



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO TEORICO DE LA INTERACCION DE H<sub>2</sub>  
CON LOS MODELOS MOLECULARES Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2+</sup>,  
Mo<sub>2</sub> (u-S)<sub>2</sub>(u-SH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Mo<sub>2</sub>(u-S)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>2+</sup>

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**Q U I M I C O**

P R E S E N T A :

JOSE LUIS CARREON MACEDO



MEXICO, D. F.

2015/12

2002



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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


**Jurado asignado:**

Presidente      Dra. Sara Elvia Meza Galindo  
Vocal            Dr. Francisco Miguel Castro Martínez  
Secretario      M. en C. Fernando Colmenares Landín  
1er. Suplente   Dr. Plinio Jesús Sosa Fernández  
2º. Suplente    María de los Angeles Martínez Olmedo

**Lugar donde se desarrolló el tema:**

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

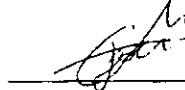
**Asesor**



---

**Fernando Colmenares Landín**

**Sustentante**



---

**José Luis Carreón Macedo**

## ¡AGRADECIMIENTOS!

CUANDO INTENTÉ EL BOSQUEJO DE ESTAS LÍNEAS SIEMPRE ME FALTARON, EMOCIONADO, PALABRAS, BESOS Y ABRAZOS PARA AGRADECER EL AMOR, SIMPATÍA Y APOYO DE LA BANDA TEÓRICA, DE LA GENTE DE LA FACULTAD (EN ESPECIAL DE LOS Q'91), DE LA UNAM Y DEL IMP , ASÍ COMO DE OTROS AMIGOS Y FAMILIARES.

CON ELLOS Y POR ELLOS ME DI DE TOPES EN LA CABEZA, DEJÉ DE DÁRMELOS, ME REÍ MUY A GUSTO, TAMBIÉN LLORÉ, TUVE SEXO Y ME FALTÓ SEXO, PASARON LOS AÑOS, ME EMPEDÉ, VOMITÉ, ME (EN)DROGUÉ, BAILÉ (ME BAILARON), ACTUÉ, TRABAJÉ, ESTUDIÉ, SIMULÉ (CON Y SIN COMPUTADORA) ME ILUMINÉ Y APAGUÉ, ME PAGARON, ME BECARON, EN (AL) FIN, ME TITULARÉ.

ASÍ QUE...

¡GRACIAS!

SÉ QUE LO MEJOR DE TODO ES QUE CON USTEDES Y POR USTEDES QUEDA MUCHO POR HACER.

:-) JOSÉ LUIS

DEDICADA A TANIA, LAURA Y LUIS,  
POR SU AMOR Y PACIENCIA.

TAMBIÉN PARA

FER COLMENARES, QUIEN ADEMÁS  
DE AMOR Y PACIENCIA, DEMOSTRÓ  
QUE SE PUEDE HACER DE MÍ  
UN PROFESIONISTA.

PARA

CARLOS AMADOR BEDOLLA, A QUIEN  
DE VEZ EN CUANDO LE FALTA PACIENCIA  
PERO LA SUPLE CON UN CHINGO  
DE AMOR Y BUENA VIBRA.

PARA CLAUDIA

## Índice

<i>Resumen</i> _____	<i>III</i>
<i>Prefacio</i> _____	<i>IV</i>
El necesario escenario histórico. _____	V
¿Y luego qué? Preguntas y respuestas. _____	VIII
<i>Capítulo 1 Antecedentes</i> _____	<i>1</i>
1.1 Los primeros estudios. Interacción M-H <sub>2</sub> (M = metal de transición). _____	1
1.2 ¿Por qué estudiar sulfuros de molibdeno? _____	3
1.3 Ciertos aspectos del efecto catalítico de MoS <sub>2</sub> . _____	5
1.4 Catálisis homogénea y sistemas moleculares. _____	7
1.5 La importancia del entorno químico. Sistema Mo <sub>2</sub> S <sub>2</sub> . _____	10
<i>Capítulo 2 Modelo químico y metodología</i> _____	<i>12</i>
2.1 Elección del modelo químico _____	12
2.2 Métodos de cálculo y aproximaciones de la química cuántica. _____	15
2.3 Funciones base y pseudopotenciales _____	16
2.4 Tratamiento del problema. _____	18
2.5 Consideraciones sobre la metodología. _____	20
<i>Capítulo 3 Resultados</i> _____	<i>21</i>
3.1 Comportamiento del H <sub>2</sub> frente a cada uno de los sistemas modelo. _____	21
3.2 Efecto de los grupos H y CH <sub>2</sub> en los complejos Mo <sub>2</sub> (μ-S) <sub>2</sub> (μ-SH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> y Mo <sub>2</sub> (μ-S) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , respectivamente. Comparación de estos sistemas con la estructura base Mo <sub>2</sub> S <sub>4</sub> <sup>2+</sup> . Relación con la capacidad para disociar al H <sub>2</sub> . _____	23
3.3 Orbitales moleculares en Mo <sub>2</sub> (μ-S) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>2+</sup> . _____	32
3.4 Resumen de efectos importantes para favorecer la disociación de H <sub>2</sub> . _____	36
<i>Capítulo 4 Conclusiones</i> _____	<i>39</i>
<i>Apéndice</i> _____	<i>40</i>
A.1 Análisis de población de Mulliken por orbital tipo y atómica total. _____	40
A.2 Órdenes de enlace _____	43

## Resumen

Mediante los sistemas modelo  $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+}$ ,  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2^{2+}$  y  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$ , se estudió la capacidad que el molibdeno presente tiene hacia la disociación de la molécula de hidrógeno, considerando la influencia de los átomos que en cada sistema acompañan a este metal. Para ello se usó el paquete de cómputo HONDO 8.5, que permite realizar cálculos químico cuánticos del tipo *ab-initio* basados en el formalismo Hartree-Fock. Las propiedades electrónicas de los sistemas modelo se obtuvieron mediante la aproximación de campo autoconsistente (SCF), dentro del esquema de pseudopotenciales (ECP). Para el estudio de la interacción de los sistemas modelo con  $\text{H}_2$  se realizaron cálculos de optimización de geometría, usando la teoría de perturbaciones Moller-Plesset a segundo orden (MP2).

El estudio comparativo de los sistemas considerados, mediante los correspondientes análisis de población electrónica de Mulliken, las interacciones orbitales más importantes y los órdenes de enlace calculados para cada interacción, muestra que el sistema modelo  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$  destaca por la capacidad que presenta para disociar a la molécula de hidrógeno. Se hace una discusión de los resultados obtenidos, en relación con los resultados provenientes de investigaciones experimentales y otros estudios teóricos.

## **Prefacio**

A este trabajo lo motivaron dos cosas y la primera de ellas respondió a un interés personal, mi formación en el área de la química teórica. Es simple, cumplir con el canon que ha de darme el título de profesionalista me permitió no solo continuar mi formación académica sino ahondar en ella.

Sólo que ahondando surgió una segunda motivación. Ésta, tiene mucho que ver con mis preguntas sobre la labor del químico teórico, sus por qué, para qué y cómo; cosas que, debo decir, todavía me sigo cuestionando. Buscando y trabajando en esta tesis encontré algunas respuestas y aunque nunca pretendí ser exhaustivo en un tema que puede ser una tesis por sí solo, si surgió la necesidad de este prefacio. Con él aclaré para mí mismo algunos conceptos y aunque no excluyo que todavía puedan dar lugar a discusión (¡qué mejor!), tal vez también ayuden a quien, como yo, ha decidido estudiar química, se ha vinculado con la física y pretende hacerse de una vida profesional con ello. Claro que en el amplio espectro de la física y la química, aquí el tema en particular es la química teórica. Y por eso me parece que si estas líneas motivan al lector (ya sea especialista o no) a leer el trabajo entero, interesándolo en la química teórica, ¡qué más puedo pedir!



## **El necesario escenario histórico.**

Desde que en 1810 Dalton propusiera a los átomos como partículas fundamentales de la materia, se desarrollaron modelos que pudieran explicar su capacidad maravillosa para transformarse y combinarse, representaciones microscópicas de lo que a simple vista puede verse como el resultado de una reacción química. En el mundo científico de ese entonces, la mecánica clásica o newtoniana indicaba las reglas a seguir si se quería explicar el comportamiento de la materia inanimada, por decir, sin vida, pero sujeta a interacciones y cambios entre sí.

Desde Guillermo de Occam<sup>1</sup> la racionalidad científica cultivó la tradición, lógicamente aceptable, que dictaba escoger la teoría, modelo o explicación más sencilla, de la varias posibles. Actuar de esta forma aseguraba una construcción firme del conocimiento, con la coherencia necesaria para obtener paso a paso explicaciones mas completas pero igualmente coherentes.

En 1911, los descubrimientos sobre la estructura atómica hechos por Geiger, Marsden y Rutherford sugieren modelar al átomo acorde a la dinámica de los sistemas planetarios, de nuevo siguiendo la interpretación más sencilla pero también más lógica para la interacción de partículas. Sin embargo, tuvo una contradicción inherente a su propia construcción: la falta de correspondencia entre la estabilidad observada de la materia y la

---

<sup>1</sup> Filósofo escolástico inglés del siglo XIV.

pérdida de energía esperada en un sistema orbital de partículas. Con los experimentos que revelarían la discontinuidad del intercambio de energía en los fenómenos de emisión y absorción de radiación, se hizo necesario modificar los supuestos de las teorías que tanto éxito habían tenido en la descripción de sistemas macroscópicos, en el afán de poder interpretar los fenómenos atómicos.

Fue Bohr quien en 1913 incorporó la cuantización de la energía en un modelo atómico y por lo tanto las reglas discretas en el mundo de lo continuo. El átomo es revelado y se rebela. En 1916, Lewis plantea que las fuerzas eléctricas entre las partículas que están muy cerca no obedecen la ley de Coulomb y en 1919 Irvin Langmuir<sup>2</sup> escribe el que es considerado uno de los artículos más importantes en el campo de la química: *The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules*. Permitaseme citar el párrafo con el que inicia su artículo:

*El problema de la estructura de los átomos ha sido estudiado principalmente por los físicos, quienes consideran de manera muy pobre las propiedades químicas, las que en última instancia deben ser explicadas por una teoría de la estructura atómica. La gran cantidad de conocimiento que sobre las propiedades químicas se tiene y las relaciones como las que resume la tabla periódica deben emplearse como un mejor*

---

<sup>2</sup> Para referencia y descripción de los modelos de Lewis y Langmuir ver D.Cruz, J.A.Chamizo y A.Garriz. Estructura Atómica. Addison Wesley. México. 1986 p.217,220 y 222

*fundamento para la teoría de la estructura atómica, que los relativamente escasos datos experimentales obtenidos únicamente con ideas fijas.*

Para dar un ejemplo del tipo de ideas que tenía Langmuir está el tercer postulado de su modelo atómico, que excluye a los gases nobles:

*Las propiedades de los átomos están determinadas básicamente por el número y arreglo de los electrones de la capa exterior y por la facilidad con la que el átomo es capaz de alcanzar formas más estables, ya sea tomando o cediendo electrones.*

Es esta la familiar noción que los químicos tenemos sobre la reactividad de los átomos, atribuida a los electrones de valencia. Langmuir no se equivocaba al llamar la atención hacia la gran cantidad de teorías fisicoquímicas y conocimientos prácticos que enriquecían la práctica de la química; la física necesitaba revolucionar su concepción de la estructura de la materia si quería dar nuevamente explicaciones coherentes a experiencias reales.

## ¿Y luego qué? Preguntas y respuestas.

Fueron los trabajos de Heisenberg, Schroedinger y muchos otros, los que lograron consolidar lo que hoy llamamos mecánica cuántica. Sin ser ésta la explicación más clara de los fenómenos atómicos, debido a que su escala de acción escapa a nuestra percepción humana cotidiana, la mecánica cuántica ha logrado establecer principios que nos permiten dar explicaciones del comportamiento químico (la transformación de la materia), en el ámbito de la estructura atómica y, en particular, de la estructura electrónica. Desarrollar e interpretar estas explicaciones es campo de la química teórica.

*Así, el capítulo 1 está destinado a los antecedentes del trabajo de tesis, donde se hablará de trabajos de investigación en sí, ejemplos que recalcan la relación entre física y química que conlleva la química teórica.*

La química teórica puede entenderse como el desarrollo de teorías que pueden explicar observaciones químicas, siempre apoyándose en las leyes fundamentales de la física y sus diferentes teorías.<sup>3</sup> La mecánica cuántica es una de estas teorías físicas y aunque da sustento a la química teórica, no nos lleva a una comprensión directa del comportamiento químico. Las razones de esto tienen que ver con el objeto o sistema de estudio. Por ejemplo, en el

---

<sup>3</sup> Esta definición y algunas ideas sobre química computacional pueden consultarse en A. Shustermân [FAQ about Computational Chemistry](http://www.reed.edu/~alan/324/faq.html) [http:// www.reed.edu/~alan/324/faq.html](http://www.reed.edu/~alan/324/faq.html)

mundo macroscópico el uso de los principios físicos permite explicar cómo se construye y funciona una máquina; tenemos los componentes del sistema y sabemos qué hacer con ellos en forma más o menos simple y con bastante precisión. En comparación, las ecuaciones de la mecánica cuántica son lo suficientemente complejas y los sistemas químicos tienen tantos componentes, que en raras ocasiones se pueden hacer predicciones tan precisas como en el mundo macroscópico. Por ello, uno de los objetivos de la química teórica es desarrollar en detalle predicciones de la mecánica cuántica para sistemas simples, descubrir cuales aspectos de estos sistemas son responsables de su comportamiento, y aplicar este conocimiento a sistemas reales de mayores dimensiones.

Para alcanzar los objetivos mencionados, de la química teórica se ha derivado la química computacional, ésta hace uso de algoritmos derivados de la teoría y de las computadoras, modela moléculas y sistemas químicos simples y haciendo el cálculo de propiedades físicas, nos permite hacer predicciones químicas. Un cálculo es un experimento computacional y opera como el experimento que hace un químico en el laboratorio, en la medida en que, el resultado del experimento, depende de la elección hecha por el químico. A. Shusterman<sup>3</sup> hace una analogía sobre estas decisiones explicando que así como en un experimento tradicional el químico de laboratorio se pregunta sobre: (1) La calidad de la materia prima, (2) reactivos y solventes a usar y (3) temperatura y tiempo de reacción, el químico computacional

se cuestiona sobre (1) ¿Qué geometría de entrada debo usar para mi modelo? (2) ¿Qué programa o modelo computacional? (3) ¿Qué cambios debo de hacer a los parámetros que controlan el cálculo?

*Resolver las anteriores preguntas representa elegir un modelo de estudio y una metodología a aplicar. Este es el objetivo del capítulo 2.*

Los cálculos de los que hablamos, obedecen no sólo a aproximaciones que de la mecánica cuántica se han hecho para volver manejables los problemas químicos e implementar los algoritmos necesarios para resolverlos; un cálculo también está sujeto a aproximaciones numéricas e incluso puede partir de un método que incorpora correlaciones empíricas. Así tenemos los llamados *ab initio* (o a primeros principios), basados en el esquema Hartree-Fock o en la teoría de funcionales de la densidad, los cuales son producto de métodos que representan aproximaciones a la teoría de la mecánica cuántica. Algunos otros cálculos incorporan correlaciones entre estructura electrónica y valores experimentales y son llamados semi-empíricos. De cualquier forma, todos, incluidos los *ab initio*, están sujetos a la aproximación numérica que representa su algoritmo de solución, al problema analítico matemático. Todo lo anterior nos habla de una diferencia entre la química computacional y la química teórica: un modelo computacional no debe ser confundido con la teoría por más que un programa de computo nos permita hacer cálculos sin un conocimiento de ella. Esto es, aunque los cálculos

estén apoyados por la teoría química<sup>4</sup>, no debemos esperar que nos digan que es lo que exactamente predice ésta. El resultado útil de un cálculo y su correcta interpretación es, como cualquier experimento del laboratorio, producto de la experiencia del químico que lo realiza. Y sólo llevando a cabo numerosos y bien planeados “experimentos” computacionales, junto con bases teóricas sólidas, se adquiere esta experiencia.

*Capítulo 3: Resultados y Capítulo 4: Conclusiones, es mi puesta en práctica de lo anterior. Espero que el lector lo encuentre de su interés.*

---

<sup>4</sup> Y recordemos que incluso la teoría tiene limitaciones ante la complejidad de los sistemas que pretenda estudiar.

---

## Capítulo 1

### Antecedentes

#### 1.1 Los primeros estudios. Interacción $M-H_2$ ( $M =$ metal de transición)

Es reconocida la importancia del estudio de la interacción de hidrógeno molecular con metales de transición, no sólo por sus aplicaciones catalíticas<sup>5</sup>, sino también por el conocimiento que puede proporcionar, en el caso de la interacción simple  $M + H_2$ , ( $M =$  átomo de transición), sobre la naturaleza del enlace  $M-H_2$  y la selectividad de estados electrónicos.<sup>6</sup>

A partir del estudio de la interacción  $Ru + H_2$ , mediante cálculos tipo Hartree-Fock, con inclusión de la correlación electrónica tanto a nivel variacional como perturbativo, se obtuvieron interesantes resultados<sup>7,8</sup>:

---

<sup>5</sup> P.E.M. Siegbahn, M.R.A.Blomberg., C.W.Bauschlicher Jr. Potential energy surfaces of  $MH_2$  ( $M=Co,Fe,$  and  $Cu$ ) *J.Chem.Phys.* **81**, 1373, (1984) (Mas referencias ahí citadas)

<sup>6</sup> Junqing Li, K.Balasubramanian. Potential Energy Surfaces for the  $Mo + H_2$  Reaction: Collinear versus Perpendicular Collisions. *J.Phys. Chem.* **94**, 545, (1990) (Mas referencias ahí citadas)

<sup>7</sup> F.Colmenares Landín. Estudio químico cuántico de la activación de hidrógeno molecular por rutenio. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM. México.1990 (Mas referencias ahí citadas)

<sup>8</sup> E. Poulain, F.Colmenares, S.Castillo, J.M.Martínez, O.Novaro. *Chem. Phys. Letters.* **189**, 378, (1992)



- La participación de los canales de reacción asociados con los estados excitados metálicos de baja multiplicidad, resulta fundamental para la estabilización del sistema  $\text{RuH}_2$  en la geometría correspondiente a la simetría  $C_{2v}$ .
- La estabilización de los estados de baja multiplicidad de la simetría  $C_{2v}$  del sistema  $\text{RuH}_2$ , está determinada por la participación de los canales de reacción provenientes de los fragmentos libres en el estado  $\text{Ru}(^3F; d^8) + \text{H}_2$ , los cuales se caracterizan por presentar una ocupación tipo d-máxima en la capa de valencia, es decir, todos los electrones de valencia ocupan orbitales tipo d.
- La participación del estado  $d^8$  se lleva a cabo a través de un proceso de transferencia de carga que se efectúa a través de la interacción entre el orbital doblemente ocupado tipo d, con la simetría adecuada, y el orbital  $\sigma^*$  de la molécula de  $\text{H}_2$  (Figura 1.1).

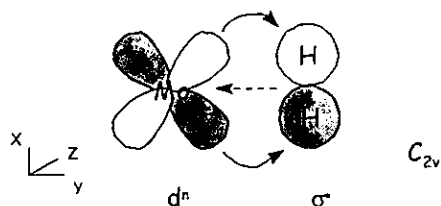


Figura 1.1 Aproximación lateral de  $\text{H}_2$ , geometría  $C_{2v}$  y proceso de transferencia de carga importante para la disociación del enlace H-H

---

Estos resultados, permiten explicar de manera general el comportamiento teórico encontrado en la interacción de  $H_2$  con otros átomos metálicos de la parte final de las distintas series de transición. En particular la reacción  $Mo + H_2$  presenta concordancias<sup>6</sup> con ellos.

Para la interacción  $M^+ + H_2$ , donde  $M^+$  representa un ion metálico de transición, se ha apuntado<sup>7</sup> una posible extensión del patrón de reacción descrito arriba. Esto lo sugiere la menor energía que en general poseen los estados  $d^n$  del ion metálico respecto a la energía del estado basal, con relación a los átomos neutros correspondientes. Sin embargo, hay que tener en cuenta la menor disposición del ion metálico hacia el proceso de transferencia de carga, pues en el ion es mayor la carga nuclear efectiva sobre los electrones de valencia.

En este sentido, la presencia de ligantes que suministren carga al ion metálico y no afecten el canal de transferencia  $d^n \rightarrow \sigma'$ , representa una alternativa interesante para el estudio de la reacción ion metálico-hidrógeno molecular.

### *1.2 ¿Por qué estudiar sulfuros de molibdeno?*

Nuestra sociedad moderna depende del petróleo y hace que aumente la demanda por sus derivados. Se requieren productos

obtenidos del procesamiento de petróleo, pero éste puede contener azufre, nitrógeno y metales que envenenan a los catalizadores requeridos en la transformación del llamado oro negro. Aún más, si el azufre y el nitrógeno no son removidos del petróleo, de la combustión de productos derivados, como la gasolina, se forman los óxidos  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ , conocidos precursores del fenómeno de la lluvia ácida y por lo tanto contaminantes de la atmósfera.<sup>9</sup>

Aunque los compuestos con azufre presentes en el petróleo, envenenan a muchos de los catalizadores metálicos, se descubrió que algunos de éstos, entre los que sobresalen el molibdeno y el tungsteno, al convertirse en sulfuros durante su uso, retienen su habilidad para hidrogenar compuestos aromáticos. Así los sulfuros de metales de transición (SMT) caen en una categoría especial de catalizadores debido a su excepcional resistencia al envenenamiento. De hecho, la presencia de compuestos azufrados, el veneno más común de catalizadores metálicos y óxidos, no disminuye su actividad catalítica y, por el contrario, sí es necesaria para mantener alta dicha actividad.<sup>10</sup>

Así, los sulfuros de metales de transición, en particular pequeñas partículas de  $\text{MoS}_2$  en los poros de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ , han sido básicos en el

---

<sup>9</sup> S.E. Manahan. *Environmental Chemistry*. Willard Grant Press. USA, 1983<sup>4</sup>

<sup>10</sup> RR. Chianelli, A.F. Ruppert, M.José-Yacamán, A. Vázquez-Zavala HREM studies of layered transition metal sulfide catalytic materials. *Catalysis Today* **23**, 269, (1995)

hidrotratamiento del petróleo<sup>11</sup>. Son aplicados como catalizadores en la eliminación de azufre o nitrógeno en procesos llamados hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN). Asimismo, en el proceso de hidroconversión del petróleo se les utiliza para mejorar los productos derivados de las reacciones de transformación del petróleo.

### 1.3 Ciertos aspectos del efecto catalítico de $MoS_2$ .

Si bien el estudio de catalizadores puede enfocarse en reacciones específicas de interés comercial, también se ha seguido el enfoque más general y más versátil de estudiar al catalizador en sí, dando lugar a diferentes aproximaciones teóricas y experimentales que buscan resolver preguntas como: ¿cuáles son los estados estables de los metales de transición en un medio azufrado? o ¿cuál es la esteoquímica del sitio activo y cómo interactúa con la molécula reactiva?, entre otras.<sup>12</sup>

Las respuestas a estas preguntas deben considerar la complejidad del problema real. La hidrodesulfuración (HDS), por ejemplo, depende en gran parte de las condiciones del proceso y

---

<sup>11</sup> R.Prins, V.H.J. de Beer, G.A. Somorjai Structure and Function of the Catalyst and the Promoter in Co-Mo Hidrodesulfurization Catalysts.. *Catal.Rev.-Sci.Eng.*,31(1&2),1,(1989)

<sup>12</sup> S.Harris, R.R. Chianelli. Chapter 6. Theoretical Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts. en J.B. Moffat Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis. Van Nostrand Reinhold. New York 1990.

éstas influyen en la estructura del catalizador<sup>13</sup>. Desde cúmulos hasta superficies, el estudio y modelado de esta reacción ha dado lugar a numerosos resultados teóricos y experimentales<sup>14</sup>.

Los modelos de los sitios activos del sulfuro de molibdeno en alúmina consideran la morfología del MoS<sub>2</sub> cristalino, cuya estructura se da en láminas o capas S-Mo-S, con intersticios entre capas e interacción débil (Van der Waals) S-S entre ellas. Hay evidencias que señalan como sitios activos a los iones Mo expuestos en el borde o arista de la capa<sup>11</sup>. Los molibdenos de los planos basales de estas capas se encuentran coordinados por azufres y éstos últimos necesitarían ser retirados para exponer al metal.

Hay tres campos de estudio involucrados en las reacciones HDS que ayudan a comprender mejor el papel catalítico de MoS<sub>2</sub>: el estudio de las propiedades físicas y químicas del catalizador, la naturaleza de los compuestos organoazufrados que actúan como sustratos y la interacción de hidrógeno con la superficie del catalizador. En contraste con los dos primeros, este último no ha recibido suficiente atención.<sup>15</sup>

---

<sup>13</sup> D.H. Broderick, G.C.A. Schuit, B.C. Gates. *J.Catal.* 54, 94 (1978)

<sup>14</sup> H. Topsøe, B. S.Clausen, F.E. Massoth. *Hydrotreating Catalysis*. Springer, Berlin, 1996

<sup>15</sup> C.G. Wiegenstein, K.H. Schulz. Deuterium and deuterium sulfide adsorption on MoS<sub>2</sub> (0001) *Surface Science*, 396, 284, (1998)

Anderson *et al*, simularon la adsorción de hidrógeno en los cúmulos  $\text{Mo}_7\text{S}_{24}^{20-}$  y  $\text{Mo}_7\text{S}_{18}^{8-}$ . Estos autores sugieren que el  $\text{H}_2$  se adsorbe disociativamente, ya sea en aniones  $\text{S}^{2-}$  o en cationes  $\text{Mo(IV)}$  situados en los bordes de las capas  $\text{MoS}_2$ . Después de la adsorción en los bordes, el hidrógeno difunde al plano basal para permitir la adsorción de otras moléculas de hidrógeno. Desde ahí y conforme ocurre la reacción HDS en los bordes, el hidrógeno regresa a ellos para suplir el utilizado por la reacción.<sup>16</sup> En ese sentido, estudios recientes<sup>15</sup> de adsorción de  $\text{D}_2$  y  $\text{D}_2\text{S}$  en el plano basal de  $\text{MoS}_2$ , apuntan hacia la presencia de grupos S-D y Mo-D que tienen relevancia según la temperatura de operación, el Mo-D preferentemente a altas temperaturas (800-1000K).

#### 1.4 Catálisis homogénea y sistemas moleculares.

Aunque la extrapolación de una molécula organometálica a un material sólido no es directa, el conocimiento de las estructuras y reactividades de pequeñas moléculas puede ayudar a identificar qué tipo de estructuras adsorbato-sustrato son posibles y qué mecanismos de reacción se llevan a cabo.

M. Rakowski DuBois y colaboradores han estudiado experimentalmente el equivalente molecular a los pasos de

---

<sup>16</sup> A.B Anderson, Z.Y. Al-Saigh, W.K. Hall. *J.Phys. Chem.* 92, 803, (1988) citado en la referencia 15

reacción que se consideran elementales para la HDS<sup>17</sup>. Estos investigadores han estudiado la reacción de dímeros de sulfuro puente de ciclopentadienil molibdeno con H<sub>2</sub> e hidrocarburos insaturados. Así, tenemos como ejemplo los complejos del tipo Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (figura 1.2) de entre los que destacan el compuesto Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, el cual activa la reducción del disulfuro de carbono a sulfuro de hidrógeno y tioformaldehído, a 70° C y 1-2 atmósferas de H<sub>2</sub><sup>18</sup> y el complejo Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>(μ-S<sub>2</sub>) que activa al hidrógeno molecular por adición reductiva formando el complejo con ligantes μ-hidrosulfuro, Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>(μ-SH)<sub>2</sub>.<sup>19</sup> La notación μ significa que el grupo así designado forma un puente entre dos centros de coordinación.

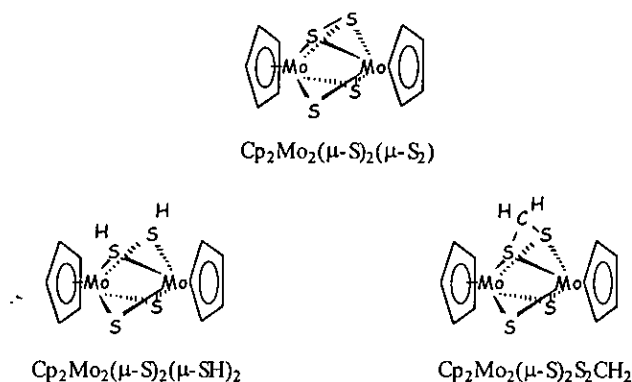


Figura 1.2 Complejos experimentales Mo-S a partir de los cuales se plantearon los sistemas modelo de este trabajo.

<sup>17</sup> Principalmente adsorción con disociación de H<sub>2</sub> y adsorción e hidrogenación de un compuesto con C-S o adsorción e hidrogenólisis de C-S. (Referencia 14 p.121)

<sup>18</sup> Condiciones muy suaves de reacción si se consideran las condiciones típicas de hidrotratamiento, que van de 320 a 440°C y de 10 a 150 atm de H<sub>2</sub> de acuerdo a la referencia 14, p.19.

Estos estudios de la química organometálica del Mo muestran cómo varios pasos relevantes en la reacción HDS tienen lugar en los iones sulfuro, es decir, en la segunda esfera de coordinación de los cationes molibdeno. Esto sucede por la ausencia de un sitio vacante de coordinación en el molibdeno, a diferencia de los bordes en las capas de MoS<sub>2</sub> sólido. De acuerdo con estudios teóricos realizados con base en la aproximación ampliada de Hückel, el efecto del metal en estas reacciones catalíticas en fase homogénea es indirecto;<sup>20</sup> la reactividad de Cp<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> hacia la disociación de H<sub>2</sub> y olefinas,<sup>20c</sup> involucra la ocupación electrónica doble de un orbital molecular predominantemente metálico, que es el orbital ocupado de mayor energía, lo cual permite la participación del siguiente orbital más alto en energía, originalmente desocupado, como aceptor del orbital σ ocupado de H<sub>2</sub>, o del π de una olefina. Esto a la par de la retrodonación electrónica de un orbital ocupado del complejo, al σ\* vacío de H<sub>2</sub> o al π\* de olefina, en un proceso análogo al ilustrado en la figura 1.1.

En el presente trabajo se estudia la interacción del hidrógeno molecular con el molibdeno presente en las moléculas modelo que se consideran. Así, se pone hincapié en el papel del metal como

---

<sup>19</sup> DuBois, M.R. Catalytic Applications of Transition-Metal Complexes with Sulfide Ligands. *Chem. Rev.* **89**, 75, (1989)

<sup>20</sup> (a) D.L. DuBois, W.K. Miller, M.Rakowski DuBois. Kinetic Studies and a Molecular Orbital Interpretation of Reactions at Bridging Sulfur Ligands in Dimeric Molybdenum Complexes. *J.Am.Chem.Soc.* **103**, 3429, (1981) (b) W.Tremel, R.Hoffmann, E.D.Jemmis. The Richness of Structures Available to CpMS<sub>4</sub>MCp Complexes. *Inorg.Chem.* **28**, 1213, (1989) (c) D.L. DuBois, F.



sitio activo, en interacción directa con una molécula, que de acuerdo con lo discutido anteriormente, puede ser olefina u otra en la que aplique el mecanismo de donación y retrodonación de carga mencionado.

### 1.5 La importancia del entorno químico. Sistema $Mo_2S_2$ .

Indagando en otros aspectos de la interacción  $Mo + H_2$ , se ha estudiado<sup>21</sup> la influencia de ligantes sulfuro e hidrosulfuro en la capacidad de Mo hacia la disociación de  $H_2$ . Así, comparando los sistemas  $Mo_2S_2$  y  $Mo_2(SH)_2$ , con enlaces puente Mo-S-Mo y geometría rómbica, se encontró que el complejo con ligantes hidrosulfuro elonga, en más del doble, la distancia de enlace de equilibrio de  $H_2$  aislado, mientras  $Mo_2S_2$  lo hace sólo en un 2.4%. El análisis de los orbitales moleculares reveló que la presencia de hidrógeno unido a azufre permite estabilizar energéticamente al orbital molecular que por su simetría se considera responsable de la disociación de  $H_2$ . Este orbital presenta interacciones enlazantes entre Mo y S y está formado fundamentalmente de contribuciones tipo  $d_{yz}$  del molibdeno, s y  $p_z$  de azufre, así como s del átomo de hidrógeno unido a azufre. En cuanto a la población de Mulliken se observó en el Mo del sistema hidrogenado un aumento en la población del orbital tipo d ( $\Delta=0.56$  ua) y

---

Kvietok, M. Rakowski DuBois A Molecular Orbital Comparison of Molybdenum-Sulfur Dimers with Sulfido Ligands Bridged by  $CH_2$  and FeCp Fragments. *Inorg. Chem.* **32**, 561, (1993)

<sup>21</sup> H.E. Jardón Valadez. Estudio químico-cuántico de la interacción de hidrógeno molecular con sistemas modelo de hierro y molibdeno en medios azufrados. Tesis de licenciatura. Facultad de Química UNAM México 1996.

---

disminución en la del orbital tipo s ( $\Delta=-0.36$  ua). Según las diferencias en los órdenes de enlace con respecto a los valores de  $\text{Mo}_2\text{S}_2$ , hay un incremento del enlace Mo-Mo ( $\Delta=0.14$  ua) y una disminución en el correspondiente a Mo-S ( $\Delta=-0.43$  ua).

Así, el efecto combinado de tipo de orbital, población electrónica y orden de enlace, para la interacción del complejo hidrogenado con  $\text{H}_2$ , parece favorecer la existencia de canales de reacción análogos a los previamente discutidos para la interacción más simple átomo de transición-hidrógeno molecular: la existencia de un orbital atómico tipo d metálico doblemente ocupado, con la simetría adecuada para disociar a  $\text{H}_2$ , así como el incremento en la población electrónica de los orbitales tipo d, son resultados similares a los encontrados<sup>6</sup> para el sistema  $\text{Mo} + \text{H}_2$ . Resulta interesante observar el incremento en la capacidad para disociar  $\text{H}_2$  del compuesto  $\text{Mo}_2(\text{SH})_2$  con respecto al sistema  $\text{Mo}_2\text{S}_2$ , el cual es consecuencia de que los grupos SH en el compuesto  $\text{Mo}_2(\text{SH})_2$ , favorecen el enlace Mo-Mo y disminuyen la interacción Mo-S. El efecto de un entorno químico, es decir, moléculas ligantes al centro metálico, muestra su importancia.

## Capítulo 2

### Modelo químico y metodología

#### 2.1 Elección del modelo químico

La idea central para la elección del sistema químico de estudio surge a partir del convencimiento de la importancia que tiene el estudio de sistemas pequeños, o de pocos átomos, en la mejor comprensión de las reacciones químicas. En éstas, cada uno de los átomos y moléculas que conforman a los compuestos químicos involucrados, tienen efecto sobre la reactividad. Por ello, resulta interesante determinar en estos compuestos los efectos y estructuras más importantes para la reacción y un primer paso para esto, en los estudios teóricos, consiste en elegir un sistema como modelo de estudio.

En el capítulo anterior se mencionaron los estudios  $\text{Mo} + \text{H}_2$  y  $\text{Mo}_2\text{S}_2 + \text{H}_2$ , junto con  $\text{Mo}_2\text{SH}_2 + \text{H}_2$  y si bien los métodos de la química cuántica han permitido explorar los modelos mencionados, al incrementar la complejidad del sistema de estudio, se observa un cambio. Factores como el incremento en el tiempo de cómputo o problemas numéricos de convergencia, vuelven a éstos cálculos privativos de sistemas pequeños. La

decisión de seguir empleándolos en sistemas con más átomos implicó para este trabajo un compromiso entre el nivel de aproximación que se puede usar y la continuidad con los métodos empleados en estudios anteriores y que sirven aquí de antecedente.

Así, en comparación con los complejos experimentales de DuBois (figura 1.2), por el momento se dejó a un lado la presencia de los grupos ciclopentadienilos (con una carga 1- por cada uno) y únicamente se tomó en cuenta el efecto de dejar al resto del complejo con una carga formal 2+ al hacer esta omisión. Las preguntas a resolver se centraron entonces sobre efectos electrónicos en la reactividad de los sistemas  $\text{Mo}_2\text{S}_4$ , asociados a las interacciones entre las especies constituyentes Mo, S, H y  $\text{CH}_2$ . (Figura 2.1)

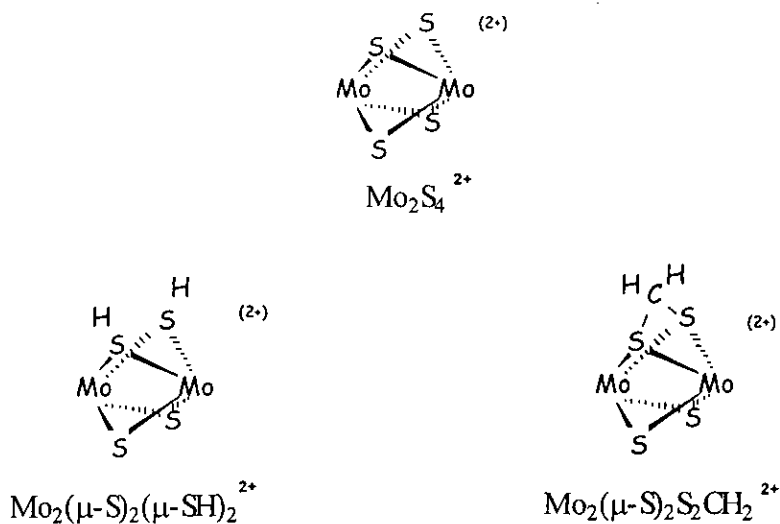


Figura 2.1 Sistemas modelo empleados.

Otra importante aproximación consistió en la elección del estado electrónico singulete, influyendo en esta decisión las dificultades asociadas con el estudio de metales de transición, pero también con el apoyo de un estudio preliminar<sup>22</sup> sobre el sistema  $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ , el cual reveló una diferencia mínima entre el estado singulete y triplete, con preferencia de este último estado hacia el mínimo de energía.

La elección de la estructura (o relaciones espaciales entre los átomos) de la molécula modelo a considerar, puede darse en dos direcciones. O se realizan cálculos de optimización de la geometría del modelo involucrado o se aprovecha la información de estructuras experimentales, análogas a las del sistema a estudiar. En este trabajo usamos este segundo enfoque, aprovechando la información citada en el capítulo anterior sobre los compuestos  $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ , con distintos ligantes.

En particular la tabla 2.1 contiene los datos que se emplearon para construir las estructuras  $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+}$ ,  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2^{2+}$  y  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$ .

---

<sup>22</sup> F.Colmenares, resultados no publicados.

**Tabla 2.1 Distancias y ángulos de enlace usados en las estructuras modelo, con base en datos experimentales y promedios de éstos.**

Longitud de enlace (Å)		Ángulo de enlace (Grados)	
<i>En Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2+</sup></i>			
Mo-Mo	2.60 <sup>a,b</sup>	S-Mo-S	73.2 <sup>c</sup>
Mo-S	2.42 <sup>b,c</sup>		
S-S	2.88 <sup>b,c</sup>		
<i><sup>d</sup> En Mo<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>(μ-SH)<sub>2</sub><sup>2+</sup></i>			
S-H	1.30 <sup>a</sup>	H-S-S	135.0 <sup>e</sup>
<i><sup>d</sup> En Mo<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>2+</sup></i>			
S-C	1.82 <sup>f</sup>	S-C-S	104.6 <sup>g</sup>
C-H	1.10 <sup>a</sup>	H-C-H	117.0 <sup>h</sup>

**a** M.R.DuBois, *et al. J.Am.Chem.Soc.*, **103**, 3429, (1981) **b** M.R.DuBois, *et al. J.Am.Chem.Soc.*, **102**, 7456, (1980) **c** Promedio de valores experimentales. **d** Junto con los valores de Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2+</sup> **e** 90°+45° **f** D.L. Dubois, *et al. Inorg.Chem.*, **32**, 561, (1993) **g** Calculado con las longitudes S-S y S-C **h** Ángulo de CH<sub>2</sub> en eteno.

## 2.2 Métodos de cálculo y aproximaciones de la química cuántica.

En términos generales, el procedimiento de trabajo consistió en calcular propiedades moleculares usando el paquete de cómputo

HONDO 8.5<sup>23</sup>. Con dicho paquete se realizaron cálculos químico-cuánticos, del tipo a primeros principios (*ab-initio*), usando pseudopotenciales *ab initio* o potenciales de core efectivo (ECP por sus siglas en inglés) y bases tipo gaussianas. Las propiedades moleculares se obtuvieron mediante la aproximación de campo autoconsistente (SCF). Para el estudio de la interacción de los sistemas modelo con H<sub>2</sub>, se usó la optimización de geometría en la aproximación de la teoría de perturbaciones, Moller-Plesset, a segundo orden (MP2).

### 2.3 Funciones base y pseudopotenciales

Para describir cada átomo de hidrógeno se usó la base 6-31G\*\*<sup>24</sup>, la cual incluye una función p de polarización, pues ésta ayuda a incluir el efecto de interacción de H con otros átomos. Para los átomos de carbono y azufre se usó la base 6-31G correspondiente, sin incluir funciones de polarización.

Para cada átomo de molibdeno se usó el pseudopotencial *ab initio* de Hay y Wadt<sup>25</sup> correspondiente. Esto, con el fin de simplificar el

---

<sup>23</sup> M.Dupuis, F.Johnston, A.Marquez. HONDO 8.5 from CHEM-Station. 1994 IBM Corporation, Neighborhood Road, Kingston, NY.12401.

<sup>24</sup> Se usó la base disponible en <http://www.emsl.pnl.gov:2080/forms/basisform.html>  
Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 1.0, desarrollada y distribuida por la *Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory*, que es parte del *Pacific Northwest Laboratory*, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA. Para S y C se usaron las bases internas almacenadas en HONDO 8.5.

<sup>25</sup> P.J.Hay; W.R.Wadt *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J.Chem. Phys.*, **82**, 299,(1985)

tratamiento de los electrones internos o de core (1s a 3d), manejándolos como un potencial efectivo y dejando sólo representados con funciones base los orbitales más externos. El ECP que se usó no solo deja la capa de valencia (4d, 5s, 5p) para su representación por bases, sino que también incluye los orbitales considerados externos del core (4s, 4p). Esto es necesario, como apuntan estos autores, cuando existe un traslape de los orbitales internos de dos centros atómicos, como es el caso del sistema Mo-Mo, con interacciones de valencia 4d-4d y donde los orbitales internos 4s y 4p tienen la misma extensión radial que los 4d. El traslape de orbitales internos hace que falle la representación del potencial core-core, en la aproximación tipo coulombica  $Z_{Mo}Z_{Mo}/R_{Mo-Mo}$ , y se obtengan longitudes de enlace y otras propiedades, en forma espuria. La forma de evitar esto, consiste así en la inclusión de los electrones tipo 4s y 4p en la región de valencia.

Así, para describir a los orbitales no tratados por el ECP, se usó la base gaussiana desarrollada por Hay y Wadt para el correspondiente potencial de Mo, con inclusión de orbitales externos de core y con contracción de las dos primitivas internas (las de exponente negativo menor) para obtener calidad doble-zeta en la base.



## 2.4 Tratamiento del problema.

La interacción con la molécula de hidrógeno se estudió en dos etapas:

Primero se realizó la búsqueda del mínimo de energía, en la aproximación lateral del  $H_2$  a uno de los centros metálicos y permitiendo la relajación del enlace H-H. (Figura 2.2). Para ello, se optimizó la longitud de enlace H-H y la distancia Mo-H, sobre el plano de la aproximación lateral, manteniendo fijas las coordenadas experimentales de cada sistema modelo. (Tabla 2.1) En este caso la energía se calculó haciendo uso de la teoría de perturbaciones, Moller-Plesset, a segundo orden (MP2).

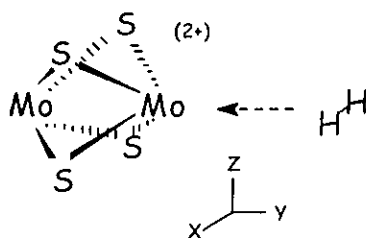


Figura 2.2 Aproximación lateral de  $H_2$  a Mo, sobre el plano XY.

Posteriormente, el cálculo de las propiedades moleculares se realizó con la aproximación de campo autoconsistente RHF (*Restricted Hartree-Fock*), apropiada para estados de capa cerrada. En particular, se analizó el cálculo de orbitales moleculares, población de Mulliken (por orbitales y atómica bruta total) y órdenes de enlace.

Así, con las propiedades moleculares mencionadas, se estudiaron dos situaciones que facilitarían la comparación químico-cuántica de los sistemas, siempre considerando la presencia de  $H_2$ . La primera deriva de las diferencias en los resultados de la optimización de geometría, llamada de estructuras óptimas (EO) y la segunda, la más importante, consiste en considerar la interacción de los sistemas modelo con  $H_2$ , a una distancia Mo-H relativamente grande de 5.8Å. Esta última situación, llamada de fragmentos libres (FL), permitió comparar los sistemas entre sí, antes de que interaccionen apreciablemente con la molécula de hidrógeno.

Todo lo anterior no tuvo más fin que el de obtener respuestas a las siguientes preguntas:

- ¿Cuál es el comportamiento del  $H_2$  frente a cada uno de los sistemas modelo? ¿Se disocia? ¿Se enlaza fuertemente?
- ¿Cuál es el efecto de los grupos H unido a azufre y  $CH_2$ , en los complejos  $Mo_2(\mu-S)_2(\mu-SH)_2^{2+}$  y  $Mo_2(\mu-S)_2S_2CH_2^{2+}$ , respectivamente, en comparación al esqueleto  $Mo_2S_4^{2+}$  y en relación con su capacidad para disociar al  $H_2$ ?

La importancia de las respuestas obtenidas se juzgó más en cuanto a las comparaciones entre sistemas, que de acuerdo a valores absolutos. Estas comparaciones permitieron encontrar tendencias y patrones de comportamiento.

---

## 2.5 Consideraciones sobre la metodología.

Al inicio del estudio se procedió cuidadosamente en la obtención de resultados acordes a los criterios de convergencia recomendados para el programa HONDO 8.5<sup>26</sup>, esto es, que entre dos ciclos consecutivos del proceso de iteración en la aproximación SCF, el cambio en todos los elementos diagonales en la matriz de densidad, no sea mayor de  $1 \times 10^{-5}$  y que, en el caso de la optimización de geometría, la componente máxima del gradiente sea menor de  $5 \times 10^{-4}$ . Se dedicó bastante tiempo en probar las distintas alternativas prácticas que se sugieren para lograr la convergencia de cálculos.<sup>27</sup> Al final, para superar las dificultades inherentes a las dimensiones y complejidad del sistema (o las limitaciones de la aproximación de cálculo usada) se decidió por la sugerencia de relajar los umbrales de convergencia, considerando así  $1 \times 10^{-3}$  para el cambio en la matriz de densidad en SCF y  $7 \times 10^{-3}$  para la componente máxima del gradiente en la optimización de geometría. La justificación para usar estos valores está en los resultados obtenidos y su correspondiente análisis.

---

<sup>26</sup> M. Dupuis, F. Johnston, A. Marquez. *op. cit.*, pp. 35 y 75.

<sup>27</sup> D. Young. SCF Convergence and Chaos Theory.

<http://www.auburn.edu/~youngd2/topics/contents.html>

---

## Capítulo 3

### Resultados

Después de haber tratado los métodos, técnicas, aproximaciones y preguntas aplicadas a este trabajo, corresponde presentar en este capítulo los datos y análisis más relevantes obtenidos. Su desarrollo va de acuerdo a las preguntas que guiaron el estudio de la interacción del  $H_2$ , con los sistemas sulfuro de molibdeno modelados. Para la consulta de las tablas completas del análisis de población de Mulliken, por orbital y por átomo, así como las de algunos valores relevantes de orden de enlace, favor de referirse al apéndice.

#### 3.1 Comportamiento del $H_2$ frente a cada uno de los sistemas modelo.

Se realizó la *optimización de geometría MP2 con el criterio de convergencia  $7 \times 10^{-3}$* ; esto, como se apuntó en el capítulo anterior, debido a los problemas de convergencia y la consecuente sugerencia de relajar el criterio para obtenerla. De los resultados obtenidos se desprende que *la elongación más apreciable de la distancia H-H, corresponde a la interacción del  $H_2$  con el complejo que contiene al grupo  $CH_2$* . (Tabla 3.1) Las comparaciones se realizan con respecto a la distancia de equilibrio H-H, para la

molécula de hidrógeno aislada (0.74 Å) y el orden de enlace igual a la unidad, correspondiente a la molécula de H<sub>2</sub> en su estado basal.

**Tabla 3.1 Órdenes de enlace, longitudes de enlace y porcentaje de elongación para el H<sub>2</sub>, en su interacción con cada uno de los complejos modelo a las distancias de la optimización de geometría.**

Sistema	Orden de enlace Mo-H	Orden de enlace H-H	Longitud de enlace Mo-H(Å)	Longitud de enlace H-H (Å)	% * incremento longitud
<b>Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2+</sup></b>	0.099	0.838	2.038	0.756	2.2
<b>con SH</b>	0.097	0.853	2.047	0.765	3.4
<b>con CH<sub>2</sub></b>	0.314	0.533	1.662	1.090	47.3

\* Valor obtenido vs. 0.74 Å

La comparación de los resultados obtenidos mediante el análisis de población de Mulliken, entre las estructuras provenientes de la optimización de geometría y las correspondientes a los fragmentos libres para cada uno de los sistemas modelo considerados, muestra que, *para el sistema con el grupo CH<sub>2</sub>, prácticamente no cambia la población electrónica en los hidrógenos del H<sub>2</sub>. En todo caso sólo presenta un ligero aumento, mientras que tratándose de los otros dos complejos ésta disminuye.* (Tabla 3.2) La magnitud de las diferencias sugiere que las distribuciones importantes de

población electrónica se encuentran en la estructura de los complejos.

**Tabla 3.2** Diferencias en la población de Mulliken por átomo, entre los fragmentos libres(FL) y las estructuras óptimas (EO). para los átomos de hidrógeno de la molécula H<sub>2</sub>

Sistema modelo	Fragmentos libres (FL) <sup>b</sup>	Estructuras óptimas (EO) <sup>a</sup>	$\Delta(\text{EO-FL})$
<b>Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2+</sup></b>	0.998	0.906	-0.092
<b>con SH</b>	0.998	0.925	-0.073
<b>con CH<sub>2</sub></b>	0.998	1.001	0.003

<sup>a</sup> Tomar como referencia Tabla 3.1    <sup>b</sup> d(Mo-H) 5.8 Å

**3.2 Efecto de los grupos H y CH<sub>2</sub>, en los complejos Mo<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>(μ-SH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> y Mo<sub>2</sub>(μ-S)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>2+</sup>, respectivamente. Comparación de estos sistemas con la estructura base Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2+</sup>. Relación con la capacidad para disociar al H<sub>2</sub>.**

La figura 3.1 muestra dos de los sistemas modelo estudiados y la numeración de los centros atómicos que se considera como referencia para el análisis de las poblaciones electrónicas de Mulliken.

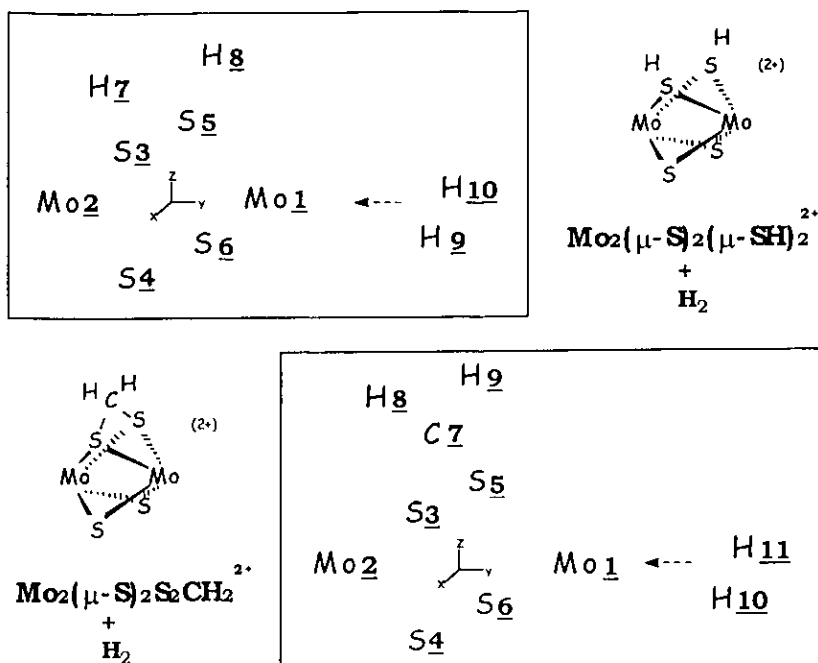


Figura 3.1 Numeración de los centros atómicos en dos de los sistemas modelo.  $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+}$  comparte la numeración de los primeros seis átomos.

Las diferencias en las poblaciones electrónicas de Mulliken entre los sistemas  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2^{2+} + \text{H}_2$  y  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+} + \text{H}_2$ , con respecto a  $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+} + \text{H}_2$ , revelan una tendencia opuesta. Para el compuesto  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$  la población electrónica aumenta en Mo y disminuye en los azufres que forman puente con el grupo  $\text{CH}_2$ . Los otros dos azufres aumentan su población electrónica. Por el contrario, para el sistema que contiene los grupos SH,  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2^{2+}$ , la población electrónica de Mo disminuye y la de S(3) y S(5), que son los azufres de los grupos SH, aumenta. Los azufres S(4) y S(6) reducen su población electrónica.

---

En específico, los valores muestran que para el caso del compuesto que contiene al grupo  $\text{CH}_2$  hay un ligero aumento en la población electrónica tipo  $d$  de  $\text{Mo}(1)$  y  $\text{Mo}(2)$ , siendo para este último mayor, mientras que disminuye la población tipo  $p$  de  $\text{S}(3)$  y  $\text{S}(5)$ . Para los átomos  $\text{S}(4)$  y  $\text{S}(6)$  la población tipo  $p$  aumenta. En lo que respecta al compuesto que contiene al grupo  $\text{SH}$  la población tipo  $d$  de  $\text{Mo}(1)$  y  $\text{Mo}(2)$  disminuye en magnitudes muy similares; para los átomos  $\text{S}(3)$  y  $\text{S}(5)$  existe un considerable aumento en la población tipo  $p$ , que es mayor en magnitud a la disminución que presenta la población tipo  $s$ , dando como resultado que la población electrónica total en estos azufres aumente. En  $\text{S}(4)$  y  $\text{S}(6)$  es la población tipo  $p$  la que disminuye moderadamente. (Tabla 3.3)

Se pueden entender los cambios en los azufres 3 y 5 tomando en cuenta que, en el caso del sistema con metileno puente, el carbono de éste retira electrones, según se observa en las poblaciones electrónicas absolutas que pueden consultarse en el apéndice. Con  $\text{SH}$  el azufre retira densidad electrónica del hidrógeno. La interpretación de otras diferencias en la población electrónica necesita del análisis de los órdenes de enlace.



**Tabla 3.3a Diferencia en la población de Mulliken, por orbitales y total atómica,  $\Delta$  = valor del modelo con  $\text{CH}_2 + \text{H}_2$  - valor del modelo  $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+} + \text{H}_2$**

Átomo	$\Delta\text{S}$	$\Delta\text{P}$	$\Delta\text{D}$	$\Delta\text{T}$
<b>Mo(1)<sup>FL</sup></b>	0.003	-0.006	<b>0.063</b>	<b>0.059</b>
Mo(1) <sup>EO</sup>	-0.003	0.034	0.025	0.055
<b>Mo(2)<sup>FL</sup></b>	-0.051	-0.015	<b>0.214</b>	<b>0.148</b>
Mo(2) <sup>EO</sup>	-0.092	-0.004	0.225	0.129
<b>S(3) o S(5)<sup>FL</sup></b>	-0.012	<b>-0.177</b>		<b>-0.189</b>
S(3) o S(5) <sup>EO</sup>	-0.022	-0.220		-0.243
<b>S(4) o S(6)<sup>FL</sup></b>	-0.006	<b>0.105</b>		<b>0.099</b>
S(4) o S(6) <sup>EO</sup>	-0.014	0.071		0.056

<sup>FL</sup> H<sub>2</sub> alejado de Mo d(Mo-H) 5.8 Å

<sup>EO</sup> H<sub>2</sub> a la distancia de optimización<sup>28</sup>

<sup>28</sup> Aunque la comparación entre las estructuras optimizadas no es del todo justificable pues H<sub>2</sub> se encuentra a distintas distancias de Mo (Tabla 3.1) y sobre todo interaccionando apreciablemente con el metal, se incluye en las tablas 3.3 y 3.4b para ilustrar que cambios en la población electrónica o en el orden de enlace se ven afectados por la interacción con H<sub>2</sub>. En pocas palabras, su papel es servir como referencia a las comparaciones de los fragmentos libres.

**Tabla 3.3b** Diferencia en la población de Mulliken, por orbitales y total atómica,  $\Delta$  = valor del modelo con SH+H<sub>2</sub> - valor del modelo Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>

Átomo	$\Delta S$	$\Delta P$	$\Delta D$	$\Delta T$
<b>Mo(1)<sup>FL</sup></b>	-0.006	0.012	<b>-0.168</b>	<b>-0.162</b>
Mo(1) <sup>EO</sup>	0.011	0.010	-0.242	-0.222
<b>Mo(2)<sup>FL</sup></b>	-0.025	0.002	<b>-0.135</b>	<b>-0.158</b>
Mo(2) <sup>EO</sup>	-0.038	0.001	-0.087	-0.123
<b>S(3) o S(5)<sup>FL</sup></b>	<b>-0.312</b>	<b>0.795</b>		<b>0.483</b>
S(3) o S(5) <sup>EO</sup>	-0.312	0.756		0.444
<b>S(4) o S(6)<sup>FL</sup></b>	0.000	<b>-0.029</b>		<b>-0.030</b>
S(4) o S(6) <sup>EO</sup>	-0.002	-0.003		-0.005

<sup>FL</sup> H<sub>2</sub> alejado de Mo d(Mo-H) 5.8 Å

<sup>EO</sup> H<sub>2</sub> a la distancia de optimización<sup>28</sup>

De la comparación de los órdenes de enlace obtenidos para las interacciones Mo<sub>2</sub>( $\mu$ -S)<sub>2</sub>( $\mu$ -SH)<sub>2</sub><sup>2+</sup> + H<sub>2</sub> y Mo<sub>2</sub>( $\mu$ -S)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>, con respecto a la interacción de referencia Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>, para el caso de los fragmentos libres, se observan coincidencias y diferencias. *Coincidencias importantes son las siguientes: El enlace Mo(1)-Mo(2) aumenta su orden para los dos sistemas con ligantes*

$CH_2$  y  $SH$ , con un incremento ligeramente mayor para el complejo con  $CH_2$ . Asimismo, el enlace  $Mo(1)-S(3)$ , disminuye en ambos sistemas, siendo el decremento mayor para el complejo con  $CH_2$ . (Tabla 3.4a)

**Tabla 3.4a** Diferencias de los órdenes de enlace obtenidos para los sistemas  $Mo_2(\mu-S)_2S_2CH_2^{2+} + H_2$  y  $Mo_2(\mu-S)_2(\mu-SH)_2^{2+} + H_2$ , con respecto al sistema  $Mo_2S_4^{2+} + H_2$ , para los fragmentos libres (FL).

Enlace	$\Delta(\text{ con } CH_2 - Mo_2S_4^{2+})$	$\Delta(\text{ con } SH - Mo_2S_4^{2+})$
Mo(1)-Mo(2)	<b>0.216</b>	<b>0.180</b>
Mo(1)-S(3)	<b>-0.720</b>	<b>-0.327</b>
Mo(1)-S(4)	<b>0.186</b>	<b>-0.067</b>
Mo(1)- H	0.000	0.000
Mo(2)-S(3)	-0.443	-0.359
Mo(2)-S(4)	0.019	-0.008
S(3)-S(4)	<b>0.161</b>	<b>-0.030</b>
S(3)-S(5)	<b>-0.031</b>	<b>-0.133</b>
S(3)-S(6)	0.057	0.067
S(4)-S(6)	-0.009	0.028
H-H	0.000	0.000

**Tabla 3.4b** Diferencias de los órdenes de enlace obtenidos para los sistemas  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+} + \text{H}_2$  y  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2^{2+} + \text{H}_2$ , con respecto al sistema  $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+} + \text{H}_2$ , para las estructuras óptimas (EO)<sup>28</sup>

Enlace	$\Delta(\text{ con CH}_2 - \text{Mo}_2\text{S}_4^{2+})$	$\Delta(\text{ con SH} - \text{Mo}_2\text{S}_4^{2+})$
Mo(1)-Mo(2)	<b>-0.016</b>	0.178
Mo(1)-S(3)	<b>-0.625</b>	-0.220
Mo(1)-S(4)	<b>0.309</b>	0.056
Mo(1)- H	<b>0.215</b>	-0.003
Mo(2)-S(3)	-0.468	-0.387
Mo(2)-S(4)	<b>-0.093</b>	-0.140
S(3)-S(4)	0.155	-0.061
S(3)-S(5)	-0.048	-0.130
S(3)-S(6)	0.054	0.054
S(4)-S(6)	-0.031	0.100
H-H	<b>-0.305</b>	0.015

Los resultados hasta ahora presentados para los sistemas  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2^{2+}$  y  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$ , recuerdan ciertas características importantes que en un metal o un complejo metálico pueden favorecer la disociación de  $\text{H}_2$ , a decir, la ocupación electrónica en los orbitales tipo d del centro metálico<sup>5-8</sup>, la disminución del orden de enlace metal-azufre y el incremento en el orden de enlace metal-metal<sup>21</sup>. En este sentido y *en cuanto al incremento en el orden de enlace metal-metal*, el sistema con

*metileno puente ha resultado moderadamente favorecido sobre el sistema con SH. De igual forma, pero en mayor medida, en la disminución del orden de enlace metal-azufre (S(3) y S(5)). Cabe entonces preguntarse: ¿Son éstas las únicas características que lo hacen más activo hacia el hidrógeno molecular? ¿Por qué el sistema  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2^{2+}$ , aunque presenta las mismas características para los órdenes de enlace Mo-Mo y Mo-S, del complejo con  $\text{CH}_2$ , disocia en menor medida al  $\text{H}_2$ ? ¿El efecto determinante es el incremento moderado de la población electrónica tipo d de Mo, cuando hay  $\text{CH}_2$ , en oposición a la disminución que ocurre con SH?*

A fin de intentar algunas respuestas a las anteriores preguntas, en la tabla 3.4a se encuentran marcadas con negritas las diferencias de orden de enlace que muestran que tan distintos son los cambios en los enlaces de la estructura base  $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+}$ , a causa de los ligantes  $\text{CH}_2$  o H unido a azufre. De entre estas diferencias, ya se ha comentado el incremento en Mo(1)-Mo(2) y la reducción del orden de enlace en Mo(1)-S(3), para los dos sistemas. Aunque también se comparte la disminución en el orden de enlace S(3)-S(5), ésta se puede adjudicar a la interacción de estos azufres con  $\text{CH}_2$  y H en el sistema respectivo. Los cambios significativos no compartidos se dan en los enlaces S(3)-S(4) y Mo(1)-S(4), donde se presenta un aumento de los órdenes de enlace en el complejo con  $\text{CH}_2$  y por el contrario, una disminución para el complejo con hidrosulfuro.

A esto último se le puede dar un significado, junto con las diferencias en las poblaciones electrónicas de Mo(1), Mo(2), S(4) y S(6) (Tabla 3.3), si se considera la observación de Rakowski DuBois *et al*<sup>29</sup>, sobre la formación de enlaces S-S en los dímeros de Mo de la figura 1.2. En estos sistemas, el potencial que presentan los átomos de azufre para la formación de enlaces disulfuro puede influenciar la reactividad de los ligantes y alterar el estado de oxidación asignado al ion metálico. *El aumento del orden de enlace S(3)-S(4) en el complejo con el grupo metileno puente, correspondería así al incremento en población electrónica de los centros metálicos, es decir una disminución en el estado de oxidación de los mismos.* Como se ha visto, dicho incremento no es muy grande y esto puede estar relacionado con la interacción Mo(1)-S(4) que se ve incrementada. Para el complejo con hidrosulfuro, la disminución de los enlaces S(3)-S(4) y Mo(1)-S(4) es moderada, lo cual es indicativo de la preferencia de los azufres a interaccionar con el metal, tal como lo hace en el sistema  $Mo_2S_4^{2+}$  y acorde a la disminución de población electrónica en los centros metálicos (aumento en el estado de oxidación).

El efecto del enlace S-S sobre el estado de oxidación del metal y sus propiedades reactivas es un efecto que también se ha estudiado en la química de estado sólido y superficies. En particular Somorjai *et al.*<sup>11</sup>, considerando un mecanismo de

---

<sup>29</sup> M.Rakowski DuBois, C.J.Casewit. Synthesis and Reactivity of a Dimeric Molybdenum (III) Complex with a Bridging Hydrosulfido Ligand. *J.Am.Chem.Soc.* 108, 5482, (1986) y referencia ahí citada

coordinación lateral de tiofeno en HDS sobre placas de  $\text{MoS}_2$ , apuntan que, como consecuencia de la baja coordinación en los iones superficiales, la energía de Madelung de éstos (debida a los átomos que rodean a un átomo determinado) es menor que la de los iones de bulto y por lo tanto su estado de oxidación es bajo. La propuesta es que la estructura de  $\text{MoS}_2$  debe contener iones persulfuro  $(\text{S-S})^{2-}$ . A favor de esto se menciona que  $\text{RuS}_2$  y  $\text{OsS}_2$ , los mejores catalizadores de entre los sulfuros de metales de transición, tienen una estructura de pirita que incluye unidades persulfuro.

### 3.3 Orbitales moleculares en $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$ .

Antes de concluir sobre los resultados de análisis de población y órdenes de enlace conviene complementar el estudio con las siguientes consideraciones sobre los orbitales moleculares del sistema  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$ .

En la sección 1.4 se hizo mención a estudios teóricos realizados con la aproximación semiempírica ampliada de Hückel, mediante los cuales se corrobora la importancia que en la reactividad de los dímeros azufrados de molibdeno, tiene el mecanismo de donación de carga al metal y retrodonación de éste al ligante o sustrato de la reacción. En particular se encuentra<sup>20c</sup> que la ocupación doble de un orbital predominantemente metálico permite que sea viable el mecanismo citado. En este sentido, al considerar en este

trabajo a los sistemas modelo como cationes, se puede estar perdiendo el efecto que los electrones faltantes tienen en la estabilización de orbitales moleculares importantes para la reacción con  $H_2$ . No obstante, se ha podido identificar para el sistema  $Mo_2(\mu-S)_2S_2CH_2^{2+}$ , a un orbital molecular que por sus contribuciones atómicas, puede ser el responsable de la capacidad que presenta este sistema modelo para disociar al hidrógeno molecular.

En la identificación del orbital molecular relevante en la interacción del sistema modelo con  $H_2$ , ha resultado de utilidad la tabla 3.4b, que contiene las diferencias de orden de enlace que  $Mo_2(\mu-S)_2S_2CH_2^{2+}$  tiene con respecto a  $Mo_2S_4^{2+}$ , cuando  $H_2$  se encuentra a la distancia resultante de la optimización de geometría entre el sistema modelo y  $H_2$ . Se ha mencionado que dichas diferencias tienen el inconveniente de hacerse entre estructuras no tan parecidas pues  $H_2$  se encuentra a distintas distancias de Mo. Por esto, la utilidad de estas diferencias está en compararlas con los valores de la tabla 3.4a. *Se trata de comparar qué enlaces en la tabla 3.4b tienen diferencias de orden de enlace que, por la interacción con  $H_2$ , presenten cambios con respecto a las diferencias en la tabla 3.4a, donde los sistemas tienen a  $H_2$  presente pero no interaccionan apreciablemente con esta molécula.* Así, en la tabla 3.4b o en la 3.5 se destacan en negritas los enlaces relevantes según el criterio anterior.



**Tabla 3.5** Diferencias entre los valores de las tablas 3.4a y 3.4b para destacar los enlaces que intervienen en la interacción de los sistemas modelo con  $H_2$ .

Enlace	$\Delta EO-\Delta FL$	$\Delta EO-\Delta FL$
	$Mo_2(\mu-S)_2S_2CH_2^{2+} + H_2$	$Mo(\mu-S)_2(\mu-SH)_2^{2+} + H_2$
Mo(1)-Mo(2)	<b>-0.232</b>	-0.002
Mo(1)-S(3)	<b>0.095</b>	<b>0.107</b>
Mo(1)-S(4)	<b>0.123</b>	<b>0.122</b>
Mo(1)- H	<b>0.215</b>	-0.003
Mo(2)-S(3)	-0.025	-0.028
Mo(2)-S(4)	<b>-0.112</b>	<b>-0.132</b>
S(3)-S(4)	-0.006	-0.031
S(3)-S(5)	-0.018	0.002
S(3)-S(6)	-0.003	-0.013
S(4)-S(6)	-0.023	0.072
H-H	<b>-0.305</b>	0.015

A partir de la tabla 3.5 se aprecia cómo en la interacción de  $H_2$  con el sistema  $Mo_2(\mu-S)_2S_2CH_2^{2+}$  pueden ser importantes uno o varios orbitales moleculares con interacciones antienlazantes Mo(1)-Mo(2), Mo(2)-S(4) y H-H, así como interacciones enlazantes Mo(1)-S(3) y Mo(1)-S(4). Cabe aclarar que se habla aquí de los orbitales moleculares cuando el  $H_2$  ya interactúa apreciablemente con el complejo y no del caso en el que se evalúa el potencial que el sistema tiene para disociar  $H_2$ , discutido anteriormente.

El segundo orbital molecular abajo del HOMO en energía, en  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$  tiene, según las contribuciones orbitales atómicas, interacciones de antienlace Mo(1)-Mo(2), a través de orbitales tipo  $d_{xy}$ , así como una combinación enlazante Mo(1)-H y otra antienlazante H-H (Tabla 3.6) Estas combinaciones son las esperadas para un mecanismo de retrodonación electrónica del metal, a través de un orbital d, al  $\sigma$  de antienlace de  $\text{H}_2$ . La presencia de orbitales tipo  $d_{xz}$  en Mo(1), desfavorece la interacción  $d_{xy}\text{-}\sigma^*$  al cambiar, por combinación con  $d_{xz}$ , la orientación de  $d_{xy}$ . Sin esta combinación desfavorable, tal vez el efecto disociante del sistema modelo hacia  $\text{H}_2$  sería mayor al encontrado.

**Tabla 3.6 Contribuciones atómicas en  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+} + \text{H}_2$  al segundo orbital molecular abajo del HOMO en energía.**

Átomo-orbital	Contribución	Átomo-orbital	Contribución
Mo(1) X	-0.17173	S(3) Y	0.21074
Mo(1) XY	<b>0.43150</b>	S(3) Z	-0.20259
Mo(1) XZ	-0.27949	S(4) Z	0.34363
Mo(2) XY	<b>0.18043</b>	S(4) S	-0.14159
Mo(2) XZ	-0.09432	S(5) Y	-0.21074
		S(5) Z	0.20259
H(10) S	<b>0.28911</b>	S(6) Z	-0.34363
H(11) S	<b>-0.28911</b>	S(6) S	0.14159

### 3.4 Resumen de efectos importantes para favorecer la disociación de H<sub>2</sub>

Ya sea en interacción directa con el metal de transición<sup>7,8</sup> o en las esfera de coordinación de un complejo metálico<sup>20c</sup>, la disociación de hidrógeno molecular está asociada con la ocupación electrónica de orbitales tipo d metálicos. En reacciones de hidrogenación, hidrogenólisis, isomerización, oxidación de hidrocarburos, descomposición y síntesis de amoniaco, se ha encontrado que, en general, la actividad catalítica de distintos metales de transición está correlacionada con la configuración electrónica tipo d (como 'porcentaje de carácter d' del enlace metálico) o con la fuerza del enlace metal-adsorbato.<sup>30</sup>

En esta dirección apuntan los resultados del presente trabajo. Para la disociación de H<sub>2</sub> el sistema con metileno puente está favorecido sobre el sistema con hidrosulfuros, a la par que la población electrónica tipo d de molibdeno, con respecto a la estructura base Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub><sup>2+</sup>, aumenta para el primero, mientras que disminuye para el segundo.

Contribuir al carácter d en la población electrónica del metal a través de diferentes ligantes u otro metal de transición ha resultado ser una estrategia que puede ayudar a incrementar la capacidad que presenta un centro metálico hacia la disociación

<sup>30</sup> J.H. Sinfelt *Progr. Solid State Chem.* **10**,55,(1975)

de H<sub>2</sub>. En el capítulo de antecedentes se mencionó el estudio<sup>21</sup> del sistema Mo(SH)<sub>2</sub>, donde los átomos de hidrógeno sobre azufre hacen al modelo MoS<sub>2</sub> más activo frente a H<sub>2</sub>. Por otro lado, en un estudio<sup>31</sup> de cúmulos MoM'S<sub>9</sub><sup>n-</sup>, donde M' varía desde V hasta Zn, en la primera serie de transición, se encuentra que la ocupación de los niveles 3d en M' permite explicar que el aumento en la actividad catalítica, inducido por Co y Ni, está asociado con la reducción de Mo (acepta electrones) respecto a su estado en el MoS<sub>2</sub>, mientras que el envenenamiento por Cu se entiende por la oxidación de Mo (cede electrones) respecto a su estado en MoS<sub>2</sub>.

Como se mencionó anteriormente<sup>29</sup>, el cambio en el estado de oxidación de Mo también depende de la formación y fuerza del enlace S-S. En relación con esto, la interacción entre Mo y S es también un factor importante en la actividad catalítica y, así, por ejemplo, en superficies de sulfuros de metales de transición (SMT), se ha encontrado<sup>32</sup> que la competencia entre la energía ganada en el enlace metal-azufre y el costo energético asociado al debilitamiento de los enlaces metal-metal, cuando los átomos de azufre se incorporan a la superficie, puede explicar las diferencias en las actividades catalíticas de estos sulfuros, a lo largo de las distintas series de transición. En estas, se encuentra

---

<sup>31</sup> S.Harris, R.R. Chianelli Catalysis by Transition Metal Sulfides: A Theoretical and Experimental Study of the Relation between the Synergic Systems and the Binary Transition Metal Sulfides. *J. Catal.* 98,17, (1986)

<sup>32</sup> J.K. Norskov, B.S. Clausen, H. Topsoe Understanding the trends in the hydrodesulfurization activity of the transition metal sulfides. *Catal. Lett.* 13, 1, (1992)

---

que los SMT en los que los enlaces M-S son de fuerza intermedia, presentan máximos de actividad catalítica.

En este sentido, los resultados presentados en este trabajo son alentadores. Para el sistema modelo  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$ , en el caso de fragmentos libres, se encuentra una mayor disociación de  $\text{H}_2$ , asociada a cambios en los órdenes de enlace Mo-Mo y Mo(1)-S(3), que son mayores a aquellos en el sistema  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2^{2+}$ . Estos cambios representan para ambos sistemas un incremento en la interacción metal-metal y disminución en la de metal-azufre unido a  $\text{CH}_2$  o a H. Adicionalmente el complejo con  $\text{CH}_2$  presenta un incremento en el orden de enlace S(3)-S(4) (o S(5)-S(6)) que puede relacionarse con el incremento de población electrónica en Mo.

## Capítulo 4

### Conclusiones

Del estudio comparativo realizado sobre la capacidad que presentan los sistemas  $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+}$ ,  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$  y  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2^{2+}$  hacia la disociación de la molécula de hidrógeno, se pueden plantear las siguientes conclusiones:

La presencia del grupo  $\text{CH}_2$ , en el sistema modelo  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$ , induce una mayor carga sobre el centro metálico, haciendo que Mo tenga electrones disponibles para actuar sobre el hidrógeno molecular. Esto ocurre al disminuir el orden de enlace Mo-S y aumentar el de S-S, es decir, los electrones que en  $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+}$  se encontraban principalmente distribuidos en los enlaces Mo-S, se distribuyen ahora favoreciendo una mayor ocupación tipo d de Mo. Por el contrario, en el sistema  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2^{2+}$ , se encuentra desfavorecida la ocupación tipo d de Mo, con respecto a  $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+}$ . El papel de  $\text{CH}_2$  sería pues, disminuir la interacción Mo-S y así favorecer indirectamente la interacción de Mo con  $\text{H}_2$ .

## Apéndice

### A.1 ANÁLISIS DE POBLACIÓN DE MULLIKEN POR ORBITAL TIPO Y ATÓMICA TOTAL.

*Tabla A1a* Población de Mulliken por orbital tipo y atómica total para  $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+}$ , con  $\text{H}_2$  a la distancia de convergencia MP2.

	S	P	D	T
Mo(1)	2.350	5.953	4.999	13.302
Mo(2)	2.198	6.006	4.641	12.844
S(3)	6.032	9.979		16.010
S(4)	6.032	9.979		16.010
S(5)	6.032	9.979		16.010
S(6)	6.032	9.979		16.010
H(7)	0.896	0.011		0.906
H(8)	0.896	0.011		0.906

*Tabla A1b* Población de Mulliken por orbital tipo y atómica total, para  $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+}$  y  $\text{H}_2$  a  $d(\text{Mo-H})$  5.8Å (FL)

	S	P	D	T
Mo(1)	2.211	5.998	4.741	12.950
Mo(2)	2.225	6.004	4.694	12.923
S(3)	6.036	9.997		16.033
S(4)	6.036	9.997		16.033
S(5)	6.036	9.997		16.033
S(6)	6.036	9.997		16.033
H(7)	0.990	0.008		0.998
H(8)	0.990	0.008		0.998

**Tabla A2a** Población de Mulliken por orbital tipo y atómica total para  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2^{2+}$ , con  $\text{H}_2$  a la distancia de convergencia MP2.

	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>D</b>	<b>T</b>
Mo(1)	2.361	5.963	4.757	13.080
Mo(2)	2.160	6.007	4.554	12.721
S(3)	5.719	10.735		16.454
S(4)	6.029	9.976		16.006
S(5)	5.719	10.735		16.454
S(6)	6.029	9.976		16.006
H(7)	0.689	0.026		0.715
H(8)	0.689	0.026		0.715
H(9)	0.914	0.010		0.925
H(10)	0.914	0.010		0.925

**Tabla A2b** Población de Mulliken por orbital tipo y atómica total, para  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2^{2+}$  y  $\text{H}_2$  a  $d(\text{Mo-H})$  5.8 Å (FL)

	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>D</b>	<b>T</b>
Mo(1)	2.205	6.010	4.574	12.788
Mo(2)	2.200	6.007	4.558	12.765
S(3)	5.724	10.792		16.516
S(4)	6.036	9.968		16.003
S(5)	5.724	10.792		16.516
S(6)	6.036	9.968		16.003
H(7)	0.680	0.026		0.706
H(8)	0.680	0.026		0.706
H(9)	0.990	0.008		0.998
H(10)	0.990	0.008		0.998



**Tabla A3a Población de Mulliken por orbital tipo y atómica total para  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$ , con  $\text{H}_2$  a la distancia de convergencia MP2.**

	S	P	D	T
Mo(1)	2.347	5.986	5.024	13.357
Mo(2)	2.106	6.002	4.866	12.973
S(3)	6.009	9.759		15.768
S(4)	6.017	10.049		16.066
S(5)	6.009	9.759		15.768
S(6)	6.017	10.049		16.066
C(7)	3.447	3.329		6.776
H(8)	0.579	0.026		0.605
H(9)	0.579	0.026		0.605
H(10)	0.993	0.015		1.008
H(11)	0.993	0.015		1.008

**Tabla A3b Población de Mulliken por orbital tipo y atómica total, para  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$  y  $\text{H}_2$  a  $d(\text{Mo-H})$  5.8 Å (FL)**

	S	P	D	T
Mo(1)	2.214	5.992	4.804	13.010
Mo(2)	2.174	5.990	4.907	13.071
S(3)	6.024	9.820		15.844
S(4)	6.030	10.102		16.132
S(5)	6.024	9.820		15.844
S(6)	6.030	10.102		16.132
C(7)	3.446	3.312		6.758
H(8)	0.581	0.026		0.607
H(9)	0.581	0.026		0.607
H(10)	0.990	0.008		0.998
H(11)	0.990	0.008		0.998

## A.2 ÓRDENES DE ENLACE

**Tabla A4** Órdenes de enlace de  $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+}$ , para  $\text{H}_2$  a la distancia resultante de la optimización (EO) y para los fragmentos libres (FL).

Enlace	Orden de enlace (EO)	Orden de enlace (FL)
Mo(1)-Mo(2)	0.540	0.578
Mo(1)-S(3)	0.958	0.953
Mo(1)-S(4)	0.958	0.953
Mo(1)- H	0.099	0.004
Mo(2)-S(3)	0.792	0.811
Mo(2)-S(4)	0.792	0.811
S(3)-S(4)	0.043	0.054
S(3)-S(5)	0.056	0.054
S(3)-S(6)	0.044	0.040
S(4)-S(6)	0.056	0.054
H-H	0.838	0.996

**Tabla A5 Órdenes de enlace de  $\text{Mo}(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-SH})_2^{2+}$ , para  $\text{H}_2$  a la distancia resultante de la optimización (EO) y para los fragmentos libres (FL).**

Enlace	Orden de enlace	
	(EO)	(FL)
Mo(1)-Mo(2)	0.718	0.758
Mo(1)-S(3)	0.738	0.626
Mo(1)-S(4)	1.013	0.886
Mo(1)-H	0.097	0.004
Mo(2)-S(3)	0.405	0.452
Mo(2)-S(4)	0.652	0.803
S(3)-H	0.910	0.907
S(3)-S(4)	-0.018	0.024
S(3)-S(5)	-0.074	-0.079
S(3)-S(6)	0.098	0.107
S(4)-S(6)	0.156	0.081
Mo(1)-H(S)	0.011	0.014
Mo(2)-H(S)	0.018	0.017
H-H	0.853	0.996

**Tabla A6 Órdenes de enlace de  $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2\text{CH}_2^{2+}$ , para  $\text{H}_2$  a la distancia resultante de la optimización (EO) y para los fragmentos libres (FL).**

Enlace	Orden de enlace (EO)	Orden de enlace (FL)
Mo(1)-Mo(2)	0.524	0.794
Mo(1)-S(3)	0.333	0.233
Mo(1)-S(4)	1.267	1.139
Mo(1)- H	0.314	0.004
Mo(2)-S(3)	0.324	0.368
Mo(2)-S(4)	0.699	0.83
S(3)-C	0.575	0.577
S(3)-S(4)	0.198	0.215
S(3)-S(5)	0.008	0.023
S(3)-S(6)	0.098	0.097
S(4)-S(6)	0.025	0.045
Mo(1)-C	0.055	0.048
Mo(2)-C	0.142	0.125
H-H	0.533	0.996