



# Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
"CUAUTITLAN"

"Estudio Teórico de Fijación de Nitrógeno  
Sobre  $\text{Mo}_2$ "

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
QUIMICO  
P R E S E N T A  
FERNANDO COLMENARES LANDÍN

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. ANDONI GARRITZ RUIZ



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 está 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.

## INDICE

|   |    |
|---|----|
| INTRODUCCION  | 1  |
| CAPITULO I ASPECTOS BIOLOGICOS DE LA FIJACION DEL NITROGENO.  | 7  |
| 1.1.-El ciclo del nitrógeno.  | 7  |
| 1.2.-La enzima nitrogenasa.   | 9  |
| 1.3.-El cofactor FeMoco.  | 12 |
| CAPITULO II LA QUIMICA DEL NITROGENO EN RELACION A LOS METALES DE TRANSICION.                       | 19 |
| 2.1.-Estructuras con $N_2$ ligado a centros metálicos.  | 19 |
| 2.2.-Mecanismo de reducción del $N_2$   | 23 |
| 2.3.-Otros sistemas fijadores de nitrógeno.   | 25 |
| CAPITULO III CONSIDERACIONES TEORICAS SOBRE LA INTERACCION DEL $N_2$ CON LOS METALES DE TRANSICION. | 30 |
| 3.1.-Estudios en sistemas monocéntricos $M-N_2$ .   | 30 |
| 3.2.-Estudios en sistemas bicéntricos $M_2-N_2$ .   | 38 |
| CAPITULO IV DESCRIPCION DEL PROBLEMA Y RESULTADOS.  | 41 |
| 4.1.-Planteamiento del modelo.  | 41 |
| 4.2.-Método de cálculo y parámetros empleados.  | 45 |
| 4.3.-Simetría.  | 48 |
| 4.4.-Resultados   | 55 |
| 4.4.1.- Comparación entre las estructuras paralela y perpendicular en función de la distancia Mo-N. | 55 |

|  |    |
|--|----|
| 4.4.2.-Estudio de la energía como una función de la distancia Mo-N para la estructura perpendicular en el intervalo $3.44 < d_{\text{Mo-N}} < 3.85$ u.a. | 69 |
| 4.4.3.-Estabilidad como una función de la polarización del espín en la estructura perpendicular.   | 75 |
| CONCLUSIONES   | 84 |
| BIBLIOGRAFIA   | 89 |

## INTRODUCCION

En las últimas tres décadas se ha verificado un notable desarrollo en lo que concierne a los avances científicos - logrados en el área de la fijación del nitrógeno: la conversión del dinitrógeno en compuestos utilizables por las plantas (principalmente amoníaco y nitratos).

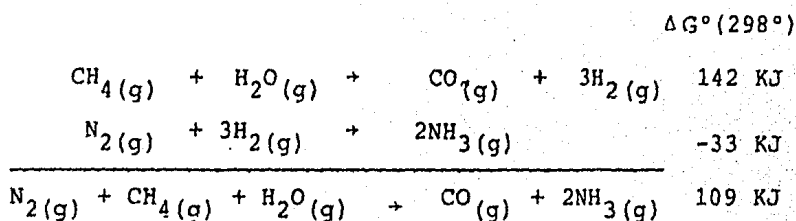
Este desarrollo, de ninguna manera casual, responde a expectativas ecológicas y económicas que incluyen, entre otras, la pérdida de nitrógeno aprovechable debida a los procesos de desnitrificación, la necesidad de conservar los combustibles fósiles y el aumento constante de la población mundial <sup>(1)</sup>.

Todos los sistemas biológicos requieren de la presencia de este elemento, por demás abundante en la naturaleza como  $N_2$ . No obstante, la mayoría de los seres vivos no pueden disponer del nitrógeno molecular para producir su materia nitrogenada; estos organismos aprovechan el nitrógeno como amoníaco y nitrato, en el caso de las plantas, e incluso en formas más elaboradas (aminoácidos, por ejemplo) en el caso de los animales.

La entrada de este elemento a la biósfera, en forma de amoníaco, se debe al fenómeno de fijación reductiva que se verifica naturalmente en algunas bacterias, así como a la conversión industrial de  $N_2$  en  $NH_3$  a través del proceso Bosch-Haber.

En realidad, un alto porcentaje del nitrógeno disponible en el mundo biológico, proviene de estas dos contribuciones (63% debido a la acción enzimática y 25% por vía industrial, aproximadamente).

La reacción global que se verifica en una planta industrial típica de amoníaco<sup>(2)</sup>, se presenta a continuación:



$$\Delta G^\circ = 54.5 \text{ KJ/mol de NH}_3$$

$$\Delta H^\circ = 57.5 \text{ KJ/mol de NH}_3$$

Los valores de  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta H^\circ$  justifican, dentro del proceso Haber, la necesidad de un catalizador a elevadas presiones y temperaturas para convertir el dinitrógeno en amoníaco.

A pesar de estos requerimientos y de algunos otros inconvenientes, como son el uso del metano (combustible fósil) y la localización de la producción de amoníaco en plantas-complejas, lo que implica una fuerte dependencia de los costos de transporte, todo parece indicar que el proceso Haber seguirá representando la forma industrial de obtener amoníaco<sup>(3)</sup>.

La necesidad apremiante de elevar la producción de amoníaco, con fines de incrementar la productividad agrícola

(casi todos los fertilizantes están constituidos fundamentalmente por sales amoniacales), ha conducido a la búsqueda de vías alternativas, o al menos complementarias, del proceso Haber.

Posiblemente los esfuerzos más importantes se han dirigido a entender el mecanismo de acción a través del cual ciertas bacterias, en condiciones de temperatura y presión ambientales, transforman el dinitrógeno en amoníaco.

En este sentido, son notables los avances logrados en el estudio biológico de estos organismos. Estas investigaciones abarcan desde la observación y clasificación de los distintos sistemas fijadores de nitrógeno, hasta sofisticados estudios sobre la genética y bioquímica de los mismos.<sup>(4)</sup>

Desde el punto de vista químico, la comprensión de este fenómeno representa un arsenal de información en lo concerniente a catálisis, así como nuevas posibilidades en la producción y uso de fertilizantes.

En el capítulo I, se pone en relieve la información biológica que ha servido de base a las investigaciones químicas realizadas en este contexto.

Por el momento es necesario mencionar que se ha logrado aislar de algunos organismos la enzima responsable del proceso de fijación (la nitrogenasa); se ha extraído de ésta un cofactor estable que muy probablemente contiene el sitio activo de la enzima. Se sabe, además, que este cofactor con

tiene varios átomos de hierro y azufre, así como uno ó dos-  
átomos de molibdeno.

Existe una fuerte tendencia a favor de la proposición-  
de que los átomos de molibdeno interactúan directamente con  
el dinitrógeno, durante el proceso de fijación.

Esta información ha enfocado el objetivo de la investi-  
gación química hacia el estudio de sistemas en los que el-  
dinitrógeno se coordina con uno ó más metales de transición,  
así como al estudio de la capacidad que presentan estos sis-  
temas para producir amoníaco.

El capítulo II, presenta una recopilación de los resul-  
tados experimentales más importantes, obtenidos en la inves-  
tigación de la química del nitrógeno en relación a los meta-  
les de transición. Este capítulo muestra la existencia de -  
compuestos en los cuales la interacción metal-ligante es mo-  
nometálica; asimismo, se encuentran reportados sistemas en-  
donde dicha interacción es bimetálica.

Esta información se torna importante al considerar la-  
presencia de dos átomos de molibdeno (además de los átomos-  
de hierro) en la enzima. La mayoría de los investigadores -  
dedicados a este tema, sugieren una coordinación monometáli-  
ca para el sitio de fijación de la nitrogenasa; sin embargo,  
no se ha descartado la posibilidad de una coordinación bime-  
tálica.

En el capítulo III se discuten los resultados de algu-



nos cálculos teóricos, relacionados con el estudio de la estabilidad relativa que presentan los sistemas mono y bimetálicos, en sus diferentes geometrías de coordinación.

Cabe notar que son pocas las investigaciones teóricas-reportadas sobre compuestos bimetálicos; esto es un indicativo de la necesidad de explorar más profundamente las características que presentan los mismos.

El presente trabajo constituye una modesta contribución en el área de los estudios teóricos sobre sistemas bimetálicos. Con base en la información experimental disponible para la enzima nitrogenasa, se estableció un modelo en el que se consideró la interacción de una molécula de dinitrógeno con un par de átomos de molibdeno. La simplicidad de este modelo permitió estudiar, en cierta medida, la estabilidad relativa de este sistema bimetálico como una función de la geometría de coordinación, la distancia molibdeno nitrógeno y la polarización del espín.

En el capítulo IV se presenta una discusión amplia de estos objetivos (planteamiento del modelo), así como su ubicación en el contexto del método empleado. Se analizan también los aspectos más importantes relacionados con la simetría del sistema; en realidad, la consideración de los requerimientos simétricos, juega un papel relevante tanto a nivel de los cálculos como en la interpretación de la información que arrojan los mismos.

Este capítulo finaliza con la presentación y discusión de los resultados obtenidos para las diversas alternativas estudiadas. El análisis de estos resultados nos permite hacer algunas observaciones respecto a la estabilidad del sistema  $\text{Mo}_2\text{N}_2$ . No obstante, debido a su naturaleza exploratoria, las conclusiones obtenidas de este trabajo representan, más que afirmaciones contundentes, sugerencias a seguir en futuros proyectos de investigación.

## CAPITULO I

## ASPECTOS BIOLOGICOS DE LA FIJACION DEL NITROGENO

## 1.1 EL CICLO DEL NITROGENO

Los principales elementos biológicos, como son el carbono, el nitrógeno, el oxígeno y el azufre, están sujetos a procesos cíclicos, desde el punto de vista ecológico. De estos procesos tal vez el más importante, desde las perspectivas ecológica y económica, es el ciclo del nitrógeno.

En la figura 1 se muestra un esquema del ciclo inorgánico del nitrógeno<sup>(5)</sup>; en dicho esquema se aprecian las transformaciones que sufre este elemento, debido a los diferentes procesos naturales e industriales.

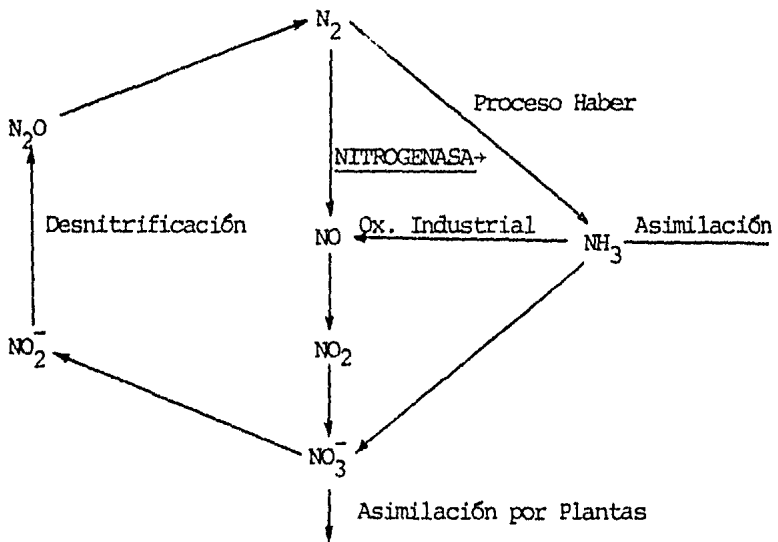


Figura 1. El ciclo inorgánico del nitrógeno.

El nitrógeno molecular es transformado en especies nitrogenadas fijadas mediante procesos reductivos y oxidativos. Por especies nitrogenadas fijadas o nitrógeno fijado, se denomina a los compuestos de nitrógeno que no son  $N_2$ , pero que pudieron provenir de este compuesto.

La fijación reductiva del nitrógeno se verifica en forma natural debido a la acción de la enzima nitrogenasa, e industrialmente mediante el proceso Haber. Se estima que un 63% del nitrógeno total fijado es obtenido a través de la reducción enzimática, mientras que el 25% es producido por el proceso Haber <sup>(5)</sup>.

La cantidad restante del nitrógeno total fijado proviene de la fijación oxidativa: transformaciones del  $N_2$  debidas a procesos de combustión en plantas de fuerza y motores de combustión interna, así como transformaciones en la atmósfera propiciadas por descargas eléctricas.

Se aprecia de estas estimaciones el importante papel que juega el proceso reductivo de fijación natural. No obstante, siendo el nitrógeno un constituyente esencial de -- todas las manifestaciones biológicas, la capacidad para convertirlo de  $N_2$  a amoníaco está restringida a algunas bacterias.

Dentro del contexto ecológico, las bacterias fijadoras de nitrógeno de mayor importancia son las que se encuentran asociadas con las plantas, ya que el nitrógeno así fijado

es suministrado a las raíces de las mismas, donde participa en la formación de proteínas, ácidos nucleicos y otros biopolímeros.

Sin embargo, es importante mencionar que en los suelos pobres o sin abonar, los microbios de vida libre realizan una importante contribución en nitrógeno fijado; de hecho, por ejemplo, las algas cianofíceas suministran una cantidad apreciable de nitrógeno en la tundra, el mar y en los terrenos pedregosos <sup>(1)</sup>.

## 1.2 LA ENZIMA NITROGENASA

Los organismos fijadores de nitrógeno poseen, independientemente de cualquier característica ecológica o fisiológica, una enzima, llamada nitrogenasa, responsable del proceso de reducción.

La nitrogenasa de unos 25 organismos (1978) ha sido aislada y, a pesar de la diversidad de las fuentes bacterianas, no parece variar significativamente en estructura de una especie a otra.

La enzima está formada por dos proteínas diferentes. La mayor de éstas tiene un peso molecular aproximado de -- 220,000 unidades y consta de cuatro subunidades (cadenas de polipéptidos); el peso molecular de la menor es aproximadamente la cuarta parte de la entidad mayor y consiste de dos subunidades.

Las dos proteínas contienen átomos de hierro, siendo

mayor la cantidad de éstos en la proteína grande, en la proteína pequeña se encuentran solamente cuatro átomos metálicos. Ambas proteínas contienen azufre en una cantidad que es esencialmente igual a la de hierro. La proteína mayor tiene, además, dos átomos de molibdeno por molécula, por lo que se le denomina molibdo proteína.

Algunas características importantes en relación a la nitrogenasa se presentan a continuación:

- a) La enzima es destruida por el oxígeno.
- b) Necesita iones  $Mg^{2+}$  para ser activa.
- c) Consume ATP.
- d) Es inhibida por el ADP.
- e) Reduce los iones hidrógeno a gas hidrógeno.
- f) Reduce el  $N_2$  y otras moléculas semejantes con triple enlace (aunque es inhibida por el monóxido de carbono).
- g) Se ha considerado la posible formación de un complejo (sustrato-metal(es) de transición), previo al proceso de reducción.

Existen revisiones que contienen amplias discusiones sobre estas características <sup>(1), (4)</sup>. En realidad, el último inciso sustenta en gran parte la hipótesis fundamental del presente trabajo. La posibilidad de formación de un complejo dinitrógeno-metal(es) de transición, surgió a raíz de un estudio comparativo entre la nitrogenasa y el borohidruro de sodio, reductor natural y reductor de prueba respectivamente.

La reacción del borohidruro de sodio con el isocianuro de metilo (sustrato de nitrogenasa) conduce a los mismos productos de reacción, en relación con los obtenidos por la acción de la enzima sobre el mismo sustrato, cuando éste reacciona con un metal de transición (platino) en forma previa al proceso de reducción<sup>(6)</sup>.

Esto último sugiere la participación de algunos de los átomos metálicos presentes en la enzima (Fe y Mo), en el sitio activo de la misma. La idea de que uno o dos átomos de molibdeno, más que los de hierro, unen los sustratos reducibles es muy favorecida; sin embargo, no existe hasta el momento ninguna prueba firme a favor de esta opinión.

La tendencia a considerar que el sitio de fijación se localiza en la molibdo proteína, se encuentra un tanto apoyada por los resultados obtenidos a partir de los estudios de resonancia paramagnética<sup>(7)</sup>. La molibdo proteína presenta una absorción clara e inconfundible que es alterada ligeramente por un sustrato tal como el acetileno. Asimismo, el espectro de la forma reducida de la hierro proteína\* (la proteína más pequeña), en presencia de  $Mg^{2+}$  y ATP, experimenta cambios importantes en relación al espectro obtenido en ausencia de

\*Esta proteína puede existir en forma oxidada o reducida, dependiendo del número de átomos de hierro reducidos.

En los organismos vivos, la forma reducida se obtiene mediante la acción de ferredoxinas y flavodoxinas sobre la enzima.

estas especies. Estas variaciones se han interpretado en términos de una mayor reactividad química: la hierroproteína se transforma en un agente reductor más fuerte, capaz de producir la forma más reducida de la molibdo proteína -- (aquella que presenta la mayor cantidad de hierro reducido).

La conjunción de esta información sugiere que la molibdo proteína, posiblemente a través de los átomos de molibdeno, está implicada en la captación y reducción de sus tratos como el dinitrógeno, mientras que la hierroproteína reacciona con el ATP, produciendo, a su vez, la forma más reducida de la otra proteína.

### 1.3 EL CÓFACTOR FeMoco

En realidad, el molibdeno juega un papel relevante en las conversiones biológicas de las especies del nitrógeno; no solamente está presente en la nitrogenasa, sino que también se encuentra en la enzima asimilatoria nitrato reductasa de las plantas y de los hongos, así como en la desasimilatoria nitrato reductasa de los microorganismos desnitrificantes<sup>(8)</sup>.

Probablemente intentando encontrar una entidad común en las diferentes molibdoenzimas, Shah y Brill<sup>(9)</sup> aislaron de la nitrogenasa, en 1977, un cofactor estable.

Aunque inicialmente estos investigadores reportaron que este cofactor, conocido como FeMoco, contenía hierro, molibdeno y azufre en una relación atómica de 8(Fe):Mo:6(S),



Ésta sigue en proceso de verificación. No obstante, para fines de identificación del cofactor, se acepta actualmente el intervalo de relación  $(6-8)\text{Fe}:\text{Mo}:(4-6)\text{S}$ .

Resulta importante señalar, que los dos átomos de molibdeno de la molibdo proteína, son extraídos de la misma durante el proceso de obtención del cofactor. De acuerdo a la proposición generalizada de que al menos uno de los átomos de molibdeno está directamente relacionado con el sitio activo de la enzima, se abre entonces la posibilidad de que FeMoco constituya, o contenga, dicho centro de fijación y reducción.

A continuación se resumen los avances logrados en la caracterización de este cofactor, así como las proposiciones y conclusiones que se han obtenido a partir de su estudio.

En lo que concierne a la estabilidad del cofactor, se sabe que es extremadamente sensible al oxígeno; una breve exposición al aire suprime completamente su capacidad activa. También se ha encontrado que es inestable en medio acuoso; esto último sugiere que la molibdo proteína, estable en medio acuoso, es responsable de mantener un medio aprótico en el sitio de FeMoco dentro de la enzima<sup>(9)</sup>.

En base al comportamiento que presenta FeMoco en resinas de intercambio, se deduce que es una estructura aniónica<sup>(10)</sup>, por lo que probablemente contiene componentes --

adicionales que producen la carga neta negativa.

La posibilidad de un componente orgánico en FeMoco ha sido casi descartada, debido a que no se han detectado en él aminoácidos, azúcares, ácido lipoico ni coenzima A (originalmente propuestos); además, la acción de ciertos agentes complejantes (citrato, tiofenol y EDTA) <sup>(10)</sup> sobre el cofactor, sugiere que éste tiene coordinación lábil en alguno de sus centros metálicos, por lo que es poco probable que esté inmerso o escondido en un componente orgánico.

Para justificar la carga neta sobre el cofactor, se ha propuesto la presencia de ciertos ligantes como pueden ser los cloruros, citratos y fosfatos; no obstante, existe evidencia de que estos ligantes son fácilmente intercambiables <sup>(11)</sup>.

En lo que concierne a los posibles arreglos o cúmulos dentro de FeMoco, es poca la información de que se dispone; no se ha encontrado evidencia de  $Fe_4S_4$  o  $Fe_2S_2$  <sup>(12)</sup>, por lo que, aunque el hierro y el azufre están presentes en el cofactor, el arreglo en el que participan todavía no ha sido reconocido.

Un hecho interesante, es que el tetratiomolibdato(2-)  $MoS_4^{2-}$ , reacciona en solución de N-metilformamida (disolvente en que se logró extraer FeMoco), con  $Fe^{2+}$ ; aunque los productos de esta reacción no han sido identificados (1982), los tiomolibdatos representan hasta ahora algunas de las especies

viales para formar el componente básico de molibdeno en FeMoco<sup>(13)</sup>.

Una de las conclusiones más importantes, en cuanto a la información proveniente de estudios de espectroscopía Mössbauer y de resonancia paramagnética del electrón en la molibdoproteína, es que los átomos de hierro en ésta se encuentran distribuidos en cuatro entornos espectroscópicamente diferentes, siendo uno de estos el centro de FeMoco<sup>(7)</sup>.

La correlación de un centro EPR(un espín) por molibdeno, sugiere que cada molibdoproteína contiene ya sea dos - centros FeMoco, en cada uno de los cuales se encuentra un átomo de molibdeno, o un centro FeMoco que contiene dos - átomos de molibdeno en distintos sitios espectroscópicos.

Esta última posibilidad es disminuída, aunque no descartada, por las siguientes evidencias experimentales<sup>(13)</sup>:

- a) Los estudios espectroscópicos de absorción de Rayos X no muestran interacciones Mo-Mo,
- b) Los resultados obtenidos a partir de la cromatografía de gel, sugieren que el peso molecular de FeMoco es menor a 800,
- c) No se ha detectado ninguna entidad endógena que aisle o separe los átomos de molibdeno en entornos física y espectroscópicamente diferentes.

Es importante notar que la evidencia experimental presentada en estos puntos, no es lo suficientemente contundente

para descartar la posibilidad de que los dos átomos de molibdeno participen, dentro del mismo sitio activo, en el proceso de fijación.

Como se indica en el inciso "a", el entorno del molibdeno ha sido estudiado tanto en la molibdo proteína como en FeMoco a través del uso de la espectroscopía de absorción de Rayos X (XAS) <sup>(14)</sup>.

Un resultado importante que se desprende de estos estudios, es que para ambos sistemas el entorno de molibdeno es similar, con ligantes primarios de azufre y sin grupos oxo terminales; asimismo, se encuentra que la distancia -- Mo-Mo no es menor de 3.5 Å.

También se encuentran reportados en la literatura los resultados para el análisis de la molibdo proteína, obtenidos en base a la espectroscopía de absorción de Rayos X de estructura fina (EXAFS) <sup>(14)</sup>; éstos se presentan a continuación:

- a) Se detecta la existencia de tres a cuatro enlaces con átomos de azufre a una distancia promedio Mo-S de 2.36 Å.
- b) Existen dos o tres átomos de hierro a una distancia de 2.68 Å de molibdeno.
- c) Aunque todavía no está bien confirmado (1983), uno o dos átomos de azufre pueden encontrarse a una distancia aproximada Mo-S de 2.49 Å.

La aplicación de esta misma técnica sobre FeMoco conduce

a resultados semejantes; no obstante, aparecen especies donadoras de dos o tres átomos de oxígeno o nitrógeno a una distancia del molibdeno de  $2.10 \text{ \AA}^{(11)}$ .

Se piensa que estos donadores pueden provenir de los reactivos utilizados para aislar el cofactor de la molibdo-proteína; en caso afirmativo, este hecho podría ser considerado como una evidencia indirecta de la existencia de -- coordinación lábil en alguno de los centros metálicos.

Desde el punto de vista químico, la información presentada en este capítulo es muy importante. El descubrimiento de organismos fijadores de nitrógeno, el aislamiento de la enzima responsable del proceso, así como la extracción de un cofactor estable a partir de la misma, son acontecimientos que han marcado la pauta a seguir por los químicos, dentro del área de la fijación del nitrógeno.

Posiblemente el cofactor FeMoco represente en la actualidad, el puente de unión entre el fenómeno biológico de la fijación y la herramienta química disponible para su explicación. El conocimiento, todavía incompleto, de la composición y función de este cofactor ha servido de guía en el -- curso de las investigaciones químicas realizadas en este -- campo.

De esta forma, se ha buscado aumentar la comprensión del problema biológico, a partir del estudio de sistemas que implican la interacción del dinitrógeno con metales de tran--

sición, en medios preferentemente azufrados.

En el siguiente capítulo, se presenta un resumen de los adelantos más importantes logrados en esta área.

## CAPITULO II

LA QUIMICA DEL NITROGENO EN RELACION A LOS METALES  
DE TRANSICION2.1 ESTRUCTURAS CON  $N_2$  LIGADO A CENTROS METALICOS

A partir del aislamiento del primer complejo de dinitrógeno por Allen y Senoff<sup>(15)</sup>, en 1965, se ha verificado un notable desarrollo en la síntesis y caracterización de compuestos que contienen  $N_2$  ligado a uno o más átomos metálicos.

Dentro del presente trabajo solamente se intenta revisar, en forma breve, algunos de los sistemas que hasta ahora más información han aportado en lo que concierne a estructura, enlace y reactividad.

No obstante, se presentan referencias de revisiones - generales recientes sobre este tema<sup>(5, 16, 17)</sup>.

Actualmente se aceptan siete posibles estructuras para los sistemas en donde una o más moléculas de dinitrógeno interactúan con uno o más átomos de transición. Estas - estructuras son las siguientes:



1



2



3

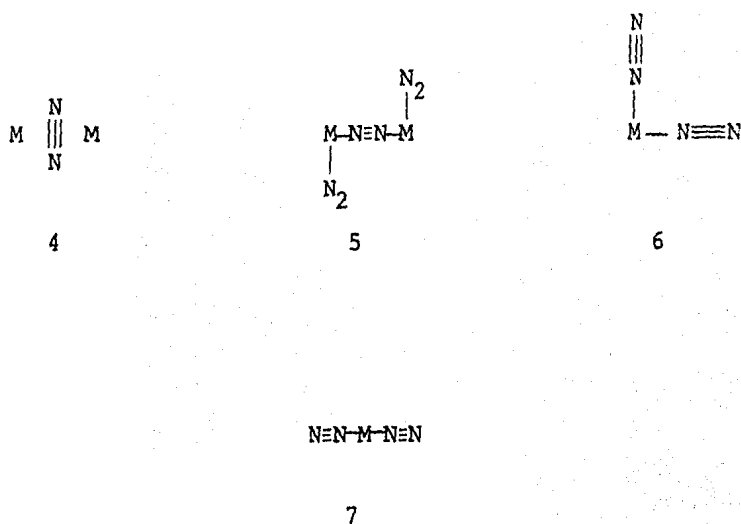
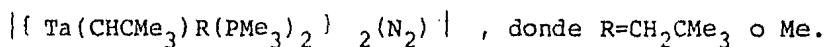


Figura 2. Modos de coordinación en los diversos complejos de nitrógeno.

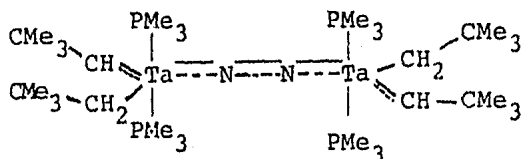
Los compuestos que contienen una molécula de dinitrógeno unida a un metal de transición en la orientación 1 (terminal) se caracterizan por tener una baja reactividad<sup>(5)</sup>. No obstante, se conocen reacciones en las que estos complejos son objeto de ataque nucleofílico sobre el nitrógeno adyacente al átomo metálico.

En cuanto a los compuestos que obedecen la estructura 3 (puente-lineal o paralela), no se tenían pruebas de su reactividad sino hasta hace relativamente poco (1980), cuando se logró aislar complejos del tipo



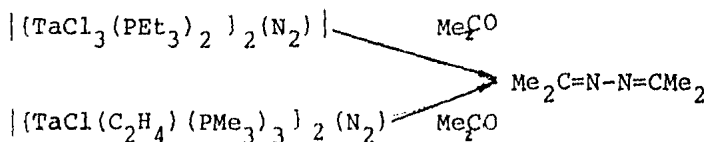


La estructura de estos compuestos, obtenida a través de la técnica de Rayos X, muestra al ligante dinitrógeno enlazado esencialmente como puente, de manera lineal, con una distancia N-N particularmente grande (1.298 Å) (18).



Asimismo, las distancias Ta-N parecen ser más pequeñas (1.837 y 1.842 Å para el caso particular presentado), lo que denota que el sistema de enlace tiene un alto porcentaje de la forma Ta=N-N=Ta. Se observa de esta información la tendencia que presenta el tantalio a formar enlaces múltiples con el nitrógeno.

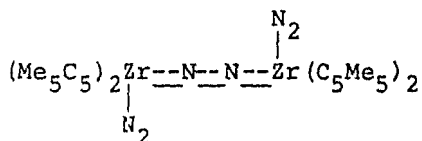
Otros complejos de esta misma clase que se han logrado sintetizar son:  $\{ \text{TaCl}_3(\text{thf})_2 \}_2(\text{N}_2)$ ,  $\{ \text{TaCl}_3(\text{PET}_3)_2 \}_2(\text{N}_2)$  y  $\{ \text{TaCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3 \}_2(\text{N}_2)$ . Estos compuestos son de gran interés debido a su posible alta reactividad. En realidad, sólo se ha reportado una reacción para estos complejos, pero ésta presenta características únicas: el ligante dinitrógeno en puente reacciona con acetona produciendo dimetilcetazina



Para los compuestos con la estructura 4 (perpendicular en puente) no se tiene mucha información; en los dos casos-reportados (1978), la distancia N-N es excesivamente grande, pero debido a la estructura complicada de los complejos en que esto ocurre ( $\{[(\text{PhLi})_3\text{Ni}]_2(\text{N}_2)2\text{Et}_2\text{O}\}_2$ )<sup>(19)</sup> y  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Na}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$   $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}\}_2\text{N}_2\text{NaLi}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ )<sup>(20)</sup>, posiblemente el nitrógeno se comporte como un anión ligante.

Un caso representativo de los compuestos que poseen la estructura 5 es  $\{[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{N}_2)]_2(\text{N}_2)\}$ , el cual reacciona con HCl obteniéndose, entre otros productos, hidrazina<sup>(21)</sup>.

El compuesto análogo de zirconio también ha sido preparado y, debido a su mayor estabilidad, ha permitido un estudio más detallado de su protonación. La estructura que se observa por rayos X es:



El mecanismo para la reacción de protonación sostiene que un dinitrógeno terminal es protonado, lo que provoca la pérdida del otro ligante terminal, conduciendo a la formación del complejo bis-diazenido  $[\text{Zr}(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{N}_2\text{H})_2]$ ; una segunda protonación produce el diazeno, a partir del cual se forma dinitrógeno e hidrazina.

La reducción en cuatro electrones de una molécula -

de dinitrógeno, puede resultar de la acción concertada de los dos iones metálicos  $d^2$  (formalmente Zr(II)) sobre una molécula de dinitrógeno; sin embargo, no ha sido establecido el mecanismo mediante el cual procede esta reacción<sup>(5)</sup>.

Los complejos de dinitrógeno que contienen las estructuras 6 y 7 se han estudiado extensamente; es relevante el desarrollo alcanzado en el estudio de los complejos bis-dinitrógeno cis y trans de los metales de transición Mo(0) y W(0), cuando el átomo metálico está coordinado a cuatro -- fosfinas terciarias.

## 2.2 MECANISMO DE REDUCCION DEL $N_2$

Dentro de esta área (desarrollada en general en medio no acuoso) el mayor esfuerzo se ha encauzado a la comprensión del mecanismo de conversión del dinitrógeno en amoníaco, así como al desarrollo de un proceso cíclico para la síntesis de amoníaco-hidrazina.

Aunque este no es el interés primordial de esta tesis, se presentan a continuación algunos aspectos interesantes de este tema.

Una reacción particularmente importante es la siguiente:

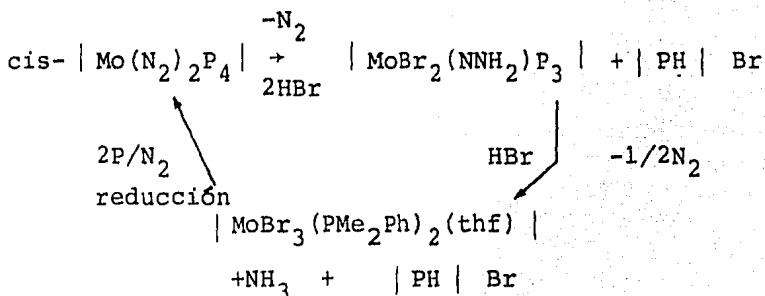
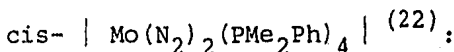
$$\text{cis-} \left[ \text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4 \right] \xrightarrow[\text{MeOH}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{productos metálicos}$$

se sabe que los complejos hidrazido (-2) ( $\text{NNH}_2$ ) son intermedios para esta reacción<sup>(22)</sup>; sin embargo, el mecanismo global para este proceso de reducción no ha sido establecido (1982).

Para los complejos del tipo  $[\text{MoX}_2(\text{NNH}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$

(donde X=Br o I), protonaciones posteriores conducen a la formación de  $\text{NH}_3$  y  $1/2\text{N}_2$  por átomo de molibdeno, así como especies de Mo(III) que ponen de manifiesto la transferencia de tres electrones al  $\text{N}_2$ .

A partir de los compuestos de Mo(III) obtenidos se puede regenerar, por reducción, el complejo inicial



donde  $\text{P}=\text{PMe}_2\text{Ph}$ .

Por otro lado, se sabe que la formación de  $\left| \text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4 \right|$  a partir de  $\left| \text{MoH}_4(\text{PPh}_2\text{Me})_4 \right|$  procede a una velocidad razonable en condiciones fotolíticas<sup>(23)</sup>; esto puede ser relevante en el estudio de la toma inicial de nitrógeno por la nitrogenasa, ya que se establece la posibilidad de un ciclo global para la producción de amoníaco a partir del dinitrógeno.

En lo que concierne al tungsteno, se ha logrado aislar, a partir de sistemas hidrazido(2-), los complejos hidruro hidrazido (2-); un ejemplo de éstos es  $\left| \text{WHCl}_3(\text{NNH}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \right|$ , mismo que pierde un protón en solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  produciendo

el complejo paramagnético hidrazido (2-) cis- $[\text{WCl}_3(\text{NNH}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ .

La estructura que se obtiene para este último complejo por rayos X<sup>(24)</sup> revela la planaridad del fragmento  $\text{W}=\text{N}-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ .

La linealidad del grupo  $\text{W}=\text{N}-\text{N}$ , así como las distancias relativamente cortas que se han determinado para  $\text{W}-\text{N}$  y  $\text{N}-\text{N}$ , sugieren que el metal se comporta como un donador de cuatro electrones, lo que conlleva a la existencia de componentes con enlaces múltiples en la secuencia de reducción<sup>(16)</sup>.

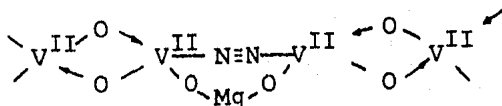
### 2.3.- OTROS SISTEMAS FIJADORES DE NITROGENO.

La reacción de  $[\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$  con  $\text{MgEt}_2$  que produce  $[\text{Co}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3\text{Mg}(\text{thf})_2]$ , resulta ser de interés desde el punto de vista de la fijación del nitrógeno, porque ambos complejos producen hidrazina (0.1-0.3 mol/átomo de Co) y trazas de  $\text{NH}_3$  bajo hidrólisis ácida<sup>(25)</sup>. La única forma diferente-conocida (1982) de producir hidruros de nitrógeno (principalmente hidrazina) a partir de elementos del grupo VIII, es a través de la reducción de  $\text{FeCl}_3$  con  $\text{LiPh}$  en presencia de  $\text{N}_2$ , seguido de hidrólisis. Se considera que esta última reacción procede vía especies binucleares de  $\text{Fe}(\text{I})$ <sup>(17)</sup>.

La química del vanadio, en cuanto a la reducción del nitrógeno a amoníaco e hidrazina se refiere, ha mostrado varias tendencias importantes así como novedosas. Por un lado, se han encontrado sistemas de vanadio que pueden reducir al dinitrógeno en hidrazina o amoníaco en condiciones acuosas, mientras que la mayoría de los sistemas que sirven para este pro-

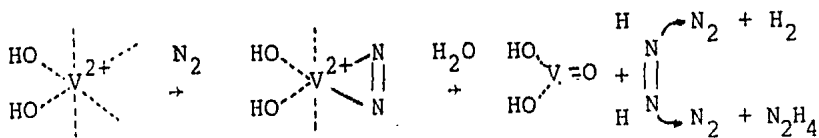
pósito son no acuosos. Por otra parte, aunque no se ha logrado aislar complejos de dinitrógeno intermediarios de estas reacciones, su ocurrencia se puede inferir de datos de velocidad y otras mediciones.

Para el caso del sistema formado por hidróxidos de -- V(II) y Mg(II), la consideración de la información cinética sugiere que el centro activo está constituido por un cúmulo tetranuclear de iones de V(II) (26).



La transferencia de cuatro electrones al puente de dinitrógeno provoca la reducción del mismo, produciendo hidrazina.

Sobre este sistema Schrauzer y colaboradores (27) han propuesto que la reacción implica la reducción de diimida,  $N_2H_2$ , la cual conduce a la formación de dinitrógeno e hidrazina, o se descompone en dinitrógeno e hidrógeno.

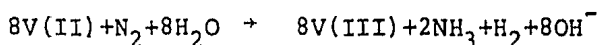


De hecho, proponen una coordinación lateral para una de las etapas del proceso. Schrauzer también ha sugerido un intermediario lateral para el sistema de la nitrogenasa misma.

Otro sistema que reduce dinitrógeno a amoníaco en solución acuosa o en solución alcohol-acuosa es el formado por V(II), catecol y algunos otros dioles aromáticos (26).

En el caso del catecol la reducción se verifica en condiciones estándar y es dependiente del pH, observándose el máximo rendimiento a un pH aproximado de 10. Parte de la capacidad reductora del par V(II) y V(III) se utiliza para formar H<sub>2</sub>.

La reacción se puede establecer como:



La ecuación de velocidad para esta reducción contiene un término de segundo orden en V(II), cuya interpretación lleva a inferir la existencia de un intermediario tetranuclear con un dinitrógeno en puente. Asimismo, dado que la ecuación estequiométrica requiere de ocho electrones, se ha propuesto que dos unidades tetranucleares estén implicadas en la reducción, una de ellas conteniendo el dinitrógeno en puente, que transfiere cuatro electrones para la formación de hidrazina en una primera etapa, mientras que una segunda unidad suministra cuatro electrones adicionales para producir amoníaco e hidrógeno.

Aunque a una menor velocidad, este sistema reproduce las principales funciones de la nitrogenasa pero difiere de ésta, en que reduce el CO a metanol mientras que la nitrogenasa se inhibe en presencia del mismo,

También para el molibdeno se encuentran descritos dos sistemas que pueden formar especies con enlaces N-H en solución acuosa (1982). En el primero de ellos, desarrollado por Schrauzer<sup>(28)</sup>, se lleva a reducción un complejo de molibdeno con borohidruro de sodio en presencia de dinitrógeno, utilizando insulina bovina como ligante para el molibdeno; se piensa que los sitios primarios de enlace son los seis residuos de cisteína del péptido de insulina reducido.

En este sistema, la producción de amoníaco resulta alta, estimándose en 50-60 mol  $\text{NH}_3$ /átomo de Mo.

Existe una inclinación a pensar que esta reacción procede vía un complejo intermediario de dinitrógeno lateral (estructura 2), aunque no existe precedente de este tipo de interacción dentro de la química del molibdeno y no se ha logrado aislar el intermediario.

El segundo sistema de molibdeno que produce, en medio acuoso, compuestos con enlace N-H consiste de una mezcla heterogénea de hidróxidos de molibdeno y magnesio, así como de titanio(III), en presencia de  $\text{N}_2$ .

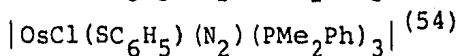
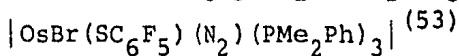
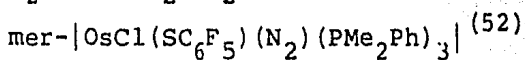
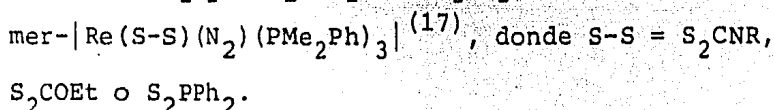
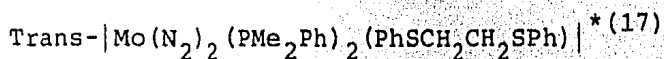
Mediante este sistema se ha logrado producir arriba de 100 moles de  $\text{N}_2\text{H}_4$  y  $\text{NH}_3$  por átomo de molibdeno, cuando la presión del nitrógeno es alta.

Para el mecanismo de la reacción asociada a este sistema, se ha propuesto la existencia de un intermediario binuclear que implica al subsistema  $\text{Mo(III)N}_2\text{Mo(III)}$ <sup>(26)</sup>.



A pesar de los avances logrados hasta ahora en el campo de la química del dinitrógeno y los metales de transición, - es importante señalar que se tiene poca información de sistemas en donde el azufre pueda participar; esta condición se convierte en una limitante importante si se considera el ambiente azufrado existente en la nitrogenasa.

En realidad, solamente se conocen cinco compuestos que presentan interacción simultánea del dinitrógeno y el azufre con metales de transición (1984). Estos complejos son los siguientes:



En resumen, en este capítulo se han presentado dos evidencias experimentales que servirán de hipótesis de partida de los cálculos teóricos que se desarrollan en esta tesis:

a).- Existen complejos binucleares estables del  $\text{N}_2$ , que han sido bien caracterizados.

b).- En varios trabajos se cita la existencia de un intermediario en la reducción donde el  $\text{N}_2$  aparece puenteando dos átomos metálicos.

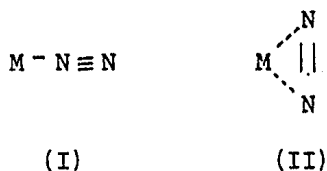
\* La caracterización de este compuesto sigue en proceso de verificación (1984).

## CAPITULO III

## CONSIDERACIONES TEORICAS SOBRE LA INTERACCION

DEL  $N_2$  CON LOS METALES DE TRANSICION3.1 ESTUDIOS EN SISTEMAS MONOCENTRICOS  $M-N_2$ 

A continuación se resumen las contribuciones teóricas más importantes sobre la estabilidad relativa de las estructuras terminal(I) y lateral(II) de la coordinación de un di nitrógeno a un metal.



Hsu<sup>(29)</sup> empleando el método Hückel para un cálculo triatómico, concluye que la estructura I es la más estable, independientemente del número de electrones d del metal. Presenta resultados para las configuraciones  $d^6$  y  $d^0$ . En el primer caso, para la estructura I, la mayor estabilidad se obtiene cuando el orbital  $d\pi$  del metal(Figura 3) tiene energía cercana al nivel  $\pi^*$  del  $N_2$ .

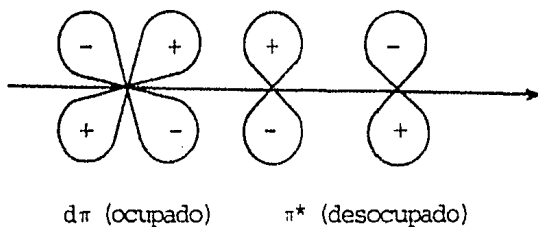


Figura 3.

En este caso, se espera que el metal retrocoordine carga sobre  $\pi^*$ , obteniéndose una carga neta negativa sobre los nitrógenos, lo que estimularía el ataque electrofílico de un  $H^+$  en el proceso de reducción.

Para la configuración  $d^0$ , el complejo se estabiliza conforme el nivel energético del orbital  $d_{xz}$  se aproxima al nivel  $\pi$  de la molécula de  $N_2$ , ya que se propicia la transferencia de carga del orbital  $\pi$  del dinitrógeno al orbital  $d$  desocupado del metal (Figura 4).

Este proceso provoca una disminución en la densidad electrónica del átomo de nitrógeno más alejado del metal, lo que facilita la reducción vía agentes nucleofílicos ( $H^-$  por ejemplo).

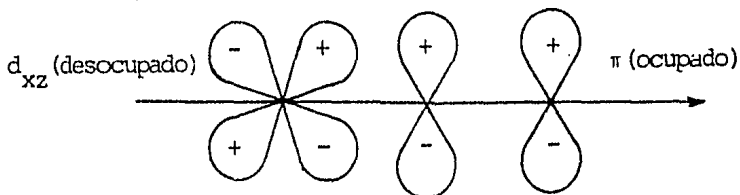
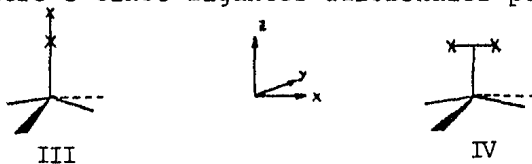


Figura 4.

Hoffmann et al.<sup>(30)</sup>, analizan las estructuras I y II por el método Extended Hückel, pero cuando el metal tiene coordinados cuatro o cinco ligantes adicionales por medio



de enlaces  $\sigma$  (ver III y IV).

En el trabajo de Hoffmann se presenta un diagrama de Walsh<sup>(31)</sup> para la coordenada de deformación entre la estructura III y IV.

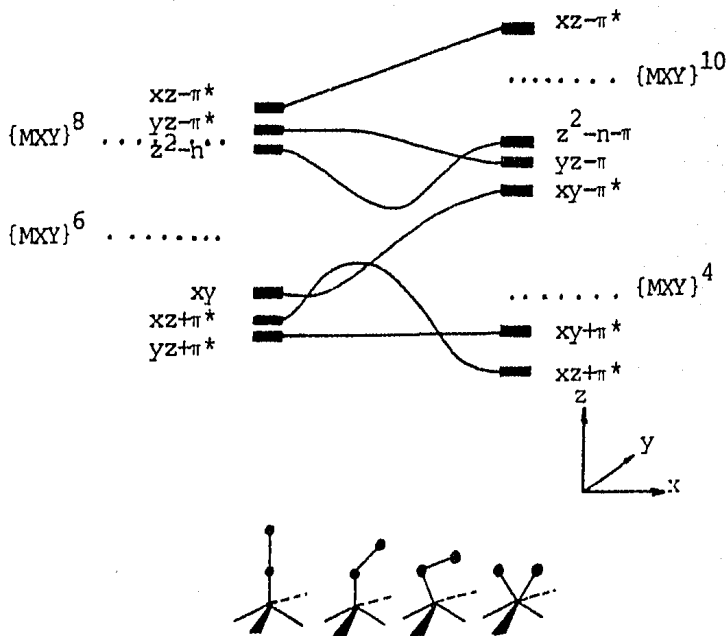


Figura 5.

Para el caso del  $N_2$ , como Hoffmann no incluye en su análisis el orbital  $1\pi_u$ , del número total  $n$  de electrones de la especie  $\{MXY\}^n$ ,  $n-2$  corresponden a electrones  $d$  del metal.

Así, encuentra que la estructura III está favorecida - para las configuraciones  $d^4$ ,  $d^6$  y  $d^{10}$ , mientras que la IV - para las configuraciones  $d^2$  y  $d^8$ .

A pesar de ello, se conocen complejos del tipo  $\{MXY\}^6$  para CO,  $CN^-$ ,  $N_2$ , NO y  $O_2$  con estructuras terminal, "doblada" y lateral (32).

Veillard et al (33), así como Teo y Li (34) incluyen una discusión amplia sobre la transformación terminal-lateral.

H. Veillard (35), al estudiar la interacción de los ligantes  $N_2$  y CO con los metales de transición Fe, Co y Ni a través de cálculos ab-initio LCAO-MO-SCF, encuentra que los efectos de hibridación, tanto a nivel del metal como del ligante, son fundamentales para la descripción del enlace.

Asimismo, observa que la coordinación lateral para el caso del dinitrógeno, resulta energéticamente desfavorable, por lo que su cálculo no apoya las conclusiones de Ozin y Van der Voet (36) respecto a la coordinación lateral que sugieren para la molécula  $CoN_2$ .

Para el caso de la coordinación terminal, los diagramas de las interacciones  $\sigma$  y  $\pi$  para los sistemas  $MN_2$  ( $M=Fe, Co, Ni$ ) obtenidos por Veillard son las siguientes:

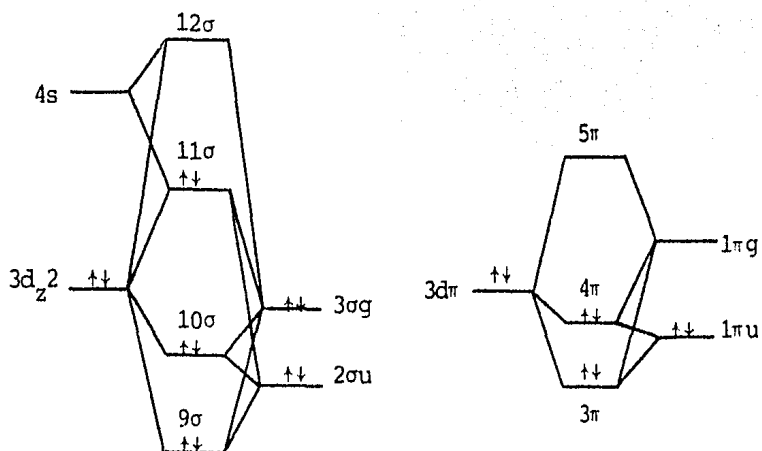


Figura 6.

La hibridación a nivel de los orbitales  $2\sigma_u$  y  $3\sigma_g$  del ligante dinitrógeno, debilita el enlace nitrógeno nitrógeno al disminuir el carácter enlazante del orbital  $3\sigma_g$ .

Esto último puede explicar el decremento en la frecuencia de vibración nitrógeno-nitrógeno, del ligante coordinado en relación al ligante libre; generalmente se acepta que este decremento es debido al efecto de retrocoordinación  $\pi$ , sin embargo, esta explicación no justifica el hecho de que la disminución de la frecuencia sea mayor para el ligante dinitrógeno que para el carbonilo, aún cuando este último observa una mayor tendencia como aceptor  $\pi$ .

Los diagramas correspondientes para la estructura lateral son los siguientes:

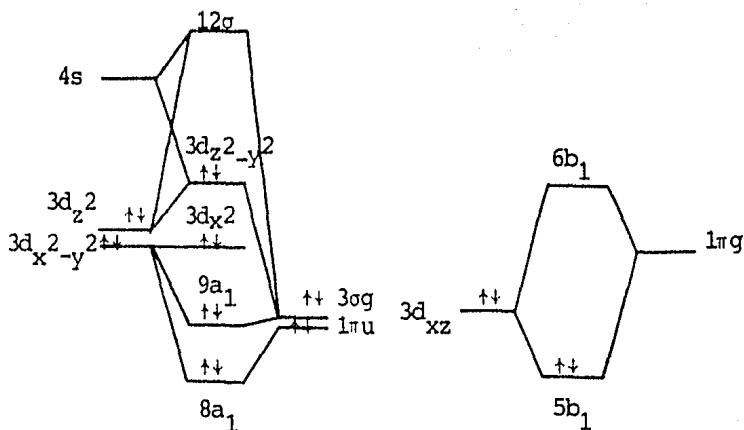


Figura 7.

La interacción  $\sigma$  dominante corresponde a un orbital metálico  $3d$  y al orbital  $1\pi_u$  del ligante; la interacción de tipo  $\pi$  se encuentra limitada, en concordancia con los cálculos de Hsu presentados anteriormente, al orbital  $3d_{xz} - (1\pi_g)_z$  descrito por Chatt y Duncanson<sup>(37)</sup> en su modelo para coordinación de olefinas (Figura 8).

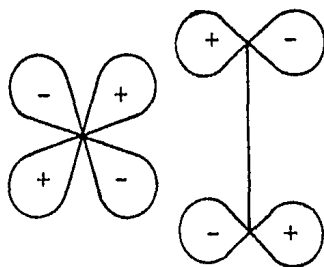


Figura 8.

Es interesante notar que, en los cálculos realizados por Veillard, los estados basales encontrados para las moléculas  $NiN_2$  y  $CoN_2$  poseen una energía desfavorable en relación al metal y ligantes libres, lo que determina una situación de no enlace. Este carácter repulsivo en la inter-



acción metal- ligante puede ser debido a las limitaciones existentes en el conjunto base utilizado o a un error de correlación, por el uso de la aproximación Hartree-Fock.

Ziegler y Rank<sup>(38)</sup> investigaron, a través de cálculos Hartree-Fock-Slater, diferentes ligantes para actuar tanto como donadores  $\sigma$  como receptores  $\pi$ . Utilizando como criterio la transferencia electrónica, encontraron que, en cuanto a capacidad para actuar como donadores  $\sigma$ , los ligantes obedecen al orden  $CS=CO > CNCH_3 > N_2 \approx PF_3$ , mientras que la tendencia como aceptores  $\pi$ , observa la secuencia  $CNCH_3 > CS > CO > PF_3 > N_2$ .

Esto concuerda con la argumentación de Veillard, presentada anteriormente, en cuanto al decremento de la frecuencia de vibración para el ligante dinitrógeno, ya que estos cálculos muestran la mayor capacidad del grupo carbonilo como aceptor  $\pi$ .

Yamabe et al<sup>(39)</sup>, utilizando el método semiempírico CNDO, analizaron la naturaleza del enlace en los complejos  $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ ,  $[CoH(PH_3)_3(N_2)]$  y  $[(PH_3)_2Ni](N_2)$ . De sus resultados concluyen que el efecto de donación  $\sigma$  es la interacción más importante en la formación del enlace metal-nitrógeno, mientras que el efecto de retrocoordinación  $\pi$  debilita el enlace N-N.

En base a esta conclusión, encuentran que el enlace N-N en el complejo lateral es considerablemente débil;

esto es debido al efecto de donación de los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  del dinitrógeno ligante a los orbitales moleculares desocupados del metal, así como a la tendencia del orbital  $\pi^*$  del ligante a aceptar carga de los orbitales ocupados del metal (efecto de retrocoordinación  $\pi$ ).

Encuentran pues, que la coordinación terminal es más estable que la lateral, por lo que sugieren que la reducción del dinitrógeno coordinado en la molécula procede vía un complejo de coordinación lateral, mismo en el que encuentran un mayor debilitamiento en el enlace N-N (forma que se puede activar más fácilmente).

### 3.2 ESTUDIOS DE SISTEMAS BICENTRICOS $M_2-N_2$

Para el caso de los complejos binucleares de dinitrógeno no es mucho el material teórico del que se puede disponer; sin embargo, se presenta a continuación un resumen de los aspectos más relevantes reportados en la literatura.

Lu<sup>(40)</sup>, a través del método Huckel y utilizando teoría gráfica de orbitales moleculares, encuentra que los complejos con coordinación paralela (V), son en general más estables que aquellos complejos que observan una coordinación perpendicular (VI) o una combinación de coordinaciones lateral-terminal (VII).

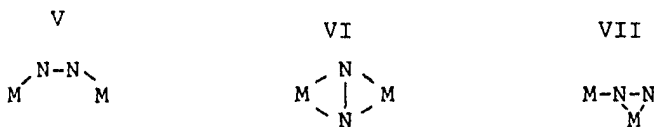


Figura 9.

Asimismo, observa que esto es particularmente cierto en sistemas donde el par de átomos metálicos contiene de 2 a 12 electrones  $d$ . De acuerdo con sus cálculos, la estabilización de las estructuras VI y VII requiere que el número total de electrones  $d$  se encuentre ya sea entre 0 y 3, u 11 y 20 por cada par de átomos metálicos; en todo caso, la estabilidad de los complejos así obtenidos es siempre limitada.

Es interesante notar, sin embargo, que este último -- hecho, ha llevado a Lu y Hsu<sup>(29)</sup> a sugerir que el centro -- activo de la nitrogenasa debe constar al menos de un cúmulo de tres metales de transición en donde simultáneamente co-- existan las coordinaciones lateral y terminal.

Hoffmann et al<sup>(41)</sup>, utilizando el método Extended Hückel, efectuaron también un estudio de los complejos dinucleares de acetileno de la forma  $L_3M(acetileno)ML_3$ , para ambas estructuras, la perpendicular y la paralela.

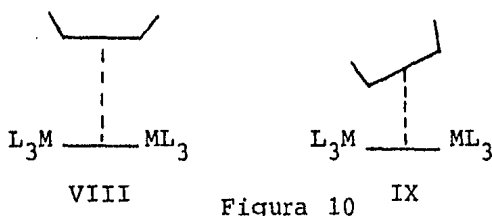


Figura 10

Para la estructura perpendicular reportan la existencia de cuatro orbitales de frontera arriba del bloque  $d^6-d^6$  metálico, así como un enlace metal-metal; en el caso de la --

estructura paralela, encuentran cinco orbitales de frontera arriba de dicho bloque.

En el caso particular del complejo  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)$ , la comparación de datos obtenidos para ambas estructuras, cuando la distancia Co-C es la misma, muestra que la estructura perpendicular es más estable por una diferencia de 2.5 e.V. Los autores sugieren que esta mayor estabilidad es debida al mayor traslape entre los orbitales interactuantes de la estructura perpendicular, lo que favorece un mayor efecto de donación y retrodonación  $\pi$ .

Asimismo observan, que aunque en general las dos estructuras pueden ser estables, la interconversión de una en otra por rotación es un proceso poco probable, debido a los diferentes requerimientos electrónicos y simétricos.

Más adelante, se discutirán las semejanzas y diferencias entre los resultados que aquí se exponen y los obtenidos por nosotros. No obstante, cabe mencionar la importancia que juegan los efectos de donación y retrocoordinación en la interpretación teórica del enlace metal(es)-dinitrógeno. Estos efectos parecen ser importantes tanto en los sistemas monometálicos como en los bimetálicos, aunque de estos últimos, en realidad se tiene poca información.

## CAPITULO IV

## DESCRIPCION DEL PROBLEMA Y RESULTADOS

## 4.1.- PLANTEAMIENTO DEL MODELO.

Hasta la fecha (1985), no se conoce a fondo el mecanismo de acción a través del cual se fija y reduce el dinitrógeno en la enzima nitrogenasa; no obstante, se sabe que en una de sus proteínas contiene, entre otras especies, dos átomos de molibdeno a una distancia de por lo menos 6.6 u.a.\*

Esta distancia, relativamente grande, ha llevado a una gran mayoría de los estudiosos de este tema a pensar que en el centro activo de la enzima, participa solamente un átomo de molibdeno. Sin embargo, no se ha descartado la posibilidad de que los dos átomos de molibdeno estén implicados en el proceso de fijación. De hecho, se han preparado sistemas químicos que reducen el dinitrógeno a amoníaco, en cuyos mecanismos se ha propuesto la acción de especies binucleares. (26)

Por otro lado, se conocen compuestos binucleares de Mo y W con acetileno como ligante (42); las distancias metal-metal reportadas para éstos (aproximadamente 6 u.a.) son también relativamente grandes, hecho importante si se recuerda que el acetileno es reducido por la acción de la nitrogenasa.

En particular, dentro del presente trabajo, se ha considerado interesante estudiar la factibilidad de una interacción binuclear Mo-Mo con la molécula de dinitrógeno en el centro activo de la enzima. Obviamente, hay que considerar--

\* La unidad atómica de longitud es: 1 bohr =  $a_0 = 0.52918 \text{ \AA}$ .

en primera instancia un modelo lo más simple posible.

En este caso se estima que el cúmulo  $\text{Mo}_2\text{N}_2$  y su estructura electrónica pueden arrojar datos valiosos sobre dicha interacción binuclear.

La participación de dos átomos metálicos implica, además, la posibilidad de diferentes modos de coordinación. De esta forma, en un intento de obtener información sobre el sistema  $\text{Mo}_2\text{N}_2$ , se elaboró un estudio teórico que consideró la comparación relativa de dos posibles estructuras:

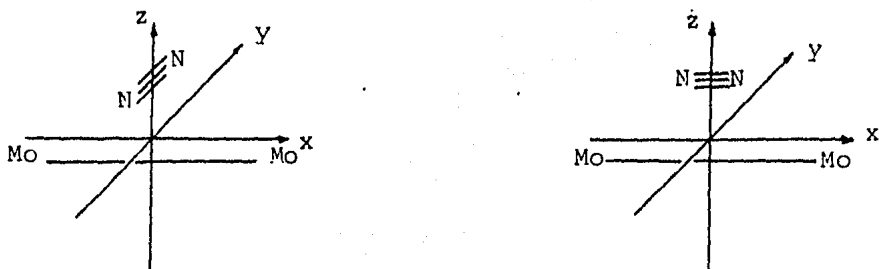


Figura 11

Fundamentalmente, la idea se centró en obtener curvas de energía contra  $d_{\text{Mo-N}}$  para cada estructura; asimismo, se buscó plantear las interacciones más importantes a nivel orbital molecular. Se consideró que las estructuras presentadas en la Figura 11 podrían compararse siempre que la distancia entre Mo y N fuera la misma para ambas. Es decir, entre cada par de cálculos (uno para cada estructura) existe  $d_{\text{Mo-N}}$  como parámetro constante, de tal forma que puede pasarse de-

la estructura perpendicular a la paralela mediante una rotación de  $90^\circ$  seguida de un aumento en la altura  $h$ .

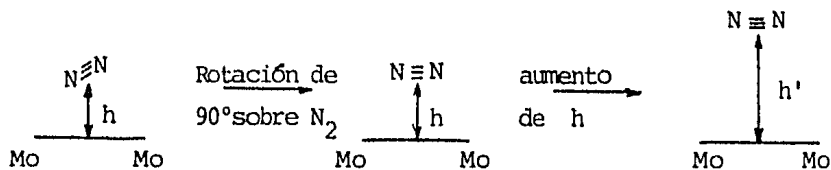


Figura 12. Transformación de una estructura en otra a  $d_{Mo-N}$  constante.

Estas comparaciones están restringidas por los valores de  $h'$ , para la estructura paralela, que definen la tangencia entre esferas (condición intrínseca del método empleado, descrita en la siguiente sección). Por tal motivo, en esta primera parte del trabajo, se realizaron cálculos para  $d_{Mo-N}$  en el intervalo  $(\infty, 3.85 \text{ u.a.})$ , cuyo límite inferior corresponde a la distancia experimental reportada para un compuesto nitrogenado bimetálico<sup>(43)</sup>.

Por otro lado, se estudió la estabilidad de estos sistemas como una función de la polarización del espín, cuando ésta podía variar de  $n^\uparrow - n^\downarrow = 0$  (donde  $n$  es el número de estados ocupados con un espín  $\uparrow$  o  $\downarrow$ , respectivamente) hasta  $n^\uparrow - n^\downarrow = 8$ . De esta forma, se analizó el efecto de estabilidad debido a la presencia de un espín neto sobre los molibdenos, es decir, la competencia entre una configuración con espín restringido estabilizada por los enlaces químicos

Mo-N, frente a otra donde la estabilización proviniera del efecto local del intercambio sobre los átomos metálicos.

Los resultados obtenidos arrojaron conclusiones sobre la factibilidad energética de quimisorción del  $N_2$ , sobre un crudo modelo de la enzima constituido por una pareja de átomos de molibdeno.

En la tercera y última parte del estudio se disminuyó hasta  $h=0$  la estructura perpendicular, lo cual fue posible gracias a la relativamente gran distancia entre molibdenos; de esta forma, se desembocó en la estructura plana que se muestra a continuación:

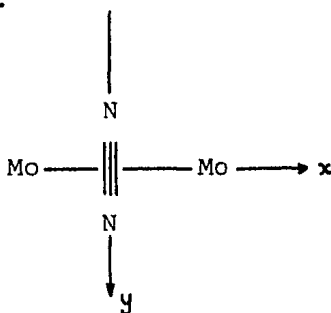


Figura 13. Estructura perpendicular plana.

Los resultados obtenidos en este estudio, enriquecen substancialmente la discusión sobre la estabilidad de la estructura perpendicular.



#### 4.2.- METODO DE CALCULO Y PARAMETROS EMPLEADOS.

Para la realización de estos cálculos, se utilizó el Método Autoconsistente de Dispersión Múltiple con Intercambio Estadístico<sup>(44,45,45)</sup>. Se emplearon los valores de  $2/3$  y  $0.0025$  para alfa y beta, respectivamente.

El uso de este método implica una partición celular del espacio, que conlleva a la definición de tres tipos de regiones, a saber: las atómicas, la intersticial y la exterior. La aproximación fuerte de este método, consiste en suponer un potencial esféricamente simétrico para las regiones atómicas y exterior (no obstante, en dicha aproximación descansa la utilidad del mismo); para la región intersticial se considera un promedio volumétrico del potencial.

De esta forma, el problema de resolver la ecuación de onda para el sistema global, se transforma en el problema de obtener soluciones para esta ecuación en cada una de las regiones establecidas, exigiendo las condiciones de continuidad de la función de onda y de su primera derivada.

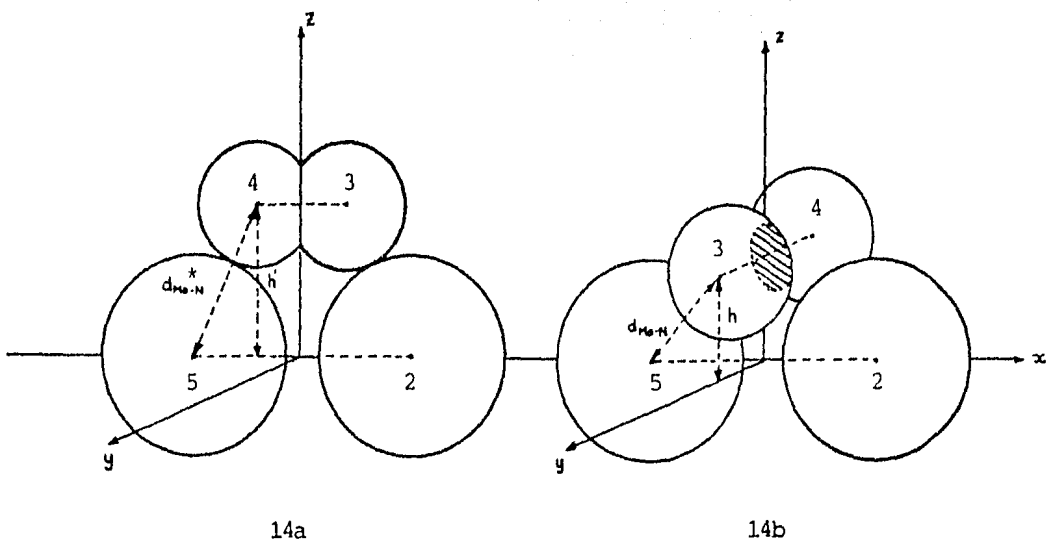
Dentro de nuestros cálculos, se mantuvo una celularidad entre las esferas del nitrógeno del 40%, mientras que para los átomos de molibdeno fue nula (la celularidad se interpreta como el porcentaje de aumento de radios respecto a esferas tangentes). Los radios de las esferas atómicas de molibdeno y nitrógeno se fijaron en  $2.4$  y  $1.4$  u.a., respectivamente; asimismo, el radio de la esfera exterior se eligió como  $6.5$  unidades atómicas.

Para todos los cálculos realizados, las distancias mo libdeno-molibdeno y nitrógeno-nitrógeno permanecieron constantes en 6.6 y 2.0 u.a., respectivamente. La distancia-Mo-Mo de 6.6 u.a. ( $3.5 \text{ \AA}$ ), corresponde con la distancia mínima a la que se pueden encontrar estos átomos en la enzima nitrogenasa, según los resultados obtenidos a través de la espectroscopía de absorción de Rayos X de estructura fina<sup>(14)</sup>.

Por otro lado, se consideró un sistema de referencia de mano izquierda (Figura 14), en donde las coordenadas de cada átomo se eligieron de tal forma que el centro de carga del sistema molecular correspondiera con el origen.

Un resumen de la información antes mencionada se presenta a continuación.

| ATOMO    | PERPENDICULAR |      |             | RADIO |
|----------|---------------|------|-------------|-------|
|          | x             | y    | z           |       |
| 1        | 0.0           | 0.0  | 0.0         | 6.5   |
| 2        | 3.3           | 0.0  | $-(5/11)h$  | 2.4   |
| 3        | 0.0           | 1.0  | $(6/11)h$   | 1.4   |
| 4        | 0.0           | -1.0 | $(6/11)h$   | 1.4   |
| 5        | -3.3          | 0.0  | $-(5/11)h$  | 2.4   |
| PARALELA |               |      |             |       |
| 1        | 0.0           | 0.0  | 0.0         | 6.5   |
| 2        | 3.3           | 0.0  | $-(5/11)h'$ | 2.4   |
| 3        | 1.0           | 0.0  | $(6/11)h'$  | 1.4   |
| 4        | -1.0          | 0.0  | $(6/11)h'$  | 1.4   |
| 5        | -3.3          | 0.0  | $-(5/11)h'$ | 2.4   |



\* En esta figura se representa la condición límite  $d_{\text{Mo-N}} = 3.85$  u.a.

Figura 14.

Dentro de este contexto  $h$  (o  $h'$ ) =  $|z_2| + |z_3|$ ; además,  $h$  tomó valores en el intervalo 0.0-4.5 u.a. para la estructura perpendicular, mientras que  $h'$  varió entre 3.08 y 5.18 u.a. para la estructura paralela.

Es interesante notar que, para las distancias molibde-no-nitrógeno máxima (5.66 u.a.) y mínima (3.85 u.a.), los parámetros así escogidos definen condiciones de tangencia en la estructura paralela. Dichas condiciones restringen el intervalo en el que se pueden realizar cálculos comparativos para ambas estructuras (Figura 14).

## 4.3.-SIMETRIA

Las dos estructuras estudiadas corresponden al grupo-puntual  $C_{2v}$ . La tabla de caracteres asociada a dicho grupo es la siguiente:

|       | E | $C_2(z)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(yz)$ |
|-------|---|----------|--------------|--------------|
| $A_1$ | 1 | 1        | 1            | 1            |
| $A_2$ | 1 | 1        | -1           | -1           |
| $B_1$ | 1 | -1       | 1            | -1           |
| $B_2$ | 1 | -1       | -1           | 1            |

Al generar las funciones base, se consideró para los átomos de Mo las funciones correspondientes a los orbitales atómicos s y d, para los átomos de nitrógeno las funciones atómicas s y p, mientras que para la esfera exterior las funciones s, p y d. No se ocuparon los orbitales moleculares de carácter s de Mo, debido a la tendencia que presenta este elemento, en su estado de oxidación cero (que corresponde al caso estudiado), a formar complejos en donde la participación metálica a los orbitales moleculares es esencialmente tipo d<sup>(47)</sup>.

La asignación de las funciones base a las diferentes representaciones irreducibles, se efectuó de acuerdo al método usual, empleando operadores de proyección<sup>(48)</sup>.

La tabla 1 muestra la clasificación resultante. Se observa de esta tabla que algunas funciones base generadas por la molécula de dinitrógeno, cambian de representación de estructura a estructura; esto es debido a que, por con

| $C_{2v}$ | $D_{2h}$ | ESTRUCTURA*   | FUNCIONES BASE**                  |
|----------|----------|---------------|-----------------------------------|
| $A_1$    | $A_g$    |               | $s$ (EXT)                         |
| "        | $B_{1u}$ |               | $p_z$ (EXT)                       |
| "        | $A_g$    |               | $d_z^2$ (EXT)                     |
| "        | $A_g$    |               | $d_x^2 - y^2$ (EXT)               |
| "        | $A_g$    |               | $s(2) + s(5)$                     |
| "        | $A_g$    |               | $d_z^2(2) + d_z^2(5)$             |
| "        | $B_{1u}$ |               | $d_{xz}(2) - d_{xz}(5)$           |
| "        | $A_g$    |               | $d_x^2 - y^2(2) + d_x^2 - y^2(5)$ |
| "        | $A_g$    |               | $s(3) + s(4)$                     |
| "        | $B_{1u}$ |               | $p_z(3) + p_z(4)$                 |
| "        | $A_g$    | perpendicular | $p_y(3) - p_y(4)$                 |
| "        |          | paralela      | $p_x(3) - p_x(4)$                 |
| $A_2$    | $B_{1g}$ |               | $d_{xy}$ (EXT)                    |
| "        | $A_u$    |               | $d_{yz}(2) - d_{yz}(5)$           |
| "        | $B_{1g}$ |               | $d_{xy}(2) + d_{xy}(5)$           |
| "        | $B_{1g}$ | perpendicular | $p_x(3) - p_x(4)$                 |
| "        |          | paralela      | $p_y(3) - p_y(4)$                 |
| $B_1$    | $B_{3u}$ |               | $p_x$ (EXT)                       |
| "        | $B_{2g}$ |               | $d_{xz}$ (EXT)                    |
| "        | $B_{3u}$ |               | $s(2) - s(5)$                     |
| "        | $B_{3u}$ |               | $d_z^2(2) - d_z^2(5)$             |
| "        | $B_{2g}$ |               | $d_{xz}(2) + d_{xz}(5)$           |
| "        | $B_{3u}$ |               | $d_x^2 - y^2(2) - d_x^2 - y^2(5)$ |
| "        | $B_{3u}$ |               | $p_x(3) + p_x(4)$                 |
| "        |          | paralela      | $s(3) - s(4)$                     |
| "        |          | paralela      | $p_z(3) - p_z(4)$                 |

\* Cuando no se indica alguna estructura particular, - las funciones base generadas por ambas geometrías corres - ponden a la misma representación.

\*\* Los subíndices entre paréntesis indican el átomo en cuestión (ver Figura 14).

(continuación Tabla 1)

| $C_{2v}$ | $D_{2h}$ | ESTRUCTURA    | FUNCIONES BASE          |
|----------|----------|---------------|-------------------------|
| $B_2$    | $B_{2u}$ |               | $P_y(\text{EXT})$       |
| "        | $B_{3g}$ |               | $d_{yz}(\text{EXT})$    |
| "        | $B_{3g}$ |               | $d_{yz}(2) + d_{yz}(5)$ |
| "        | $B_{2u}$ |               | $d_{xy}(2) - d_{xy}(5)$ |
| "        | $B_{2u}$ | perpendicular | $s(3) - s(4)$           |
| "        | $B_{3g}$ | perpendicular | $p_z(3) - p_z(4)$       |
| "        | $B_{2u}$ |               | $p_y(3) + p_y(4)$       |

Tabla 1.

veniencia, la molécula de dinitrógeno es la que cambia en las dos estructuras, mientras que los átomos de molibdeno se mantienen inalterados sobre el plano xz.

Esta condición en la molécula del dinitrógeno, implica la posibilidad de que una función base perteneciente a cierta representación irreducible antes del giro, se transforme de acuerdo a otra representación después del mismo.

Esto puede resultar importante si se considera que - las funciones de onda para cada estado, se obtienen como - combinaciones lineales de las funciones base correspondientes a la simetría de dicho estado; por tanto, la contribución de una función en determinada combinación que generaba, por ejemplo, un orbital enlazante para una de las estructuras, puede generar una situación de no enlace o incluso de antienlace en la otra estructura.

Puede observarse también de la figura 14, que se ha -

conservado la convención de escoger como eje  $z$  al de mayor orden. En vista de ello, los átomos de molibdeno ocupan posiciones sobre el eje  $x$ , con lo cual el establecimiento de las bases adaptadas por simetría para los orbitales  $d$  presenta cierta complicación.

Por ejemplo, para un cálculo del subsistema  $Mo_2$ , la elección del eje  $z$  como internuclear define claramente a los orbitales  $d_z^2$  como tipo  $\sigma$ , los  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  como  $\pi$  y a  $d_{xy}$  y  $d_{x^2-y^2}$  como  $\delta$ . Sin embargo, en nuestro caso, con el eje  $z$  perpendicular al enlace  $Mo-Mo$ , resulta conveniente analizar los resultados contemplando las combinaciones de orbitales  $d$  con simetrías  $\sigma$ ,  $\pi$  y  $\delta$ , en ese nuevo sistema de coordenadas, las que serían:

$$\begin{array}{l} d_x^2 \dots \sigma \\ d_{xy}, d_{xz} \dots \pi \\ d_z^2, d_{y^2-x^2}, d_{yz} \dots \delta \end{array}$$

Por esta razón se definió, con el fin de facilitar la manipulación de las contribuciones de las funciones base, la existencia de las sumas y las restas de los orbitales atómicos  $d_x^2$  y  $d_z^2$ .

Estas se pueden generar como combinaciones lineales de los orbitales atómicos  $d$  del conjunto canónico.

A continuación se muestra el procedimiento seguido para la obtención de estos orbitales.

Las expresiones para las funciones  $d_z^2$  y  $d_{x^2-y^2}$ , en coordenadas cartesianas son:

$$d_z^2 = A(2z^2 - x^2 - y^2)$$

$$d_{x^2-y^2} = (3)^{1/2} A(x^2 - y^2)$$

donde  $A = (5/\pi)^{1/2} / 4r^2$

Por la forma de la función  $d_z^2$ , la expresión para la función  $d_x^2$  debe ser:

$$d_x^2 = A(2x^2 - z^2 - y^2)$$

A continuación se propone obtener esta función como una combinación lineal de los orbitales  $d_z^2$  y  $d_{x^2-y^2}$ , por lo tanto

$$d_x^2 = a d_z^2 + b d_{x^2-y^2}$$

$$A(2x^2 - z^2 - y^2) = a(A(2z^2 - x^2 - y^2)) + b((3)^{1/2} A(x^2 - y^2))$$

$$2x^2 - z^2 - y^2 = (-a + (3)^{1/2} b)x^2 + (2a)z^2 + (-a - (3)^{1/2} b)y^2$$

por lo que al igualar coeficientes se obtiene que

$$a = -1/2$$

$$b = (3)^{1/2} / 2$$

entonces, la función  $d_x^2$  resulta ser:

$$d_x^2 = -1/2 d_z^2 + (3)^{1/2} / 2 d_{x^2-y^2}$$

Siguiendo un procedimiento análogo, se encuentra para la función  $d_z^2 - y^2$  la expresión

$$d_z^2 - y^2 = (3)^{1/2} / 2 d_z^2 + 1/2 d_{x^2-y^2}$$

Otro aspecto interesante de la simetría, surge al disminuir la altura  $h$  para la estructura perpendicular hasta el valor de 0.0. En realidad, cuando se tiene la estructura



planar ( $h=0$ ), el sistema ya no se transforma de acuerdo al grupo  $C_{2v}$ , sino que ahora será invariante ante las operaciones del grupo de simetría  $D_{2h}$ ; esto es, aparece la inversión como una nueva operación de simetría. En términos de un producto directo, esta situación se puede expresar como:

$$D_{2h} = C_{2v} \otimes C_i$$

donde se observa que  $C_{2v}$  es un subgrupo de  $D_{2h}$ .

La tabla de caracteres para este último grupo se muestra a continuación.

|          | E | $C_2(z)$ | $C_2(y)$ | $C_2(x)$ | $i$ | $\sigma(xy)$ | $\sigma(xz)$ | $\sigma(yz)$ |
|----------|---|----------|----------|----------|-----|--------------|--------------|--------------|
| $A_g$    | 1 | 1        | 1        | 1        | 1   | 1            | 1            | 1            |
| $B_{1g}$ | 1 | 1        | -1       | -1       | 1   | 1            | -1           | -1           |
| $B_{2g}$ | 1 | -1       | 1        | -1       | 1   | -1           | 1            | -1           |
| $B_{3g}$ | 1 | -1       | -1       | 1        | 1   | -1           | -1           | 1            |
| $A_u$    | 1 | 1        | 1        | 1        | -1  | -1           | -1           | -1           |
| $B_{1u}$ | 1 | 1        | -1       | -1       | -1  | -1           | 1            | 1            |
| $B_{2u}$ | 1 | -1       | 1        | -1       | -1  | 1            | -1           | 1            |
| $B_{3u}$ | 1 | -1       | -1       | 1        | -1  | 1            | 1            | -1           |

Probablemente el aspecto más relevante de este cambio de simetría en el sistema, consista en la definición de la paridad del mismo. Conforme la altura disminuye, las funciones obtenidas para cada estado, tienden a cumplir la relación:

$$\hat{i}\psi = \pm\psi$$

misma que obedecen para la estructura planar.

Esto es debido a que la definición de la inversión, como operación de simetría del sistema, conlleva a la separación de las funciones base de cada representación irreducible de  $C_{2v}$ , en dos representaciones irreducibles dentro del grupo  $D_{2h}$ : una que contiene a las funciones base simétricas ante la inversión y otra en la que se transforman las funciones antisimétricas ante la misma operación. La relación entre ambos grupos se muestra a continuación:

|          |   |          |
|----------|---|----------|
| $C_{2v}$ |   | $D_{2h}$ |
| $A_1$    | + | $A_g$    |
|          |   | $B_{1u}$ |
| $A_2$    | + | $A_u$    |
|          |   | $B_{1g}$ |
| $B_1$    | + | $B_{3u}$ |
|          |   | $B_{2g}$ |
| $B_2$    | + | $B_{2u}$ |
|          |   | $B_{3g}$ |

En la tabla 1 se observa esta correspondencia para cada función base.

## 4.4.- RESULTADOS

A continuación se presentan y se discuten los resultados obtenidos. Se hace notar que éstos se reportan en unidades atómicas.

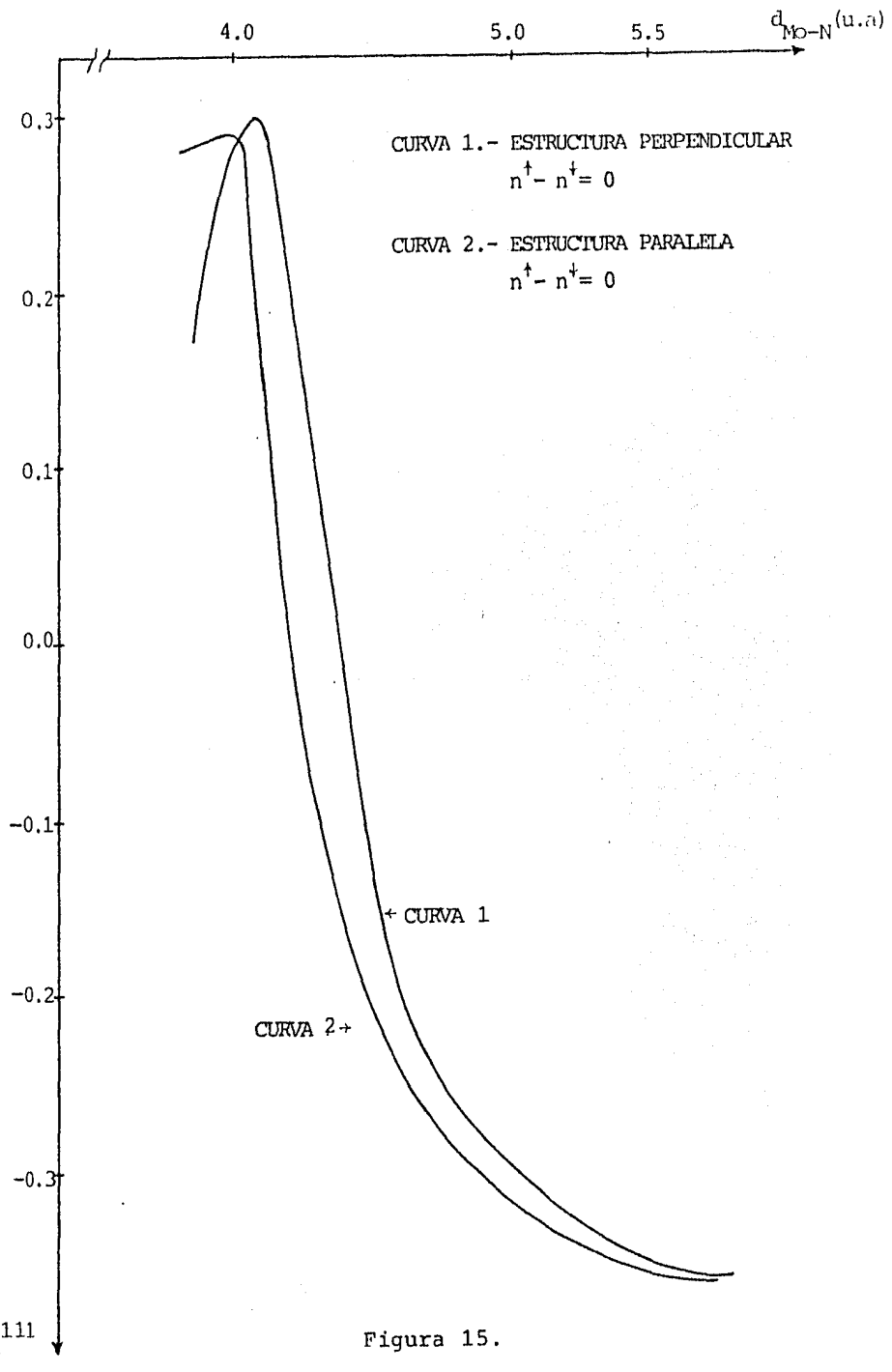
## 4.4.1.- Comparación entre las estructuras paralela y perpendicular en función de la distancia Mo-N.

En la tabla 2 se encuentra tabulados los valores de energía total calculados para ocupaciones de espín restringido, así como las distancias Mo-N y las alturas correspondientes.

| ESTRUCTURA<br>PARALELA      | $d_{\text{MO-N}}$ | $h'( z_2  +  z_3 )$ | $E_t$ (Ry) |
|-----------------------------|-------------------|---------------------|------------|
|                             | 3.85              | 3.08                | -16110.718 |
|                             | 3.98              | 3.25                | -16110.707 |
|                             | 4.10              | 3.38                | -16110.793 |
|                             | 4.25              | 3.58                | -16111.057 |
|                             | 4.57              | 3.94                | -16111.227 |
|                             | 4.91              | 4.34                | -16111.299 |
|                             | 5.28              | 4.75                | -16111.340 |
|                             | 5.66              | 5.18                | -16111.364 |
| ESTRUCTURA<br>PERPENDICULAR | $d_{\text{MO-N}}$ | $h( z_2  +  z_3 )$  | $E_t$ (Ry) |
|                             | 3.85              | 1.71                | -16110.834 |
|                             | 3.98              | 2.00                | -16110.725 |
|                             | 4.10              | 2.20                | -16110.701 |
|                             | 4.25              | 2.50                | -16110.842 |
|                             | 4.57              | 3.00                | -16111.179 |
|                             | 4.91              | 3.50                | -16111.279 |
|                             | 5.28              | 4.00                | -16111.326 |
|                             | 5.66              | 4.50                | -16111.360 |

Tabla 2.

En la Figura 15 se observan las gráficas de Energía - contra  $d_{\text{MO-N}}$ , tanto para la estructura perpendicular (curva 1) como para la estructura paralela (curva 2).



E-16111  
Ry

Figura 15.

El primer hecho interesante (y esperado), es que a distancias Mo-N relativamente grandes (5 u.a. en adelante), las energías asociadas a ambas estructuras tienden a un mismo valor; esta tendencia se puede explicar si se considera que la interacción molibdeno-nitrógeno debe disminuir conforme el dinitrógeno se aleja de los átomos de molibdeno, de tal forma que a distancias grandes (interacción casi nula) el efecto geométrico no debe ser relevante.

En base a esta observación se puede plantear, a forma de aproximación, que la mayor distancia Mo-N trabajada define un sistema de interacción nula entre  $\text{Mo}_2$  y  $\text{N}_2$ . Esto permite considerar al diagrama de orbitales moleculares asociado a esta energía como un patrón de referencia, a partir del cual se pueden analizar, a nivel orbital molecular, los cambios que sufren ambos sistemas conforme la distancia molibdeno-nitrógeno disminuye.

De la misma Figura 15, se observa que en la medida que la distancia molibdeno-nitrógeno disminuye, la energía aumenta en ambas curvas. Este incremento energético es un reflejo de la gran estabilidad de la molécula de  $\text{N}_2$ , y en esto reside el interés existente para explicar cómo es posible, que a presión y temperaturas ordinarias, la nitrogenasa lleve a cabo el proceso disociativo y de reducción del dinitrógeno.

No obstante, a distancias Mo-N relativamente pequeñas ( $3.85 \leq d_{\text{Mo-N}} \leq 4.1$ ), la energía empieza a disminuir, siendo esta disminución más pronunciada para la curva correspondien-

te a la estructura perpendicular.

Es importante notar que, dentro de este intervalo de disminución energética, las distancias molibdeno-nitrógeno empiezan a tomar valores semejantes a los encontrados experimentalmente para este tipo de sistemas<sup>(16)</sup>. De hecho, para el complejo  $[(\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{dmpe}))_2(\text{N}_2)]$ <sup>(43)</sup>, se ha reportado una distancia experimental Mo-N de 3.85. Cabe mencionar que las energías totales calculadas para esta distancia, denotan una mayor estabilidad para la estructura perpendicular.

De cualquier forma, al llevar  $d_{\text{Mo-N}}$  a valores semejantes a los experimentales, la energía total no llega a disminuir lo suficiente como para competir con la del sistema  $\text{Mo}_2 + \text{N}_2$ .

Así, el modelo planteado hasta aquí presenta una quimisorción endotérmica, con una altísima barrera de potencial. Este resultado se asemeja al reportado por Veillard<sup>(35)</sup>, e indica que los fragmentos aislados ( $\text{Mo}_2$  y  $\text{N}_2$ ) son más estables que el cúmulo  $\text{Mo}_2\text{N}_2$ . Al discutir los resultados reportados en los incisos siguientes, se añadirán más consideraciones sobre este análisis.

La Figura 16 muestra los diagramas de orbitales moleculares obtenidos para la estructura con interacción nula ( $\text{Mo}_2 + \text{N}_2$ ) y para ambas estructuras modelo cuando  $d_{\text{Mo-N}} = 3.85$ .

Se aprecia de esta figura, que aunque en general la interacción molibdeno-nitrógeno es débil, existen diferencias importantes entre los dos modos de coordinación. Estas diferencias se discuten a continuación.

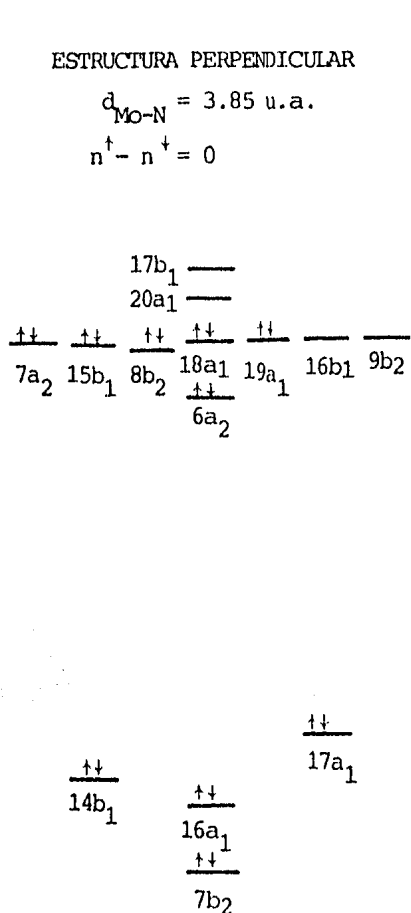


Fig. 16a

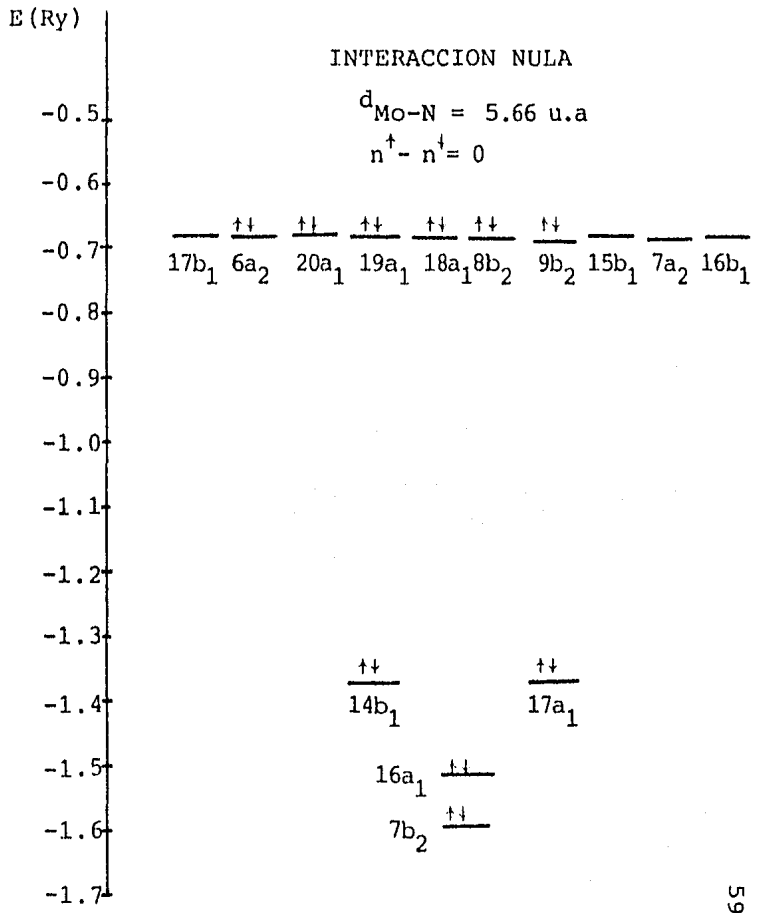


Figura 16

Fig. 16b

E (Ry)

ESTRUCTURA PARALELA

(Continuación Fig.16)

$$d_{\text{Mo-N}} = 3.85 \text{ u.a.}$$

$$n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 0$$

-0.5

-0.6

-0.7

-0.8

-0.9

-1.0

-1.1

-1.2

-1.3

-1.4

-1.5

-1.6

-1.7

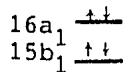
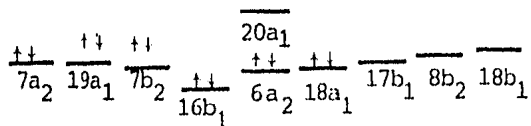


Fig. 16c.



a).- En lo que concierne a los orbitales moleculares que son fundamentalmente de nitrógeno, se observa una estabilización, que es más pronunciada para la estructura perpendicular.

Como ya se mencionó en la sección referente a simetría, el tener girada en  $90^\circ$  la molécula de dinitrógeno en una estructura respecto a la otra, implica una reordenación de las funciones base generadas por esta molécula; a continuación se muestra la equivalencia entre estados:

|               |   |          |
|---------------|---|----------|
| $7b_2$        | + | $15b_1$  |
| $16a_1$       | + | $16a_1$  |
| $14b_1$       | + | $6b_2$   |
| $17a_1$       | + | $17a_1$  |
| perpendicular |   | paralela |

asimismo en la tabla 3 se tabula, en porcentaje, la distribución de carga para estos orbitales.

| $Mo_2 + N_2$ |       | 2 x N |      | 2 x Mo |
|--------------|-------|-------|------|--------|
| Estado       | $E_i$ | s     | p    | d      |
| $7b_2$       | -1.59 | 60.6  | 20.8 | -      |
| $16a_1$      | -1.50 | 31.4  | 52.8 | -      |
| $14b_1$      | -1.37 | -     | 84.1 | -      |
| $17a_1$      | -1.37 | -     | 84.1 | -      |

| PERPENDICULAR |       | 2 x N |      | 2 x Mo |
|---------------|-------|-------|------|--------|
| Estado        | $E_i$ | s     | p    | d      |
| $7b_2$        | -1.67 | 59.0  | 20.0 | 2.3    |
| $16a_1$       | -1.58 | 28.7  | 54.0 | -      |
| $14b_1$       | -1.53 | -     | 73.0 | 11.0   |
| $17a_1$       | -1.46 | -     | 78.4 | 4.0    |

| PARALELA | Estado           | $E_i$ | 2 x N |      | 2 x Mo |
|----------|------------------|-------|-------|------|--------|
|          |                  |       | s     | p    | d      |
|          | 15b <sub>1</sub> | -1.62 | 57.0  | 19.8 | 4.0    |
|          | 16a <sub>1</sub> | -1.54 | 27.0  | 50.6 | 6.0    |
|          | 17a <sub>1</sub> | -1.38 | 2.0   | 79.0 | 2.5    |
|          | 6b <sub>2</sub>  | -1.36 | -     | 83.0 | -      |

Tabla 3.

La diferencia más importante se encuentra a nivel de los orbitales originalmente  $\pi$  de nitrógeno (estados 14b<sub>1</sub> y 17a<sub>1</sub> de la estructura perpendicular y 6b<sub>2</sub> y 17a<sub>1</sub> de la estructura paralela); la estabilización de éstos en la estructura perpendicular es mucho más apreciable que en la paralela. Posiblemente la justificación de este hecho esté relacionada con la mayor contribución de carácter d sobre los orbitales de la estructura perpendicular; mientras que los estados 14b<sub>1</sub> y 17a<sub>1</sub> tienen 11.0% y 4.0% de carga d respectivamente, la contribución metálica encontrada para los estados 6b<sub>2</sub> y 17a<sub>1</sub> consiste únicamente del 2.5% perteneciente a este último.

La comparación de estos porcentajes, así como la de los eigenvalores obtenidos para estos orbitales, pone de manifiesto la diferencia fundamental que existe entre el estado 14b<sub>1</sub> perpendicular y su equivalente 6b<sub>2</sub>, de la estructura paralela.

De acuerdo con los coeficientes obtenidos para la parte angular de las funciones de onda asociadas a cada uno de estos estados, las representaciones cualitativas de los mismos se muestran a continuación:

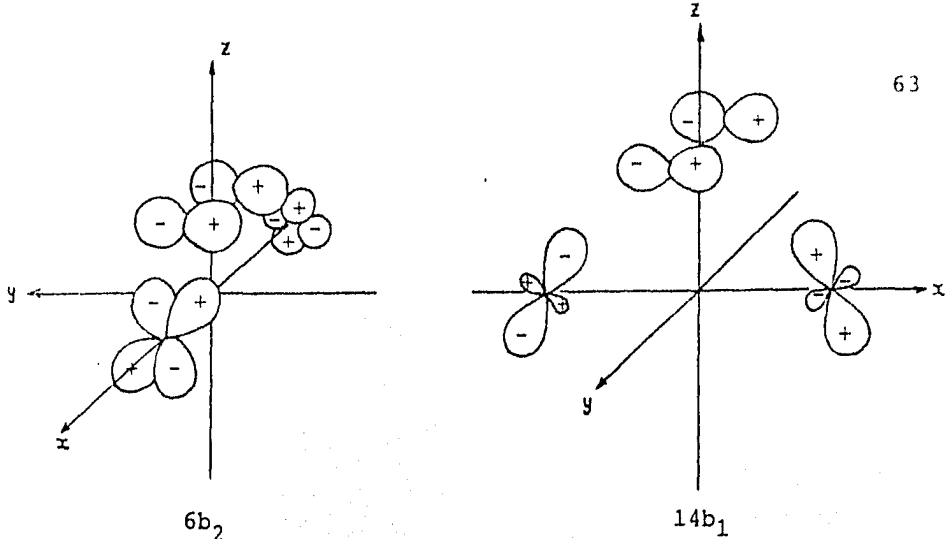


Figura 17.

El orbital  $14b_1$  tiene una contribución metálica orientada adecuadamente hacia el centro de la nube  $\pi$  del ligante, lo que provoca una deslocalización de densidad de carga a través de los cuatro núcleos; esto explica la disminución del carácter p de nitrógeno (de 84.1% a 73%), así como la aparición del carácter d metálico (11.0%) en este orbital-molecular.

Para el orbital  $6b_2$  se observa que, aunque existe una tendencia enlazante, la contribución metálica al orbital está dirigida hacia la parte exterior de la molécula de nitrógeno. Este orbital no muestra deslocalización de densidad de carga; en realidad, considerando el eigenvalor obtenido para este estado (-1.36), en relación a su correspondiente en el sistema de no interacción (-1.37), se puede pensar que este orbital molecular es no enlazante.

Es importante recordar en este punto, que las diferencias obtenidas entre estos dos orbitales, son un reflejo -

de los distintos requerimientos simétricos que tiene cada estructura. Entonces, mientras que en la coordinación perpendicular se define el estado  $14b_1$  como un orbital de unión, su equivalente en la estructura paralela es un orbital no-enlazante.

b).- El bloque d en el sistema de interacción nula es prácticamente degenerado, debido a la separación Mo-Mo. Al acercarse el  $N_2$ , existe un mayor desdoblamiento, 0.13 Ry para el modo paralelo y 0.19 para el perpendicular.

Adicionalmente, existe un bloque de orbitales que conserva esencialmente su carácter d metálico. Se encuentra una mayor profundidad en los niveles energéticos pertenecientes a dicho bloque d para la estructura perpendicular (-0.85 Ry.), en relación al correspondiente para la estructura paralela (-0.80 Ry.); debido a que estos orbitales son de no interacción, esta diferencia se puede interpretar en términos de una menor repulsión, dinitrógeno-átomos de molibdeno, para la estructura perpendicular.

c).- En lo que concierne a los orbitales que son fundamentalmente metálicos, también se encuentran algunas diferencias interesantes.

Para la estructura perpendicular es el estado  $6a_2$  el que presenta una mayor tendencia enlazante, mientras que para la coordinación paralela resulta ser el estado  $16b_1$ .

La tabla 4 muestra el porcentaje de distribución de -

carga para estos orbitales.

| PERPENDICULAR |        | 2 x N |      | 2 x Mo |
|---------------|--------|-------|------|--------|
| Estado        | $E_i$  | s     | p    | d      |
| $6a_2$        | -0.936 | -     | 17.1 | 70.9   |
| PARALELA      |        | 2 x N |      | 2 x Mo |
| $16b_1$       | -0.823 | -     | 16.2 | 71.1   |

Tabla 4.

Las representaciones de las componentes angulares de estos orbitales son las siguientes:

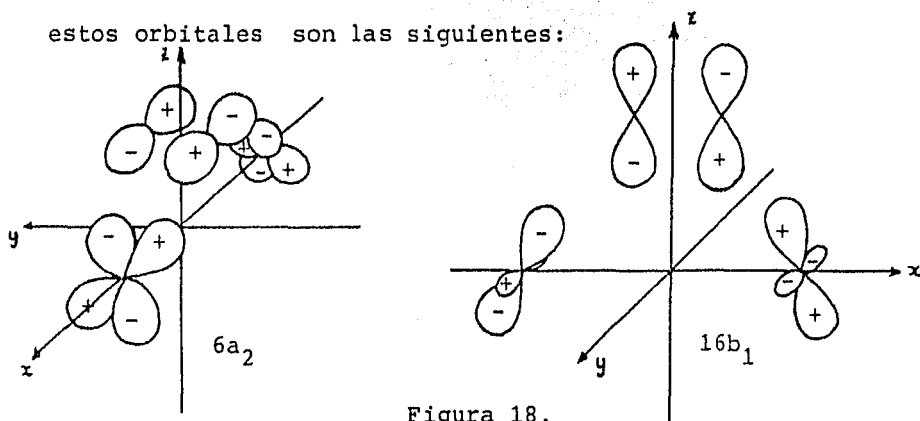


Figura 18.

Se puede apreciar, que aunque las distribuciones de carga son semejantes para ambas funciones, el estado  $6a_2$  contiene aproximadamente un 1% más de carácter p. Asimismo, se observa que en este orbital los cuatro "lóbulos" de la molécula de nitrógeno están bien dirigidos en relación al fragmento metálico, en cuanto a los signos de la función concierne. Para el caso del orbital  $16b_1$ , se verifica una disposición espacial más limitada, que permite solamente la interacción de dos de estos lóbulos,

Este factor, la mayor transferencia de carga metálica hacia el orbital originalmente  $\pi_g^*$  del dinitrógeno, para el estado  $6a_2$ , puede explicar la mayor profundidad alcanzada por el eigenvalor de esta función en relación al perteneciente al estado  $16b_1$ .

Los resultados mostrados hasta aquí, concuerdan con los obtenidos por Yamabe et al<sup>(39)</sup>. Ellos reportan una mayor estabilidad para el modo de coordinación lateral y concluyen que esto es debido fundamentalmente por efectos de donación y retrocoordinación. Para esta coordinación encuentran, en relación al modo terminal, una mayor tendencia por parte de los orbitales de unión  $\sigma$  y  $\pi$  del nitrógeno a transferir carga sobre el fragmento metálico; por otra parte, encuentran también una mayor transferencia de carga metálica a los orbitales  $\pi$  de antiunión del ligante.

Dentro de nuestros cálculos, los estados  $14b_1$  y  $6a_2$  de notan la mejor conjunción de estos efectos para la estructura perpendicular, respecto a la coordinación paralela. Los orbitales  $6a_2$  y  $16b_1$  muestran una contribución semejante en lo que se refiere a transferencia de carga metálica al ligante; no obstante, el efecto de donación hacia el metal, por parte del nitrógeno, es más marcado dentro de los orbitales correspondientes a la coordinación perpendicular (inciso a).

Estos efectos de donación-retrocoordinación conllevan, de acuerdo con estos investigadores, a un mayor debilitamiento del enlace N-N, así como a una interacción metal-ligante

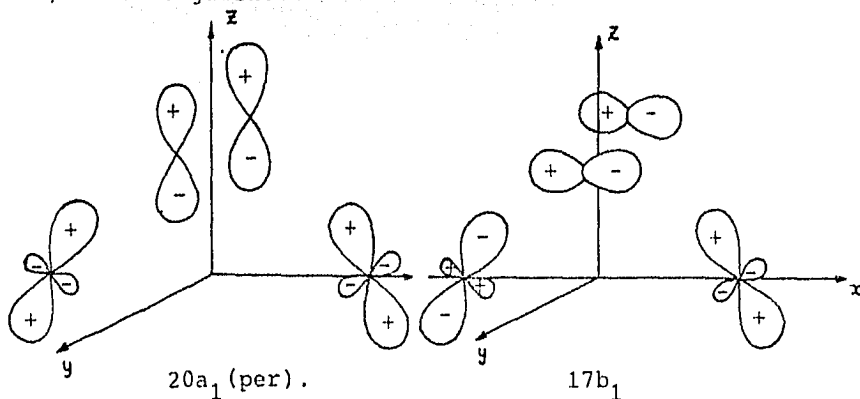
más fuerte, lo que da como resultado una mayor estabilidad para el sistema lateral. Esto último también se mantiene en nuestro estudio de sistemas bimetálicos: la coordinación perpendicular se ve favorecida sobre la correspondiente paralela.

Los estados predominantemente metálicos de menor estabilidad son los estados  $20a_1$  y  $17b_1$  para la estructura perpendicular, así como el estado  $20a_1$  para la estructura paralela. La información relacionada con estos orbitales se muestra en la tabla 5.

| PERPENDICULAR |        | 2 x N |     | 2 x Mo |
|---------------|--------|-------|-----|--------|
| Estado        | $E_i$  | s     | p   | d      |
| $20a_1$       | -0.781 | 1.0   | 3.8 | 86.6   |
| $17b_1$       | -0.746 | -     | 8.6 | 82.0   |
| PARALELA      |        | 2 x N |     | 2 x Mo |
| Estado        | $E_i$  | s     | p   | d      |
| $20a_1$       | -0.709 | -     | 5.4 | 84.0   |

Tabla 5.

La representación de estos orbitales, en forma cualitativa, es la siguiente:



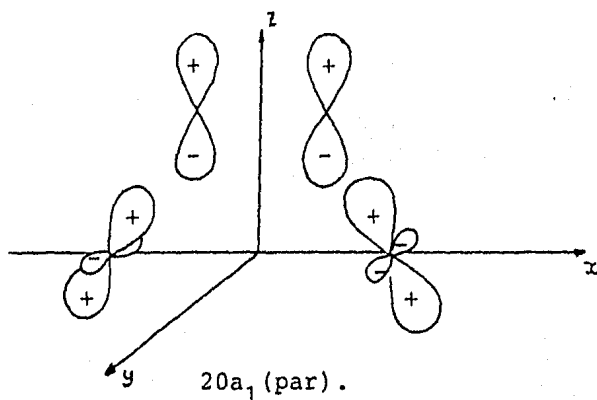


Figura 19.

En general, estos estados contienen la interacción de orbitales fundamentalmente metálicos, con cierta participación  $\pi$  del nitrógeno; evidentemente representan situaciones de antienlace y de acuerdo con los resultados reportados en la tabla 5, la interacción de antienlace más fuerte se encuentra para el estado  $20a_1$  de la coordinación paralela.

En realidad, la existencia de estos estados, dentro del contexto de ocupaciones de espín restringido, es poco relevante; esto es debido a que son orbitales que se encuentran desocupados. Sin embargo, la consideración de estos estados puede ser importante dentro del estudio de estabilidad en función de la polarización del espín, cuyos resultados se presentan en una sección posterior.



4.4.2.- ESTUDIO DE LA ENERGIA COMO UNA FUNCION DE LA DISTANCIA  
 MO-N PARA LA ESTRUCTURA PERPENDICULAR EN EL INTERVALO

$$3.44 \leq d_{\text{MO-N}} \leq 3.85.$$

Con la finalidad de obtener más información en relación a la interacción molibdeno-nitrógeno en sistemas bimetalicos, se efectuaron cálculos en los que se disminuyó, gradualmente, la  $d_{\text{MO-N}}$  hasta definir el sistema planar para el caso de la estructura perpendicular (Figura 13 en la sección 4.1). Esta disminución no se efectuó para la coordinación paralela, debido a limitaciones del método empleado (traslape de esferas)\*.

En la figura 20, se observa la gráfica de Energía total contra  $d_{\text{MO-N}}$ . El comportamiento del sistema a distancias mayores de 3.85 ya ha sido descrito en la sección precedente; no obstante, la presentación de todas las distancias calculadas, pone de manifiesto un hecho de suma importancia: a partir de alguna distancia menor a 3.85, el sistema  $\text{Mo}_2\text{-N}_2$  empieza a ser más estable que el sistema de interacción nula  $\text{Mo}_2 + \text{N}_2$ . Otra observación interesante es que no se define un pozo energético a partir del cual se verifique un efecto repulsivo.

La figura 21 muestra los diagramas de orbitales moleculares correspondientes a las alturas  $h = 1.71$  ( $d_{\text{MO-N}} = 3.85$ ) y  $h = 0.0$  ( $d_{\text{MO-N}} = 3.44$ ). Como ya se mencionó en la sección referente a simetría, el sistema planar se transforma de acuerdo al grupo puntual  $D_{2h}$ . Esto provoca la redistribución de las funciones base de cada representación irreducible de

\* Ver Figura 14a.

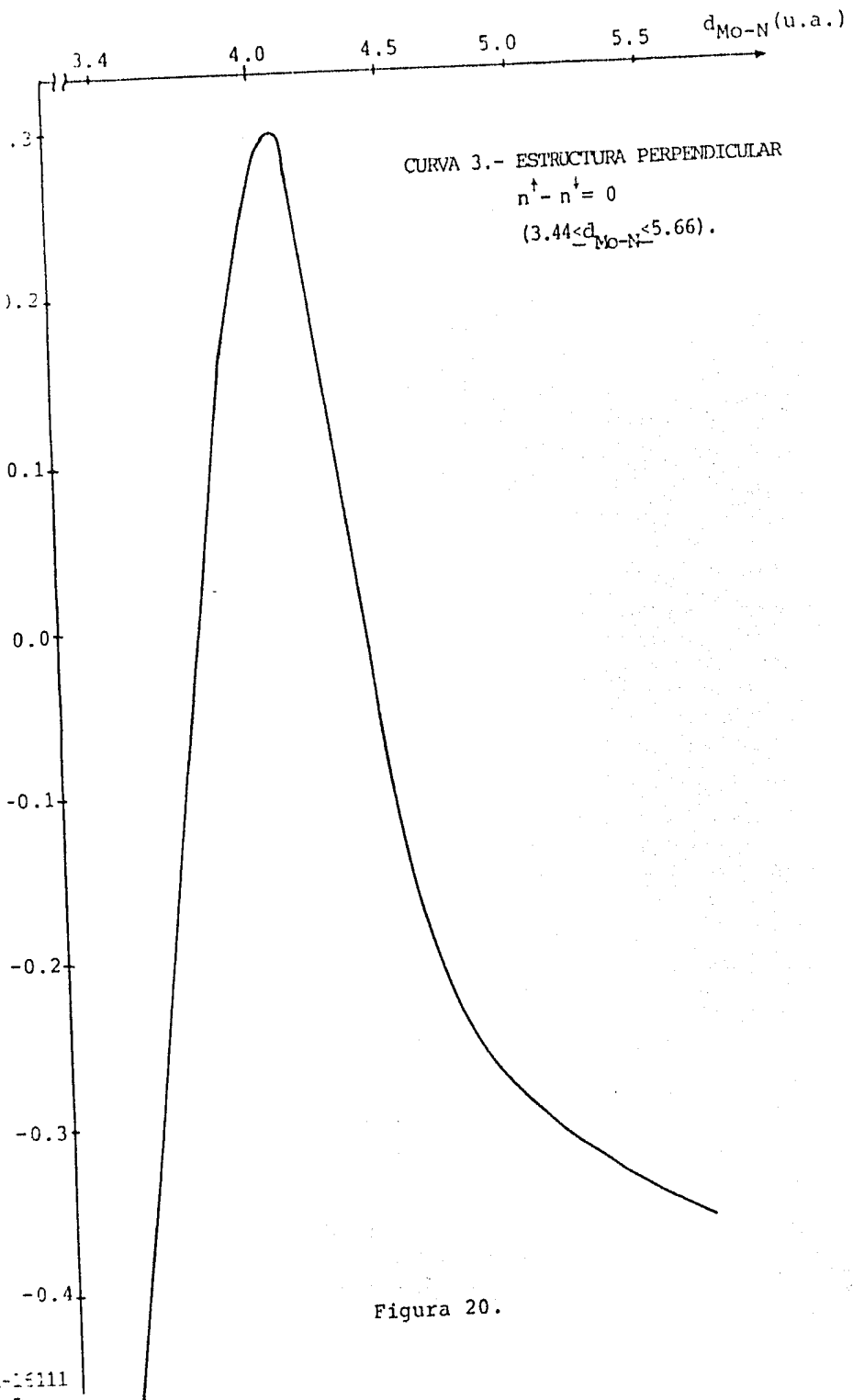
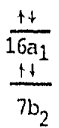
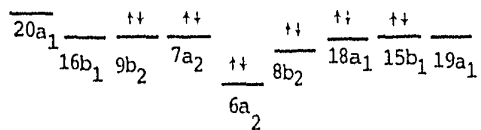


Figura 20.

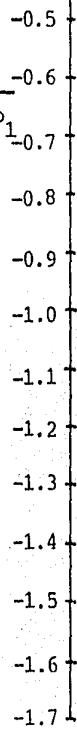
ESTRUCIURA PERPENDICULAR

$$d_{\text{Mo-N}} = 3.85 \text{ u.a. } (h=1.7)$$

$$n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 0$$



E (Ry)



ESTRUCIURA PLANAR

$$d_{\text{Mo-N}} = 3.44 \text{ u.a. } (h=0.0)$$

$$n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 0$$

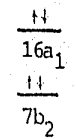
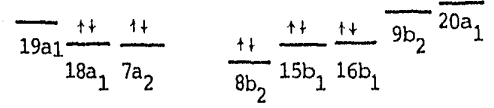


Figura 21.

$C_{2v}$  en dos representaciones irreducibles de  $D_{2h}$ .

Considerando que  $C_{2v}$  es un subgrupo de  $D_{2h}$ , y con fines de comparación, se mantiene en la siguiente discusión la notación orbital correspondiente a  $C_{2v}$ .

La comparación de los diagramas presentados en la figura 21, sugiere que la tendencia orbital de la coordinación perpendicular se mantiene para la estructura planar; existe, además, un mayor desdoblamiento en los orbitales moleculares.

Todos los orbitales con contribución fundamental de  $N_2$  disminuyen en energía, logrando una mayor estabilidad. Al igual que para las distancias mayores, esta disminución es más pronunciada para el orbital  $14b_1$ . El porcentaje de distribución de carga para este orbital se presenta a continuación.

| PERPENDICULAR |       | 2 x N |      | 2 x Mo |
|---------------|-------|-------|------|--------|
| Estado        | $E_i$ | s     | p    | d      |
| $14b_1$       | -1.59 | -     | 71.2 | 13.8   |

Tabla 6.

la forma cualitativa de la parte angular de este orbital es la siguiente:

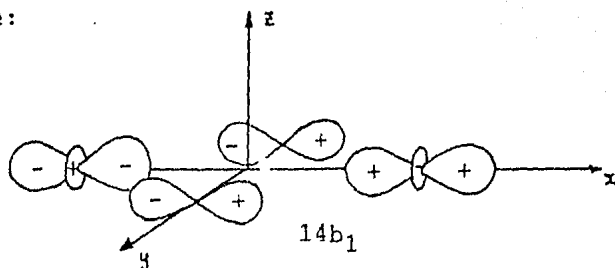


Figura 22

Se aprecia de esta representación la presencia de orbitales metálicos dirigidos directamente hacia la nube  $\pi$  del ligante; esto puede explicar el incremento en porcentaje de carga sobre el fragmento metálico.

Es interesante notar que dentro de las funciones base-pertenecientes a la representación irreducible  $B_{3U}$ , la contribución metálica resultante para este orbital define en forma muy aproximada, la resta de orbitales  $d_{x^2}$  descrita en la sección de simetría.

Por otro lado, es el orbital  $6a_2$  el que presenta una mayor interacción enlazante. La información concerniente al mismo, así como la representación cualitativa de su parte angular se muestran a continuación.

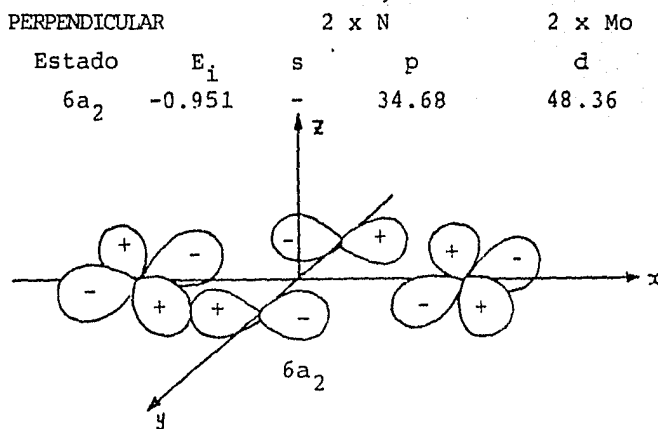


Figura 23.

Existe un marcado incremento en la densidad de carga sobre el nitrógeno (34.68%), en relación a la obtenida para  $d_{MO-N} = 3.85$  (17.1%). Siendo la participación del ligante-

a nivel de orbitales originalmente  $\pi^*$  desocupados, se con-cluye que con este incremento de densidad de carga, se verifica paralelamente un incremento en el efecto de retrocoor-dinación  $\pi$  .

Asimismo, el aumento de densidad de carga sobre el fragmento metálico en el estado  $14b_1$ , denota un mayor efecto de donación hacia el metal, por parte del orbital  $\pi$  ocupado de la molécula de nitrógeno.

Así pues, de acuerdo con las conclusiones presentadas por Yamabe <sup>(39)</sup>, nuestros cálculos indican que un aspecto fundamental de la interacción  $Mo_2-N_2$  lo constituyen los efectos de donación y retrocoordinación, incluso en el caso límite de la estructura perpendicular plana.

#### 4.4.3.- ESTABILIDAD COMO FUNCION DE LA POLARIZACION DEL ESPIN EN LA ESTRUCTURA PERPENDICULAR.

Aunque la teoría orbital molecular indica que los estados deben ser ocupados en forma creciente de energía, por dos electrones de diferente espín, existe la posibilidad de que se defina una mayor estabilidad para el sistema, desapareando uno ó más pares de electrones. Esto es debido a que dicho desapareamiento conduce a una menor repulsión electrón-electrón, al transferir electrones a orbitales con diferente distribución espacial.

No obstante, este proceso puede implicar la pérdida de densidad electrónica en orbitales de enlace, así como el aumento de la misma en orbitales de antienlace, lo que tiene una repercusión directa en la energía total del sistema.

De esta forma, se establece una competencia entre la estabilización de enlace debida a la interacción de los fragmentos  $\text{Mo}_2$  y  $\text{N}_2$ , contra la debida a la polarización del espín (efecto local del intercambio) y la consiguiente disminución de la repulsión electrónica.

Para el sistema  $\text{Mo}_2\text{N}_2$  (perpendicular), el estudio de la estabilidad en función de la polarización del espín a cada  $d_{\text{Mo-N}}$ , en el intervalo  $1.7 \leq h \leq 4.5$ , reveló una competencia entre la ocupación  $n^\uparrow - n^\downarrow = 0$  (espín restringido) y la correspondiente  $n^\uparrow - n^\downarrow = 8$ .

La figura 24 muestra las curvas de energía contra  $h$  para

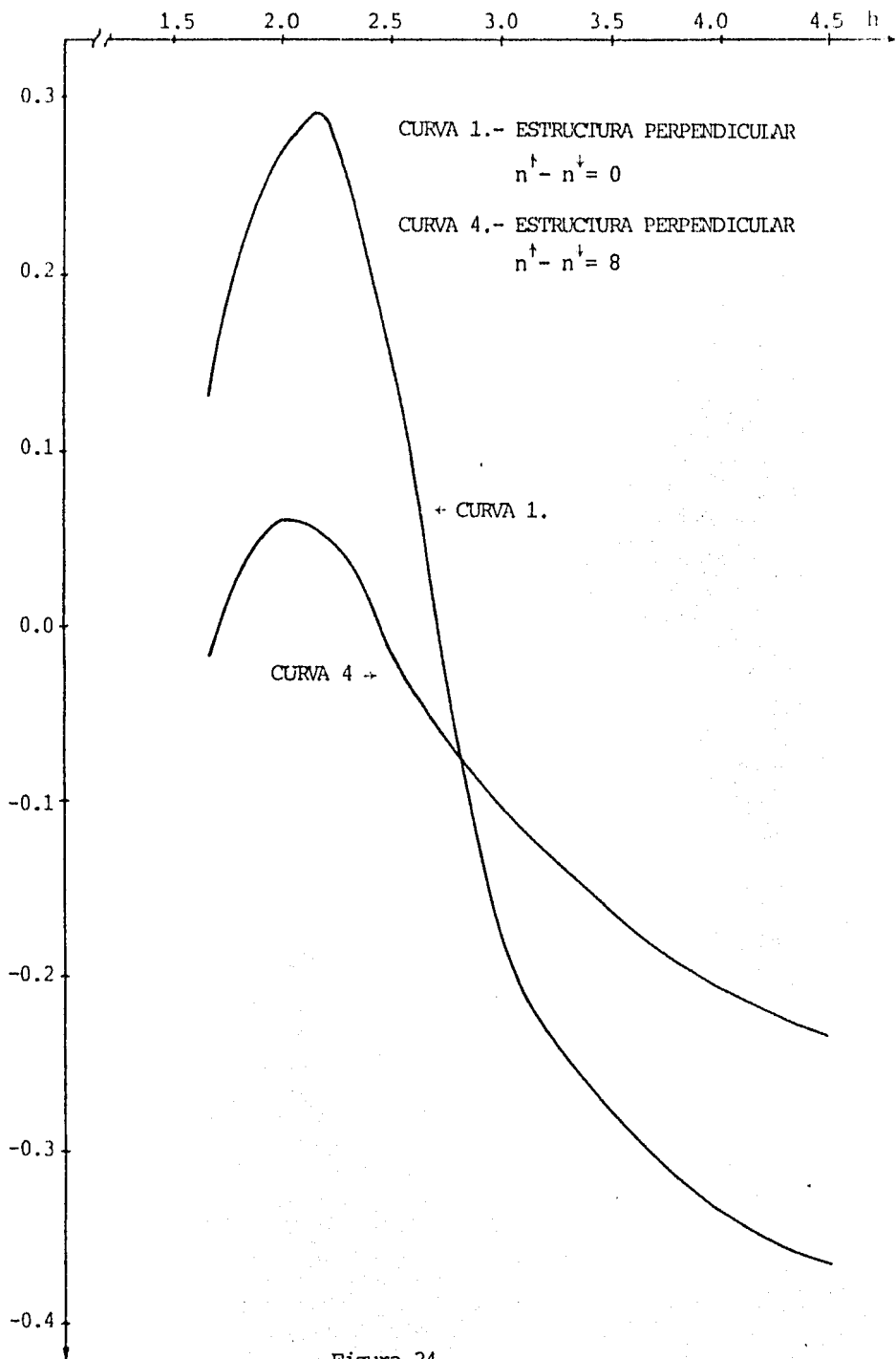


Figura 24.



estas ocupaciones en este intervalo.

A distancias grandes, la ocupación con espín restringido resulta ser la más estable; asimismo, para alturas pequeñas, es la ocupación  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 8$  la de menor energía. Todo parece indicar que en el intervalo  $2.5 < h < 3.0$ , existe una interconversión de ocupaciones (que posiblemente defina los valores intermedios  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 2, 4, 6$ ), que propicia una disminución del pico energético dentro del proceso global de acercamiento (esta disminución es de 0.236 Ry en el punto de mayor energía).

En la figura 25 se muestran los diagramas de orbitales moleculares obtenidos para  $h=4.5$  y  $h=1.7$ , cuando  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 8$  (los diagramas correspondientes para  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 0$ , ya se han presentado en la figura 16 de la sección 4.4.1).

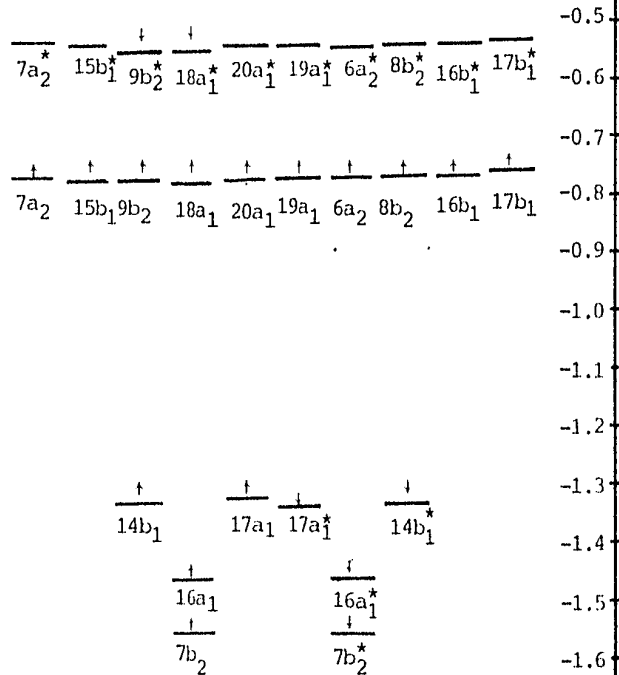
De estos diagramas se observa que el efecto de la polarización del espín, conlleva a un desdoblamiento orbital que separa a los estados con diferente espín. Esto es debido al papel que juega la ocupación en la densidad electrónica, a través de la cual se calcula directamente el potencial de intercambio en este método.

Asimismo, los resultados obtenidos para la altura máxima calculada, indican la existencia de una interacción metal-metal. En realidad, para el caso límite en el que los átomos de molibdeno estuvieran muy separados, se esperarían ocupaciones electrónicas acordes con la regla de Hund para átomos libres. Sin embargo, a la distancia Mo-Mo de 6.6 u.a., se define una mayor estabilidad para la ocupación restringida, lo

ESTRUCTURA PERPENDICULAR

$$d_{\text{Mo-N}} = 5.66 \text{ (h = 4.5)}$$

$$n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 8$$

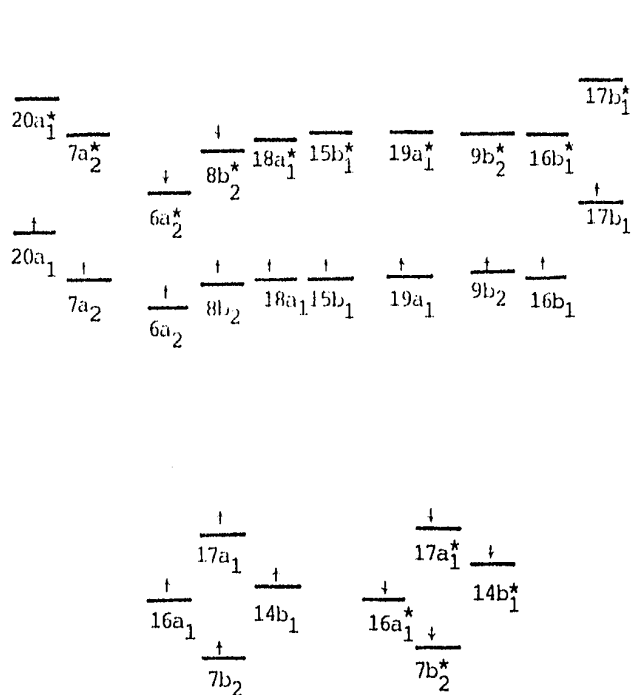


Los estados con \* indican espín ↑.

ESTRUCTURA PERPENDICULAR

$$d_{\text{Mo-N}} = 3.85 \text{ (h = 1.7)}$$

$$n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 8$$



E (Ry)

Figura 25.

que implica un apareamiento de la carga metálica. Entonces, - aunque la distancia fija Mo-Mo es relativamente grande en nuestros cálculos, se tiene en global un sistema  $\text{Mo}_2 + \text{N}_2$  - que se caracteriza por ser diamagnético cuando los fragmentos están separados.

Se debe recordar aquí que los orbitales moleculares del fragmento Mo-Mo que fueron ocupados tienen un carácter  $d$  predominante, como se describió en 4.3. Por lo tanto, el cálculo desarrollado no puede compararse directamente con otros realizados para  $\text{Mo}_2$  y  $\text{Cr}_2$ , como el de Castro et al<sup>(49)</sup> y el de Harris y Jones<sup>(50)</sup>, que obtienen una conformación paramagnética para esta molécula.

A continuación se discuten los resultados obtenidos del estudio de la polarización del espín para las alturas  $h=1.7$  y  $h=0.0$ . Con la finalidad de poner en relieve los aspectos más importantes relacionados con la competencia entre la interacción  $\text{Mo}_2 + \text{N}_2$  y el efecto local del intercambio, se analizan, secuencialmente, los desdoblamientos orbitales más significativos en el intervalo de ocupación  $0 \leq n^{\uparrow} - n^{\downarrow} \leq 8$ .

Para la altura  $h=1.7$ , las dos primeras polarizaciones implican la transferencia electrónica de orbitales que son fundamentalmente de no enlace a orbitales que también son de no enlace (figura 16), por lo que se disminuye la repulsión electrónica y no se afectan esencialmente las interacciones de enlace dentro del sistema. Las dos últimas polarizaciones

ya implican una competencia entre el enlace químico y el fenómeno de intercambio, al transferir electrones de no enlace a orbitales antienlazantes. No obstante, la ocupación polarizada  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 8$  resulta ser la más estable, lo cual indica que la disminución de la energía de intercambio y de la repulsión domina sobre el efecto del enlace Mo-N.

En realidad, nuestros cálculos denotan una interacción pobre entre los fragmentos cuando  $h=1.7$ ; esto provoca que en la competencia enlace-intercambio, la disminución del efecto repulsivo por este último, sea más importante que la pérdida de una parte de la incipiente interacción Mo-N.

Una complementación interesante de este estudio la constituyen los cálculos realizados para la altura  $h=0.0$ . En este caso, debido a la mayor interacción de los fragmentos  $Mo_2$  y  $N_2$ , la competencia entre los dos efectos ya mencionados es más apreciable.

Para esta distancia Mo-N, se concluye de nuestros cálculos que la ocupación más estable es la correspondiente a  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 6$ .

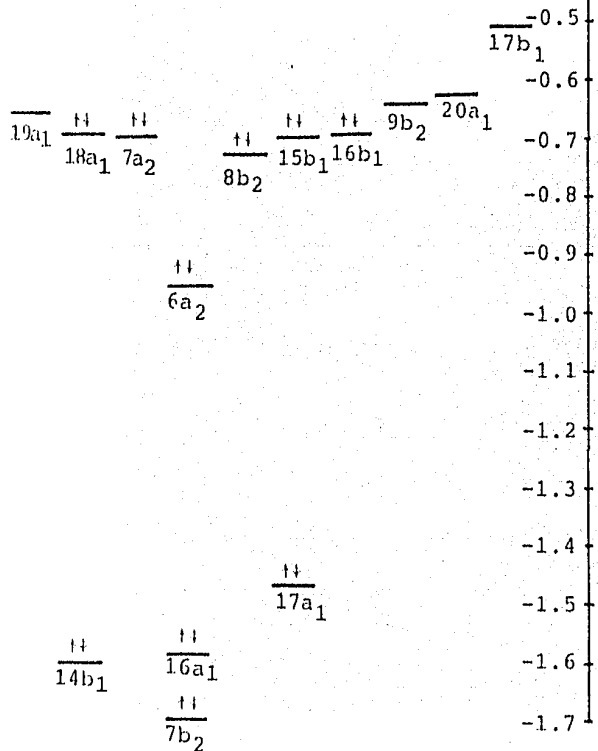
La figura 26 muestra los diagramas de orbitales moleculares obtenidos para  $h=0.0$ , cuando  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 0$  y  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 6$ .

A diferencia de la tendencia encontrada para  $h=1.7$ , donde las dos primeras polarizaciones implican transferencia de carga a orbitales de no enlace, para la estructura planar todos los pasos de polarización conllevan a la ocupación de orbitales antienlazantes.

ESTRUCTURA PLANAR

$d_{\text{Mo-N}} = 3.44$  u.a. ( $h=0.0$ )

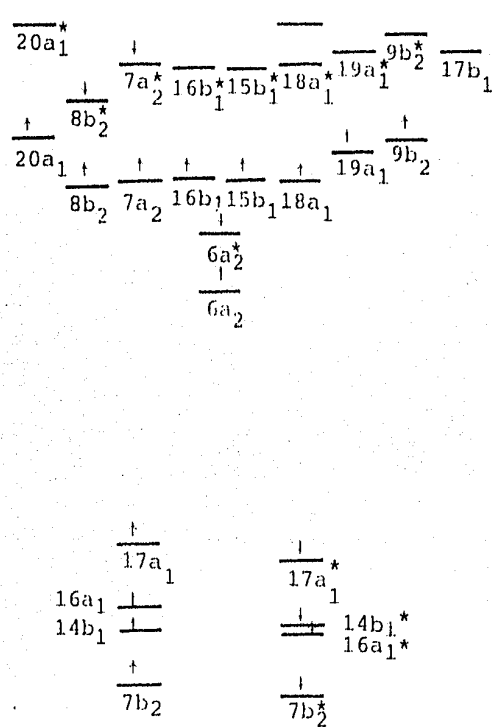
$n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 0$



ESTRUCTURA PLANAR

$d_{\text{Mo-N}} = 3.44$  u.a. ( $h=0.0$ )

$n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 6$



Los estados con \* indican espín ↑.

Figura 26.

Así, al efectuar la primera polarización se encuentra una menor estabilidad, en relación a la obtenida para la ocupación restringida; no obstante, en esta primera polarización se empieza a desdoblarse el bloque metálico por el efecto de la ocupación  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 2$  en la densidad electrónica. Esto conduce a que en la segunda polarización, se ocupe un orbital de antienlace que es relativamente estabilizado por el efecto de desdoblamiento orbital. Para esta ocupación ( $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 4$ ), se obtiene una energía total semejante a la calculada para la ocupación restringida.

Los cálculos realizados indican que el mejor equilibrio entre los efectos de enlace e intercambio se alcanza para la ocupación  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 6$ . La comparación de los diagramas de orbitales moleculares presentados en la figura 26, pone de manifiesto que aunque el orbital metálico más enlazante ( $6a_2(+)$ ) aumenta en energía, la mayoría de estos orbitales son estabilizados por el efecto de intercambio. De hecho, los tres estados ocupados durante el proceso de polarización, poseen energías cercanas a las obtenidas para el bloque de no interacción de la ocupación restringida.

De esta forma, la energía calculada para esta ocupación resulta ser más estable que la obtenida para la ocupación restringida en 0.091 Ry.

Es interesante notar que para la cuarta polarización del espín, el mayor desdoblamiento orbital debido a la ocupación  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 8$ , conduce a una pérdida de la interacción  $Mo_2N_2$  que

no es compensada por la disminución de la repulsión electrónica. Entonces, aunque para esta última ocupación se obtiene una mejor energía respecto a la calculada para la ocupación restringida, no lo es en relación a la obtenida para la ocupación  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 6$ .

Así pues, para la estructura planar  $\text{Mo}_2\text{N}_2$ , nuestros resultados denotan una mayor estabilidad para la ocupación paramagnética  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 6$ . En realidad, no se conocen compuestos de este tipo que obedezcan la geometría planar, por lo que este resultado no tiene una corroboración experimental. Aún así, lo "crudo" de nuestro modelo no garantiza que dicha magnetización se conserve, cuando ligantes adicionales enlacen a los molibdenos.

Finalmente, es necesario mencionar que existe evidencia experimental de complejos de molibdeno con  $\text{N}_2$ , con una estructura lineal del puente ( $\text{Mo}-\text{N}=\text{N}-\text{Mo}$ ), que observan ser diamagnéticos<sup>(51)</sup>. Sin embargo, dado que en este estudio se mantuvo como parámetro fijo la distancia Mo-Mo, no se incluyeron este tipo de estructuras, mismas que convendría analizar en el futuro.

## CONCLUSIONES

En realidad, son varios los aspectos relevantes encontrados en el estudio teórico de la estabilidad del sistema- $\text{Mo}_2\text{N}_2$ , como una función de la distancia Mo-N, la geometría de coordinación y la polarización del espín. A continuación se presentan las conclusiones que se desprenden de los cálculos realizados, así como algunas sugerencias a seguir para la complementación de este proyecto.

1.- El estudio de la estabilidad del cúmulo  $\text{Mo}_2\text{N}_2$ , cuando los átomos de Mo actúan con un carácter fundamentalmente  $d^6$ , muestra en general una interacción débil entre los fragmentos  $\text{Mo}_2$  y  $\text{N}_2$  para las distancias Mo-N calculadas.

Este hecho se encuentra sustentado por la diferencia obtenida entre los niveles energéticos del nitrógeno y aquéllos de los átomos de molibdeno, aún en los casos de mayor interacción estudiados para cada estructura.

2.- Nuestros resultados denotan, para ambas coordinaciones, la existencia de una enorme barrera energética entre el cúmulo  $\text{Mo}_2\text{N}_2$  y los fragmentos libres, cuando  $n^\dagger - n^\ddagger = 0$ .

Asimismo, es importante señalar que en el intervalo  $3.85 \leq d_{\text{Mo-N}}$ , la energía de mayor estabilidad se obtiene precisamente para  $d_{\text{Mo-N}} = 5.66$  u.a. (la mayor calculada).

Entonces, para dicho intervalo, la conjunción de esta información lleva a concluir sobre la mayor estabilidad de los fragmentos separados con relación al cúmulo  $\text{Mo}_2\text{N}_2$ , lo-



que es un reflejo de la tendencia que tiene el ligante a - mantener su carácter inerte.

3.- En lo que concierne a la geometría de coordinación, se encuentra una mayor estabilidad para la estructura perpendicular. Cabe mencionar la concordancia que existe entre - este resultado y los reportados por Hoffmann et al<sup>(41)</sup>, en su estudio sobre la interacción del acetileno con fragmentos bimetálicos. Al igual que estos investigadores, interpretamos esta mayor estabilidad en términos de los diferentes requerimientos geométricos (una menor repulsión electrónica - para la coordinación perpendicular) y simétricos que posee cada estructura. En realidad, la diferente distribución de las funciones base para cada modo de coordinación, se refleja en una mejor definición de los efectos de donación y - retrocoordinación para la geometría perpendicular. Esto último también concuerda con lo concluido por Yamabe et al<sup>(39)</sup>, en su estudio teórico de sistemas monocéntricos.

4.- De la extensión del estudio para la estructura perpendicular en el intervalo  $3.44 \leq d_{\text{Mo-N}} \leq 3.85$  ( $0.0 < h < 1.7$ ), se concluye sobre la mayor estabilidad que presenta el cúmulo  $\text{Mo}_2\text{N}_2$  en relación a los fragmentos separados, cuando la distancia Mo-N es cercana a 3.44 u.a. (estructura planar).

Aunque no se han sintetizado compuestos bimetálicos - que observen una coordinación planar, nuestros cálculos - indican que no es conveniente descartar, a priori, la posibilidad de una interacción global  $\text{Mo}_2\text{N}_2$  para el sistema de

la nitrogenasa.

5.- La competencia entre la interacción química de enlace y el efecto local del intercambio, estableció dos aspectos interesantes, a saber:

a).- Para la ocupación  $n^{\uparrow} - n^{\downarrow} = 8$ , se observa una marcada disminución de la barrera energética, en relación a la obtenida para la ocupación espín restringida; esto sugiere la posibilidad de una mejor quimisorción para el proceso global de acercamiento  $\text{Mo}_2 + \text{N}_2$ .

b).- Dentro del intervalo de coordinación  $3.44 < d_{\text{Mo-N}} < 3.85$  ( $0.0 < h < 1.7$ ), se obtiene una mayor estabilidad para ocupaciones paramagnéticas.

Entonces, los efectos de intercambio favorecen el proceso de fijación por magnetización de los metales. Sin embargo, no se puede asegurar que este carácter paramagnético se mantenga para sistemas reales que contengan ligantes adicionales unidos a los átomos de molibdeno.

Posiblemente la relevancia fundamental de este trabajo se encuentre, acorde con su naturaleza exploratoria, en la guía que pueda prestar para la complementación del estudio teórico de la interacción  $\text{Mo}_2\text{N}_2$ . Así, algunas de las sugerencias más importantes que se desprenden de nuestro estudio, se presentan a continuación:

1'.-La incipiente interacción entre el ligante y los metales puede incrementarse considerando, para los átomos

de molibdeno, estados de oxidación mayores que cero. Entonces, debido a la menor repulsión electrónica, los estados energéticos para el fragmento metálico se localizarían a energías más profundas, lo que provocaría una mayor interacción orbital entre el ligante y los metales.

En realidad, se han sintetizado sistemas bimetálicos - que enlazan con el dinitrógeno, en donde se ha sugerido la participación de los átomos de molibdeno en su estado de oxidación III<sup>(26)</sup>.

2'.- Otro camino viable para incrementar dicha interacción consiste en considerar arreglos que incluyan, además - de los átomos de molibdeno, algunos átomos de azufre y fierro.

La presencia de estos últimos podría, incluso, tener - efectos sobre la altísima barrera energética encontrada para el sistema bimetálico simple.

3'.- Es conveniente realizar estudios más profundos - sobre la estabilidad del sistema  $\text{Mo}_2\text{N}_2$ , para la estructura paralela y la estructura lineal en puente. De hecho, se tiene información experimental de sistemas que observan esta última geometría de coordinación<sup>(51)</sup>.

Estos cálculos se pueden realizar a través de nuestro método, como una continuación de nuestro incipiente estudio para la estructura paralela, si se suprime la restricción - de mantener fija la distancia Mo-Mo.

4'.- La elongación del enlace nitrógeno-nitrógeno para

las diversas coordinaciones propuestas, también puede aportar valiosa información. En realidad, el considerar  $d_{N-N}$  constante es una limitación fuerte, cuando lo que se desea apreciar es el debilitamiento del enlace N-N por la acción del proceso de fijación.

5'.- Sería interesante analizar los efectos de la polarización del espín, para sistemas en donde los átomos de molibdeno enlazan a ligantes adicionales al dinitrógeno. La información arrojada por este tipo de cálculos conduciría, al estudiar modelos menos limitados, a mejores predicciones en lo que concierne al carácter magnético que guardan los sistemas bimetalicos reales.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Postgate, J., Fijación de Nitrógeno. Cuadernos de Biología. Ed. Omega(1981).
- 2.- Sweeney, G.C., in Proceedings of the First International Symposium of Nitrogen Fixation, Vol.2, Newton y Nyman - eds., Washington State University Press, Pullman (1976).
- 3.- Leigh, G.J., Chemistry and Industry, 3:664(1981).
- 4.- Gibson, A.H. y Newton, W.E.(eds), Current Perspectives - in Nitrogen Fixation, Australian Academy of Science, Canberra(1981).
- 5.- Enemark, J.H. in Nitrogen Fixation Vol.I, Newton y Orme-Johnson eds., University Park Press, Baltimore(1980).
- 6.- Newton, W.E., Postgate, J.R y Rodríguez-Barrueco, C. (eds), Recent Developments in Nitrogen Fixation, Academic Press, London (1977).
- 7.- Rawlings, J., Shah, V.K., Chisnell, J.R., Brill, W.J., - Zimerman, R., Munck, E. y Orme-Johnson, W.H., J.Biol.Chem. 253:1001(1978).
- 8.- Payne, W.J., Bacteriol. Rev., 37:409(1973).
- 9.- Shah, V.K. y Brill, W.J., Proc. Natl. Acad. Sci. USA - 74:3249(1977).
- 10.-Newton, W.E, Burgess, B.K. y Stiefel, E.I., in Molybdenum Chemistry of Biological Significance, Newton y Otsuka eds., Plenum Press, New York(1980).
- 11.-Newton, W.E., McDonald, J.W., Friesen, G.D., Burgess B. K., Conradson, S.D. y Hodgson, K.O., in Current Perspectives in Nitrogen Fixation, Gibson y Newton eds., Australian Academy of Science, Canberra(1981).
- 12.-Kurtz, D.M., McMillian, R.S., Burgess, B.K., Mortenson, L.E. y Holm, R.H., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 76:4986(1979).
- 13.-Burgess, B.K. y Newton, W.E., in Nitrogen Fixation, - The Chemical-Biochemical-Genetic Interface, Müller y Newton eds., Plenum Press, New York(1983).

- 14.-Cramer, S.P., Hogson, K.O., Gillum, W.O. y Mortenson L. E., J. Am. Chem. Soc. 100:3398(1978).
- 15.-Allen, A.D. y Senoff, C.V., J.C.S. Chem. Comm., 621(1965).
- 16.-Chatt, J., Dilworth, J.R. y Richards, R.L., Chem. Rev., - 58:509(1978).
- 17.-Richards, R.L., in Nitrogen Fixation, The Chemical-Biochemical-Genetic Interface, Muller y Newton eds., Plenum Press, New York(1983).
- 18.-Turner, H.W., Fellmann, J.D., Rocklage, S.M., Schrock, R.R, Churchill, M.R. y Wasserman, H.J., J. Am. Chem.Soc. 102:7809(1980).
- 19.-Kruger, C. y Tsay, Y-H, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., - 12:998(1973)
- 20.-Jonas, K., Brauer, D.J., Kruger, C., Roberts, P.J. y Tsay Y-H, J. Am. Chem. Soc., 98:74(1976).
- 21.-Bercaw, J.E., in Recent Developments in Nitrogen Fixation, Newton, Postgate y Rodríguez-Barrueco eds., Academic Press, New York(1977).
- 22.-Dilworth, J.R., Henderson, R.A., Leigh, G.J., Pickett, C.J. y Richards R.L. in Current Perspectives in Nitrogen Fixation, Gibson y Newton eds., Australian Acad. Science, Canberra(1981).
- 23.-Periantozzi, R. y Geoffroy, G.L., Inorg. Chem., 19:1821(1980).
- 24.-Chatt, J., Pombeiro, A.J.L. y Richards, R.L., J.C.S.(Dalton) 1585(1979).
- 25.-Miura, Y. y Yamamoto, A., Chem. Letters, 937(1981).
- 26.-Shilov, A.E., in New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation, Chatt, da Camara Pina y Richards eds., Academic Press, London(1980).
- 27.-Schrauzer, G.N., in Recent Developments in Nitrogen Fixation, Newton, Postgate y Rodríguez-Barrueco eds., Academic Press, New York(1977).
- 28.-Weathers, B.J., Grate, J.H., Strampach, N.A. y Schrauzer,

- G.N., J. Am. Chem. Soc., 101:925(1979).
- 29.-Hsu, Ch., in Nitrogen Fixation Vol.I, Newton y Orme-Johnson eds., University Park Press, Baltimore(1980).
- 30.-Hoffmann, R., Chen, M. y Thorn, D.L., Inorg.Chem. 16:503 (1977).
- 31.-DeKock, R.L. y Gray, H.B., Chemical Estructure and Bonding, Menlo Park, California: Benjamin, 1980.
- 32.-Enamark, J.H. y Feltham, R.D., Coor. Chem. Rev., 13:339 (1974).
- 33.-Dedieu, A. y Veillard, A., Theor. Chim. Acta, 36:231(1975).
- 34.-Teo, B.-K y Li, W.-K., Inorg. Chem., 15:2005(1976).
- 35.-Veillard, H., Nouveau Journal de Chimie, 2:215(1978).
- 36.-Ozin, G.A. y Van der Voet, A., Acc. Chem. Res., 6:313(1973).
- 37.-Chatt, J. y Duncanson, L.A., J. Chem. Soc., 2939(1953).
- 38.-Ziegler, T. y Rank, A., Inorg. Chem., 18:1755(1979).
- 39.-Yamabe, T., Horí, H., Minato, T. y Fukui, K., Inorg. Chem. 19:2154(1980).
- 40.-Lu, J., in Nitrogen Fixation Vol.I, Newton y Orme-Johnson eds., University Park Press, Baltimore(1980).
- 41.-Hoffmann, R., Hoffman, D.M y Fisel, C.R., J. Am. Chem. Soc., 104:3858(1982).
- 42.-Bailey, W.I., Collins, D.M. y Cotton, F.A., J.Organomet. Chem., 135:53(1977).
- 43.-Forder, R.A. y Prout, K., Acta Crystallogr., Sect B, 30:3778(1974).
- 44.-Johnson, K.H., Adv. Quantum Chem., 7:143(1973).
- 45.-Keller, J., Int. J. of Quantum Chem., 9:583(1975).
- 46.-Lemus, R., Metodología de Dispersión Múltiple Relativista. Tesis de grado. Facultad de Química, U.N.A.M. México(1984).
- 47.-Cotton, F.A. y Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons. Fourth Ed. 1980. p.845.
- 48.-Bishop, D.M., Group Theory and Chemistry, Clarendon Press, 1973.

- 49.-Castro, M., Keller, J. y Mareca, P., Int. J. of Quantum Chem. Symposium 15: 429(1981).
- 50.-Harris, J. y Jones, R.O., J. Chem. Phys., 70: 830(1979).
- 51.-Donovan-Mtunzi, S. , Richards, R. y Mason, J., J. Chem.-Soc. Dalton Trans., 2429(1984).
- 52.-Cruz-Garritz, D., Leal, J., Richards, R. y Torrens, H., Transition Met. Chem., 8:127(1983).
- 53.-Cruz-Garritz, D., Torrens, H. y Sosa, P., Comunicación Personal.
- 54.-Cruz-Garritz, D. y Gelover, S., Comunicación Personal.