicos libres capaz de aceptar hidrógenos, como se aprecia en la Figura 2. Convirtiéndolos así en compuestos anfóteros, según el punto de ácidos y bases de Brønsted-Lowry.



Figura 2.- Esquema minimalista de las propiedades electrónicas básicas de la molécula HCN.

Dicha característica, permite la formación de interacciones sucesivas en una cadena, formada por la replicación de una molécula base. Esto se ve reflejado en el estudio realizado por I. Brandã y R. Rivelino⁴ en el 2013, quienes examinaron el efecto geométrico y energético de la interacción de puentes de hidrógeno sucesivos, lo cual provoca un fenómeno denominado cooperatividad. Dicho fenómeno ocasiona que la energía de enlace de un conjunto de N puentes de hidrógeno interconectados, sea mayor que la suma de los N HBs separados. Este fenómeno usualmente es favorecido por el incremento de la polaridad cuando los HBs forman parte de un ensamble, un

ejemplo claro puede ser visualizado en sistemas del tipo $(\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}\cdots\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+})_n$.⁷ Es a este tipo de fenómenos a quienes suele atribuirse la estabilidad de la estructura secundaria de las proteínas¹⁹.

En la actualidad pocos son los estudios en los cuales se aborda esta característica tan peculiar de los HBs, especialmente en sistemas no convencionales²¹. Características tales como esta son muy difíciles de tratar inclusive haciendo uso de herramientas computacionales, debido a que existen dos aproximaciones básicas. La primera suponiendo sistemas finitos de moléculas de interés y gradualmente crecer la cadena, para registrar los cambios provocados por la formación de nuevos puentes de hidrógeno, para finalmente extrapolar los resultados a un sistema con N interacciones. Mientras la segunda es hacer uso de propiedades repetitivas, las cuales pueden simular sistemas cristalinos, a costa del uso de aproximaciones dentro de la teoría¹⁸. Una limitante importante a considerar en el primer método es el tamaño de las moléculas de estudio, ya que a medida que crece el sistema, el requerimiento computacional incrementa exponencialmente, restricción que se encuentra ausente mediante el uso de propiedades repetitivas. Una vez abordado lo anterior, surge una pregunta, si existe el efecto de la cooperatividad del puente de hidrógeno en moléculas como el HCN y el HNC, ¿Es posible que exista este en conjuntos lineales homogéneos formados por las especies presentadas por Devarajan y Frenking? Aunque para ello primero se tiene que probar la existencia de puentes de hidrógeno.

Ya que se han abordado terminologías pertenecientes al ámbito de la química teórica, a continuación, se definirán superficialmente estos términos, así como las metodologías tentativas a implementar.

1.2.1 Química Computacional

Dentro de las variadas ramas de la química, hoy en día se ha ido popularizando el uso de implementos computacionales, los cuales complementan o posibilitan el estudio de sistemas simples y complejos, así permitiendo proponer un mecanismo de reacción entre un sustrato y una determinada proteína, facilitando el diseño de fármacos, explicando fenómenos electrónicos como las interacciones moleculares, entre otras cuestiones. Uno de los principales puntos de interés al utilizar herramientas de la química computacional, es el uso del nivel de teoría adecuado, ya que todos se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger, utilizando distintas aproximaciones.

Existen dos vertientes popularizadas y de “fácil” aplicación. El primero y tal vez de los métodos más robustos, son los llamados *Ab Initio*. Tal y como indica su nombre usan únicamente datos pertenecientes al sistema sin hacer uso de valores experimentales. La aproximación más simple y en la cual se basan metodologías más complejas, se llama la aproximación de Hartree-Fock. Ésta contempla la energía del sistema (electrones y núcleos), mediante diferentes tipos de interacciones, como la interacción núcleo-electrón, núcleo-núcleo y electrón-electrón, además de considerar la energía cinética. No obstante, existe un detalle en la teoría, ya que por una parte puede calcular de manera exacta la correlación electrónica entre electrones de espín paralelo, denominada comúnmente como energía de intercambio o interacción de canje magnético, pero no toma en cuenta la interacción entre electrones de espín opuesto, contribución energética usualmente referida como energía de correlación. La recuperación de la correlación electrónica, es el principio por el cual se rigen los métodos post-Hartree-Fock, algunos de ellos se denominan Teoría de Perturbaciones a Segunda orden de Møller–Plesset (MP2) y Clusters Acoplados (CC).

La segunda vertiente y la más popularizada en nuestros días, se denomina Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD), propuesta en 1960 por Pierre Hohenberg y Walter Kohn. Ellos propusieron que la energía del estado fundamental de una molécula puede ser determinada a partir de la densidad electrónica (la cual es una cantidad detectable por métodos experimentales como la difracción de rayos x), es decir la energía es un funcional de la densidad, lo cual se representa como $E[\rho]$. Más tarde Khon-Sham propusieron una forma de obtener la relación funcional descomponiendo la energía en cuatro partes; la parte de energía cinética $T[\rho]$, la interacción coulombica $J[\rho]$, la interacción núcleo electrón $\int dr\rho(r)v(r)$ y la contribución del intercambio y la correlación $E_{xc}[\rho]$. A pesar de que la teoría es exacta, éste último término permanece desconocido por lo que es necesario realizar aproximaciones para su obtención, es en ello en lo cual difieren las diferentes variantes como B3LYP, TPSS y PBE0.^{23,3}

Estas y otras técnicas computacionales, no solo permiten describir la geometría y energía de las moléculas, si no que dan pie al uso de cantidades capaces de caracterizar la reactividad de una molécula, parte de ella o las interacciones con moléculas vecinas. Existe una inmensa cantidad de descriptores, energéticos, topológicos y geométricos, pero para fines prácticos, se mencionarán únicamente aquellos que nos proporcionen información acerca de la presencia o ausencia de interacciones tipo puente de hidrógeno.

El primer acercamiento para la identificación de puentes de hidrógeno, son las energías de interacción, definidas como la diferencia de energía entre el sistema (A-H ... B) y la suma de la energía de sus fragmentos, A-H y B, como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\Delta E_{int} = E_{A-H \cdots B} - (E_{A-H} + E_B)$$

Este comportamiento energético suele analizarse en conjunto con modificaciones en la geometría como longitudes de enlace o bien con cambios en la densidad electrónica, los cuales pueden ser caracterizados por descriptores locales como el potencial electrostático molecular (PE) o la función de localización electrónica (FLE). El primero se trata de una diferencia entre la carga perteneciente a los núcleos y la aportada por la densidad electrónica, esto permite localizar zonas dentro de la molécula con un exceso de densidad electrónica, o con deficiencia de la misma. En el caso de interacciones débiles permite visualizar si existe una transferencia de carga entre el donador y el aceptor, lo que suele interpretarse como evidencia de HB. En cuanto a la función de localización electrónica, su función es muy similar al PE, con la diferencia de mostrar solo las regiones poseedoras de pares electrónicos libres.^{16, 13}

Otra teoría ampliamente utilizada para la identificación de interacciones intermoleculares, es la teoría de átomos en moléculas (TAEM), diseñada originalmente por Bader en 1960, para describir el comportamiento de los átomos dentro de un entorno molecular, así como fragmentos moleculares con enlaces químicos. Ésta es una teoría interpretativa que permite recuperar características químicas de densidades electrónicas de alta resolución. Provenientes de densidades experimentales o funciones de onda proporcionadas por metodologías *Ab initio*. Y puesto a que permite localizar enlaces entre átomos, la TAEM se ha convertido en un acercamiento útil para estudiar el enlace químico. Además en los últimos años se ha visto acompañado este tipo de análisis con el índice de interacciones no covalentes, teoría que permite describir interacciones débiles y que al igual que TAEM, se fundamenta en los puntos críticos de la densidad electrónica, pero además permite caracterizar la naturaleza de la interacción como atractiva o repulsiva, al mismo tiempo que asigna un puntaje conforme a una escala, suministrando así un parámetro más para la clasificación de las naturaleza de las interacciones electrónicas.

Finalmente, en el caso específico de la formación de complejos con enlaces de hidrógeno, la variación en la densidad de carga del sistema provoca la aparición de cambios vibracionales referidos al donador de hidrógeno, que pueden ser de dos tipos; un desplazamiento a números de

onda bajos (corrimiento al rojo), o a números altos (corrimiento al azul). Esto no necesariamente implica la utilización de datos experimentales, ya que las vibraciones correspondientes al IR pueden obtenerse teóricamente.¹⁷

En resumen, el objetivo del presente proyecto de investigación es aplicar diversas técnicas computacionales, para elucidar la naturaleza química del enlace intermolecular presente en moléculas con similitud estructural al cianuro de hidrógeno.

1.3 Justificación

La importancia del proyecto radica en la similitud que poseen los sistemas de estudio con el cianuro e isocianuro de hidrógeno. Moléculas que han demostrado tener la capacidad de formar puentes de hidrógeno no convencionales, de fuerza débil. Adicionado a ello, debido a su cualidad anfótera, y estructura simple, el presente conjunto de moléculas de estudio permite la formación de cadenas lineales con la finalidad de analizar el fenómeno de no-aditividad, causado por la cooperatividad del puente de hidrógeno, si es que éste se encuentra presente. Por último, con ello se espera contribuir conocimiento nuevo relacionado a la naturaleza de la cooperatividad; característica primordial de los puentes de hidrógeno.

1.4 Hipótesis

La evidencia teórica apoyará la formación de puentes de hidrógeno débiles en dímeros, así como en cadenas infinitas de moléculas con similitud estructural y química al par HCN/HNC, las cuales poseen características tanto donadoras comoceptoras de hidrógeno.

1.5 Objetivos

General

Caracterizar energética y topológicamente las interacciones presentes en análogos pesados del cianuro de hidrógeno, formados por elementos de los grupos 14 y 15 de la tabla periódica, mediante el empleo de métodos *Ab Initio*, y algunos basados en Teoría de Funcionales de la Densidad.

Particulares

- Obtener la geometría óptima mediante los diferentes niveles de teoría.
- Calcular las energías de interacción correspondientes.
- Realizar el análisis topológico de cada sistema.
- Modelar las cadenas infinitas

1.6 Metodología

- Realizar una optimización de la geometría y el cálculo de frecuencias vibracionales tanto de monómeros como dímeros de las moléculas de estudio, utilizando los funcionales de intercambio y correlación PBE96, PBE0, M05, M06-2X, B3LYP y BP86-D3 así como mediante MP2 con los conjuntos de funciones de base localizadas consistentes con la correlación de Dunning aug-cc-pVDZ y el de Rappoport def2-SVPD.
- Obtener la energía de CCSD(T) utilizando las geometrías de MP2 con los mismos conjuntos de funciones de base.
- Mejorar las energías de interacción mediante CCSD(T) utilizando los conjuntos de funciones de base aug-cc-pV(D+d)Z, para las especies con átomos del tercer periodo.
- Generar y analizar propiedades locales como el potencial electrostático y la función de localización electrónica.
- Corregir las energías de interacción utilizando la corrección a la dispersión de Grimme d3, para los resultados obtenidos mediante Teoría de Funcionales de la Densidad, y mediante

el método del contrapeso para MP2 y CCSD(T) considerando cada monómero como unidad independiente.

- Identificar si existe corrimiento al azul o al rojo en las frecuencias vibracionales pertenecientes al alargamiento A-H, en sistemas diméricos, con respecto a la observada en los monómeros.
- Efectuar el análisis de Átomos en Moléculas de Bader, para localizar puntos críticos en el camino de enlace entre monómeros.
- Efectuar el análisis de interacciones no covalentes (INC).
- Buscar la metodología adecuada para describir el sistema conocido HCN mediante el uso de propiedades repetitivas y ondas planas, optimizando la energía de corte y el número de puntos K.
- Obtener la geometría óptima de monómeros y dímeros en una celda unitaria, optimizando los parámetros de celda a,b y c para crear un vacío, utilizando la metodología encontrada previamente.
- Formar cadenas infinitas, optimizando el lado b de la celda unitaria en los sistemas diméricos, para medir el efecto de la cooperatividad.
- Corregir la energía de interacción tanto en dímeros como en la cadena infinita utilizando la corrección a la dispersión de Grimme d3.

1.7 Cronograma de actividades

Actividad/Mes	2015							2016							2017									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Revisión literaria	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█
Optimización de la geometría y /Cálculo de Frecuencias	█	█	█	█	█	█	█																	
Energía de clúster				█	█	█	█	█	█	█	█													
Propiedades locales							█	█	█	█	█													
Correcciones a la energía				█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█									
Análisis IR/AIM										█	█	█	█	█	█	█	█							
Búsqueda de la metodología para la cadena infinita					█	█	█	█	█	█	█													
Optimización de la geometría												█	█	█	█	█	█	█	█					
Modelado de la cadena infinita													█	█	█	█	█	█	█	█				
Correcciones a la energía del sistema infinito																█	█	█	█	█	█	█	█	
Artículo												█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	
Escritura de tesis																				█	█	█	█	

4. Discusión De resultados

En el presente trabajo de tesis se estudió energética y topológicamente las interacciones presentes entre monómeros de similitud estructural a moléculas reportadas con la capacidad de formación de puentes de hidrógeno tras la formación de dímeros ($\text{HCN}\cdots\text{HCN}$; $\text{HNC}\cdots\text{HNC}$). Las familias de estudio son HXN; HNX; HXP y HPX dónde $X=\text{C}$, Si, Ge, Sn y Pb. Para su estudio se utilizó el nivel de teoría MP2/aug-cc-pVDZ como punto de referencia para la geometría. Mientras que CCSD(T) fue seleccionado para la caracterización energética, en la cual se consideraron dos correcciones para eliminar el error de superposición de la base, el cual surge de manera natural por el uso de bases finitas, provocando la sobreestimación de la energía de enlace. La extrapolación a base infinita con el uso de los conjuntos de base de Dunning consistentes con la correlación y la incorporación de funciones difusas (aug-cc-pVnZ, dónde $n=\text{D}$, T y Q ζ) y el método de *counter poise* de Boise-Bernardi fueron considerados para la eliminación de dicho error.

Adicionalmente se analizó el comportamiento de diversas características propias de interacciones tipo puente de hidrógeno, cómo el desplazamiento al rojo de la frecuencia de elongación X-H después de la formación del aducto, el cambio del momento dipolar, la transferencia de carga, la presencia de puntos críticos y caminos de enlace que involucren el DH y el AH y finalmente la cooperatividad tras la formación de cadenas infinitas. La ausencia o presencia de dichas características, así como la energía de interacción nos permitieron clasificar cada una de las respectivas interacciones. Por último, se compararon los resultados, con los obtenidos mediante diferentes funcionales de intercambio y correlación que nos permitieron extraer un poco más de información acerca de la naturaleza de la interacción.

Series HXN y HNX

En el artículo expuesto en el presente documento, se comienza introduciendo la definición del puente de hidrógeno publicada por la IUPAC en el 2014, según la cual, un puente de hidrógeno es una interacción en la cual un átomo de hidrógeno ácido unido a un átomo más electronegativo que él, interacciona con un átomo electronegativo con pares electrónicos libres. Bajo este contexto, podemos clasificar a los puentes de hidrógeno como convencionales y no convencionales, siendo los primeros aquellos en

los cuales los átomos DH y AH pueden ser N, O y F. Mientras que el resto de sistemas que presenten evidencia de la formación de interacciones con naturaleza tipo puente de hidrógeno, pueden ser catalogadas como puentes de hidrógeno no convencionales. Por ello, dímeros de sistemas como el cianuro de hidrógeno (HCN) y el isocianuro de hidrógeno (HNC), caen dentro de la clasificación de los puentes de hidrógeno no convencionales, pues la interacción en cuestión se lleva a cabo entre un aceptor convencional y un donador no convencional, en el caso del HCN, mientras que para el HNC la interacción sucede entre un aceptor no convencional y un donador de naturaleza convencional. El mismo criterio es aplicable para el resto de las familias de estudio, con dicho principio se comenzó el estudio partiendo con la obtención de geometría de mínima energía para las moléculas no interactuantes de las familias HXN y HNX a un nivel de teoría MP2/aug-cc-pVDZ. En ambas series, se encontró una conformación lineal, además se observó una estabilidad relativa del sistema HCN frente a su isómero; para X=Si, Ge Sn y Pb el orden de estabilidad es inverso, siendo así más estable la respectiva conformación HNX. Nuestros resultados concuerdan con lo reportado para los mismos sistemas a un nivel de teoría CCSD/DZVP por Devarajan y Frenking en el 2012. El uso del orden de enlace difuso (OED) muestra valores de 2.84-2.97 para la serie HXN, mientras que la serie HNX el carácter de triple enlace se pierde considerablemente, presentando valores de 2.54-2.66. En ambas series el orden de enlace disminuye a medida que se desciende en la tabla periódica, siendo así los sistemas con carbono en su estructura los de mayor orden de enlace. Ello nos da un indicio de la estabilidad relativa entre sistemas, por ende, sugiriendo una pérdida de estabilidad tras la presencia de átomos pesados.

Una vez localizada la geometría de mínima energía y comparar los resultados con los reportados a un nivel de teoría más alto, podemos continuar con la certeza de tener una buena descripción tanto energética como geométrica. Hecho esto, se procedió a caracterizar la densidad electrónica, comenzando con la función de localización electrónica (ELF), la cual nos permite localizar regiones de la densidad electrónica, como el core electrónico, enlaces sigma, pi y pares electrónicos libres. Un punto importante a destacar, es su comportamiento en átomos de hidrógeno, ya que éste no posee tal cual un core y una valencia, la FLE adopta la forma de un gran lóbulo de que puede ser

identificado por contemplar parte del enlace sigma. La interpretación del comportamiento de la ELF para el hidrógeno actualmente no es clara, por lo cual se ignoró del análisis. Aclarado lo anterior, se observó dos regiones de interés, en ambas series, la primera, referente a la densidad pi, la cual se torna difusa a medida que se desciende de carbono a plomo, resultado que concuerda con los valores del OED. La segunda región y de mayor importancia, es referente al par electrónico situado sobre el aceptor de hidrógeno, siendo más localizado para la serie HXN que para HNX, a excepción de los sistemas HSnN y HPbN, en los cuales se observa una discontinuidad en forma de agujero, sugiriendo un arreglo angular en la formación del dímero. De modo tal que, hasta este punto, los resultados sugieren una conformación lineal para los dímeros restantes.

Si bien la FLE, nos brinda información de la posición de pares libres disponibles y con ello la posible dirección de la interacción tras la formación del aducto. No proporciona información, acerca de la distribución de carga, factor importante a tener para la formación de una interacción tipo puente de hidrógeno. De modo tal, que para ello se hizo uso del potencial electrostático en conjunto de un análisis cuantitativo del mismo, para localizar las regiones de mayor carga positiva (máximos) y aquellas de mayor carga negativa (mínimos). Los resultados, demostraron que tanto máximos como mínimos no se localizaban en los laterales de los correspondientes sistemas; en su lugar se encontraban distribuidos formando un ángulo, lo que sugiere una interacción no lineal. Para la familia HXN, a excepción de HCN. Por otra parte, la serie HNX revela una interacción positivo-positivo para una conformación lineal, mientras que la interacción de mínima energía en la cual se involucra la interacción del máximo con el mínimo correspondiente no involucra el átomo de hidrógeno por lo cual no se profundizó en su estudio, sin embargo, puede apreciarse dicha interacción en el ANEXO 1.

Una vez localizada la posible dirección de la formación del dímero, se optimizó la geometría de cada sistema al mismo nivel de teoría, hecho esto se corroboró la existencia de una conformación angular para los dímeros que exhibieron esta característica tanto en el PE como en la FLE y lineal para el resto de los sistemas. Únicamente el dímero del sistema HPbN, no pudo ser localizado debido a una

transferencia del hidrógeno del donador al aceptor, inclusive a una distancia de interacción de 5Å.

Conseguida la geometría optima de menor energía, lo cual fue comprobado con el respectivo análisis de frecuencias vibracionales. Se analizó tanto el cambio del momento dipolar como el desplazamiento al rojo de la frecuencia de vibración relacionada al elongamiento donador-hidrógeno. Encontrando una relación directa con respecto a la energía de interacción calculada mediante MP2/aug-cc-pVDZ, siendo aquellas especies con un mayor desplazamiento las de mayor energía de interacción, exceptuando HSnN. Un comportamiento similar se reflejó en la elongación de la distancia de enlace del hidrógeno, teniendo un mayor cambio en los sistemas de mayor energía de interacción. Por otra parte, no se encontró relación directa entre el cambio del momento dipolar y la energía de asociación.

Con el fin de mejorar el análisis de las energías de interacción, se compararon las energías con y sin el error de superposición de la base (ESB), encontrando diferencias significativas. Así mismo, para refinar las energías de interacción se utilizó CCSD(T), incrementando sistemáticamente el conjunto de funciones de base y se compararon los resultados con los obtenidos con MP2 para el mismo proceso. Se observó que tras la corrección por el ESB los resultados para ambos niveles de teoría y las diferentes bases son comparables con un error considerablemente bajo. Adicional a lo se encontró que el uso de tres conjuntos de funciones de base, no es suficiente para la correcta descripción de la energía a base infinita, para aquellos sistemas con Ge, Sn y Pb en su estructura, ya que los resultados se encuentran lejos de la convergencia. Por lo que el análisis se realizó con el uso del conjunto de función de base de calidad cuádruple zeta, que demostró tener una mejor convergencia.

Sorprendentemente los dímeros de los sistemas HSiN y HGeN tanto con una conformación lineal como angular, superan la energía de enlace presente en HCN, el cual se sabe forma un puente de hidrógeno no convencional. Por tanto, catalogándolos como posibles puentes de hidrógeno, por ello se realizó el estudio del cambio de la energía de interacción tras un barrido en el ángulo de interacción donador-hidrógeno-aceptor, partiendo del ángulo óptimo hasta 90°. Para ambas familias de estudio.

Tomando como punto de referencia los sistemas HCN y HNC, ya que son los de mayor dependencia angular, se sugiere la presencia de interacciones tipo puente de hidrógeno para HSiN y HGeN ya que presentan un cambio considerable respecto al resto de los sistemas, pero sin superar a los puntos de referencia.

Por último, se realizó un estudio topológico empezando por el análisis de átomos en moléculas (AEM) localizando puntos críticos de enlace, así como puntos críticos de enlace en todos los sistemas de estudio, incluidos aquellos en los cuales la interacción tipo puente de hidrógeno no es viable debido a la interacción electrostática de carácter positivo-positivo, inclusive el valor de la densidad en el punto crítico, se encuentra dentro de la escala propuesta por Popelier, por lo que concluimos se trata de falsos positivos. Finalmente, en el comportamiento del potencial electrostático se aprecia una transferencia de carga tras la formación del dímero en aquellos sistemas con dependencia angular, un desplazamiento al rojo y energía de interacción apreciables.

De igual manera se realizó una optimización de geometría con los funcionales de intercambio y correlación BP86, PBE96, PBE0, B3LYP, M05 y M06-2X. Los dos primeros son funcionales puros del tipo GGA, mientras que el resto se trata de funcionales híbridos con diferente porcentaje de contribución de la energía de intercambio de Hartree-Fock. Así mismo se utilizó el conjunto de funciones de base def2-SVPD, que al igual que los conjuntos de funciones de base consistentes con la correlación, pueden ser utilizados para la extrapolación a base infinita. Los resultados para este conjunto de funciones se concentran en el ANEXO 2.

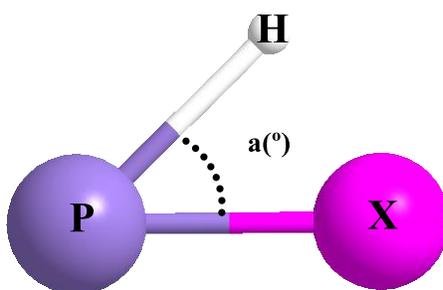
En cuanto a los resultados referentes a DFT/aug-cc-pVDZ se aprecia una mala descripción con el uso de funcionales puros para la mayoría de los sistemas, provocando una transferencia del hidrógeno del donador al aceptor para la serie HXN, mientras que el único mínimo encontrado para la familia HNX se trata de la forma apilada. Una completa descripción de las geometrías y energías de enlace se encuentra en el ANEXO 3. Por otra parte, los resultados obtenidos mediante el funcional M06-2X presentan gran similitud con las geometrías de MP2, por lo que se sugiere una gran contribución de la energía de intercambio a la naturaleza de la interacción. Finalmente se analizó el cambio a la energía de interacción tras la consideración de la dispersión de modo empírico,

demostrando un error ≈ 1 kcal/mol, que es una contribución considerablemente baja, comparada con el ESB presentado para metodologías *Ab initio*.

Series HXP y HPX

Para el estudio de los sistemas con fósforo en su estructura, se siguió la misma secuencia de análisis utilizada para los sistemas HXN y HNX. Comenzando con una optimización de geometría de los sistemas no interactuantes a un nivel de teoría MP2/aug-cc-pVDZ.

Los resultados obtenidos relevan una geometría lineal para toda la familia HXP, mientras que para la serie HPX únicamente HPC exhibe este tipo de conformación, por otra parte las especies con silicio, germanio, estaño y plomo la geometría de mínima energía presenta la formación de un ángulo como se muestra en la Figura 3. Con valores de 59.8° para silicio, 63.0° para germanio, 70.9° para estaño y de 74.0° para plomo.



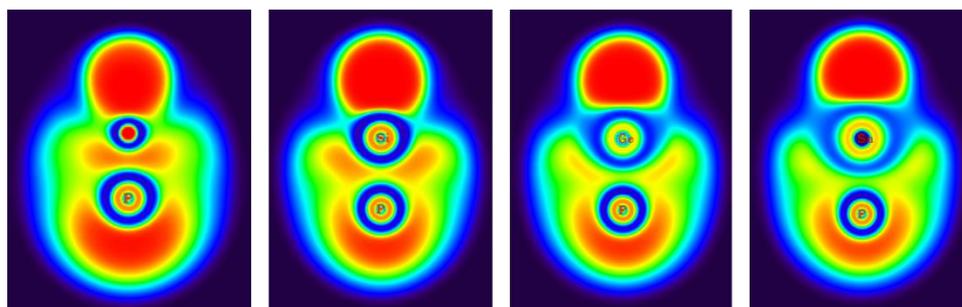
La comparación de energías entre estereoisómeros, revela que un comportamiento homólogo al presentado en las series HXN/HNX, el isómero HCP es de menor energía que el HPC en 78.26 kcal/mol, mientras que el isómero HPX con geometría angular presenta una estabilidad frente al isómero HXP con energías relativas que van desde 7.8 kcal/mol para silicio a 31.11 kcal/mol para plomo.

Para confirmar la conectividad se analizaron los órdenes de enlace proporcionados por el OED, mismos que se encuentran concentrados en la tabla 1.

Especie	OED H-X	OED X-P	Especie	OED H-P	OED P-X
HCP	0.91042546	2.93403311	HPC	0.95319146	2.69735872
HSiP	0.95626359	2.91350455	HPSi	0.79794427	2.19945522
HGeP	0.95180452	2.93379936	HGeP	0.83356262	2.23775416
HSnP	0.96077682	2.92936225	HPSn	0.91826657	2.21665673
HPbP			HPPb	0.94773920	2.22404200

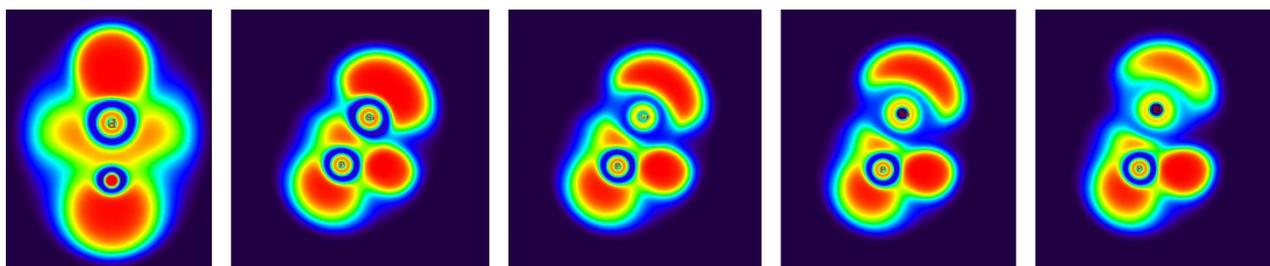
De los valores presentados se puede deducir que en todos los casos el átomo de hidrógeno se encuentra enlazado al átomo X para la serie HXP y fósforo para la serie HPX, siendo más débil la unión en este último. En cuanto al enlace X-P, se aprecia un carácter de triple enlace para la primera serie, con valores cercanos a 2,91 mientras que el orden de enlace para los respectivos isómeros tiene valores que rondan los 2.1-2.23 demostrando un carácter de doble enlace. Por lo cual, se espera posean características de la densidad electrónica completamente diferentes que aquellas moléculas con triple enlace.

El comportamiento de la FLE, para la serie HXP (Figura 4), revela un comportamiento similar al de la familia HXN, en el cual la densidad pi adopta un carácter difuso a medida que se desciende en la tabla periódica; característica acompañada de una disminución del lóbulo referente al par electrónico libre, sugiriendo de esta manera la formación de un dímero con arreglo lineal, el mismo comportamiento es observado para el sistema HPC.



En cuanto al resto de la familia HPX (Figura 5), de manera homologa un par electrónico se encuentra situado sobre el átomo X, a la par de un segundo lóbulo de

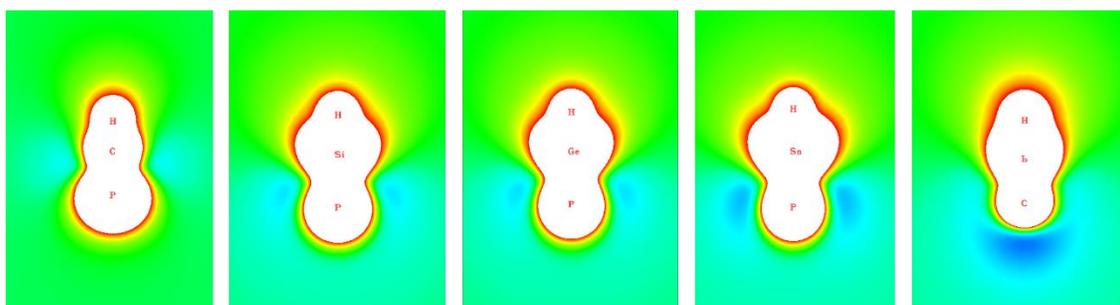
menor tamaño en la parte superior del átomo de fósforo, con ello proporcionando un segundo sitio de interacción. Una disminución de tamaño del par posicionado sobre X, se observa, partiendo de silicio a plomo, mientras que la densidad pi del doble enlace, adquiere un carácter difuso.



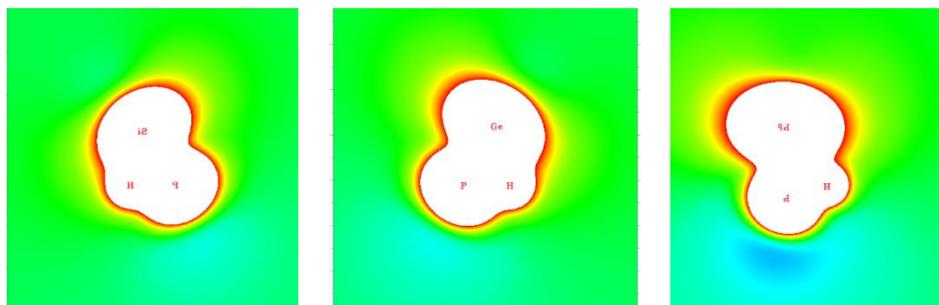
La información provista por el análisis de la FLE, para los compuestos angulares, no sugiere una orientación predominante, debido a los dos principales pares electrónicos que se encuentran en juego. Debido al tamaño del lóbulo se asume la principal interacción sucederá con el par disponible del átomo X, para refinar los resultados y tener una idea más cercana de la posible orientación predominante tanto para HXP como HPX, se analizó el PE, así como las posiciones de los máximos y mínimos correspondientes.

En la Figura 6 y 7 se observa la proyección del PE para los sistemas con conformación lineal y angular respectivamente.

Es posible visualizar una mayor distribución de carga negativa en la región ecuatorial, cercana al átomo de fósforo, de carácter difuso para HSiP que incrementa notablemente a medida que el tamaño del átomo adjunto aumenta. El sistema HPC, es el único que presenta el comportamiento electrónico del HCN, teniendo una concentración de carga negativa relativamente concentrada, en la parte inferior.

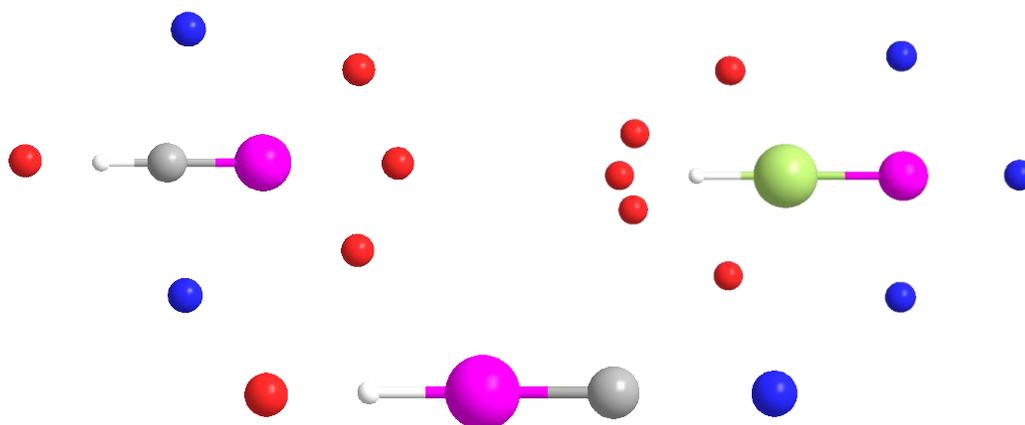


La forma y distribución de carga negativa, se asemejan con lo observado en la FLE, difiriendo en la posición del sitio más propenso a interactuar, así tratándose del átomo de fósforo como el sitio más rico en densidad de carga negativa y por ende el más propenso a interactuar, mientras la carga situada sobre el átomo X se pierde rápidamente en la serie.

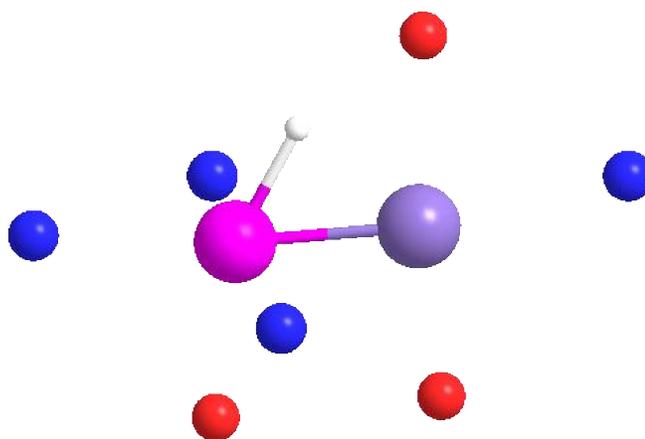


EL análisis cuantitativo de los sistemas lineales (Figura 8) presenta tres comportamientos distintos: el primero con tres regiones de carga positiva situadas en la parte ecuatorial para el sistema HCP. Las dos primeras localizadas a 180° , tomando como referencia los átomos X-P, mientras que la segunda se encuentra a un ángulo de $165-176^\circ$, de carácter positivo. Por lo que se consideró tanto la conformación lineal como angular. El segundo, presente para silicio a plomo, en el cual la densidad de carga negativa se desplaza al átomo de fósforo, de igual manera formando dos regiones, una a 180° y la en un ángulo de $89-95^\circ$, sugiriendo de igual manera un arreglo tanto lineal como angular para los respectivos dímeros.

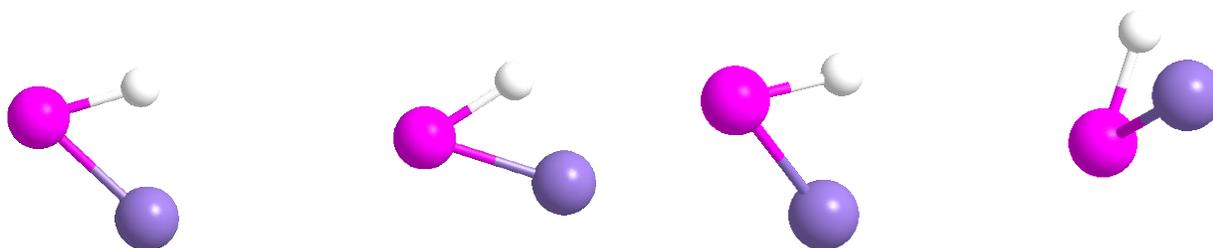
Finalmente, el sistema HPC, dos puntos únicos de interacción, localizados a 180° de X-P.

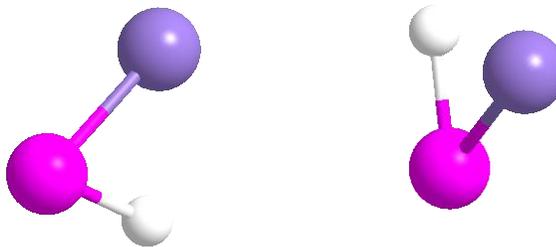


Por otra parte, aquellas estructuras con geometría angular (HPSi, HPGe, HPSn y HPPb), presentan cuatro mínimos con carga negativa, de los cuales los tres más cercanos al átomo de fósforo son los de mayor carga, siendo dos de ellos equivalentes. Mientras que únicamente se observa la presencia de tres máximos, con carga positiva en el PE. Uno situado a medio camino entre el átomo de hidrógeno y el átomo X. Mientras que los puntos restantes se encuentran situados en el extremo opuesto de X y P. (Figura 9)



Para la formación de los dímeros de los sistemas no interactuantes con geometría angular, se consideraron los modelos A, B y C que se presentan en la Figura 10. En los cuales se encuentra interactuando el máximo ubicado sobre el hidrógeno con los dos mínimos posicionados sobre el fósforo. Difiriendo el modelo B y C en la orientación del átomo X, en dirección del átomo de hidrógeno de la molécula opuesta y en dirección contraria.





Los dímeros. Teniendo como punto de referencia, las posiciones de los máximos y mínimos para los sistemas no interactuantes de las familias HXP y HPX, se optimizó la geometría a un nivel de teoría MP2/aug-cc-pVDZ, seguido del análisis de frecuencias vibracionales para verificar se trate de un punto de mínima energía de la superficie de energía potencial. En la tabla 2 se concentran tanto las respectivas energías de asociación, como el análisis geométrico, el cual se centró en el ángulo de interacción y longitudes de enlace.

Sistema	Ángulo (DA H)	Ángulo (A H-D)	FI	ΔE_a	H-X	X-P	P H	H-X	X-P
HCP	180	180	0	-0.66	1.084	1.577	2.955	1.084	1.578
HSiP	103.5	171.7	0	-2.16	1.483	2.005	2.833	1.486	2.005
	103.4	170.8	0	-2.17	1.493	2.005	2.834	1.486	2.005
HGeP	100.5	179.3	0	-3.13	1.521	2.051	2.709	1.525	2.052
	101.1	178.6	0	-3.12	1.521	2.051	2.704	1.525	2.052
HSnP	113.8	176.3	0	-3.76	1.683	2.239	2.580	1.690	2.242
	113.4	176.4	0	-3.76	1.683	2.239	2.581	1.690	2.242
HPbP	108.9	176.3	0	-5.88	1.711	2.277	2.455	1.726	2.284
HPC	133.0	172.6	0	-6.36	1.429	1.643	1.928	1.462	1.650
HPSi		159.0	0	-2.77	1.500	2.089	3.259	1.495	2.090
		164.9	0	-3.95	1.490	2.096	3.112	1.489	2.098
HPGe		103.6	0	-6.83	1.491	2.168	2.945	1.429	2.229
HPSn		115.3	0	-11.72	1.459	2.376	2.999	1.433	2.420
HPPb		119.1	0	-13.79	1.455	2.458	3.013	1.434	2.500

El primer comportamiento destacable, es un aumento de la energía de interacción a medida que incrementa el tamaño de X, al contrario de lo observado para la serie homóloga con nitrógeno. Siendo así, el aducto HPC ... HPC, el sistema de mayor energía de asociación con un valor de -6.36, seguido del dímero del HPbP.

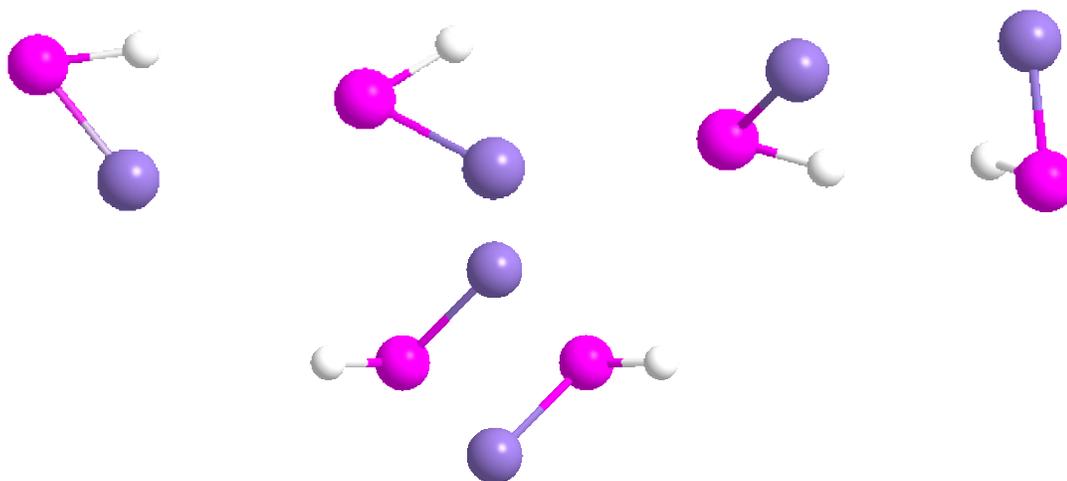
Además de las bajas energías de asociación, los respectivos ángulos relacionados a la interacción donador-hidrógeno-aceptor, oscilan valores de entre 170.8° - 179.3° , sin

en cambio no es observable una relación directa con la energía de interacción como sería de esperar para una interacción tipo puente de hidrógeno. En cuanto a la distancia de enlace, el sistema con la menor longitud entre dímeros es aquel con la mayor energía de asociación (HPC), sistema que ha sido previamente reportado con características tanto donadoras como aceptoras de hidrógeno. Por tanto, de manera energética, como geométrica se sugiere la presencia de interacciones tipo puente de hidrógeno únicamente para los sistemas HPC y HPbP.

Antes de continuar con el comportamiento del desplazamiento al rojo, momento dipolar, dependencia angular y transferencia de carga, se analizarán las interacciones presentes en los sistemas no interactuantes con geometría angular.

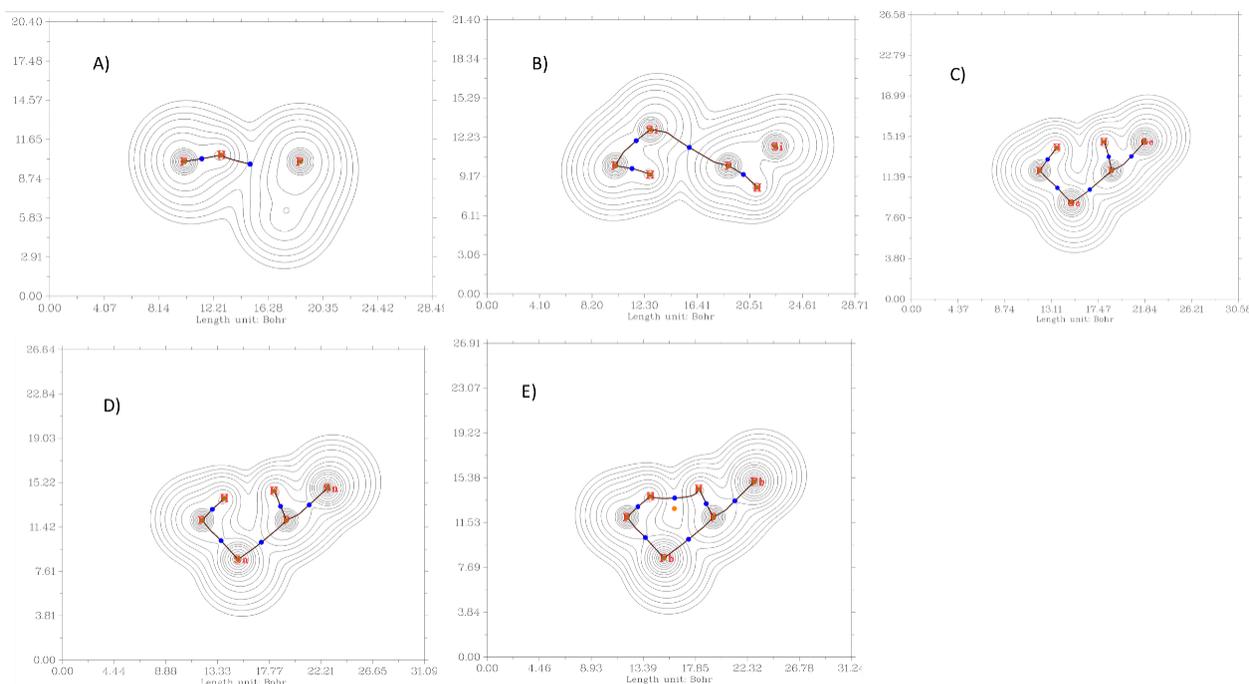
Debido a la peculiar geometría y arreglo espacial que se sugirió con el análisis del potencial electrostático, así como los extremos del mismo. Se realizó un análisis de Bader, para localizar la o las interacciones más importantes; prestando especial atención en en las cuales sea probable la participación del átomo de hidrógeno.

Para cada sistema en cuestión de la familia HPX, en los cuales X=Si, Ge, Sn y Pb, se encontró tres mínimos de energía, ejemplificados en la Figura 11



Siendo el arreglo C el de mayor energía de “interacción” con valores alrededor de 38-56 kcal/mol, mientras que el modelo A y B tienen una energía de interacción relacionada de 2.7-6.8 kcal/mol calculados a un nivel MP2/aug-cc-pVDZ. A pesar de ser el modelo C el de mayor interacción, no se involucra el átomo de hidrógeno, por lo cual

se excluyeron de análisis posteriores. La Figura 12 es la representación del análisis de átomos en moléculas para las conformaciones con un átomo de hidrógeno interactuando.



De acuerdo a los resultados, ninguna de las conformaciones presenta una interacción directa con el átomo de hidrógeno, ya que tanto los caminos de enlace se encuentran entre X y P, por tanto, la principal interacción es de tipo electrostático. Cabe destacar el dímero $\text{HPPb} \cdots \text{HPPb}$, cuyos resultados sugieren la formación de un puente dihidrógeno. Sistema que podría ser abordado para estudios posteriores.

El desplazamiento al rojo. Continuando con la secuencia de análisis, se aprecia una relación directa entre el desplazamiento a números de onda bajos y la energía de interacción, siendo HPC el de mayor desplazamiento al rojo, seguido por HPbP. Lo cual sugiere nuevamente la presencia de un puente de hidrógeno. En cuanto al cambio en el momento dipolar, después de la formación del aducto. No es apreciable un comportamiento directo, incluso reduciéndose ligeramente en los sistemas HSiP y HGeP, Esto provocado por la formación del dímero con un arreglo de ángulos de interacción de 101° - 103° . Para el resto de los sistemas, se aprecia una pequeña ganancia en el momento dipolar total, siendo HPC y HPbP nuevamente los de mayor cambio (Tabla 3).

SPECIE	MONOMERO cm ⁻¹	DONADOR DE HIDRÓGENO cm ⁻¹	ΔV (HD-M)	ΔDM (Debyes)
HCP	3362.52	3361.7	-0.82	0.2409
HSiP-1	2284.13	2257.17	-26.96	-0.8181
HSiP-3	2284.13	2257.79	-26.34	-0.8619
HGeP-1	2213.74	2173.74	-40	-0.497
HGeP-2	2213.74	2173.74	-40	-0.384
HSnP-1	1975.57	1903.91	-71.66	0.2316
HSnP-2	1975.57	1902.68	-72.89	0.2139
HPbP	1905.27	1756.08	-149.19	0.8457
HPC	2361.7	1998.44	-363.26	1.5141

Correcciones a la energía de interacción. En la tabla 4 se concentran las energías de interacción calculadas mediante MP2 y CCSD(T) con y sin error de superposición de la base, así como la energía de interacción considerando una extrapolación a base infinita.

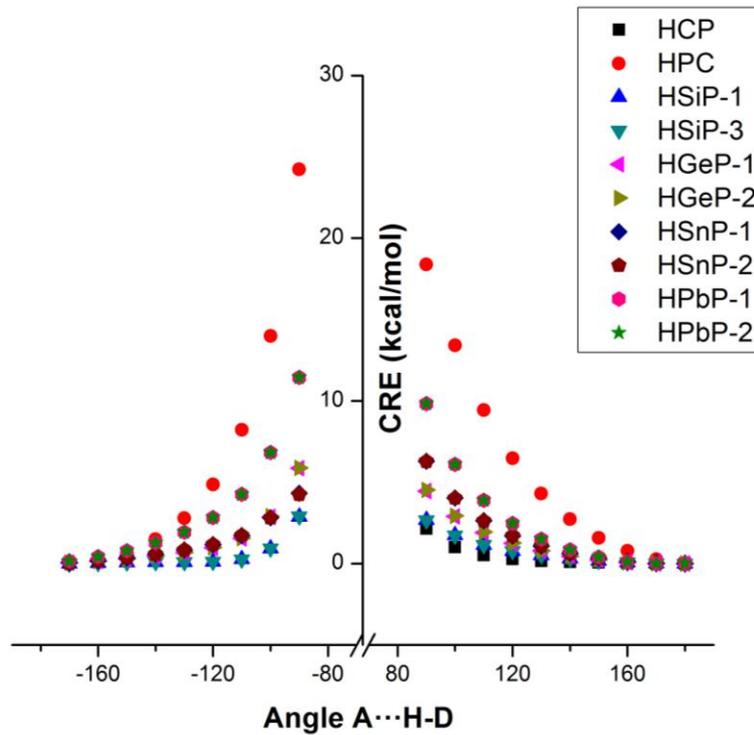
		<i>aug-cc-pVDZ</i>		<i>aug-cc-pVTZ</i>		<i>aug-cc-pVQZ</i>		<i>TCBS</i>
		A	B	A	B	A	B	
<i>HCP</i>	CCSD(T)	-0.90	-0.08	-0.70	-0.25	-0.38	-0.27	-1.23
	MP2	-0.66	-0.50	-0.96	-0.48	-1.13	-0.35	-0.50
<i>HSiP-1</i>	CCSD(T)	-1.80	-0.96	-1.78	-1.39	-1.63	-1.49	-1.80
	MP2	-2.16	-1.96	-2.31	-1.85	-2.25	-1.45	-1.96
<i>HSiP-3</i>	CCSD(T)	-1.80	-0.96	-1.79	-1.39	-1.64	-1.50	-1.80
	MP2	-2.17	-1.97	-2.31	-1.85	-2.25	-1.45	-1.97
<i>HGeP-1</i>	CCSD(T)	-2.36	-0.79	-2.52	-1.34	-2.28	-1.49	-1.80
	MP2	-3.13	-2.20	-3.30	-2.03	-2.99	-1.48	-3.19
<i>HGeP-2</i>	CCSD(T)	-2.36	-0.79	-2.51	-1.34	-2.27	-1.48	-2.42
	MP2	-3.12	-2.19	-3.30	-2.03	-3.00	-1.48	-3.19
<i>HSnP-1</i>	CCSD(T)	-2.61	-0.60	-2.68	-1.31	-2.60	-1.48	-2.42
	MP2	-3.76	-2.50	-3.77	-2.30	-3.53	-1.59	-3.76
<i>HSnP-2</i>	CCSD(T)	-2.61	-0.59	-2.67	-1.31	-2.60	-1.48	-2.64
	MP2	-3.76	-2.50	-3.77	-2.30	-3.53	-1.59	-3.76
<i>HPbP</i>	CCSD(T)	-3.51	-0.44	-3.83	-1.26	-3.85	-1.36	-2.64
	MP2	-5.88	-3.16	-5.71	-2.96	-5.05	-2.04	-5.93
<i>HPC</i>	CCSD(T)	-3.43	-2.13	-3.88	-3.15	-3.68	-3.40	-3.85
	MP2	-6.52	-6.14	-6.71	-5.91	-6.36	-5.09	-6.59

En todos los sistemas el uso de MP2 muestra una sobreestimación de la energía de interacción, con un error de hasta 3 kcal/mol al ser comparada con CCSD(T), inclusive tras la consideración del error de superposición de la base, el cual presenta una contribución a la energía de 0.5-1.2 kcal/mol.

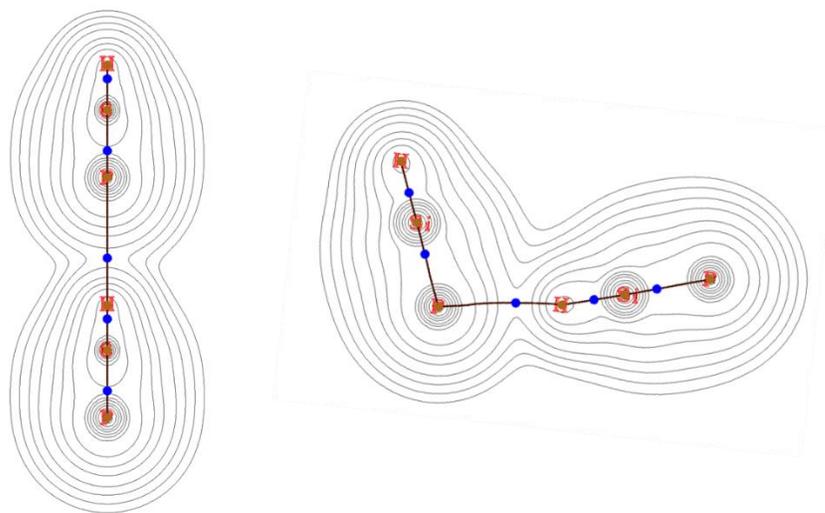
Al contrario de lo observado en las series HXN y HNX, la diferencia presente en el cálculo de energías de asociación mediante el uso de un conjunto de funciones de base de gran tamaño y el TCBS, se encuentra en el rango de 0.2-0.9 kcal/mol, pudiendo inclusive ser comparado con la obtenida con el conjunto de base de calidad doble ζ . Ya que el error visto anteriormente que imposibilitaba el uso de las energías provistas por TCBS, se utilizaron en el análisis energético de los sistemas HXP y HPX.

De acuerdo a los valores energéticos obtenidos mediante CCSD(T)/TCBS, el sistema de mayor interacción es el dímero de HPC, seguido de HPbP y HGeP, mientras que los sistemas restantes pueden ser considerados como interacción tipo Van der Waals, debido a la baja energía de interacción y al poco desplazamiento de la frecuencia de vibración.

Dependencia angular. Los resultados energéticos sugieren la presencia de una interacción con características propias de un puente de hidrógeno, por lo que cabría esperar de igual manera tenga una dependencia energética tras el cambio de ángulo de la interacción intermolecular. Para dicho propósito se realizó un barrido partiendo desde el ángulo hasta 90° en dirección de la molécula interactuante y en sentido opuesto. Los resultados dejan ver una relación directa entre el cambio de ángulo y la energía de interacción de CCSD(T)/TCB (Figura 13), colocando al sistema HPC como la interacción de mayor direccionalidad, seguido de HPbP y HSnP. Mientras que los sistemas restantes poseen un cambio energético menor a las 5 kcal/mol tras un cambio de 180° a 90° en ambas direcciones. Como se recordará el único sistema con una interacción positivo-positivo según el comportamiento del PE, no posee una dependencia energética como sería de esperar en una interacción tipo Van der Waals.

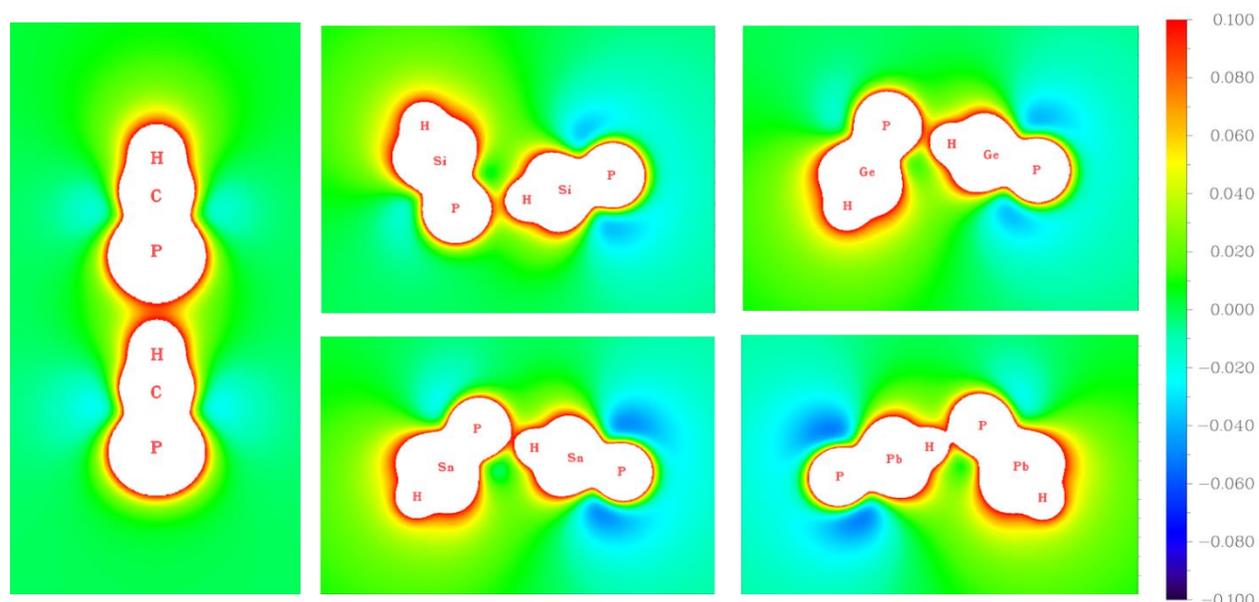


Análisis topológico. El análisis de Bader para los sistemas con fósforo en su estructura, revela la presencia de puntos críticos y caminos de enlace inclusive en aquellos con baja energía de interacción (Figura 14). La medición del valor de la densidad electrónica del punto crítico de enlace correspondiente a la interacción intermolecular, revela una relación directa con la fuerza de unión. Como se puede apreciar en la tabla 5



Sistema	DPCE	Sistema	DPCE
HCP ... HCP	0.005484922	HSnP ... HSnP	0.014987695
HSiP ... HSiP	0.009052089	HPbP ... HPbP	0.019743485
HGeP ... HGeP	0.011668171	HPC ... HPC	0.033298929

El comportamiento encontrado respalda la formación de puentes de hidrógeno en los sistemas HSn y HPbP. La forma del potencial electrostático muestra una transferencia de carga para los sistemas con silicio, germanio, estaño y plomo, siendo el comportamiento más remarcado en este último, pudiéndose catalogar a los sistemas HSnP y HPbP como una interacción tipo puente de hidrógeno ya que poseen todas las características propias de una interacción de dicha naturaleza.



Teoría de Funcionales de la Densidad. Para los sistemas con un hidrógeno involucrado en la interacción, se realizaron optimizaciones de geometría bajo el marco de teoría de funcionales de la densidad utilizando los funcionales de intercambio y correlación B3LYP, BP86, M05, M06-2X, PBE0 y PBE96, encontrando una buena descripción con el uso de PBE0 y M05, funcionales que tienen 20% y 25% del intercambio de hartree-fock. El

sistema HPC presentó una transferencia del hidrógeno para todas las metodologías. Los resultados completos se concentran en el ANEXO 4.

Propiedades repetitivas. Para la obtención de las propiedades de la cadena infinita, primero se realizó la búsqueda de la energía de corte y el número de puntos k para ejemplificar la zona de Brillouin, para tal motivo se utilizó el sistema de referencia HCN con el funcional de intercambio y correlación PBE96 con los pseudo-potenciales de Troullier-Martins. Se tomó como geometría de referencia el dímero del HCN bajo la aproximación de la súper caja para realizar una serie de cálculos de un solo punto aumentando la energía de corte, encontrando un cambio menor a 1×10^{-5} Ha con una energía igual a 75 hartrees. Teniendo la energía de corte se relajó la estructura para finalmente optimizar la celda en la dirección de la interacción. Para finalmente tomar la geometría y parámetros de la celda óptima e incrementar el número de puntos k. Siguiendo el mismo criterio de energía usado para la energía de corte, se encontró un cambio menor a 1×10^{-5} Ha tras la utilización de 8 puntos k en la dirección de la interacción.

Antes de la formación de la cadena infinita se optimizó la geometría de los respectivos dímeros, encontrando una transferencia del átomo de hidrógeno del aceptor al donador para toda la serie HXN, exceptuando HCN, así como para la serie HXP. Esto lo adjudicamos al funcional de intercambio y correlación utilizado, debido a que en el uso de funciones localizadas presentó fenómenos similares. En la tabla 6 se presentan los resultados para los sistemas HCN, HNX, HCP.

Especie	$\Delta E_{Ab\ initio}$ (Dímero)	ΔE_{DFT} (Dímero)	ΔE_{DFT} (Cadena)	Distancia Dímero Ab inicio (Å)	Distancia Dímero DFT Å
HCN	-4.72	-4.00	-5.57	2.147	2.285
HNC	-7.04	-5.60	-8.41	2.046	1.863
HNSi	-0.56	-0.29	-0.12	2.956	3.705
HNGe	-0.38	-0.42	-0.15	2.733	3.323
HNSn	-0.85	-0.73	-0.36	2.724	3.633
HNPb	-0.82	-0.87	-0.47	2.639	3.111
HCP	-1.23	-1.30	-1.74	3.410	3.600

Los resultados proporcionados por el uso de ondas planas no lograron replicar geométrica los resultados de metodologías Ab-inicio, a pesar de ello la parte energética es bastante cercana. El fenómeno de cooperatividad únicamente se presenta para las especies HCN y HNC, con un incremento en la energía de interacción de 3.2 kcal/mol

para HNC y 2.5 kcal/mol para HCN. Para un mejor estudio de las interacciones en sistemas angulares, se propone el uso de funcionales híbridos como PBE0 o M06-2X para posteriores estudios ya que proporcionaron los mejores resultados con el uso de funciones localizadas

5. Conclusiones

Nuestros resultados indican la probable presencia de una interacción tipo puente de hidrógeno para los dímeros de HSiN, HGeN, HPbP, HGeP y HSnP, a pesar de no cumplir con el criterio de electronegatividad. Esto puede ser sugerido debido a la presencia de todas las características de interacciones de esta naturaleza como lo es una energía de interacción apreciable, la presencia de un desplazamiento de la señal de vibración a números de onda menos energéticos, una dependencia angular y la transferencia de carga vista a través del potencial electrostático. Sin embargo se necesita de más estudios para su confirmación.

De igual manera se observó una contribución considerable del error de superposición de la base especialmente con el conjunto de funciones de calidad cuádruple zeta, por lo que en su uso es indispensable su consideración en el cálculo de energías de interacción. Este podría ser la fuente del error en la extrapolación a base infinita en los sistemas HXN y HNX.

Adicional a lo anterior, se observó resultados similares tanto geométricos como energéticos con el uso de M06-2X, M05 y PBE0 y el conjunto de funciones de base aug-cc-pVDZ, a los presentados por metodologías Ab-initio, por lo que podrían ser utilizados para el estudio sistemático de la formación de las respectivas cadenas finitas, a un costo computacionalmente bajo.

Una de las contribuciones principales de nuestro trabajo es una metodología a seguir para la caracterización de interacciones débiles, siendo el análisis cuantitativo del potencial electrostático especialmente útil para identificar las interacciones más probables y la orientación de las mismas, además de tener especial cuidado en el análisis de átomos en moléculas de Bader, debido a los falsos positivos incluso en moléculas con la imposibilidad de formación de dicha interacción.

6. Referencias

1. Alkorta, I., Rozas, I. y Elguero, J. (1998) "Non-conventional hydrogen bonds" *Chemical Society Reviews*, Vol. 27, pp. 163-170.
2. Arunan, E., Desiraju, G. R. & Kein, R. A. (2011) "Defining the hydrogen bond: An Account" *Pure Appl. Chem.*, Vol. 83, No. 8, pp. 1619-1636.
3. Bachrach, S. M., (2014) *Computational Organic Chemistry*.
4. Brandão, I., Rivelino, R., Fonseca, T. L. & Castro, M. A. (2013) "An ab initio study of electronic properties of linear (HCN)_N and (HNC)_N aggregates in gas phase" *Chemical Physics Letters*, Vol. 580, pp. 9-13.
5. Del Bene, J. E., Alkorta, I. & Elguero, J. (2006) "The structure of protonated HCP: A classical or non-classical ion?" *Chemical Physics Letters*, Vol. 429, pp. 23-26.
6. Desiraju, G. R. & Steiner, T. "The weak hydrogen bond".
7. Desiraju, G. R., Steiner, T. (1999) "Hydrogen Bond" Oxford University Press, Oxford.
8. Devarajan, D. & Frenking, G. (2012) "Are they linear, bent, or cyclic? Quantum chemical investigation of the heavier group 14 and 15 homologues of HCN and HNC" *Chem. Asian. J.*, Vol. 7, pp. 1296-1311.
9. Dilabio, G. A., Johnson, E. R & Otera-de-la-Roza, A. (2013) "Performance of conventional and dispersion-corrected density-functional theory methods for hydrogen bonding interactions energies" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 15, pp. 12821.
10. Fertanding, L. L., (1962) "Carbon as a hydrogen bonding base and Carbon-Hydrogen-Carbon bonding" *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 84, pp. 1323-1324.
11. Hibbert, F. & Emsley, J. (1990) "Hydrogen Bonding & Chemical Reactivity" *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 26, pp. 255-379.
12. Lattanzi, V., Thorwirth, S., Halfen, D. T. (2010) "Bonding in the Heavy Analogue of Hydrogen Cyanide: The Curious Case of Bridged HPSi" *Angew. Chem. Int.*, Vol. 49, pp.1-5.
13. Lin, K. J., Cheng, M. C., & Wang, Y. (1994) "Charge density distribution, interaction energies and electrostatic potential of hydrogen bonds" *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, pp. 11685-11683.

14. Lind, M. C., Pickard, F. C. & Ingels, J. B., (2009) "Characterization of the HSiN-HNSi system in its electronic ground state" *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 130, 104301.
15. Maier, G. & Glatthaar, J. (1994) "Silane Nitrile: Matrix isolation, adduct with hydrogen" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol. 33. No. 4, pp. 473-474.
16. Mata, I., Molins, E., Alkorta, I., & Espinosa, E. (2007) "Topological properties of the electronic potential in weak and moderate N \cdots H hydrogen bonds" *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 111, pp. 6425-6433.
17. Oliveira, B. G., (2012) "Structure, energy, vibrational spectrum, and Bader's analysis of $\pi\cdots$ H hydrogen bonds and H $^{\delta}\cdots$ H $^{\delta}$ dihydrogen bonds" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 15, Issue 1, pp. 1463.
18. P. von R. Schleyer, D. S. Trifan y Allerhand (1962 & 1963) "Hydrogen bonds between two carbon nuclei" *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 84, 86, 866 y 1322.
19. Sheridan, R. & Lee, R. H. (1979) "Hydrogen-Bond Cooperativity in Protein Secondary Structure" *Biopolymers*, Vol. 18, pp. 2451-2458
20. Tsemekhman, K., Goldschmidt, L., Eisenberg, D., & Baker, D., (2007) "Cooperative hydrogen bonding in amyloid formation" *Protein Science*, Vol. 16, pp. 761-764.
21. Wolstenholme, D. J., Flogeras, J., Che, F. N. (2013) "Homopolar dihydrogen bonding in alkali metal amidoboranes: Crystal engineering of low-dimensional molecular materials" *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, pp. 2439-2442.
22. Xu, X. & Goddard, W. A. (2004) "Bonding properties of the water dimer: A comparative study of density functional theories" *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 108, 2305-2313.
23. Young, D. C., (2001) *Computational chemistry*.