

25
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMEN DE GRADUACION
FAC. DE QUIMICA

ESTUDIO QUIMICO-CUANTICO DE LA INTERACCION
DE HIDROGENO MOLECULAR CON SISTEMAS
MODELO DE HIERRO Y MOLIBDENO EN
MEDIOS AZUFRADOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

HECTOR EDUARDO JARDON VALADEZ



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Francisco Miguel Castro Martínez
Vocal	M. en C. Sigfrido Escalante Tovar
Secretario	M. en C. Fernando Colmenares Landín
1er. suplente	Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza
2do. suplente	Dr. Plinio Jesús Sosa Fernández

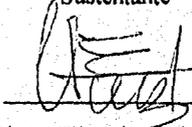
Lugar donde se desarrolló el tema:

Departamento de Física y Química Teórica
División de Estudios de Posgrado.
Facultad de Química.
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor


Fernando Colmenares Landín

Sustentante


Héctor Eduardo Jardón Valdez

*Estamos haciendo un libro,
testimonio de lo que no decimos.
Reunimos nuestro tiempo, nuestros dolores,
nuestros ojos, las manos que tuvimos,
los corazones que ensayamos;
nos traemos al libro,
y quedamos, no obstante,
más grandes y más miserables que el libro.
El lamento no es el dolor.
El canto no es el pájaro.
El libro no soy yo, ni es mi hijo,
ni es la sombra de mi hijo.
El libro es sólo el tiempo,
un tiempo mío entre todos mis tiempos
un grano en la mazorca,
un pedazo de hidra.*

Jaime Sabines.

*La eternidad es sólo un instante,
lo suficientemente largo para una broma*

Hermann Hesse

La justicia infalible
La despreocupada confianza
La humilde honestidad
El amor eterno
A mis padres
La férrea voluntad

La cordura delirante
La frívola tolerancia
Rumbos divergentes
El mutuo afecto
Un abrazo
A mis hermanos

Un instante
El momento
Un tiempo
Siempre ...
A Mariana

Los diálogos cruzados
Las miradas perdidas
La eterna sonrisa
El encuentro fortuito
Una larga noche
A mis cuates

La puerta negra ...
Carlos Amador

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer al M. en C. Fernando Colmenares por la paciencia y dedicación con la que dirigió esta tesis y por la amistad que me ha brindado.

Al Dr. Carlos Amador y al M. en C. José Manuel Martínez por su valiosa orientación en los momentos difíciles.

A la banda teórica: Miguel Castro, Luis Vicente, Sergio, Estrella, Rodolfo, Jesús, José Luis, Angélica, Rubén, Jorge, Ricardo, Leticia, Rosana, Gaby y Karina por hacer de teórica un lugar agradable y divertido.

A Federico, Alberto, Edmundo, América, Rafael, Natalia, Chedy, Luis, Martín, Ma. Eugenia, Ernesto, Carlos, Ada, Luz Ma., Norma, Mónica, Marisela, Julia, Mariana, Jesús Serrano, Karl, Jorge Morgado, Plinio Sosa y a todos los que en este momento se me han escapado de la memoria, por su apoyo y amistad.

A la otra generación: Hildelisa, Alfonso, José Luis, Olivia, Alicia, Gris, Manuel y Carlota. A los contemporáneos: Salvador, Alfonso, Francisco, Gerardo, Miguel, Olivia, Alfonso, José, Ma. Luisa, Heriberto, Manuel, Claudia, Laura, Ma. Eugenia, Marina y Marinita, Guadalupe y demás miembros de la tribu, por ... todo eso y más.

A la Sra. Ma. Teresa y a la tía Lulú por todas las atenciones y la confianza que incondicionalmente me han brindado.

A Mariana por hacer de cada momento, una experiencia indescriptible, inolvidable,...

Eduardo Jardón

CONTENIDO

Introducción	1
Capítulo 1. Antecedentes	
1.1. Compuestos de molibdeno, hierro y azufre	4
1.2. Sistemas MH_2	8
Capítulo 2. Teoría cuántica	
2.1. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo	11
2.2. La aproximación Born-Oppenheimer	13
2.3. La aproximación Hartree-Fock	15
2.4. Aproximación de pseudopotenciales	21
2.5. Análisis de población	23
Capítulo 3. Metodología	
3.1. Optimización de geometría	26
3.2. Pseudopotenciales y bases utilizadas	29
Capítulo 4. Discusión de resultados	
4.1. Optimización de geometría y cálculo de las propiedades electrónicas de las estructuras modelo	33
4.2. Interacción del hidrógeno molecular con los sistemas modelo	46
Capítulo 5. Conclusiones	54

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el estudio de la química de compuestos constituidos por metales de transición y azufre como ligante, ha atraído la atención de diferentes grupos de investigación tanto teóricos como experimentales.

Dentro de este campo se distinguen principalmente las siguientes líneas de investigación:

- La determinación de propiedades fisicoquímicas de los sitios activos de metaloenzimas (ferrodoxinas, hidrogenasas y nitrogenasas entre otras) los cuales, están constituidos por cúmulos de metales de transición (como hierro, molibdeno y vanadio) y azufre^{1,9,19}.
- El estudio de la química estructural de complejos azufrados polinucleares².
- La descripción de los efectos del azufre sobre las propiedades catalíticas de los metales de transición³.

Básicamente, la presente investigación consiste en estudiar comparativamente bajo la óptica de la química cuántica, las propiedades electrónicas de sistemas moleculares modelo constituidos por hierro, molibdeno y azufre (figura 1). Adicionalmente, se estudia la capacidad de estos sistemas para disociar a la molécula de hidrógeno.

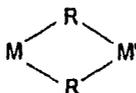


Figura 1. Donde M y M' = Fe, Mo y R = S,SH.

Recientemente, diferentes grupos de investigación han modelado desde el punto de vista teórico la interacción $M + H_2$ ⁴⁻⁸ (donde M representa un átomo de metal de transición). En particular, del estudio realizado para la reacción $Ru + H_2$ ⁶ (modo de coordinación lateral, *side-on*), se desprende que los estados electrónicos responsables de la disociación de la molécula de hidrógeno presentan una ocupación de valencia tipo *d*-máxima, es decir, que todos los electrones de valencia estén dentro de la capa *d*. A partir de estos resultados se ha propuesto que el mecanismo para la disociación de la molécula de hidrógeno (considerando al átomo de rutenio en el origen y a la molécula de hidrógeno en el plano *yz*), consiste en la transferencia de carga desde el orbital tipo d_{yz} del centro metálico hacia el orbital σ^* de la molécula de hidrógeno.

Por otro lado, en el estudio teórico realizado para las reacciones $Fe + H_2$ ⁷ y $Mo + H_2$ ⁸, se encuentra que en ninguno de estos casos se favorece la interacción disociante entre el centro metálico y la molécula de hidrógeno. Sin embargo, se conocen una gran cantidad de compuestos constituidos por hierro, molibdeno y azufre que presentan diversas propiedades catalíticas³.

Las evidencias teóricas y experimentales arriba mencionadas, sugieren que el entorno químico que rodea al centro metálico, es un factor determinante sobre las propiedades catalíticas de los metales de transición. En este sentido, la presente investigación tiene como objetivo estudiar los efectos de las interacciones metal-metal y metal-azufre sobre la capacidad que presentan los sistemas modelo de hierro, molibdeno y azufre considerados para disociar a la molécula de hidrógeno. Asimismo, de acuerdo con los resultados obtenidos para el sistema más simple, $\text{Ru} + \text{H}_2$, se plantea como hipótesis de trabajo que, los sistemas que tienden a configuraciones electrónicas de tipo *d*-máxima debilitan en mayor medida el enlace H-H y por lo tanto, presentan una mayor capacidad para disociar a la molécula de hidrógeno.

La presentación de esta tesis consta de las siguientes secciones: en el capítulo 1, se mencionan algunos estudios teóricos y experimentales sobre sistemas constituidos por hierro, molibdeno y azufre; asimismo, se presentan las conclusiones que se desprenden de los estudios teóricos realizados para los sistemas del tipo $\text{M} + \text{H}_2$ (donde M representa a un metal de transición). El capítulo 2 contiene una breve revisión del formalismo Hartree-Fock, del esquema de pseudopotenciales utilizado y de diferentes análisis de población: Mulliken, Löwdin, Bader y Van Duijnen. En el capítulo 3 se mencionan las consideraciones efectuadas sobre las optimizaciones de geometría, las bases y pseudopotenciales utilizados para cada uno de los átomos. Por último, los capítulos 4 y 5 contienen los resultados y las conclusiones que se desprenden de la presente investigación.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Compuestos de molibdeno hierro y azufre

En la figura 1 se presenta el modelo estructural propuesto para el cofactor de la FeMo-nitrogenasa (MoFe-co)⁹. Es interesante notar que según este modelo, el hierro se encuentra coordinado principalmente a átomos de azufre mientras que el molibdeno interactúa con azufre, oxígeno y nitrógeno. Así, en esta estructura se pueden visualizar fragmentos cíclicos del tipo FeS₂Fe y FeS₂Mo los cuales han sido estudiados tanto a nivel teórico^{10,11} como experimental¹²⁻¹⁵.

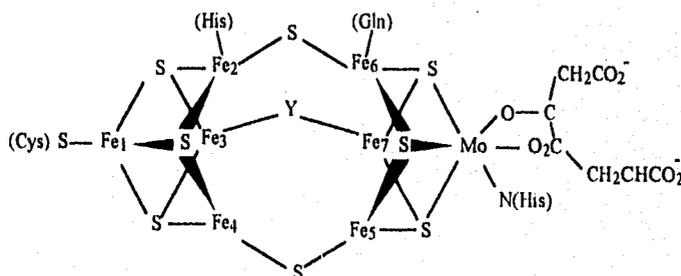


Figura 1.1. Estructura del MoFe-co. Estudios realizados recientemente consideran que Y es un tercer átomo de azufre¹⁶.

A partir del modelo propuesto se han desarrollado estudios teóricos^{17,18} con la finalidad de establecer el modo de coordinación de la molécula de nitrógeno al MoFe-co. Por otro lado, desde el punto de vista experimental, existe un creciente interés por la síntesis, caracterización y determinación de las propiedades fisicoquímicas de cúmulos de hierro, molibdeno y azufre los cuales, se proponen como modelos del cofactor MoFe-co¹²⁻¹⁵.

Por otro lado, dentro del estudio de la química de los compuestos de metales de transición y azufre, diferentes grupos de investigación estudian las propiedades catalíticas de este tipo de compuestos hacia la disociación de pequeñas moléculas³. Así, Casewit *et al.*, han encontrado que el compuesto binuclear $[\text{CpMo}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})_2]$ cataliza la hidrogenación de enlaces N=N en compuestos azo, para formar las hidrazinas correspondientes bajo condiciones moderadas de presión y temperatura²⁰. Asimismo, el complejo $(\text{CpMo}(\mu\text{-S}))\text{S}_2\text{CH}_2$, cataliza la hidrogenación del enlace C=N en iminas, isocianatos e isotiocianatos, para formar aminas, formamidas y tioformamidas, respectivamente.

Se conocen pocos ejemplos de reacciones de hidrogenólisis catalítica para sistemas homogéneos que contienen ligantes azufrados³; entre estos se pueden citar a los complejos del tipo $[\text{Me}_n\text{CpMo}(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})_2]$ ($n=0, 1, 5$) que catalizan la hidrogenólisis del azufre elemental a sulfuro de hidrógeno²¹.

Asimismo, el complejo $(\text{CpMo}(\mu\text{-S}))\text{S}_2\text{CH}_2$ también cataliza la reducción del disulfuro de carbono a sulfuro de hidrógeno y tioformaldehído, en condiciones moderadas de reacción²². Es interesante notar que el H_2S , es uno de los

productos obtenidos mediante el proceso de hidrodesulfurización que se lleva a cabo industrialmente dentro de la catalisis heterogénea para remover impurezas de azufre en el petróleo.

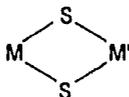
Existen también compuestos de hierro y azufre con propiedades catalíticas interesantes. Por ejemplo, los compuestos del tipo $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ ($\text{R}=\text{Ph}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$) que catalizan la reducción de difenilacetileno a cis-stilbeno²³, la transferencia de electrones del *n*-butil-litio a cetonas aromáticas o aldehidos^{24,25} y la reducción de nitroarenos a anilinas, entre otras²⁶. En particular, el ión $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2-}$ es capaz de reducir compuestos semejantes a los sustratos de la nitrogenasa³. Asimismo, se ha encontrado que los iones $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{L})_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_2\text{Fe}_8\text{S}_8(\text{L})_9]^{3-}$ ($\text{L}=\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), y $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2-}$ catalizan la reducción de NaN_3 a NH_3 ²⁷. Adicionalmente, se han sintetizado otros compuestos modelo del cofactor de la nitrogenasa y se ha encontrado que efectivamente reducen el nitrógeno molecular a amoníaco³.

Desde el punto de vista teórico, es escasa la información que se encuentra en la literatura en lo que respecta a estudios químico-cuánticos de sistemas que contienen simultáneamente hierro, molibdeno y azufre. En la mayor parte de los estudios informados en la literatura se hace uso de métodos semiempíricos, como el método de Hückel extendido. En gran medida, esto es debido al tamaño de los sistemas que pueden ser de interés y la consecuente limitación computacional inherente al tratamiento de los mismos mediante métodos más sofisticados.

Así, Sztterenber *et al.*¹¹, han realizado cálculos Hückel extendido de los sistemas $[\text{L}_2\text{FeMoS}_4]^{2-}$, ($\text{L}=\text{NO}$, Cl , PhS), $[(\text{PhS})_2\text{FeS}_2\text{FeMoS}_4]^{3-}$ y

$[\text{Cl}_2\text{FeMoS}_4\text{FeCl}_2]^{2-}$ encontrando, entre otros resultados interesantes, que la estabilidad de los mismos es debida a una fuerte deslocalización electrónica en el arreglo Fe-MoS₄, a través de una importante contribución de los electrones tipo *p* de los átomos de azufre que forman los puentes entre los átomos metálicos. Asimismo, encuentran para todos estos compuestos, un enlace débil metal-metal.

Por otro lado, Chunwuan *et al.*, también mediante la realización de cálculos Hückel extendido, estudiaron las propiedades de enlace de diferentes cúmulos de Mo-Fe-S¹⁰. De acuerdo con estos investigadores, la estructura rómbica



constituye la unidad básica dentro de estos cúmulos. Asimismo, con base en sus investigaciones, sugieren que el efecto puente de los átomos de azufre juega un papel importante en la reacción de ensamble de diferentes fragmentos para formar cúmulos de mayor tamaño, vía transferencias electrónicas de estos átomos hacia los centros metálicos.

1.2 Sistemas MH_2

El estudio de la interacción de la molécula de hidrógeno con átomos y cúmulos de metales de transición, ha atraído la atención de numerosos grupos de investigación, tanto teóricos como experimentales. El interés por este tipo de sistemas, se debe fundamentalmente a que la activación de la molécula de hidrógeno es probablemente la etapa determinante en diferentes procesos catalíticos^{28,29}.

Entre otros estudios, la activación de la molécula de hidrógeno por metales de transición se ha modelado desde el punto de vista teórico, considerando la interacción entre esta molécula con un solo átomo metálico, es decir, sistemas del tipo MH_2 (donde M representa a un átomo de transición)⁴⁻⁸. La información obtenida mediante estos estudios, ha permitido determinar los estados electrónicos del centro metálico que son responsables de la captura y disociación de la molécula de hidrógeno. En particular, del estudio del sistema RuH_2 para el estado basal y primeros estados excitados pertenecientes a la simetría C_{2v} , (modo de coordinación lateral, figura 1.2), se desprende que los estados de baja multiplicidad son los más estables y están correlacionados con los estados $M(d^n s^0) + H_2(\sigma^*)$ de los respectivos fragmentos libres. Entre otras conclusiones, los autores afirman que los estados electrónicos responsables de la disociación del hidrógeno (aproximadamente en el doble de la distancia de equilibrio de la molécula de H_2 aislada), se caracterizan por poseer una ocupación de valencia tipo d -máxima, es decir, todos los electrones de valencia dentro de la capa d .

Asimismo, se propone que este proceso de disociación implica una transferencia de carga desde el orbital d_{yz} hacia el orbital de antienlace σ^* de la molécula de hidrógeno⁶.

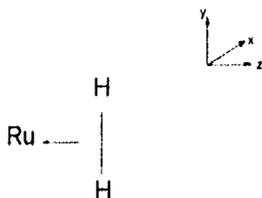


Figura 1.2 Interacción lateral (*side-on*) de la molécula de hidrógeno con el átomo de rutenio

Los sistemas FeH_2 y MoH_2 presentan comportamientos distintos al sistema RuH_2 . Para la reacción $\text{Fe} + \text{H}_2$, Siegbahn y colaboradores⁷ encuentran que el centro metálico en su estado basal quintuplete d^6s^2 , no disocia a la molécula de hidrógeno sino sólo después de vencer una considerable barrera energética de aproximadamente 50 kcal/mol. Asimismo, de acuerdo con las superficies de potencial que presentan estos autores para el sistema FeH_2 , existe un mínimo poco profundo asociado con el estado electrónico excitado del átomo metálico triplete d^7s^1 . Es interesante mencionar que en la región de este mínimo la contribución más importante a la función de onda multideterminantal corresponde a una configuración de tipo d^8 sobre el átomo de hierro, de manera análoga al rutenio en el sistema RuH_2 . Sin embargo, la diferencia energética en el caso del rutenio entre el estado basal y el estado excitado 3F (d^8) es mucho menor que en el caso del hierro lo cual, explica el comportamiento encontrado para el hierro hacia la disociación de la molécula de hidrógeno.

Por otro lado, Balasubramanian *et al.*⁸ han calculado las superficies de energía potencial correspondientes al estado basal y los primeros estados excitados del sistema MoH_2 , tanto para el modo de coordinación lateral (*side-on*) como terminal (*end-on*). Estos autores encuentran que la inserción lateral está favorecida sobre la interacción lineal. En cuanto a los estados electrónicos pertenecientes al modo de coordinación lateral, encuentran que el estado heptuplete que emerge de los fragmentos libres en su estado basal, $\text{Mo}(^7\text{S}) + \text{H}_2$, es fuertemente repulsivo, mientras que el estado quintuplete $^5\text{B}_2$ que disocia al estado excitado $\text{Mo}(^5\text{D}) + \text{H}_2$ presenta un mínimo poco profundo respecto a la energía de los fragmentos libre en su estado basal. Cabe señalar que en este último estado, el átomo de molibdeno presenta una configuración electrónica tipo *d*-máxima.

De las evidencias arriba mencionados se desprende que los átomos de hierro y molibdeno no disocian de manera importante a la molécula de hidrógeno. Parte fundamental de la presente investigación es determinar en que medida el entorno químico (la presencia de un segundo centro metálico y los átomos de azufre) favorece en los átomos metálicos una ocupación electrónica análoga a la que presenta el rutenio en el sistema fuertemente disociado RuH_2 . Es decir, se pretende establecer si el entorno químico favorece una configuración tipo *d*-máxima sobre los átomos metálicos, lo cual, de acuerdo con la hipótesis de trabajo, incrementa la capacidad tanto del hierro como del molibdeno hacia la disociación de la molécula de hidrógeno.

CAPÍTULO 2

TEORÍA CUÁNTICA

2.1 La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

De acuerdo a la mecánica cuántica, un sistema de N electrones cuyos potenciales de interacción no dependen del tiempo, se describe mediante la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad 2.1$$

En esta ecuación, Φ es la función de onda asociada al sistema atómico o molecular y contiene toda la información que es posible conocer acerca de dicho sistema; E y \hat{H} , son la energía total y el operador Hamiltoniano asociados al sistema, respectivamente. El operador Hamiltoniano depende de los vectores de posición de los núcleos $\{R_A\}$ y de los vectores de posición de los electrones $\{r_i\}$. En unidades atómicas, el Hamiltoniano no relativista para M núcleos y N electrones se puede escribir como

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 2.2$$

donde M_A y Z_A se refieren a la masa y el número atómico del A-ésimo núcleo; los laplacianos ∇_i^2 y ∇_A^2 involucran la diferenciación con respecto a las coordenadas del i-ésimo electrón y del A-ésimo núcleo, respectivamente. El primer y el segundo término de la ecuación 2.2, son los operadores de energía cinética para los N electrones y los M núcleos, respectivamente; el tercer término representa el potencial coulombico que surge de la repulsión entre los electrones mientras que el último término representan el potencial coulombico debido a la repulsión eléctrica entre los núcleos. Las restricciones $j > i$ y $B > A$ en los dos últimos términos, tienen la finalidad de no considerar dos veces la misma interacción, así como los términos sin significado físico de autointeracción.

2.2 La aproximación Born-Oppenheimer.

Puesto que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, se mueven más lentamente en relación a estos últimos y por lo tanto, se puede considerar que los electrones se mueven bajo la influencia del campo eléctrico generado por los núcleos fijos. Con esta consideración, conocida como la aproximación Born-Oppenheimer, el segundo término de la ecuación 2.2, la energía cinética de los núcleos puede despreciarse dado que los núcleos están fijos. Asimismo, el último término de esta expresión, la repulsión entre los núcleos puede considerarse de magnitud constante. Así, el operador Hamiltoniano puede escribirse de la siguiente manera

$$\hat{H}_{\text{elec.}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad 2.3$$

La ecuación 2.3 define el Hamiltoniano electrónico, dado que sólo contiene términos que describen a los N-electrones del sistema, los cuales se mueven bajo la influencia del campo generado por los M-núcleos fijos.

La aproximación Born-Oppenheimer permite plantear la ecuación de Schroedinger en términos del Hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_{\text{elec.}} \Phi_{\text{elec.}} = E_{\text{elec.}} \Phi_{\text{elec.}} \quad 2.4$$

donde la función Φ_{elec} depende explícitamente de las coordenadas electrónicas (r_i) y paramétricamente de las coordenadas de los núcleos (R_A), es decir,

$$\Phi_{\text{elec}} = \Phi_{\text{elec}}(\{r_i\}; \{R_A\}) \quad 2.5$$

Una vez resuelto el problema electrónico, el valor de energía total del sistema se obtiene de la suma entre la energía electrónica y el término de repulsión entre los núcleos

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad 2.6$$

2.3 La aproximación Hartree-Fock

Dentro del formalismo Hartree-Fock, la descripción mecano-cuántica de sistemas atómicos y moleculares, requiere de la solución de la ecuación de Schrödinger (ecuación 2.4) asociada a dicho sistema. No obstante, las interacciones interelectrónicas dificultan la obtención de las soluciones exactas para un sistema de N electrones; de hecho, la única solución exacta que es posible obtener de la ecuación de Schrödinger es para átomos tipo hidrogenoides (es decir, un núcleo de algún elemento químico con un solo electrón), mientras que la solución de sistemas más complicados requiere del uso de diferentes aproximaciones.

La búsqueda de soluciones de la ecuación 2.4 se dificulta por dos factores: el intercambio y la correlación electrónica. El intercambio surge del hecho físico que se refiere a la indistinguibilidad de los electrones del sistema atómico o molecular, mientras que la correlación electrónica, se refiere al potencial electrostático instantáneo que se establece entre los electrones del sistema. En este sentido, la aproximación Hartree-Fock que contempla los efectos debido al intercambio, juega un papel crucial como una primera etapa en la solución del problema electrónico, ya que mediante esta aproximación se sustituye el problema de N -electrones por la solución de N problemas de un solo electrón.

Dentro del esquema Hartree-Fock, se considera que un electrón se mueve a través del campo promedio generado por los núcleos y por los otros electrones. Así, a cada electrón del sistema se le asocia una función monoeléctrica conocida como orbital atómico o molecular.

Las funciones monoeléctricas que describen de forma completa a un electrón, dependen tanto de las coordenadas espaciales como de las coordenadas de espín. A este tipo de funciones de onda monoeléctricas se les conoce como espín-orbital $\chi = \chi(\mathbf{x})$. Los espín-orbitales dependen de las tres coordenadas espaciales a través de la función $\psi(\mathbf{r})$ y de la coordenada de espín a través de las funciones $\alpha(\omega)$ o $\beta(\omega)$. Estas cuatro coordenadas se representan colectivamente por $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{r}, \omega)$.

La función de onda para un sistema de N electrones tiene la siguiente forma:

$$\Phi = \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad 2.7$$

Como una consecuencia de la indistinguibilidad de los electrones dentro del sistema molecular y de que el cuadrado de la función de onda debe ser invariante ante el intercambio de las coordenadas de los electrones, la ecuación 2.7 debe satisfacer el principio de antisimetría, el cual establece que

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad 2.8$$

es decir, el intercambio de las coordenadas de cualquier par de electrones debe traducirse en un cambio de signo de la función de onda N electrónica.

Dentro de la aproximación espín orbital, una forma de construir funciones de onda antisimétricas para sistemas de N electrones, es mediante un determinante de la forma:

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_1(x_2) & \dots & \chi_1(x_N) \\ \chi_2(x_1) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \chi_k(x_1) & \chi_k(x_2) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad 2.9$$

donde $(N!)^{1/2}$ es una constante de normalización. Este tipo de arreglos para la función de onda N-electrónica, en donde los renglones están asociados con los electrones y las columnas con los espines orbitales, se conocen como determinantes de Slater. Así, el determinante de Slater asociado al sistema de N electrones, tiene la simetría correcta que demanda la ecuación 2.8 para la función de onda, es decir, el intercambio de las coordenadas de cualquier par de electrones cambia el signo del determinante.

Los determinantes de Slater también satisfacen el principio de exclusión de Pauli, el cual establece que sólo un electrón puede ser descrito por un espín-orbital. Si dos electrones ocupan el mismo espín-orbital entonces el determinante de Slater tendría dos renglones iguales y, por lo tanto, el valor del determinante es cero.

Existe una forma abreviada de expresar los determinantes de Slater en donde sólo se escriben los elementos de la diagonal del determinante

$$\Phi_0(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\Phi_0\rangle = |\chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\dots\chi_k(x_N)\rangle \quad 2.10$$

La función de onda antisimétrica monodeterminantal que describe el estado basal de un sistema de N-electrones es, de acuerdo con el principio variacional, aquella para la cual se obtiene el menor valor de energía posible

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \quad 2.11$$

donde \hat{H} es el Hamiltoniano electrónico.

Al minimizar la energía E_0 con respecto a los espin-orbitales, con la restricción de que éstos permanezcan ortogonales, es decir,

$$\int dx_i \chi_a^*(i) \chi_b(i) = \delta_{ab} \quad 2.12$$

se obtienen las ecuaciones integro-diferenciales de Hartree-Fock:

$$f(i)\chi(x_i) = \epsilon\chi(x_i) \quad 2.13$$

donde $f(i)$ es un operador monoeléctrico conocido como operador de Fock, el cual tiene la siguiente forma

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v_{MF}(i) \quad 2.14$$

En esta ecuación, $v_{MF}(i)$ es el potencial promedio que experimenta el i-ésimo electrón debido a la presencia de los otros electrones en la molécula. La forma explícita de $v_{MF}(i)$ es la siguiente:

$$v_{\text{HF}}(i) = \sum_b J_b(i) + \sum_b K_b(i) \quad 2.15$$

donde $J_b(i)$ es el operador de Coulomb y representa el potencial local promedio del i -ésimo electrón debido a la presencia de otro electrón ocupando el espín-orbital χ_b ; el operador $K_b(i)$ es el operador no local de intercambio que surge de la naturaleza antisimétrica de la función de onda. Como se mencionó anteriormente, los efectos de intercambio surgen del hecho de que $|\psi|^2$ es invariante ante el intercambio de coordenadas espaciales y de espín de cualquier par de electrones.

El potencial $v_{\text{HF}}(i)$ o el campo que experimenta un electrón, depende a su vez de los espines orbitales de los otros electrones, es decir, el operador de Fock se construye a partir de sus propias eigenfunciones. Así, la ecuación Hartree-Fock se resuelve iterativamente mediante el procedimiento conocido como el método de campo autoconsistente (SCF). Básicamente este método consiste en hacer una suposición inicial de espines-orbitales, calcular el campo promedio $v_{\text{HF}}(i)$ y entonces resolver la ecuación de eigenvalores para obtener un nuevo conjunto de espines-orbitales. Con los nuevos espines-orbitales se calcula el campo promedio para obtener a su vez un conjunto mejorado de espines-orbitales, repitiendo este proceso hasta que se alcanza la autoconsistencia, es decir, hasta que la diferencia de energía entre una iteración y la anterior sea menor a un valor previamente establecido.

La función de onda obtenida mediante el procedimiento SCF, es la mejor aproximación variacional monodeterminantal al estado basal del sistema atómico o molecular considerado. Como ya se ha mencionado, el uso de la aproximación Hartree-Fock permite reemplazar el complicado problema de N electrones, por N problemas monoelectrónicos para los cuales la repulsión entre los electrones se considera como un promedio.

En la práctica, para la realización de cálculos de sistemas atómicos o moleculares, las ecuaciones de Hartree-Fock se escriben únicamente en términos de las partes espaciales $\psi(\mathbf{r})$ de los espines-orbitales que se expresan como una combinación lineal de un conjunto de funciones de base ϕ :

$$\psi_i = \sum_{u=1}^K C_{ui} \phi_u \quad 2.16$$

Si el conjunto de funciones de base ϕ es completo, el orbital sería representado de forma exacta por esta expansión. Sin embargo, debido a las limitaciones computacionales, es necesario truncar la expansión en un número finito K de funciones de base.

Usualmente, el conjunto de funciones de base son funciones gaussianas de la forma:

$$\phi_u(\mathbf{r}) = C \exp(-\xi r^2) \quad 2.17$$

Así, mediante el procedimiento SCF se encuentran los coeficientes de las combinaciones lineales asociadas con los diferentes orbitales, que minimizan la energía del sistema³⁰.

2.4 APROXIMACIÓN DE PSEUDOPOTENCIALES

El hecho de que los electrones de las capas internas (electrones de *core*) no tienen un efecto significativo en el comportamiento químico de los átomos en el proceso de formación de enlaces, permite efectuar aproximaciones que evitan el tratamiento explícito de los electrones de *core* en la determinación de la estructura electrónica de átomos y moléculas. Este tipo de aproximaciones reducen apreciablemente los tiempos de cómputo asociados al cálculo teórico de propiedades moleculares.

La aproximación de pseudopotenciales consiste en sustituir el efecto de los electrones de *core* por un operador matemático conocido como pseudopotencial, de tal forma que dicho operador representa el efecto de los electrones de las capas internas sobre los electrones de valencia.

Para los cálculos realizados en la presente investigación se utilizó el esquema de pseudopotenciales propuesto por Christiansen et al.³¹. Dentro de esta aproximación el potencial efectivo U^{EP} se contruye de manera que la ecuación

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + U^{EP} + W_{val}^{ps} \right] \chi_v = \epsilon_v \chi_v \quad 2.18$$

reproduce el pseudo-orbital χ_v y el valor propio ϵ_v del orbital Hartree-Fock numérico. En esta ecuación Z denota el número atómico y $W_{v,l}^{ps}$ representa el potencial no local que incluye los términos repulsivo y de intercambio para la interacción de un electrón en χ_v con los electrones que ocupan los pseudo-orbitales restantes.

Para las diferentes proyecciones de momento angular l se tiene:

$$U_l = U_l^{EP}(r) - (Z/r) \quad 2.19$$

donde Z es el número de electrones de core. Los términos U_l se expanden como

$$U_l = r^{-2} \sum_l C_{ll} r^{2l} \exp(-\zeta_{ll} r^2) \quad 2.20$$

En la sección de metodología se tabulan los pseudopotenciales utilizados para los diferentes átomos considerados en la presente investigación.

3.5 Análisis de población

Si un electrón está descrito por la función de onda espacial $\psi(\mathbf{r})$, entonces la probabilidad de encontrar al electrón en un elemento de volumen $d\mathbf{r}$ está dada por $|\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ en donde $|\psi(\mathbf{r})|^2$ es la función de densidad de probabilidad.

Por otro lado, si se considera que el sistema molecular está descrito por una función de onda monodeterminantal cuyos orbitales ψ están doblemente ocupados, entonces la densidad de carga es

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad 2.21$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la probabilidad de encontrar un electrón cualquiera en $d\mathbf{r}$ a \mathbf{r} . La integral de esta densidad de carga es el número total de electrones,

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2 \sum_i^{N/2} \int d\mathbf{r} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = N \quad 2.22$$

Como se puede demostrar, $\rho(\mathbf{r})$ se expresa en términos de la matriz de densidad \mathbf{P} :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{uv} P_{uv} \phi_u(\mathbf{r}) \phi_v^*(\mathbf{r}) \quad 2.23$$

donde las funciones ϕ son las funciones de base y P_{uv} son los elementos de la matriz de densidad \mathbf{P} .

Asimismo, se puede demostrar que:

$$N = \sum_u \sum_v P_{uv} S_{vu} = \sum_{uu} (\mathbf{PS})_{uu} = \text{tr } \mathbf{PS} \quad 2.24$$

donde \mathbf{S} es la matriz de traslape y $(\mathbf{PS})_{uu}$ se interpreta como el número de electrones asociados con ϕ_u . Este procedimiento es conocido como análisis de población de Mulliken.

Si se asume que las funciones de base están centradas sobre el núcleo atómico, el correspondiente número de electrones asociados con un átomo dado en la molécula se obtienen mediante la suma sobre todas las funciones de base centradas en el átomo. Así, la carga neta asociada con un átomo está dado por

$$q_A = Z_A - \sum_{u \in A} (\mathbf{PS})_{uu} \quad 2.25$$

donde Z_A es la carga del núcleo atómico A y el índice indica que solamente se suman las funciones de base centradas sobre el núcleo A.

El análisis de población de Mulliken es un procedimiento mediante el cual la carga total se distribuye entre los diferentes núcleos presentes en la molécula. Es importante mencionar que la carga electrónica no es un observable mecano-cuántico y por lo tanto toda definición de partición de carga contiene algún criterio arbitrario para asignarla a los diferentes núcleos presentes en la molécula. De manera alternativa al análisis de población de Mulliken existen

otros procedimientos de partición de carga, entre los que se pueden mencionar los propuestos por Löwdin, Bader y Van Duijnen.

En análisis de población de Löwdin se expresa el número de electrones totales como:

$$N = \sum_{\mu} (S^{1/2} P S^{1/2})_{\mu\mu} \quad 2.26$$

y la carga neta asociada con el átomo A es:

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (S^{1/2} P S^{1/2})_{\mu\mu} \quad 2.27$$

En general, los análisis de población de Mulliken y Löwdin se suelen utilizar cuando se comparan series de moléculas semejantes, para las cuales se utilizan funciones de base similares y balanceadas³⁰.

A su vez, el esquema propuesto por Bader³⁹ consiste en delimitar el espacio físico en dominios atómicos para asignar la carga electrónica. Finalmente, el esquema propuesto por Van Duijnen⁴⁰ consiste en considerar algún arreglo de cargas que reproduzcan el potencial electrostático fuera de la molécula, el cual sí es un observable mecano-cuántico. Sin embargo, diferentes arreglos de cargas pueden reproducir el potencial electrostático encontrado para la molécula considerada y, por lo tanto, no es posible asignar la carga electrónica de una sola manera, lo cual es consistente con el hecho ya mencionado de que la carga no es un observable mecano-cuántico.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Optimización de geometría

El estudio teórico de las estructuras modelo (figura 3.1) se efectuó mediante la realización de cálculos SCF de capa cerrada, dentro de la aproximación de pseudopotenciales, con inclusión de la correlación electrónica a nivel MP2, utilizando el paquete de cómputo para el cálculo de propiedades moleculares HONDO8³².

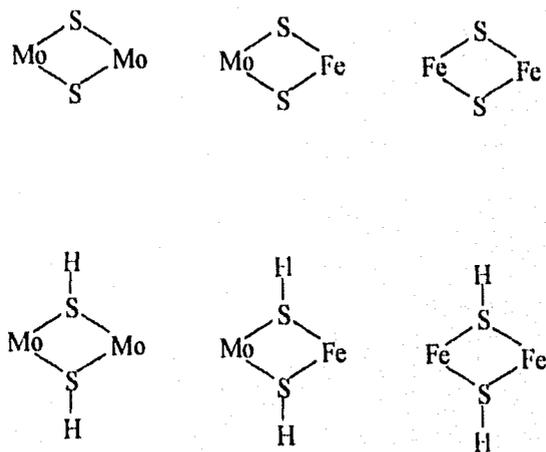


Figura 3.1. Estructuras modelo de Fe, Mo y S.

El estudio químico-cuántico de estas estructuras está basado en el cálculo de las propiedades electrónicas a nivel MP2, con la finalidad de determinar la capacidad que presentan dichas estructuras hacia la disociación de la molécula de hidrógeno. En particular, se discute la influencia de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de azufre sobre la capacidad arriba mencionado.

Diferentes compuestos que contienen los fragmentos mencionados en la figura 3.1, presentan propiedades catalíticas, incluso a nivel enzimático¹⁹. Comúnmente, las esferas de coordinación de los centros metálicos en este tipo de compuestos contienen ligantes que de alguna manera estabilizan la estructura de los mismos^{1,2}. Sin embargo, en una primera aproximación, en el presente estudio sólo se consideran las interacciones presentes en los fragmentos MR_2M' (donde M y $M'=Fe, Mo$ y $R= S, SH$), para los estados electrónicos de capa cerrada.

En la literatura existe una gran cantidad de compuestos que contienen el fragmento MS_2M' , para los cuales las distancias interatómicas ya han sido determinadas. No obstante, los diferentes átomos metálicos y la presencia de diferentes ligantes unidos al fragmento MS_2M' pueden modificar apreciablemente las distancia metal-metal y metal-azufre de estos fragmentos. En este sentido, en el presente estudio se consideró como una primera aproximación la optimización de geometría a nivel MP2 de los sistemas modelo no hidrogenados (MS_2M'), con la finalidad de analizar *per se* las interacciones metal-metal y metal-azufre en los sistemas estudiados, sin considerar entonces el efecto de ligantes adicionales.

Los sistemas hidrogenados se construyeron con la distancia S-H 1.34Å informada en la literatura³³ y con las coordenadas previamente encontradas en la optimización de geometría para las estructuras no hidrogenadas.

Con las distancias encontradas para cada fragmento $MM'S_2$ y $MM'(SH)_2$, se procedió a estudiar la interacción entre la molécula de hidrógeno con cada uno de los sistemas modelo considerando una aproximación lateral (*side-on*) del H_2 al centro metálico (figura 3.2). En este caso, la optimización de geometría (MP2) que se efectuó corresponde a la optimización de las distancias H-H de la molécula de hidrógeno y la distancia M'-H.

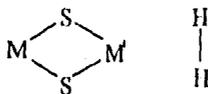


Figura 3.2. Interacción de la molécula de hidrógeno con los sistemas modelo. El acercamiento lateral del hidrógeno conserva la simetría correspondiente al grupo puntual C_{2v} .

En esta figura, la interacción de la molécula de hidrógeno con el fragmento azufrado se considera a través del átomo metálico representando por M' ($M'=Fe$ o Mo), por ejemplo, en el caso de la estructura $FeMo(SH)_2$, M' puede ser Fe o Mo según el lado por el que se aproxime la molécula de hidrógeno a la estructura cíclica.

3.2. Pseudopotenciales y bases utilizadas

En la tabla 3.1 se presentan las bases utilizadas para cada uno de los átomos considerados en la presente investigación. Para el átomo de molibdeno se utilizó la base propuesta por Christiansen et al³⁴ contraída a una base tipo triple ζ ; para el hierro se utilizó la base optimizada por los mismos autores contraída a una base tipo triple ζ en las capas s y d , más dos funciones p de polarización³⁵. Para los átomos de azufre se consideró la base previamente optimizada por Pacios y colaboradores³⁶, en una contracción triple ζ .

átomo	funciones s		funciones p		funciones d	
	exponente	coeficiente	exponente	coeficiente	exponente	coeficiente
S	13.1592	-0.033623	8.87286	-0.051639		
	4.05435	0.198441	1.69897	-0.221464		
	2.00290	-1.160518	0.740298	1.177158		
	0.408655	1.0	0.287019	1.0		
	0.146295	1.0	0.105955	1.0		
Fe	1.92100	0.016460	0.134915	1.0	24.08	0.061396
	0.70000	-0.260057	0.041843	1.0	6.376	0.271333
	0.11390	0.648729			2.037	0.449194
	0.04042	0.499444			0.7593	0.343495
					0.2913	0.215960
Mo	0.2847	-0.975705	0.4995	-0.062716	2.149	0.064212
	0.1889	1.059637	0.07800	0.798252	1.096	0.363529
	0.04582	0.794660	0.02470	0.293000	0.3823	0.535875
					0.1124	0.279527

Tabla 3.1. Conjunto de funciones Gaussianas utilizadas como bases de S, Fe y Mo.

Para los átomos de hidrógeno se utilizó la base propuesta por van Duijneveldt³⁸, más una función p de polarización con exponente óptimo de 0.68 (tabla 3.2).

	exponente	coeficiente
funciones <i>s</i>	13.247876	0.019255
	2.0031270	0.134420
	0.4558670	0.469565
	0.1246950	1.0
	0.0285000	1.0
funciones <i>p</i>	0.68	1.0

Tabla 3.2. Base para el átomo de hidrógeno

En la tabla 3.3 se presenta el pseudopotencial utilizado para el átomo de azufre³⁷. Sólo se incluyen en el espacio de valencia los electrones correspondientes a las capas 3s y 3p.

capa	n	exponente	coeficiente
s	2	2.7904	-59.9122218
	2	3.2682	182.122366
	2	3.9961	-115.523128
	1	6.4145	5.373976
	0	4.2705	2.956192
p	2	2.2363	-48.719188
	2	2.6019	140.849325
	2	3.1484	-100.904171
	1	5.2359	4.199833
	0	3.3434	4.771437
d	2	2.6916	-1.090965
	2	7.7010	-9.881822
	2	22.8283	-26.413399
	1	70.1180	-6.839463

Tabla 3.3. Pseudopotencial para el átomo de azufre

Por otro lado, los pseudopotenciales utilizados para los átomos de transición (tablas 3.4 y 3.5) incluyen en el espacio de valencia sólo las subcapas 4s y 3d para el caso del hierro³⁵ y las subcapas 5s y 4d para el átomo de molibdeno³⁴.

capa	n	exponente	coeficiente
s	2	0.8173	53.326512
	2	0.9153	-144.993484
	2	1.1071	193.693196
	2	1.3167	-101.954778
	1	2.0858	20.214622
	0	8.9124	3.224127
p	2	0.2229	0.023527
	2	1.2954	92.195760
	2	1.5576	-187.783854
	2	1.8904	121.008554
	1	4.9175	12.368421
	0	7.7889	5.203414
d	2	0.4952	-0.335382
	2	1.5039	-2.398790
	2	3.9669	-8.887219
	2	11.9067	-23.245460
	1	34.9552	-11.525059

Tabla 3.4. Pseudopotencial para el átomo de hierro. Sólo se incluyen las subcapas 4s y 3d al espacio de valencia

capa	n	exponente	coeficiente
s	2	0.8312	-67.007371
	2	0.9717	212.170385
	2	1.2813	-217.792394
	2	1.7972	243.672556
	2	2.4705	-122.492267
	1	3.4022	27.535817
	0	14.0342	3.309366
p	2	0.6672	-47.978746
	2	0.7648	172.932162
	2	0.9421	-230.605007
	2	1.1656	133.045918
	2	2.4857	-23.995468
	1	2.9359	25.510081
	0	9.9747	5.349644
d	2	0.0890	-0.000254
	2	0.3163	-0.253564
	2	2.1513	-49.080429
	2	2.9322	143.461772
	2	3.7482	-139.967621
	1	5.9832	13.826974
	0	1.1965	6.990664
f	2	0.6784	-0.978516
	2	1.7359	-7.127298
	2	5.9949	-24.652163
	2	19.3430	-89.418600
	1	66.9002	-25.306897

Tabla 3.5. Pseudopotencial para el átomo de molibdeno. Se incluyen sólo las subcapas 5s y 4d en el espacio de valencia.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Optimización de geometría y cálculo de propiedades electrónicas de los sistemas modelo.

Como se mencionó en el capítulo anterior, por medio de la optimización de geometría de los sistemas modelo no hidrogenados y los cálculos de un solo punto para los sistemas hidrogenados, se estudiaron comparativamente las propiedades electrónicas de los sistemas propuestos del tipo MS_2M' y $M(SH)_2M'$ (figura 4.1), con la finalidad de analizar el efecto de las interacciones metal-metal, metal-azufre y azufre-hidrógeno sobre la capacidad que presentan estos sistemas hacia la disociación de la molécula de hidrógeno.

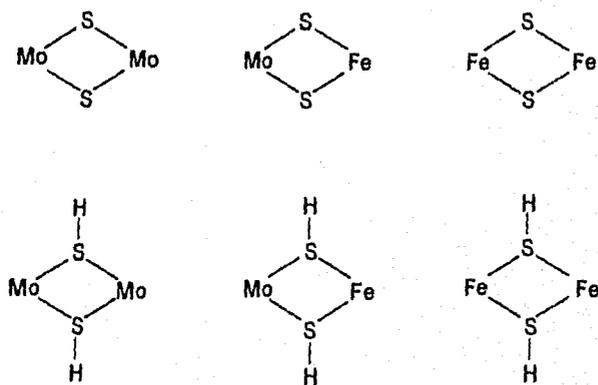


Figura 4.1. Estructuras modelo

En la tabla 4.1 se presentan las distancias interatómicas obtenidas mediante la optimización de geometría a nivel MP2 para los sistemas no hidrogenados.

sistema	estructura	d(M-M)	d(S-S)	d(Fe-S)	d(Mo-S)
Ia	Mo ₂ S ₂	2.44	4.07	—	2.37
Ila	FeMoS ₂	2.84	3.32	2.18	2.19
IIIa	Fe ₂ S ₂	2.83	3.21	2.14	—

Tabla 4.1. Distancias interatómicas para los sistemas no hidrogenados (angstroms).

En esta tabla se observa que la distancia metal-metal más corta así como la mayor distancia S-S, corresponde al sistema Mo₂S₂ (2.44 Å y 4.07 Å, respectivamente); se aprecia también que las distancias metal-azufre son semejantes para los sistemas Fe₂S₂ y FeMoS₂, mientras que la distancia Mo-S es comparativamente la mayor de los tres sistemas considerados.

Como se mencionó en el capítulo anterior, para las estructuras hidrogenadas se consideraron las distancias M-M', S-S y M-S previamente obtenidas mediante la optimización de geometría de los sistemas no hidrogenados (tabla 4.1). La distancia S-H se fijó en el valor de 1.34 Å, correspondiente a la distancia promedio informada en la literatura³³.

Entre los resultados que arrojan los cálculos realizados se encuentran los correspondientes al análisis de población de Mulliken. En lo que respecta al presente trabajo, se hace uso de esta aproximación para analizar aspectos

relativos y comparativos entre los fragmentos azufrados considerados. En este sentido, no se le da importancia a los valores absolutos de carga obtenidos, sino a las tendencias que muestran los mismos dentro de los diferentes sistemas³⁰.

En la tabla 4.2 se presentan las cargas de Mulliken obtenidas sobre cada uno de los átomos, así como los órdenes de enlace asociados a las interacciones interatómicas, para cada uno de los fragmentos moleculares modelo.

sistema	q(H)	q(Fe)	q(Mo)	q(S)	S-H	Fe-S	Mo-S	M-M
Mo ₂ S ₂	—	—	5.65	6.35	—	—	1.08	2.10
FeMoS ₂	—	7.49	5.55	6.48	—	0.99	1.34	0.30
Fe ₂ S ₂	—	7.48	—	6.52	—	1.06	—	0.11
Mo ₂ (SH) ₂	0.90	—	5.72	6.38	0.95	—	0.65	2.24
FeMo(SH) ₂	0.94	7.72	5.60	6.40	0.94	0.40	0.90	0.82
Fe ₂ (SH) ₂	1.06	7.65	—	6.28	0.76	0.78	—	1.87

Tabla 4.2. Cargas y órdenes de enlace. q(X) representa la carga sobre el átomo X; X-Y se refiere al orden de enlace entre el átomo X e Y.

De esta tabla se desprende que para las estructuras hidrogenadas, la carga sobre los centros metálicos se incrementa con respecto a la obtenida para las estructuras no hidrogenadas. Es interesante notar que para Fe₂(SH)₂, el aumento de la carga sobre el Fe conlleva una disminución importante en la carga sobre los átomos de azufre con respecto al sistema Fe₂S₂, mientras que para FeMo(SH)₂ y Mo₂(SH)₂ el incremento en la carga de los átomos metálicos

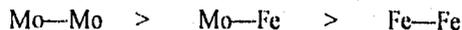
implica una menor variación de la carga de los átomos de azufre con respecto a las estructuras FeMoS_2 y Mo_2S_2 , respectivamente.

La carga de Mulliken sobre los átomos de hidrógeno de los sistemas hidrogenados, tiene el siguiente orden creciente:



Para la estructura $\text{Fe}_2(\text{SH})_2$, a diferencia de los sistemas $\text{Mo}_2(\text{SH})_2$ y $\text{FeMo}(\text{SH})_2$, se obtiene un ligero incremento en la carga sobre los átomos de hidrógeno, respecto a la carga de estos átomos neutros.

A partir de la interpretación de los órdenes de enlace metal-metal (tabla 4.2), se encuentra que la interacción Mo-Mo es la más fuerte de las tres interacciones metal-metal consideradas, lo cual es consistente con los resultados obtenidos por Liu-Chunwuan *et. al*¹⁰. Estos autores han estudiado la estructura electrónica y propiedades fisicoquímicas de agregados moleculares de Mo-Fe-S mediante el método Hückel extendido. Entre otros resultados interesantes, este grupo de investigación encuentra para los compuestos $\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{SH})_4^{2-}$, $\text{MoFeS}_4\text{Cl}_2^{2-}$ y $\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{SH})_4^{2-}$ la siguiente secuencia decreciente para los órdenes de enlace metal-metal:



Estos autores afirman que la interacción Mo-Mo se favorece a través de un enlace tipo $d\sigma$ entre los dos átomos de molibdeno; la interacción Mo-Fe tiene

asociado un enlace polar débil y finalmente, en la interacción Fe-Fe están ocupados simultáneamente orbitales de enlace y antienlace, por lo que la interacción enlazante Fe-Fe es muy pequeña.

Así, los resultados obtenidos en la presente investigación (tabla 4.2), están de acuerdo con la tendencia encontrada por Liu-Chunwuan y colaboradores en el sentido de que la interacción metal-metal más fuerte, corresponde al enlace Mo-Mo mientras que la más débil corresponde al enlace Fe-Fe. No obstante, como se discute posteriormente, en la presente investigación se encuentra que los átomos de azufre en posiciones puente favorecen la estabilización del enlace metal-metal.

De la comparación en los órdenes de enlace metal-metal para las estructuras de hierro y de hierro-molibdeno (Fe_2S_2 vs $\text{Fe}_2(\text{SH})_2$ y FeMoS_2 vs $\text{FeMo}(\text{SH})_2$, respectivamente), se observa que la presencia de los átomos de hidrógeno favorece también una mayor interacción enlazante entre los centros metálicos, misma que se refleja en un incremento del orden de enlace metal-metal. Posteriormente se discute este efecto en términos de las interacciones más importantes que se desprenden del análisis de los orbitales moleculares asociados con estas estructuras.

A continuación se presenta el análisis de población de Mulliken para cada uno de los átomos que constituyen los sistemas modelo, considerando la ocupación de las distintas capas *s*, *p* y *d*. La tabla 4.3 contiene los resultados obtenidos para los sistemas de molibdeno.

sistema	átomo	capa s	capa p	capa d	total
Mo ₂ S ₂	Mo	0.588	0.394	4.668	5.65
	S	1.927	4.422		6.35
Mo ₂ (SH) ₂	Mo	0.223	0.271	5.231	5.72
	S	1.744	4.632		6.38
	H	0.841	0.055		0.90

Tabla 4.3 Ocupación de las funciones tipo s, p y d.

De estos resultados se desprende que la estructura hidrogenada presenta un incremento importante en la carga correspondiente a la capa *d* (aproximadamente 0.56 u.a.) y un decremento también significativo de la carga en la capa tipo *s* (0.36 u.a.) de los átomos de molibdeno, con respecto a las obtenidas para el sistema Mo₂S₂. Como se discute posteriormente, estas redistribuciones de carga sobre los centros metálicos debidas a la presencia de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de azufre, son determinantes sobre la capacidad que presentan estos sistemas hacia la disociación de la molécula de hidrógeno.

Por otro lado, se aprecia para los átomos de azufre en el sistema Mo₂(SH)₂, una dismunición de la carga en la capa *s* y un incremento de carga en la capa *p* con respecto al sistema no hidrogenado (tabla 4.3).

Los resultados del análisis de población de Mulliken para los sistemas de hierro se presentan en la tabla 4.4.

sistema	átomo	capa s	capa p	capa d	total
Fe ₂ S ₂	Fe	0.615	0.449	6.416	7.48
	S	1.838	4.681		6.52
Fe ₂ (SH) ₂	Fe	0.506	0.400	6.748	7.65
	S	1.716	4.569		6.28
	H	1.014	0.647		1.06

Tabla 4.4. Ocupación de las funciones tipo *s*, *p* y *d*.

Similarmenete al comportamineto encontrado para los sistemas de molibdeno, en esta tabla se observa el incremento de carga en la capa *d* y la disminuci3n en la capa *s* del hierro para el Fe₂(SH)₂ con respecto al Fe₂S₂. En estos sistemas, a diferencia de los sistemas de molibdeno, la carga sobre las capas *s* y *p* de los átomos de azufre disminuyen en el sistema Fe₂(SH)₂ con respecto al sistema Fe₂S₂.

Asimismo, la distribuci3n de carga de Mulliken por tipo de funciones para las estructuras heterobimetálicas, se presentan en la tabla tabla 4.5. En esta tabla se reitera el incremento de carga en las capas *d* y la disminuci3n en las capas *s* de los centros metálicos. En este caso, la carga sobre los átomos de azufre en la estructura hidrogenada, es menor en la capa *s* y mayor en la capa *p*, con respecto al sistema no hidrogenado.

sistemas	átomo	capa s	capa p	capa d	total
MoS ₂ Fe	Fe	0.714	0.444	6.328	7.49
	Mo	0.513	0.315	4.718	5.55
	S	1.902	4.582		6.48
Mo(SH) ₂ Fe	Fe	0.500	0.188	7.037	7.72
	Mo	0.499	0.201	4.902	5.60
	S	1.776	4.624		6.40
	H	0.886	0.050		0.94

Tabla 4.5 Ocupación de las funciones tipo *s*, *p* y *d*

En un siguiente análisis, se comparan los orbitales moleculares que se desprenden de los cálculos realizados para cada uno de los sistemas modelo. El número de orbitales moleculares ocupados (en los que está basado este análisis), corresponde a la mitad del total de electrones de valencia aportados por cada átomo a la molécula, en virtud de que sólo se consideraron los estados de capa cerrada.

La comparación de los orbitales moleculares, permite analizar las interacciones metal-metal y metal-azufre para los diferentes sistemas considerados. A partir de este análisis, se encuentra lo siguiente:

i) La formación del enlace metal-metal, se favorece mediante una interacción del tipo M-R-M (donde R= S o SH ; M= Fe o Mo). En efecto, los orbitales moleculares más estables del sistema Mo₂S₂, sugieren una interacción enlazante

entre los orbitales p de los átomos de azufre y los orbitales d de los átomos de molibdeno, lo cual implica una interacción Mo-S-Mo que puede relacionarse con el mayor orden de enlace metal-metal respecto a los sistemas FeMoS_2 y Fe_2S_2 (tabla 4.2). Asimismo, los sistemas $\text{Mo}_2(\text{SH})_2$ y $\text{Fe}_2(\text{SH})_2$ también presentan la interacción enlazante metal-azufre-metal y altos órdenes de enlace metal-metal.

ii) En el sistema FeMoS_2 no se encuentra la interacción Mo-S-Fe que podría favorecer el enlace Mo-Fe. Este resultado, como se mencionó en el inciso anterior, se relaciona con el pobre orden de enlace Mo-Fe (0.30), el cual se interpreta como una débil interacción metal-metal. No obstante, para este sistema, se encuentra un orbital molecular formado principalmente por orbitales tipo d_{yz} de molibdeno y los orbitales p_z de azufre (figura 4.2). Como se discutirá posteriormente, este último orbital representa un canal asociado a la disociación del hidrógeno molecular por este sistema.

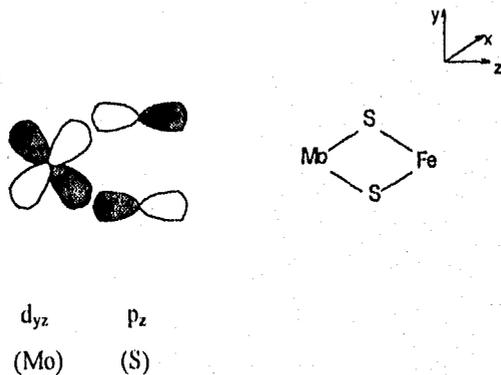


Figura 4.2

iii) Para el sistema Fe_2S_2 , los orbitales moleculares más estables representan interacciones Fe-Fe (de enlace y de antienlace, análogamente a lo que encuentra Liu-Chunwan *et al*¹⁰), sin participación de los átomos de azufre. En este sistema, no se encuentra la interacción Fe-S-Fe que podría favorecer el enlace Fe-Fe y, por lo tanto, el orden de enlace Fe-Fe es muy pequeño (tabla 4.2).

Del análisis de los orbitales moleculares correspondientes a las estructuras hidrogenadas, se encuentran algunas semejanzas que se presentan a continuación:

i) En los tres sistemas hidrogenados, los dos orbitales moleculares de menor energía implican interacciones de las funciones tipo *s* de los átomos de hidrógeno y de los átomos de azufre, lo cual favorece la formación del enlace S-H tipo σ de enlace y la correspondiente interacción de antienlace σ^* .

ii) El incremento en el orden de enlace metal-metal para los sistemas $\text{Fe}_2(\text{SH})_2$ y $\text{FeMo}(\text{SH})_2$ con respecto a los sistemas no hidrogenados, puede entenderse en virtud de la estabilización de un orbital molecular de naturaleza enlazante que representa la interacción M-R-M' (donde R=SH, M y M' representan a los átomos metálicos, Fe y/o Mo) antes mencionada. Este orbital molecular (figura 4.3), se encuentra en los tres sistemas hidrogenados y contiene principalmente, contribuciones de los orbitales tipo d_{yz} de los centros metálicos, las funciones *s* y p_y de los átomos de azufre y por último, orbitales tipo *s* del hidrógeno interactuando enlazantemente con los orbitales p_y de los átomos de azufre.

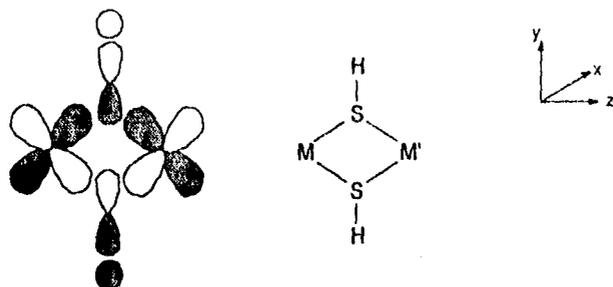


Figura 4.3. Representación del orbital molecular enlazante. Se aprecia la participación de los orbitales tipo d_{yz} de los centros metálicos con los orbitales s y p_y de los átomos de azufre. M y M' representan a los átomos metálicos Fe o Mo.

Como se discutirá posteriormente, este orbital molecular representa el canal de transferencia de carga asociado con la mayor capacidad de estos sistemas para disociar a la molécula de hidrógeno.

iii) Adicionalmente, en las estructuras $\text{Fe}_2(\text{SH})_2$ y $\text{Mo}_2(\text{SH})_2$, se encuentra otro orbital estable de naturaleza enlazante en el cual, participan funciones tipo s de los átomos metálicos, funciones tipo s y p_y de los átomos de azufre, así como funciones tipo s de los átomos de hidrógeno, en enlace respecto a las funciones p_y (figura 4.4).

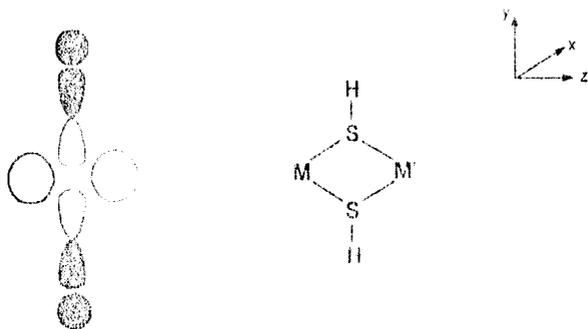
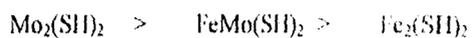


Figura 4.4. Representación del orbital molecular que involucra interacciones enlazantes entre funciones tipo s de los centros metálicos y funciones tipo p_y de azufre en enlace con funciones tipo s de los átomos de hidrógeno.

Un orbital molecular equivalente al anterior para la estructura $\text{FeMo}(\text{SH})_2$, contiene contribuciones importantes de las funciones tipo s y d_{z^2} del átomo de molibdeno en enlace con los orbitales s y p_y del azufre. A su vez, los orbitales p_y de los átomos de azufre interactúan enlazantemente con las funciones tipo s de los átomos de hidrógeno. No obstante, en este orbital no se tiene una contribución importante de las funciones correspondientes al átomo de hierro.

Como una conclusión del presente análisis de carga para los diferentes sistemas modelo considerados, se puede plantear que las estructuras hidrogenadas poseen un mayor carácter tipo d en sus centros metálicos y una menor contribución tipo s en los mismos. Es importante mencionar que la conjunción de estos efectos favorece una ocupación de valencia de tipo d -máxima en los centros metálicos de acuerdo con el siguiente orden:



Como se mencionó anteriormente en la sección de antecedentes, para la reacción más simple $\text{M} + \text{H}_2$, los estados electrónicos responsables de la captura y disociación de la molécula de hidrógeno, se caracterizan justamente por poseer una ocupación de valencia tipo *d*-máxima en el átomo metálico. Así, la presencia del átomo de hidrógeno unido al azufre, al favorecer este tipo de configuración, puede incrementar la capacidad que presentan estos sistemas hacia la disociación de la molécula de hidrógeno. Los resultados correspondientes a esta última interacción, $\text{M}(\text{SH})_2\text{M}^+ + \text{H}_2$, se presentan en la siguiente sección.

4.2 Interacción con hidrógeno molecular con los sistemas modelo

A continuación se discuten los resultados obtenidos para la interacción lateral (*side-on*) de la molécula de hidrógeno con los diferentes sistemas modelo. Como una convención, la molécula de hidrógeno se aproxima al átomo metálico M' de los fragmentos modelo, manteniendo la simetría correspondiente al grupo puntual C_{2v} (figura 4.5).

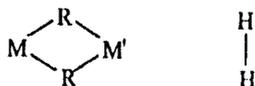


Figura 4.5. Acercamiento lateral del H_2 al centro metálico (*side on*). Se utiliza la notación M' para el átomo metálico más próximo al enlace H-H. $R = S, SH$.

Como se mencionó previamente en la sección de metodología, en esta etapa sólo se permitió la optimización (a nivel MP2) de las distancias H-H y $M'-H$, manteniendo rígida la geometría de las estructuras cíclicas, así como la distancia S-H en el caso de las estructuras hidrogenadas.

En la tabla 4.6 se presentan los resultados obtenidos del análisis de población de Mulliken para la interacción del H_2 con los diferentes sistemas modelo; en esta tabla se incluyen también los órdenes de enlace M- M' , H-H y $M'-H$.

sistema	M'	q(M)	q(M')	q(S)	q(H)	q(H')	M-M'	H-H	M'-H
Mo ₂ S ₂	Mo	5.60	5.71	6.41	—	0.94	2.12	0.88	—
FeMoS ₂	Mo	7.40	5.63	6.45	—	1.03	0.27	0.29	0.59
Fe ₂ S ₂	Fe	7.47	7.41	6.56	—	1.0	0.13	0.81	0.17
Mo ₂ (SH) ₂	Mo	5.48	5.88	6.33	0.95	1.04	1.22	—	0.85
FeMo(SH) ₂	Mo	7.77	5.47	6.40	0.92	1.06	0.66	—	0.85
FeMo(SH) ₂	Fe	5.54	7.55	6.37	0.92	1.16	0.74	0.33	0.60
Fe ₂ (SH) ₂	Fe	7.40	7.70	6.37	1.0	1.07	0.47	0.53	0.40

Tabla 4.6. Cargas q(X) y órdenes de enlace (X-Y). M' es el átomo metálico más próximo al H₂. q(H') representa la carga sobre los átomos de hidrógeno que originalmente pertenecen a la molécula de H₂ que se aproxima al centro metálico M'.

En lo que respecta a la presente investigación, es importante resaltar de esta tabla los resultados obtenidos para el orden de enlace H-H y M'-H, en virtud de que la magnitud del primero puede considerarse como una medida del debilitamiento del enlace H-H, si se toma como referencia el orden de enlace igual a 1 de la molécula de hidrógeno aislada, mientras que el segundo aporta información acerca del proceso de captura del H₂ por estos sistemas. Así, para las estructuras Mo₂S₂ y Fe₂S₂ se obtienen órdenes de enlace H-H relativamente cercanos a la unidad, de lo que se infiere una débil disociación de la molécula de hidrógeno. Por otra parte, a partir de los órdenes de enlace M'-H asociados con estos sistemas (aproximadamente de 0.0 para Mo₂S₂ y 0.17 para Fe₂S₂), se infiere también una pobre interacción del H₂ con estos sistemas.

Un comportamiento notablemente diferente se encuentra para los sistemas $\text{Mo}_2(\text{SH})_2$, $\text{FeMo}(\text{SH})_2$, FeMoS_2 y $\text{Fe}_2(\text{SH})_2$, para los cuales los órdenes de enlace H-H son significativamente menores que la unidad y presentan órdenes de enlace M'-H que sugieren una interacción metal-hidrógeno importante. Como se ha mencionado anteriormente, la conjunción de estos factores puede estar relacionada con la capacidad que presentan estos sistemas hacia la disociación de la molécula de hidrógeno. En la tabla 4.7 se muestran los porcentajes de disociación respecto a la distancia de equilibrio de 0.742 Å de la molécula de hidrógeno aislada, obtenidos para los diferentes sistemas considerados en esta investigación.

sistema	M'	d(H-H)Å	d(M'-H)Å	$\Delta\%$ d(H-H)
Mo_2S_2	Mo	0.76	2.11	2.42
FeMoS_2	Mo	1.05	1.67	41.51
Fe_2S_2	Fe	0.83	1.74	11.86
$\text{Mo}_2(\text{SH})_2$	Mo	1.82	1.64	145.28
$\text{FeMo}(\text{SH})_2$	Mo	1.70	1.67	129.11
$\text{FeMo}(\text{SH})_2$	Fe	1.29	1.53	73.85
$\text{Fe}_2(\text{SH})_2$	Fe	0.96	1.58	29.38

Tabla 4.7. Distancias H-H y M'-H. M' es el átomo metálico más próximo al H_2 ; $\Delta\%$ representa el incremento de la distancia H-H con respecto a la distancia de equilibrio en la molécula aislada (0.742Å).

En la tabla anterior, se observan diferencias importantes en el comportamiento de los sistemas moleculares frente a la molécula de hidrógeno. Entre otras, se destacan las siguientes:

1) El sistema $\text{Mo}_2(\text{SH})_2\text{H}_2$ presenta la mayor disociación de la molécula de hidrógeno (145.28 %), mientras que el menor porcentaje de disociación corresponde al sistema $\text{Mo}_2\text{S}_2\text{H}_2$ (2.42 %). De lo anterior se observa que la presencia del los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de azufre, es un factor determinante sobre la capacidad para disociar al H_2 .

2) Para la reacción $\text{Fe}(\text{SH})_2\text{Mo} + \text{H}_2$ (para $\text{M}'=\text{Mo}$), se observa una elongación de 129.1% en la distancia H-H, respecto a la distancia de equilibrio de la molécula de hidrógeno aislada, mientras que para la estructura no hidrogenada el incremento en esta distancia es de sólo el 41.5%.

3) Por otra parte, la interacción de la molécula de hidrógeno con el sistema $\text{Fe}(\text{SH})_2\text{Mo}$ cuando $\text{M}'=\text{Fe}$ (acercamiento por el lado del hierro) se tiene un incremento relativo en la distancia H-H del 73.8%, mientras que para la estructura $\text{Fe}_2(\text{SH})_2\text{H}_2$, este porcentaje de disociación es sólo el 29.3%. Estos resultados, sugieren que la interacción Mo-Fe es un factor importante sobre el la capacidad que tiene el hierro para disociar al H_2 .

4) Para las estructuras hidrogenadas, la variación del porcentaje en el incremento de la distancia H-H tiene el siguiente orden:



Es importante notar que para el caso de las estructuras no hidrogenadas, el porcentaje de disociación es en todos los casos menor respecto a las correspondientes estructuras hidrogenadas. Posteriormente se analizará este resultado en términos de la existencia de un canal de transferencia de carga del centro metálico a la molécula de hidrógeno presente en todas las estructuras modelo hidrogenadas.

Como ya se ha mencionado, de acuerdo con los resultados obtenidos para la reacción más simple $M' + H_2$, el mecanismo propuesto para que se lleve a cabo la disociación de la molécula de hidrógeno por el átomo metálico, implica una transferencia de carga desde el centro metálico hacia el orbital σ^* de la molécula de hidrógeno. Este proceso se favorece en la medida en que el centro metálico posee una configuración de valencia de tipo d -máxima, es decir, todos los electrones de valencia del centro metálico ocupando orbitales tipo d ⁽⁶⁾. Para la interacción lateral (*side-on*), correspondiente a la simetría C_{2v} , se puede esquematizar este proceso de transferencia de carga de acuerdo con la figura 4.6:

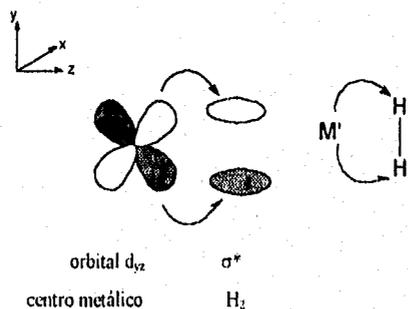


Figura 4.6 Transferencia desde el orbital d_{z^2} del centro metálico hasta el orbital molecular σ^* de la molécula de hidrógeno.

De acuerdo con este esquema, el orbital del centro metálico que interactúa con el orbital σ^* del H_2 es el d_{yz} y, por lo tanto, este orbital representa un canal de transferencia de carga del átomo metálico hacia el orbital σ^* de la molécula de hidrógeno. Así, el proceso de disociación de la molécula de hidrógeno, se favorece en la medida en que el átomo metálico posee una configuración tipo d -máxima y además que el orbital d_{yz} esté doblemente ocupado.

Como se ha mencionado anteriormente y con base en el mecanismo propuesto para la disociación de la molécula de hidrógeno, la distribución de carga en los sistemas hidrogenados tiende hacia una configuración tipo d -máxima y por lo tanto, estos sistemas presentan una mayor capacidad para disociar al hidrógeno molecular.

Previamente, en la figura 4.3 se presentó el orbital que presentan todos los sistemas hidrogenados. Este orbital contiene al canal de transferencia de carga antes mencionado, a saber, el orbital d_{yz} de los centros metálicos. En la presente investigación, se propone como canal de transferencia de carga al orbital presentado en la figura 4.3 dado que contiene los orbitales d_{yz} de los centros metálicos y además orbitales tipo s y p_y de los átomos de azufre que presumiblemente favorecen la transferencia de carga hacia el orbital σ^* de la molécula de hidrógeno.

Las diferencias encontradas según los resultados de la tabla 4.7, pueden atribuirse a los siguientes factores:

1) En los sistemas Mo_2S_2 y $\text{Mo}_2(\text{SH})_2$, se encuentra un orbital molecular en el que participan predominantemente los orbitales d_{yz} de los átomos de molibdeno, los orbitales s y p_y de los átomos de azufre y en la estructura hidrogenada, los orbitales tipo s de los átomos de hidrógeno unidos al azufre interactuando en enlace con los orbitales tipo p_y y en antienlace con los orbitales tipo s de azufre (figura 4.7).

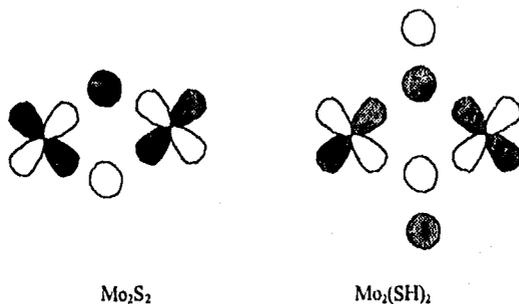


Figura 4.7. Representación de los orbitales moleculares para a) Mo_2S_2 y b) $\text{Mo}_2(\text{SH})_2$.

Según el orden creciente en energía en el que aparecen los orbitales moleculares, este orbital molecular aparece en tercer lugar para el sistema $\text{Mo}_2(\text{SH})_2$ mientras que para la estructura Mo_2S_2 aparece en sexto lugar. En este sentido, se encuentra que el orbital molecular que contiene el canal de transferencia de carga se estabiliza en el sistema $\text{Mo}_2(\text{SH})_2$ mientras que para el sistema Mo_2S_2 este canal se encuentra disminuido por la interacción antienlazante de los orbitales tipo s de los átomos de azufre.

Así, el comportamiento que presenta el sistema $\text{Mo}_2(\text{SH})_2$ frente a la molécula de hidrógeno puede atribuirse a dos factores: por un lado, la mayor carga en orbitales d del átomo de molibdeno lo cual tiende a favorecer una configuración tipo d -máxima y por el otro, la estabilización del orbital molecular que contiene el canal de transferencia de carga del centro metálico hacia el orbital σ^* de la molécula de hidrógeno.

Por otro lado, el $\text{FeMo}(\text{SH})_2$ (para $\text{M}'=\text{Mo}$) presenta, como todos los sistemas hidrogenados, el canal apropiado para la disociación del H_2 mientras que en el sistema FeMoS_2 , como se mencionó anteriormente, se encuentra un orbital que representa un posible canal de transferencia de carga dado que contiene el orbital d_{yz} del átomo de molibdeno interactuando con orbitales p_z de los átomos de azufre, aunque no contiene participación de las funciones de base del átomo de hierro (figura 4.2).

Por último, de acuerdo a los resultados de la tabla 4.7, el sistema $\text{FeMo}(\text{SH})_2$ (para $\text{M}'=\text{Fe}$) elonga el enlace H-H de la molécula de hidrógeno en mayor proporción que el sistema $\text{Fe}_2(\text{SH})_2$. Ambas estructuras contienen el canal de transferencia de carga (figura 4.3), sin embargo, en las tablas 4.4 y 4.5 se observa que la carga en la capa d del hierro en el sistema $\text{FeMo}(\text{SH})_2$ es de 7.037, mientras que la carga de hierro en el sistema $\text{Fe}_2(\text{SH})_2$ es de 6.748, es decir, es mayor en $\text{FeMo}(\text{SH})_2$ que en $\text{Fe}_2(\text{SH})_2$. Es interesante destacar que el átomo de hierro está más próximo a la configuración d -máxima en el sistema $\text{FeMo}(\text{SH})_2$ que en $\text{Fe}_2(\text{SH})_2$, lo cual explica en principio el mayor efecto disociante del sistema $\text{FeMo}(\text{SH})_2$ con respecto a $\text{Fe}_2(\text{SH})_2$.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

1.- A partir del análisis de los resultados obtenidos en la presente investigación, se encuentra que el orden de enlace metal-metal está correlacionado con la interacción metal-azufre-metal dentro del fragmento rómbico, es decir, los sistemas que presentan esta interacción presentan los mayores órdenes de enlace metal-metal.

2.- En efecto, el entorno químico que rodea al centro metálico es determinante sobre la capacidad que presentan los sistemas moleculares estudiados para disociar a la molécula de hidrógeno. Se encuentra que la presencia de los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de azufre tiene dos efectos: por un lado, favorece la configuración tipo *d*-máxima sobre los centros metálicos y, por el otro, se estabiliza el canal de reacción responsable de la disociación del H₂ en estos sistemas. Ambos efectos son importantes para la disociación de la molécula de hidrógeno, según la hipótesis de la configuración reactiva tipo *d*-máxima y el proceso de transferencia de carga del centro metálico hacia la molécula de hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Burgess, B. K. The Iron-Molybdenum cofactor of nitrogenase. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1377.
- 2.- Vahrenkamp, H. Sulfur atoms as ligands in metal complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 322
- 3.- Dubois, M. R. Catalytic applications of transition-metal complexes with sulfide ligands. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 75.
- 4.- Ruiz, M.E., García-Prieto, J., Novaro, O. Theoretical studies of photoexcited state Cu atom reactions. I. Excited state responsible for H₂ capture. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1529.
- 5.- Balasubramanian, K. CASSCF/CI calculations of electronic states and potential energy surfaces of PtH₂. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2800.
- 6.- Colmenares-Landín, F.; Castillo, S., Martínez-Magadan J.M.; Novaro, O.; Poulain, E. Role of excited states of maximal d-shell occupancy in the Ru + H₂ reaction. *Chem. Phys. Letters*, **1992**, *189*, 378.
- 7.- Siegbahn, P.E. & Blomberg, M. Potential energy surfaces of MH₂ (M = Co, Fe and Cu). *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1373.
- 8.- Balasubramanian, K. & Junqing, L. Potential energy surfaces for the Mo+H₂ reaction: Colinear versus perpendicular collisions. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 545.
- 9.- Kim, J., & Rees, C. D. Nitrogenase and Biological Nitrogen Fixation. *Biochemistry*. **1994**, *33*, 389.
- 10.- Chunwan, L.; Jianmin, H.; Zhenyang, L.; y Jiayi, L. The bonding properties of Mo-Fe-S clusters., *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *29*, 701.
- 11.- Sztrenberg, L. & Jesowska-Trzciatowska, B. Fe-Mo-S complexes in the light of the molecular orbital theory. *J. Organometallic. Chem.* **1989**, *371*, 361.

- 12.- Coucouvanis, D. Fe-M-S complexes derived from MS_4^{2-} anions (M=Mo, W) and their possible relevance as analogues for structural features in the Mo site nitrogenase. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 201.
- 13.- Ciurli, S & Holm, R.H. Insertion of $[MoFe_3S_4]^{3+}$ cores into a semirigid trithiolate cavitand ligand: Regiospecific reactions at a Vanadium site similar to that in nitrogenase. *Inorg.Chem.* **1989**, *28*, 1685.
- 14.- Coucouvanis, D. Use of preassembled Fe/S and Fe/Mo/S clusters in the stepwise synthesis of potential analogue for the Fe/Mo/S site in nitrogenase. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 1.
- 15.- Zhuang, B., Chen, P., Huang, L. & Lu, J. Molybdenum(tungsten)-iron-sulphur clusters with low valence molybdenum (tungsten) atoms: Synthesis, structure and properties of a new M-Fe-S cluster containing an $M(\mu_3-S)_2Fe_2$ core with an M^0 atom $[Et_4N][MFe_2S_2(CO)_8(S_2CNEt_2)]$ (M=Mo, W). *Polyhedron* **1992**, *11*, 127.
- 16.- Liu, H. I.; Filipponi, A.; Gavini, N.; Burgess, B. K.; Hedman, B.; Cicco, A. D.; Natoli, C. R.; Hodgson, K. O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2418.
- 17.- Hoffmann, R. & Deng, H. How N_2 might be activated by the FeMo-cofactor in nitrogenase. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1062.
- 18.- Deeth, R.J. & Field, C. N. A computational study of metal-dinitrogen coordination. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1943.
- 19.- Sellman, D. X-ray structure analysis of FeMo nitrogenase-Is the problem of N_2 fixation solved?. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 64.
- 20.- Casewit, C. J., Coons, D.E. Wright, L.L., Mileer, W.K. & DuBois, R. *Organometallics.* **1986**, *5*, 951.
- 21.- Dubois, R.M., VanDerveer, M.C., Dubois, D.L., Haltiwanger, R.C., Miller, W. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7456.
- 22.- Dubois, R.M., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3710.
- 23.- Itoh, T., Nagano, T., Hirobe, M. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21* 1343.
- 24.- Inoue, H., Susuki, M.; Fujimoto, N. *J.Org. Chem.* **1979**, *44*, 1722.

- 25.-Inoue, H., Fujimoto, N., Imoto, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 412
- 26.- Itoh, T., Nagano, T., Hirobe, M. *Chem. Pharm. Bull.* 1986, 34, 2113.
- 27.-Imasaka, Y., Tanaka, K., Tanaka, T. *Chem. Lett.* 1983, 897.
- 28.-Blomberg, M., Brandemark, U., Panas, Y., Siegbahn, P. & Wahlgren, U., en "Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry"; Veillard, A. De; Reidel: Dordrecht, 1985; pp 1-13.
- 29- Morse, M.D., Geusic, M.E., Heath, J.R., & Smalley, R.E. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 2293.
- 30.-Szabo, Atila; Ostund, Neil S. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* McGraw-Hill. USA 1982
- 31.- Christiansen, P.A., Lee S. Y., & Pitzer, K.S. Improved *ab initio* effective core potentials for molecular calculations. *J. Chem. Phys.* 1979, 71, 4445.
- 32.- Dupuis, M.; Johnston, F. y Márquez, A. "HONDO 8.5 from Chem-Station", (1994), IBM Corporation, Neighborhood Road, Kingston, New York. 12401.
- 33.-Huheey, E.H.; Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad. 2da. ed. Harla, México, 1981.
- 34.- LaJhon L.A., & Christiansen, P.A. *Ab initio* relativistic effective potentials with spin-orbital operators. III Rb through Xe. *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 2812
- 35.- Hurley, M.M., Fernandez-Pacios L. & Christiansen, P.A. *Ab initio* relativistic effective potentials with spin-orbital operators. II K through Kr. *J. Chem. Phys.* 1986, 84, 6840.
- 36.- Fernandez-Pacios L. & Gómez, P.C. *Int. J. of Quantum Chemistry.* 1994, 49, 817.
- 37.- Fernandez-Pacios L.; & Christiansen, P.A. *Ab initio* relativistic effective potentials with spin-orbital operators. I Li through Ar. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 2664.
- 38.-Duijneveldt, F.B., IBM Res.Rep. RJ 1971, 445.
- 39.- Mayer, I. *Chem. Phys. Letters*, 1983, 97, 270.

- 40.- Boyly, C. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269-10280.
- 41.- Colmenares-Landín, F.; (Tesis) "Estudio químico cuántico de la activación de hidrógeno molecular por rutenio." Facultad de Química. UNAM. México, **1990**.
- 42.- Martínez-Magadán, J.M.; (Tesis) "Estudio químico cuántico de la interacción de M (Zn, Ga), M^+ y M^{2+} con la molécula de hidrógeno". Facultad de Química. UNAM. México **1992**.