



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**Análisis teórico de modelos de catalizadores tipo triamidoamina de Mo (III).
Ponderación de efectos y diseño de nuevos modelos**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

QFB Hugo Vázquez Lima



TUTOR: Patricia Guadarrama Acosta AÑO: 2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

A mi asesora Dra. Patricia Guadarrama
Al proyecto PAPIIT-IN100906

Este trabajo se realizó en el departamento de Polímeros del Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la supervisión de la Dra. Patricia Guadarrama Acosta y con el apoyo de la beca para estudios de Maestría del CONACYT.

Índice

Introducción.....	1
Antecedentes.....	3
1. Nitrogenasas.....	3
2. Triamidoaminas.....	5
2.1. Generalidades.....	5
2.2. Hexaisopropilterpenil triamidoamina.....	7
2.3. Triamidoaminas híbridas.....	16
3. Estudios Teóricos.....	18
Objetivos.....	26
Objetivo general.....	26
Objetivos particulares.....	26
Hipótesis.....	27
Metodología.....	28
1. Validación del Método.....	28
2. Determinación de multiplicidad de $[(C_6H_5N)_3N]Mo$	31
3. Relaciones de tipo conformación-propiedades.....	31
3.1. Giro sincronizado de tres ángulos diedros.....	31
3.2. Giro restringido de dos ángulos diedros.....	32
3.3. Giro opuesto de dos diedros.....	32
3.4. Restricciones sobre la molécula $[(C_6H_5N)_3N]Mo-N_2$	32
4. Potenciales de ionización y afinidades electrónicas.....	32
5. Evaluación del efecto inductivo.....	33
6. Orbitales Moleculares.....	33
7. Modelos de inspiración biológica.....	35
Resultados y discusión.....	36
Conclusiones.....	73
Perspectivas.....	75
Bibliografía.....	76

Introducción

La producción de amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno molecular (N_2) es una reacción industrial importante que se lleva a cabo mediante el proceso Haber-Bosch (350-550 °C y 150-350 atmósferas) el cual produce cerca de 100 millones de toneladas de amoníaco por año¹. Una cantidad equiparable de amoníaco es generada biológicamente por bacterias fijadoras de nitrógeno. Esto se logra mediante sistemas biológicos enzimáticos que reducen N_2 atmosférico hasta amoníaco, siendo los más eficientes los que involucran molibdeno en uno de sus componentes. Estos sistemas constan de dos proteínas principales: la proteína Fe (proteína dimérica de ≈ 60 kDa que contiene un cúmulo Fe-S) y la proteína MoFe (también conocida como nitrogenasa, enzima tetramérica integrada por dos subunidades alfa y dos beta, $\alpha_2\beta_2$, de ≈ 240 kDa que contiene dos cúmulos inorgánicos: el cúmulo P de Fe-S y el cúmulo MoFe de Mo-Fe-S)². Existe consenso entre los investigadores acerca del papel crucial del cúmulo MoFe en la reducción de N_2 . Se ha observado que la enzima sin este cúmulo no cataliza la reacción. Sin embargo, también se ha logrado aislar el cúmulo MoFe y este tampoco presenta actividad catalítica por sí mismo. Esto nos habla del importante papel que juega la proteína al alojar el cúmulo MoFe³.

Con respecto a la ruptura abiótica de N_2 , en los últimos años han habido avances significativos en investigación de catalizadores. El catalizador presentado por Schrock⁴ ha logrado la reducción de N_2 a temperatura ambiente y presión de 1 atm⁴. Este consiste en una triamidoamina, unida a un átomo de molibdeno, que tiene como sustituyentes subunidades de hexaisopropilterpenil (HIPT). La elección del sustituyente HIPT se basa, en primera instancia, en tener un grupo que no reste densidad electrónica al Mo⁵; en segunda, tener un ligante impedido estéricamente que evite la formación de complejos bimetalicos.

Este catalizador presenta grandes posibilidades de ser optimizado ya que para el ciclo catalítico propuesto por Schrock se han aislado más de la mitad de los posibles intermediarios. Sin embargo, las modificaciones realizadas hasta el momento al complejo no han resultado en una mayor capacidad catalítica⁶. Al utilizar hexaterbutilterpenil (HTBT, sustituyente más impedido estéricamente que el HIPT) se observa que el catalizador no es capaz de completar el ciclo catalítico quedándose en el último intermediario propuesto. Por otro lado, al utilizar hexametilterpenil (HMT, sustituyente

menos impedido estéricamente que el HIPT) se observa una disminución en la solubilidad del catalizador en heptano.

Al realizar una comparación entre las nitrogenasas y el catalizador de Schrock debemos señalar en primer lugar la eficiencia, para el catalizador de Schrock es de 66%⁴, mientras que para la nitrogenasa MoFe es de 75%. Aunque la eficiencia del catalizador de Schrock es comparable al sistema biológico las condiciones no son similares. En primer lugar el disolvente utilizado para el catalizador de Schrock es no polar (heptano), mientras que para el proceso biológico es agua. La fuente de protones para el proceso biológico es el mismo disolvente: el agua, para el catalizador es 2,6-lutidinio (LutH^+). Como fuente de electrones la enzima puede valerse de algún acarreador de electrones celular (ferredoxinas o flavodoxinas)². La reducción de la triamidoamina es llevada a cabo por decametil cromoceno.

El interés del trabajo presentado en esta tesis es aprovechar los conocimientos generados por los estudios sobre el ciclo catalítico de Schrock y trasladarlos a un nuevo sistema catalítico basado en dendrímeros que simulen las propiedades estructurales de las nitrogenasas.

Estando concientes de que el trabajo comprendido en esta tesis no podría abarcar un problema tan grande, nos enfocaremos en dos procesos particulares de la activación del N_2 por los complejos triamidoamina: la complejación con el N_2 y la activación de la molécula de N_2 antes de la reducción o la protonación. Estos procesos serán modelados mediante herramientas de química computacional.

En el aspecto de la emulación proteica trataremos de establecer una cavidad similar a la presentada por la nitrogenasa de *Azotobacter vinelandii* para una fácil liberación de NH_3 mediante ramas dendriméricas.

Antecedentes

1. Nitrogenasas

El estudio de las nitrogenasas es un campo muy amplio y se puede abordar desde varias perspectivas. Existe literatura extensa sobre los modos en los cuales la molécula de N_2 puede unirse al cofactor MoFe para, posteriormente, ser reducido a NH_3 ^{2, 7, 8}; sin embargo, el enfoque de la presente tesis se circunscribe al papel que juega la estructura proteica que rodea a dicho cofactor, y su importancia en la reducción de N_2 .

En 2001 Marcus Durrant presentó un trabajo⁹ sobre las posibles rutas mediante las cuales la parte proteica de la enzima nitrogenasa provee de protones al cofactor MoFe (cúmulo metálico integrado por hierro, molibdeno y azufre, donde tiene lugar la reducción de N_2 a NH_3) con base en el modelado molecular. En el trabajo se analizaron las enzimas MoFe de tres microorganismos: *Azotobacter vinelandii*, *Clostridium pasteurianum* y *Klebsiella pneumoniae*. Todas ellas son heterotetrámeros constituidos por dos subunidades polipeptídicas α y dos β . Se realizó modelado molecular de las estructuras cristalográficas de estas proteínas utilizando el programa Chem-X. Con base en estos cálculos y en los datos experimentales de rayos X, se establecieron características generales, presentes en estas tres enzimas.

Se plantea que el cofactor MoFe se encuentra aproximadamente a unos 10 Å de la superficie de la proteína y que es posible la existencia de un canal que permita el tránsito de protones desde la superficie de la proteína, donde se encuentran moléculas de agua, hasta la región del cofactor. Este posible canal se divide en dos partes, la parte más cercana al cofactor (sección interna), que se caracteriza por tener 5 moléculas de agua conservadas que mantienen entre sí una distancia de menos de 3 Å; la parte más alejada (sección externa), que contiene moléculas de agua más desordenadas que varían de posición de una estructura cristalográfica a otra y están en contacto con la superficie. Este canal se encuentra integrado por residuos en la interfase de las subunidades α , β y β' . Uno de los principales residuos que intervienen es Arg- β 105 (*Azotobacter vinelandii*) que se encuentra unido a dos moléculas de agua de la sección interna. Las moléculas de agua en la sección interna semejan un alambre que presumiblemente está involucrado en el mecanismo para el transporte de protones (alambres de protones)¹⁰. La sección externa debe ser una región altamente dinámica en la proteína y podría estar involucrada en la difusión de amoníaco fuera del sitio de reacción.

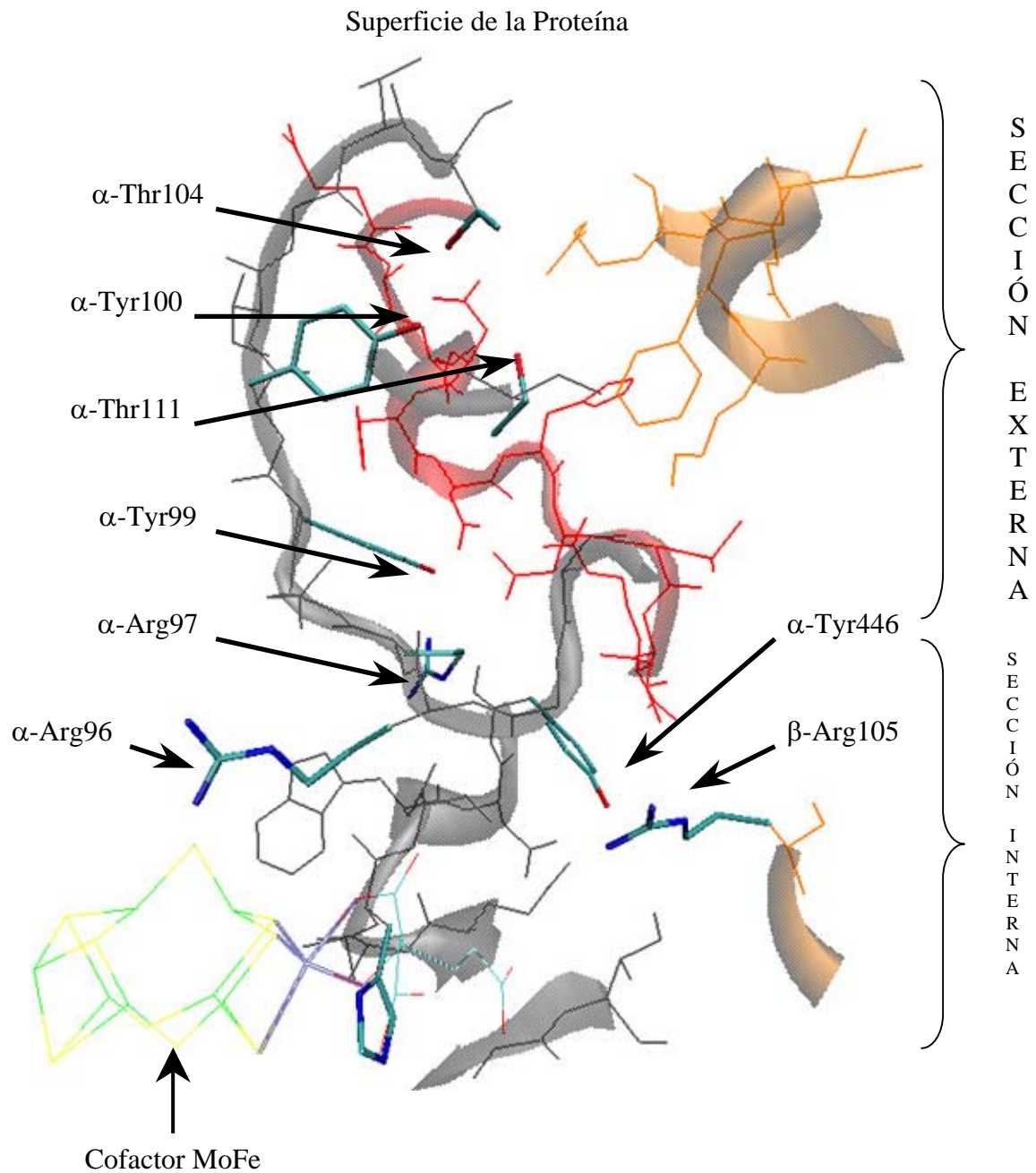


Figura 1. Residuos importantes del canal principal de la proteína nitrogenasa. En gris la subunidad α , en naranja la β y en rojo β' . Para *Azotobacter vinelandii* el canal está integrado por 38 residuos (figura 1) donde participan ya sea las cadenas laterales o la cadena polipeptídica de los residuos.

Además de este canal propuesto, existen otros dos sitios en los cuales se forman enlaces de hidrógeno entre los azufres del cofactor y la proteína. Estos sitios funcionan más para regular el potencial redox del cofactor que como fuente de protones. Están integrados por redes de enlaces de hidrógeno donde se intercalan cadenas laterales de aminoácidos

proteicos y moléculas de agua. Las redes de enlaces de hidrógenos así construidas tienen una menor movilidad, comparada con los alambres de protones.

Como se mostrará más adelante, esta información con respecto a la periferia del MoFe es la que se utilizó para el diseño de nuevos modelos de inspiración biológica.

2. Triamidoaminas

2.1 Generalidades

El estudio de diversos compuestos organometálicos como modelos de nitrogenasas para llevar a cabo la reducción de N_2 , ha sido de gran interés, desde el punto de vista sintético así como mecanístico. Uno de los autores más representativos de esta área de investigación es Richard R. Schrock. A principios de 1997, Schrock publicó una revisión sobre el ligante triamidoamina (figura 2) y su interacción con algunos metales de transición¹¹. En esta revisión se indica que la geometría tetracoordinada adoptada por el ligante (simetría C_3 aproximada) deja solamente tres orbitales del metal para la complejación

quinto

con un
ligante.

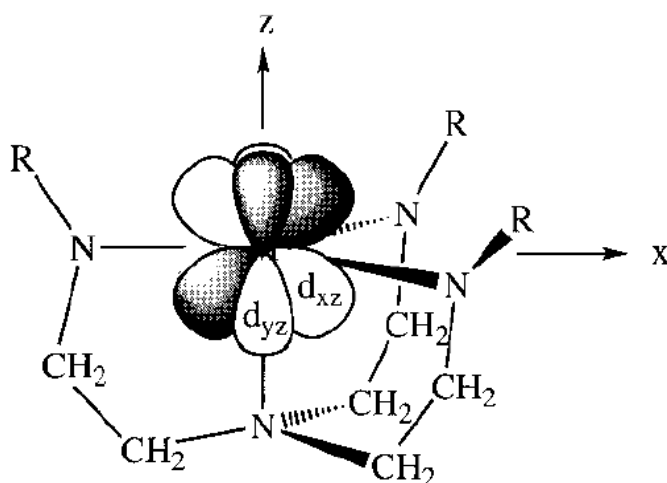


Figura 2. Orbitales degenerados d_{xz} y d_{yz} de un metal de transición complejoado al ligante triamidoamina

Estos orbitales son los d_{xz} y d_{yz} que se encuentran degenerados, y son aptos para la interacción tipo π . El tercer orbital es d_z^2 , que es apto para una interacción tipo σ . La existencia de estos orbitales favorece la formación de un enlace triple con un quinto ligante que podría ser N_2 .

En el mismo año, Schrock y colaboradores¹² reportaron la síntesis y caracterización por rayos-X del complejo $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_3N]Mo-N_2$ (que puede ser abreviado $[(Me_3SiN)_3N]Mo-N_2$). Se obtuvieron distancias de enlace del molibdeno al primer

átomo de nitrógeno de la molécula de N_2 ; $Mo-N_\alpha=1.990(4)$ Å, y la distancia entre los dos átomos de nitrógeno en la molécula de N_2 $N_\alpha-N_\beta=1.085(5)$ Å (ver figura 3 para nomenclatura de los átomos). Además, se obtuvo el valor del ángulo entre los tres átomos $Mo-N_\alpha-N_\beta=179.1(4)^\circ$. Estas tres mediciones serán relevantes en lo que resta del trabajo y nos referiremos a ellas en la discusión.

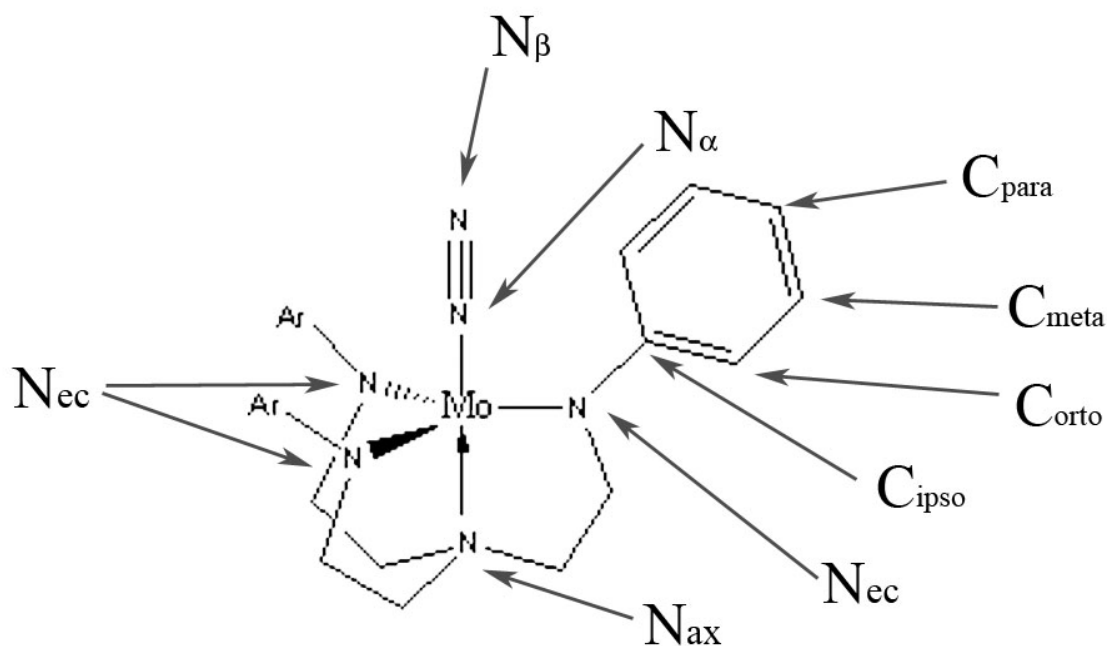


Figura 3. Nomenclatura utilizada para las triamidoaminas ariladas

En un artículo posterior¹³, Schrock y colaboradores sintetizaron varios complejos de Mo(III) con triamidoamina. Uno de ellos, $[(Me_3SiN)_3N]Mo-N(Me)_2$, presenta un equilibrio entre los estados de alto y bajo espín, siendo el de bajo espín más estable por ~ 2.5 kcal mol⁻¹. Este dato fue obtenido a partir de las señales características de RMN ¹H a diferentes temperaturas. Esta observación coincide con los cálculos realizados en el presente trabajo. También sintetizaron algunos complejos derivados de pentafluorofenil-triamidoamina¹⁴ y otros complejos arilados¹⁵.

En el 2001 Schrock retomó el trabajo de la síntesis de complejos arilados¹⁶, haciendo mención de los problemas fundamentales de usar los grupos trimetilsilil (descomposición de los complejos) y pentafluorofenil (deficiencia electrónica en el metal) como sustituyentes de la triamidoamina. Primero sintetizaron varios ligantes del tipo $(ArN)_3N$ para después hacerlos reaccionar con $Mo(NMe_2)_4$ y obtener $[(ArN)_3N]Mo-NMe_2$, que son complejos diamagnéticos. Para algunos complejos (Ar = fenil, 4-fluorofenil, 3,5-dimetilfenil o [3,5-difenil]-fenil) se observó una rotación libre

de los grupos arilos en el enlace $N_{ec}-C_{ipso}$ a juzgar por las señales en RMN 1H . Otra familia de complejos formada fue $[(ArN)_3N]Mo-Cl$, estos compuestos son paramagnéticos. Aunque la interpretación de los espectros de RMN no es clara, la asignación de las señales fue posible gracias a que se encontraron estas en desplazamientos característicos.

Schrock y colaboradores publicaron posteriormente la complejación del N_2 con varios de los compuestos antes sintetizados⁵. La reducción de complejos $[(ArN)_3N]Mo-Cl$ por un electrón en presencia de N_2 dio como resultado dímeros (ver figura 4). Estos dímeros son paramagnéticos e insolubles en disolventes orgánicos comunes, con excepción de $Ar = 4-t-BuC_6H_4$ (caracterizado por rayos X).

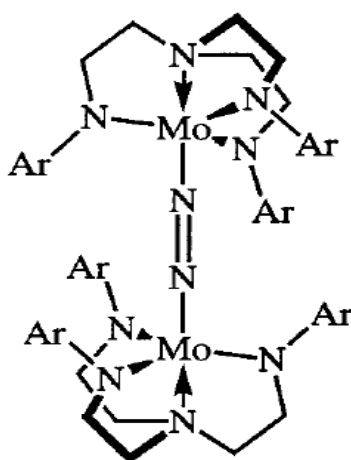


Figura 4. Estructura general de los compuestos $[(ArN)_3N]Mo-N=N-Mo[N(ArN)_3]$

2.2 Hexaisopropilterpenil triamidoamina

Como se mencionó antes, la incorporación de arilos pequeños lleva a la formación de dímeros insolubles (figura 4). Desde el punto de vista sintético, la introducción de sustituyentes voluminosos no solo evita la formación de dímeros sino que también facilita la purificación de los compuestos y su caracterización por rayos x.

Con esta idea en mente, Schrock presentó en 2002¹⁷ un complejo $[(ArN)_3N]Mo$, con $Ar =$ hexaisopropilterpenil (HIPT) (ver figura 5). Este complejo es capaz de reducir N_2 con la ayuda de electrones y protones para producir algunos intermediarios del ciclo propuesto por Chatt¹⁸ para la reducción de N_2 (ver figura 6).

Se lograron aislar los precursores e intermediarios: $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoCl}$,
 $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-N=N-Mg}(\text{THF})_3\text{Cl}$, $\{[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-N=N}\}\{\text{Bu}_4\text{N}\}$,
 $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-N}_2$, $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-N=NH}$, $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-NNH}_2$,
 $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoN}$, $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoNH}^+$ y $\{[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoNH}_3\}\{\text{BAr}'_4\}$.

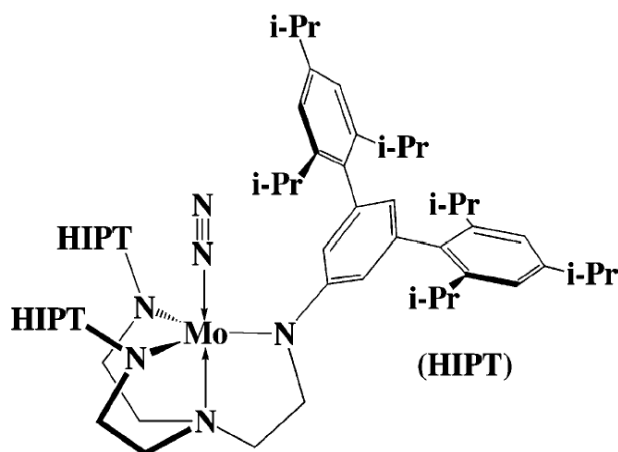


Figura 5. Hexaisopropilterpeniltriamidoamin-dinitrogeno molibdeno (III)
 $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-N}_2$

En un artículo posterior¹⁹ se manifiestan las razones por las cuales se decidió continuar con el estudio de los compuestos tipo $[(\text{ArN})_3\text{N}]^{3-}$. Este ligante es multidentado y, al complejarse con un metal, crea un sitio apical protegido por los tres sustituyentes amido; el metal al que se une se encuentra comúnmente en un estado de oxidación 3+ o superior. Además, se decidió continuar trabajando con molibdeno debido a su presencia en los sistemas biológicos que reducen N_2 . En lo que respecta al grupo Ar, los complejos $[(\text{ArN})_3\text{N}]\text{Mo}$, donde Ar es un grupo arilo poco voluminoso, generan

enti
dad
es
del
tipo
[(Ar
N)₃
N]
Mo
N=
NM
o[(
ArN
)₃N]
,
ante
la
redu
cció
n en

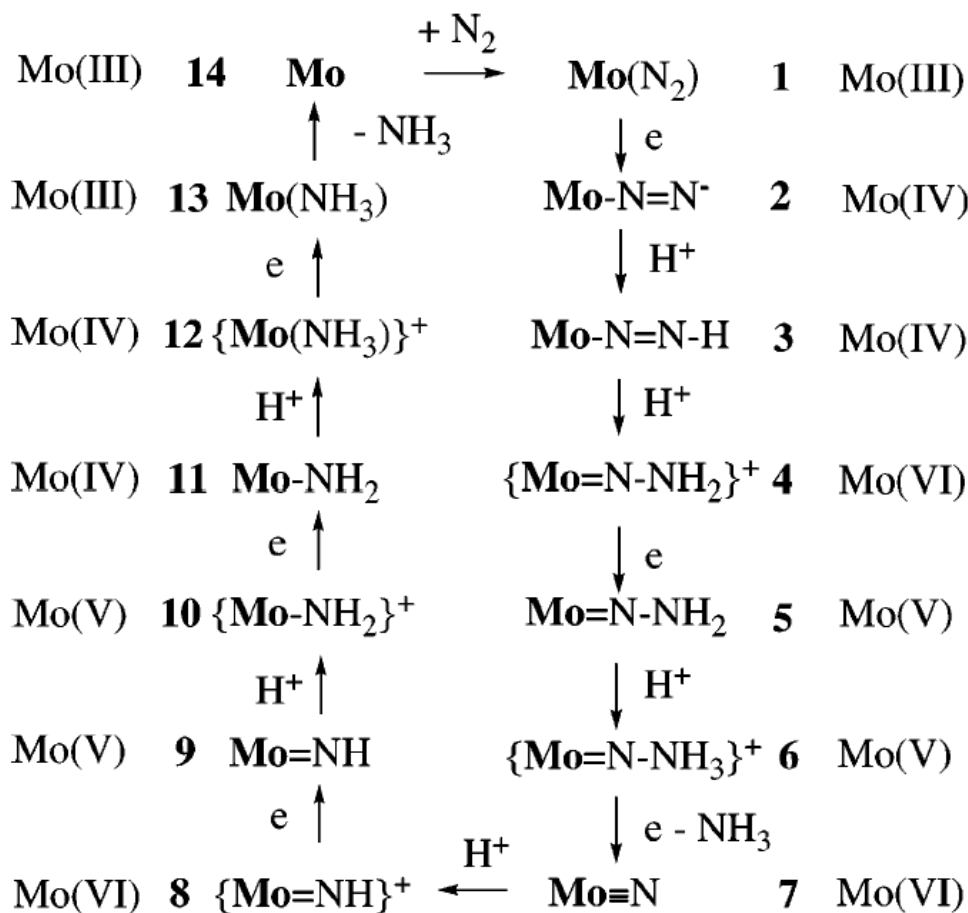


Figura 6. Intermediarios propuestos por Schrock para la reducción de N₂ mediante [(HIPTN)₃N]Mo (Mo en la figura)

atmósfera de nitrógeno. Este tipo de complejos son relativamente inertes a la protonación y, por esa razón se justifica la presencia de ligandos voluminosos como el HIPT en los modelos. Otro dato importante es el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) de intercambio entre ¹⁵N₂ y ¹⁴N₂ en las triamidoaminas. Para [(HIPTN)₃N]Mo es de 35 hr y para [(Me₃SiN)₃N]Mo es de días. Esto se explica como una mayor retrodonación del complejo [(Me₃SiN)₃N]Mo al N₂ con respecto a [(HIPTN)₃N]Mo.

Se aislaron los complejos [(HIPTN)₃N]Mo-N=N⁻ Mg(THF)₃Cl⁺ y se observan varias señales en las frecuencias de la banda ν_{NN} de IR. Se plantean dos posibles explicaciones: que la unión del catión Mg(THF)_xCl⁺ a los N_{ec} del ligante [(HIPTN)₃N]MoN₂⁻ ocasione una disminución en la riqueza electrónica del molibdeno y por tanto un aumento en la banda ν_{NN} de IR; o que el mismo catión se una al N_{ax} y genere el mismo efecto de disminución electrónica, resultando en un aumento de la banda ν_{NN} de IR.

Además, el cristal del complejo $\{\text{Mg}(\text{DME})_3\}_{0.5}[(\text{HIPTN}_3\text{N})\text{MoN}_2]$ (que es otro par catión-anión relacionado al $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo}-\text{N}=\text{N}^- \text{Mg}(\text{THF})_3\text{Cl}^+$) muestra que el $\{\text{Mg}(\text{DME})_3\}^{2+}$ se encuentra muy lejos del N_β (11.09 Å con respecto del átomo de Mg). Esto es un indicativo de que la interacción iónica $\text{N}_\beta \cdots \text{M}^+$ en los complejos $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoN}_2^-$ es débil. En la tabla 1 se muestra la distancia $\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta$ en diferentes compuestos y se puede apreciar que no existe una diferencia significativa entre ellos.

Tabla 1. Distancias $\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta$ cristalográficas de diferentes triamidoaminas ariladas

Complejo	Distancia $\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta$ (Å)
$[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoN}_2\{\text{Mg}(\text{DME})_3\}_{0.5}$	1.150(5)
$[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoN}_2\text{Mg}(\text{THF})_3\text{Br}$	1.156(8)
$[(t\text{-BuC}_6\text{H}_4\text{N})_3\text{N}]\text{MoN}=\text{NNa}(15\text{-crown-}5)$	1.161(5)
$\{[(\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3)\text{NMoN}_2]_2\text{-Mg}(\text{DME})_2$	1.166(12) y 1.173(12)

Se menciona también que la estructura cristalina de $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo}-\text{N}_2$ es muy similar a la de $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoN}_2^-$, con excepción de las distancias $\text{Mo}-\text{N}_\alpha$, $\text{Mo}-\text{N}_{\text{ax}}$ y la media cuadrática promedio del ángulo formado entre los planos de los nitrógenos ecuatoriales y el plano del anillo aromático unido al nitrógeno ecuatorial (Ar_{ipso}). El valor promedio de los planos de $\text{N}_{\text{ec}}-\text{Ar}_{\text{ipso}}$ es una medida adoptada por Schrock; sin embargo, en este trabajo se utilizará la medida del ángulo diedro $\text{Mo}-\text{N}_{\text{ec}}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\text{orto}}$ (ver tabla 2).

Tabla 2. Comparación de datos cristalográficos de $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoN}_2$ y de $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoN}_2^-$

Complejo	Distancia $\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta$ (Å)	Distancia $\text{Mo}-\text{N}_\alpha$ (Å)	Distancia $\text{Mo}-\text{N}_{\text{ax}}$ (Å)	Promedio de los ángulos diedros $\text{Mo}-\text{N}_{\text{ec}}-\text{C}_{\text{ipso}}-\text{C}_{\text{orto}}$ (grados)
$[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoN}_2\{\text{Mg}(\text{DME})_3\}_{0.5}$	1.150(5)	1.913(4)	2.210(3)	34.17
$[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoN}_2\text{Mg}(\text{THF})_3\text{Br}$	1.156(8)	1.863(7)	2.241(6)	-32.32
$[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoN}_2$	1.061(7)	1.963(5)	2.188(4)	78.11

La distancia $\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta$ observada en el complejo neutro (que es aun más corta que la distancia N-N del nitrógeno libre: 1.098), puede deberse a un enlace π más débil entre Mo y N_α .

En este artículo se concluyó que la rotación de los arilos alrededor del enlace $\text{N}_{\text{ec}}-\text{C}_{\text{ipso}}$ es relativamente fácil, ya que se encontraron valores de ángulos diedros desde -35.37 hasta 82.08 en los diferentes compuestos cristalizados.

En 2003⁴, se describieron las estrategias utilizadas para la optimización del proceso catalítico que involucra al [(HIPTN)₃N]Mo para la reducción de N₂ a NH₃. El primer agente reductor que se utilizó, CoCp₂, no logró reducir todos los compuestos aislados (compuestos que se presume son intermediarios en el ciclo catalítico). Se optó entonces por CrCp*₂. Esta acción permitió completar el ciclo catalítico pero no se obtuvieron los rendimientos deseados debido a que el agente reductor era oxidado rápidamente por la fuente de protones LutH⁺ (ver figura 7). Para solucionar este problema se utilizó un disolvente en el que el catalizador fuera altamente soluble y no así el agente reductor o la fuente de protones. Dicha estrategia, junto con una dosificación controlada de los reactivos, dio como resultado una mejor eficiencia del proceso, obteniéndose un 66% de transformación de N₂ a NH₃. De esta manera se puede ver lo importante que es el efecto del disolvente en el ciclo catalítico.

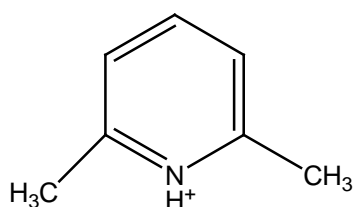


Figura 7. 2,6-lutidinio (LutH⁺)

Después del éxito obtenido con [(HIPTN)₃N]Mo, se estudiaron algunos complejos parecidos⁶, con sustituyentes como: 3,5-(2,4,6-t-Bu₃C₆H₂)₂C₆H₃ (HTBT), que protege estéricamente más al metal que el (HIPTN)₃N; el 3,5-(2,4,6-Me₃C₆H₂)₂C₆H₃ (HMT), que protege menos al metal y el 4-bromo-3,5-(2,4,6-i-Pr₃C₆H₂)₂C₆H₃ (*p*BrHIPT) que tiene un ambiente electrónico diferente al (HIPTN)₃N pero con las mismas propiedades estéricas. Se preparó la serie de compuestos [(ArN)₃N]Mo-Cl donde Ar=HTBT, HMT o *p*BrHIPT, de los cuales se logró cristalizar [(HTBTN)₃N]Mo-Cl.

También sintetizaron la serie de compuestos [(ArN)₃N]Mo≡N, con Ar=HTBT y *p*BrHIPT. Se realizaron los experimentos de IR para determinar la frecuencia del enlace Mo≡N y comparar con lo observado para [(HIPTN)₃N]Mo. Las frecuencias fueron 1015 cm⁻¹ para HTBT, 1013 cm⁻¹ para *p*BrHIPT y 1012 cm⁻¹ para HIPT. De estos datos concluyen que cualquier cambio electrónico ocurrido en la serie no se ve reflejado significativamente en los datos de IR. Además, se logró cristalizar [(*p*BrHIPTN)₃N]Mo≡N y al comparar las distancias y ángulos con su contraparte [(HIPTN)₃N]Mo≡N se observa que las estructuras son muy similares (ver tabla 3).

Tabla 3. Comparación de parámetros cristalográficos seleccionados de [(HIPTN)₃N]Mo≡N y [(pBrHIPTN)₃N]Mo≡N

Complejo	Distancia Mo-N _α (Å)	Distancia Mo-N _{ax} (Å)	Ángulos diedros Mo-N _{ec} -C _{ipso} -C _{orto} (grados)
[(HIPTN) ₃ N]Mo≡N	1.652(5)	2.395(5)	33.5, 35.4 y 35.6
[(pBrHIPTN) ₃ N]Mo≡N	1.679(9)	2.324(9)	22.3, 32.9 y 38.3

En lo que respecta a la preparación de complejos [(ArN)₃N]MoN₂, solo se tuvo éxito cuando Ar=HTBT. Datos importantes al respecto son: el tiempo de reacción es mucho mayor en comparación con el de HIPT, el cambio de algunos desplazamientos en RMN y la existencia de una misma frecuencia de estiramiento para el enlace N-N en el caso de HIPT y de HTBT (1990 cm⁻¹, ver tabla 4).

La síntesis del complejo {Bu₄N}⁺{[(HTBTN)₃N]MoN₂}⁻ procede de una manera similar al del {Bu₄N}⁺{[(HIPTN)₃N]MoN₂}⁻; sin embargo, en este caso las frecuencias de IR son ligeramente diferentes (ver tabla 4). Estos datos de IR indican que el grupo HTBT hace al ligante ligeramente más electrodonador en comparación con HIPT. En la discusión de resultados que se presenta en esta tesis veremos que la conformación del ángulo diedro Mo-N_{ec}-C_{ipso}-C_{orto} es probablemente responsable por estos cambios electrónicos.

Tabla 4. Frecuencias de estiramiento para el enlace N_α-N_β en diferentes complejos

Complejo	ν(N-N) cm ⁻¹
[(HIPTN) ₃ N]MoN ₂	1990
[(HTBTN) ₃ N]MoN ₂	1990
[(pBrHIPTN) ₃ N]MoN ₂	1992
{Bu ₄ N} ⁺ {[(HIPTN) ₃ N]MoN ₂ } ⁻	1855
{Bu ₄ N} ⁺ {[(HTBTN) ₃ N]MoN ₂ } ⁻	1847
{Et ₄ N} ⁺ {[(pBrHIPTN) ₃ N]MoN ₂ } ⁻	1857

Para los complejo tipo [(pBrHIPTN)₃N]MoN₂⁻ y [(pBrHIPTN)₃N]MoN₂ se lograron realizar experimentos de IR en las mezclas de reacción (ver tabla 4). La variación en las frecuencias puede deberse a la naturaleza más electroattractora de pBrHIPT, en comparación del HIPT, por efecto inductivo del átomo de Br.

Para evaluar efectos estéricos, se llevaron a cabo experimentos de intercambio isotópico. El t_{1/2} de intercambio de un complejo de [(HTBTN)₃N]Mo¹⁵N₂ en una atmósfera de ¹⁴N₂ es de 750 hr. Este valor es 20 veces más lento que el reportado para [(HIPTN)₃N]Mo¹⁵N₂ (t_{1/2}≈35hr). Debido a que las condiciones electrónicas de los

complejos son similares (de acuerdo con los experimentos de IR), los autores proponen que la disminución en la velocidad de intercambio es debida a un mayor impedimento estérico en el caso de HTBT.

Las propiedades electroquímicas de los compuestos $[(ArN)_3N]MoN_2$ muestran cambios más drásticos (ver tabla 5).

Tabla 5. Potenciales de reducción medidos por voltametría cíclica. Electrolito: 0.4 M $[Bu_4N][PF_6]$, disolvente: THF, sistema de referencia: $FeCp_2^{+/0}$, velocidad de barrido 10-25 mV/s.

Compuesto	V (eV)
$[pBrHIPTN_3N]Mo-N_2^{0/-}$	-1.71
$[HIPTN_3N]Mo-N_2^{0/-}$	-1.81
$[HTBTN_3N]Mo-N_2^{0/-}$	-1.84
$[pBrHIPTN_3N]Mo-NH_3^{+/0}$	-1.46
$[HIPTN_3N]Mo-NH_3^{+/0}$	-1.51
$[HTBTN_3N]Mo-NH_3^{+/0}$	-1.61

Uno de los resultados interesantes de la voltametría cíclica es que, aunque el agente reductor $CoCp_2$ no tiene el potencial suficiente para reducir a cualquiera de las especies $[(ArN)_3N]MoN_2$, la reducción se lleva a cabo en presencia de $LutH^+$ en benceno. Se propone un intermediario que se forma al protonarse uno de los N_{ec} . Este intermediario debe de ser reducido por $CoCp_2$ y protonado una vez más, pero ahora en el N_β . Como paso final se deberá perder el protón en el N_{ec} . Este mecanismo es relevante debido a la participación de los pares electrónicos libres de los N_{ec} en la cuenta electrónica del molibdeno como se verá más adelante.

Como puede observarse en la tabla 5, existe una tendencia en los potenciales de reducción: $HTBT < HIPT < pBrHIPT$. Esto se interpreta como una mayor electrodonación por parte del ligante HTBT y una menor por parte $pBrHIPT$ con respecto al ligante HIPT. Los complejos $[(ArN)_3N]MoNH_3$, a los que también se les realizaron estudios de voltametría cíclica, presentan las mismas tendencias.

En este mismo trabajo se señalan además dos pasos importantes en el ciclo catalítico de estos compuestos: la reducción de los complejos catiónicos con amoníaco $[(ArN)_3N]MoNH_3^+$ a $[(ArN)_3N]MoNH_3$ y la sustitución de amoníaco por N_2 en el compuesto $[(ArN)_3N]MoNH_3$. Para este último paso se propone un mecanismo disociativo-asociativo en el que se formaría un hipotético intermediario $[(ArN)_3N]Mo$, el cual no ha sido aislado, y que también explicaría la sustitución de $^{15}N_2$ por $^{14}N_2$ en los

experimentos de intercambio isotópico. Sobre este intermediario se realizará gran parte de la modelación computacional en la presente tesis.

Los experimentos de reducción de $[(ArN)_3N]MoNH_3^+$ para la formación de $[(ArN)_3N]MoN_2$ con diferentes agentes reductores sugieren que cuando $Ar=HTBT$, la reducción del complejo y la disociación del amoníaco pueden ocurrir, pero, debido al mayor impedimento estérico que proporciona el HTBT, no se pierde el NH_3 de la cavidad del ligante. Esta misma cavidad es la que alojaría al N_2 y por lo tanto no se forma $[(ArN)_3N]MoN_2$. Para el caso donde $Ar=p-BrHIPT$, se observó una disminución en la velocidad de conversión de $[(ArN)_3N]MoNH_3$ a $[(ArN)_3N]MoN_2$ con respecto al análogo $Ar=HIPT$, debida a un centro metálico más electrofílico para $Ar=p-BrHIPT$. Estos datos se correlacionarán con los de modelos simplificados en la discusión de resultados.

Como parte final de este artículo, se probó la efectividad catalítica de los compuestos sintetizados. Los compuestos donde $Ar=HTBT$ presentaron el problema de detener el ciclo catalítico una vez formado el $[(HTBTN)_3N]MoNH_3$. Cuando $Ar=HMT$ el problema fue la poca solubilidad del catalizador y para $Ar=p-BrHIPT$, se obtuvo un rendimiento de NH_3 ligeramente inferior a cuando se utiliza $Ar=HIPT$. Los autores lo atribuyen a la disminución de velocidad en el intercambio de NH_3 por N_2 .

En 2005²⁰ Schrock reportó la síntesis y caracterización de compuestos de $[(HIPTN)_3N]Mo$ unido a etileno, acetileno, monóxido de carbono, algunos alquilos y cianuro. Esto refleja la disposición para la complejación con ligantes aceptores π por parte del $[(HIPTN)_3N]Mo$.

Recientemente²¹, Schrock y colaboradores intentaron sintetizar los supuestos intermediarios que faltaban del ciclo catalítico del $[(HIPTN)_3N]Mo$, asumiendo que este

Tabla 6. Intermediarios caracterizados del ciclo catalítico. $Mo = [(HIPTN)_3N]Mo$. Para la cuenta electrónica se consideró el aporte de 2 electrones del N_{ax} y 10 de los tres N_{ec} .

catalizador se comporta como el propuesto por J. Chatt¹⁸. En la tabla 6 se presentan los datos de todos los intermediarios cristalizados hasta el momento del ciclo catalítico del $[(HIPTN)_3N]Mo$ (figura 6).

		$Mo-N_2$	$Mo-N=N^-$	$Mo-N=NH$	$Mo-N=NH_2^+$	$Mo\equiv N$	$Mo=NH^+$	$Mo-NH_3^+$	$Mo-NH_3$
Estado de oxidación		III	IV	IV	VI	VI	VI	IV	III
Cuenta electrónica		17	18	18	18	18	18	16	17
Distancias (Å)	$Mo-N_{ec}$	1.978	2.030	2.010	1.954	2.003	1.944	1.948	2.003
	$Mo-N_{ax}$	2.188	2.241	2.228	2.236	2.395	2.286	2.147	2.205

	Mo-N _α	1.963	1.863	1.780	1.743	1.652	1.631	2.236	2.170
	N _α -N _β	1.061	1.156	1.302	1.304	-	-	-	-
Ángulos (grados)	Mo-N _α -N _β	179.13	178.7	179.58	175.43	-	-	-	-
Diedro (grados)	Mo-N _{ec} -	67.38	-31.65	-32.23	69.11	34.06	67.88	74.02	64.26
	C _{ipso} -C _{orto} -	69.14	-35.37	-33.47	71.54	34.81	70.77	74.77	69.02
		70.83	-29.25	-39.47	73.20	35.29	72.07	82.07	72.95

El primero de estos intermediarios de difícil aislamiento que fue caracterizado mediante cristalografía de rayos X fue [(HIPTN)₃N]Mo-N=NH. Para el paso de [(HIPTN)₃N]Mo-N₂ a [(HIPTN)₃N]Mo-N=NH existen tres mecanismos propuestos (figura 7).

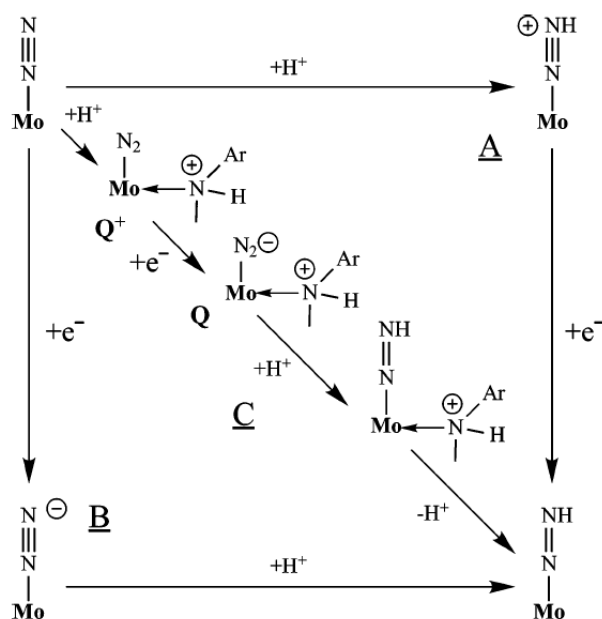


Figura 7. Mecanismos propuestos para el paso de Mo-N₂ a Mo-N=NH. Mo = [(HIPTN)₃N]Mo

El mecanismo que es considerado menos probable es el **A**, que consiste en la protonación inicial del complejo neutro en el N_β y posterior reducción del complejo. La evidencia que sustenta el mecanismo **C** es el desplazamiento de la banda $\nu(\text{N-N})$ en IR para una mezcla de [(HIPTN)₃N]Mo-N₂ y [2,6-LutH][BAr'₄], interpretado como una disminución en la retrodonación del ligante. Esto puede deberse a que una protonación de los N_{ec} disminuya la densidad electrónica sobre el metal y este no pueda realizar una retrodonación efectiva. Esta evidencia experimental es relevante para la discusión de orbitales moleculares que presentaremos. El tercer mecanismo, **B**, es considerado más factible y consiste en una reducción inicial del complejo [(HIPTN)₃N]Mo-N₂ y su posterior protonación.

En la reacción de desprotonación de $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-NH}_3^+$ se produce $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-NH}_2$. Los desplazamientos en RMN de $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-NH}_2$ sugieren un estado de alto espín (d^2) o un equilibrio entre los estados de alto y bajo espín similar al presentado en el compuesto $[(\text{SiMe}_3\text{N})_3\text{N}]\text{Mo-NMe}_2$ ¹³. En la reacción de desprotonación de $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-NH}_3^+$ se produce $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-NH}_2$. Los desplazamientos en RMN de $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-NH}_2$ sugieren un estado de alto espín (d^2) o un equilibrio entre los estados de alto y bajo espín similar al presentado en el compuesto $[(\text{SiMe}_3\text{N})_3\text{N}]\text{Mo-NMe}_2$ ¹³. El siguiente paso estudiado es la reducción de $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-NH}_3^+$ a $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-NH}_3$ para la sustitución del amoníaco por una molécula de N_2 y así completar el ciclo catalítico. Se determinaron las concentraciones de las especies involucradas mediante RMN y se concluyó que a 50 °C, $K_{\text{eq}}=1.16(6)$ (ecuaciones 1 y 2). Debido a que se espera un ΔS° muy pequeño, se puede considerar que $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ = -0.09(3)$ kcal/mol. Este valor de constante de intercambio es bueno pero sería deseable un valor mayor para favorecer la eliminación de NH_3 del complejo y la entrada de una nueva molécula de N_2 para su posterior reducción.



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{MoN}_2][\text{NH}_3]}{[\text{Mo NH}_3][\text{N}_2]} \quad \text{Ecuación 2}$$

También se obtuvo la estructura cristalográfica del compuesto $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo}(2,6\text{-Lut})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ que denota la capacidad del ligante para unir la 2,6-lutidina (base conjugada del 2,6-lutidinio) probablemente debida a la gran electrofilicidad de $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo}$ de acuerdo a los autores.

Como resumen de todos los trabajos realizados sobre $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo}$, Schrock publica un artículo en 2005¹, en el plantea la posibilidad de que los orbitales d_z^2 , d_{xz} y d_{yz} del molibdeno puedan combinarse para formar 3σ ; 1π y 2σ ; ó 2π y 1σ . Estos orbitales podrán interactuar con uno o más ligantes en estos sistemas de “bolsas trigonales” (triamidoamina). Sin embargo, se ha observado que solo los sistemas $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo}$ que contienen ligantes CO o RNC presentan hexacoordinación, todos los demás son pentacoordinados.

Por otro lado, con base en estudios de cinética se concluye que el NH_3 puede actuar como inhibidor para las siguientes reducciones de N_2 . También se menciona que el ciclo catalítico es inhibido por 2,6-lutidina, la cual es formada durante el curso de la reacción. Estos datos serán relevantes en la discusión y propuesta de nuevos modelos.

En el último trabajo experimental publicado a la fecha sobre estos compuestos²³, Schrock menciona que es poco probable la existencia de $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo}$ libre como intermediario en las reacciones donde se sustituye $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-N}_2$ por NH_3 y propone la existencia de un intermediario que involucre tanto al N_2 como al NH_3 . Sin embargo, no se presenta evidencia concluyente. Por otro lado se indica que para el proceso de intercambio isotópico de $^{15}\text{N}_2$ por $^{14}\text{N}_2$ en $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-N}_2$, el intermediario $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo}$ es el más probable. Otro resultado interesante es que al aumentar la presión de N_2 en la producción de amoníaco catalizada por $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo}$ se logra aumentar el porcentaje de conversión de N_2 a NH_3 hasta 71%. Esto es explicado por el efecto que tiene la presión de N_2 sobre el intercambio de NH_3 por N_2 en el complejo $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{MoNH}_3$.

2.3 Triamidoaminas híbridas

En octubre de 2006 se publicó un artículo sobre síntesis de triamidoaminas híbridas²² (figura 8). En este caso utilizaron $\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $3,5\text{-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $3,5\text{-Me}_2\text{NC}_5\text{H}_3$, $3,5\text{-Ph}_2\text{NC}_5\text{H}_3$, $2,4,6\text{-i-Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2$ o $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$. La síntesis de estos complejos se justifica con base en una hipótesis sobre los compuestos $[(\text{HTBTN})_3\text{N}]\text{Mo}$, la cual indica que los compuestos no tienen capacidad catalítica debido a su congestionamiento estérico. Con esta serie de compuesto híbridos se esperaba regular el congestionamiento estérico del catalizador y establecer relaciones de tipo estructura-propiedades.

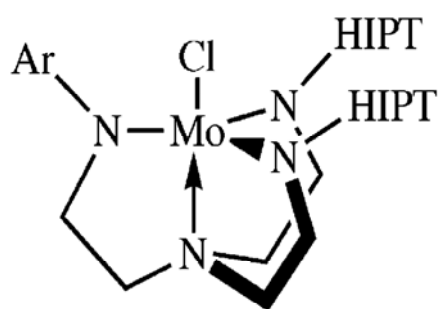


Figura 8.
 $[(\text{HIPTNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NAr}]\text{MoCl}$.

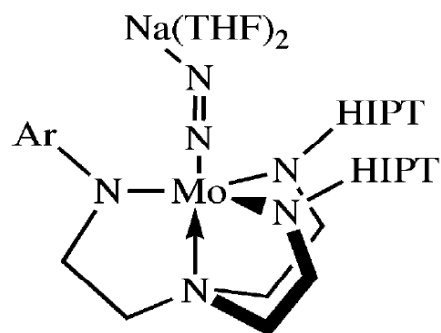


Figura 9.
 $[(\text{HIPTNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NAr}]\text{Mo-N=N-[Na(THF)}_2]$

Estos compuestos híbridos presentan un comportamiento en RMN como compuestos de simetría C_3 . Se logró cristalizar el compuesto que se muestra en la figura 8 para $Ar = 3,5-(CF_3)_2C_6H_3$ y su diferencia más importante con respecto al ligante $[(HIPTN)_3N]Mo$ es el rompimiento de la simetría trigonal alrededor del átomo de molibdeno (tabla 7).

Tabla 7. Ángulos diedrales de triamidoaminas híbridas

	Mo-N _{ec} -C _{ipso} -C _{orto} (Ar)	Mo-N _{ec} -C _{ipso} -C _{orto} (HIPT)
$[(HIPTNCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2N3,5-(CF_3)_2C_6H_3]MoCl$	36.66°	58.46° y 64.31°
$[(HIPTNCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2N3,5-Me_2C_6H_3]Mo-N=N-[Na(THF)_2]$	-41.75°	26.34° y 29.25°

También se logró cristalizar el compuesto que se muestra en la figura 9 donde $Ar = 3,5-Me_2C_6H_3$. Para este compuesto el valor más relevante es el del ángulo $N_\alpha-N_\beta-Na$, que es de 110°. También se observa un rompimiento de la simetría trigonal alrededor del átomo de molibdeno (tabla 7). Este tipo de modelos, donde se rompe la simetría C_3 , también serán estudiados en la presente tesis, mediante una serie de modelos simplificados.

Otro experimento importante fue el de intentar la reducción catalítica de N_2 a NH_3 . Los resultados de la tabla 8 fueron obtenidos partiendo del compuesto que se muestra en la figura 10. Se señala que ninguno de estos compuestos híbridos tiene capacidad catalítica comparable con el $[(HIPTN)_3N]Mo$.

Tabla 8. Moles de NH_3 obtenidos por diferentes triamidoaminas híbridas

Ar	Moles de NH_3
3,5- $Me_2NC_5H_3$	0.6
3,5- $Ph_2NC_5H_3$	0.3
3,5- $(CF_3)_2C_6H_3$	0
3,5- $Me_2C_6H_3$	0
3,5- $(MeO)_2C_6H_3$	0
HMT	0.2
HIPT	2.0

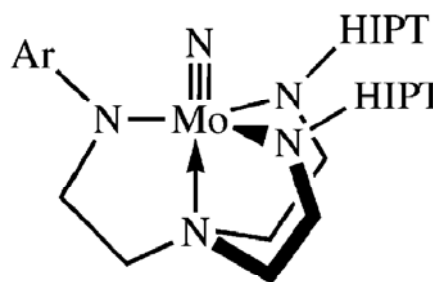


Figura 10.
 $[(HIPTNCH_2CH_2)_2NCH_2CH_2NAr]MoN$

Por otro lado, se midieron las constantes de intercambio entre NH_3 por N_2 de dos de estos compuestos híbridos: $Ar = 3,5-(CF_3)_2C_6H_3$, que tiene un $t_{1/2} = 180$ min; y $Ar =$

3,5-(MeO)₂C₆H₃ que tiene un $t_{1/2} = 45$ min. Si se comparan estos valores con el obtenido para [(HIPTN)₃N]Mo que es de $t_{1/2} \approx 120$ min., se observa que el intercambio es más rápido cuando el centro metálico es más rico en electrones. Sin embargo, ésta no parece ser la razón por la cual la catálisis falla. Se realizaron experimentos de RMN para el compuesto presentado en la figura 11 y se concluyó que este compuesto se descompone para formar H₂ y el compuesto híbrido con sustituyente de N₂. Este es el proceso al que se atribuye la ineficiencia de estos compuestos híbridos para la catálisis.

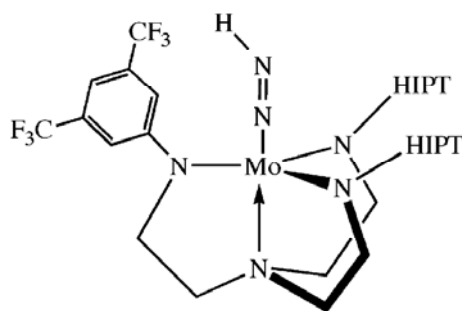


Figura 11. [(HIPTNCH₂CH₂)₂NCH₂CH₂N3,5-(CF₃)₂C₆H₃]Mo-N=N-H

3. Estudios Teóricos

Desde el punto de vista teórico, mediante el uso de herramientas computacionales, también se ha abordado el estudio de este tipo de sistemas catalíticos mímicos de nitrogenasas. Al respecto, en 2005 Cao y colaboradores²⁴ publicaron un estudio comparativo mediante DFT de dos modelos que resultan relevantes en la reducción de N₂ a NH₃. El primer modelo semeja el sitio activo de las nitrogenasas MoFe. El segundo modelo consistió en una triamidoamina [(ArN)₃N]Mo en donde Ar = C₆H₅, para emular el sustituyente HIPT de los complejos sintetizados por Schrock.

Los funcionales utilizados fueron PW91²⁵ y BLYP^{26, 27} sin restricciones de espín, con una base doble numérica que contiene un potencial efectivo de core para metales de transición. Para el caso de los complejos triamidoamina se utilizaron funciones polarizadas para los átomos de N y Mo.

Se realizaron optimizaciones con BLYP de los intermediarios más probables con cargas y estados de espín de mínima energía. En la figura 12 se muestra un perfil de energías relativas obtenidas.

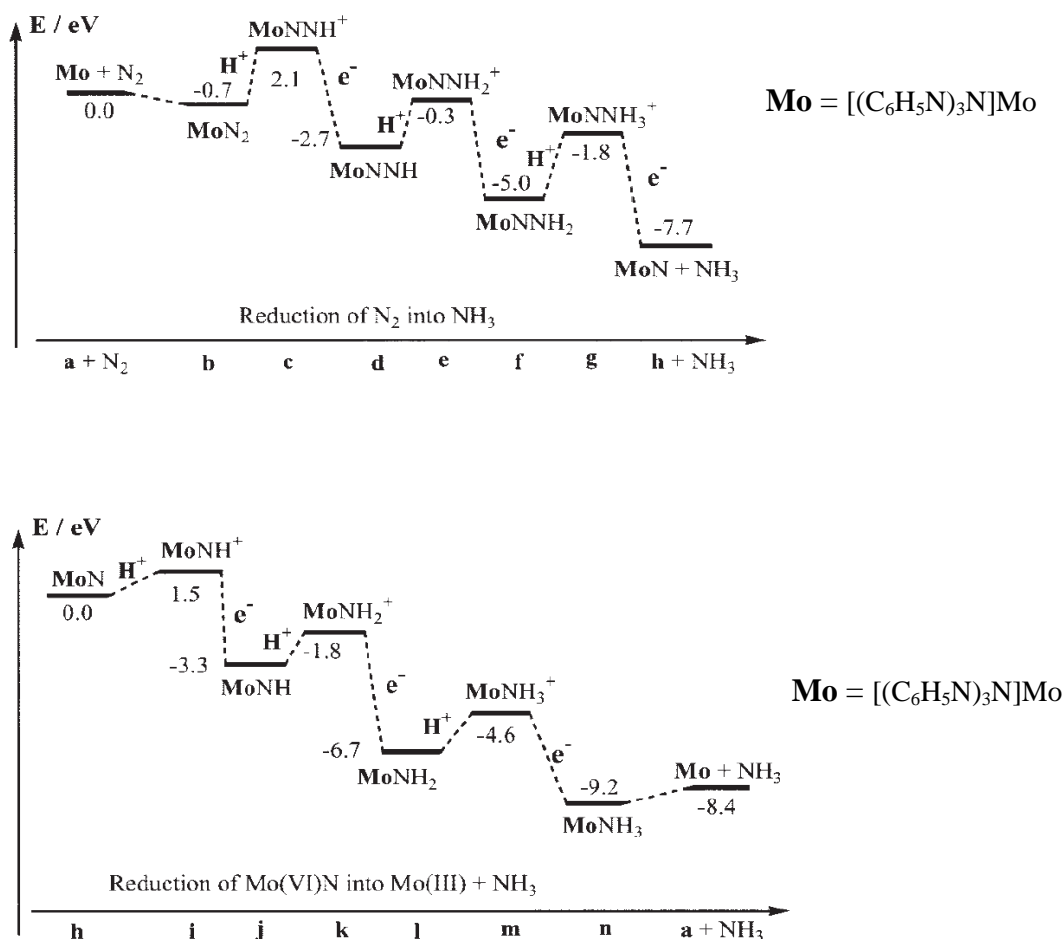


Figura 12. Energías relativas calculadas por DFT/BLYP en el ciclo catalítico de $\text{Mo} = [(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3\text{N}]\text{Mo}$ para la reducción de N_2 hasta NH_3

También se realizaron las mismas optimizaciones con el funcional PW91 y se menciona que las geometrías y los cambios relativos de energía obtenidos con diferentes funcionales concuerdan en general, salvo para el caso de la energía de complejación de $[(\text{ArN})_3\text{N}]\text{Mo}-\text{N}_2$ que fue de 1.4 eV para PW91 y de 0.7 eV para BLYP.

Comparando las distancias obtenidas con las experimentales reportadas por Schrock¹⁹, se obtuvo una desviación máxima de 0.15 Å. De acuerdo a estos resultados, los pasos que limitarían la velocidad de reacción serían las protonaciones de los diferentes intermediarios y la liberación de NH_3 para la incorporación de N_2 .

Otro artículo en donde se utilizó un modelo simplificado fue el presentado por Felix Tucsek et al.²⁸, empleando un modelo aun más simplificado de triamidoaminas, $[(\text{HNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{Mo}$. Se realizaron cálculos de optimización de geometría con DFT y,

para el caso concreto de $[(\text{HNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{Mo-N}_2$, utilizaron el funcional B3LYP²⁶ sin restricción de espín y la base LANL2DZ, tomando el caso de bajo espín. Además realizaron un análisis NPA (*Natural Population Analysis*) donde se obtuvo el valor de carga de 1.10 para el átomo de molibdeno.

En el mismo año, Felix Studt y Felix Tuzek continuaron el estudio teórico de las triamidoaminas con el modelo simplificado $[(\text{HNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{Mo}$ ²⁹, empleando el nivel de teoría B3LYP^{26, 30, 31}/LANL2DZ^{32, 33} con corrección de disolvente, utilizando el modelo continuo polarizado de heptano. Además, realizaron cálculos de frecuencias para determinar la entropía correspondiente. En la figura 13 se presenta el perfil de energía de la reacción.

Para el caso de los cálculos de $[(\text{HNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{Mo}$ se tienen dos posibles arreglos electrónicos: alto y bajo espín, siendo este último el más estable por 0.1 kcal/mol. Aunque el ciclo propuesto por Schrock señala que para producir el complejo $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-NNH}$, el complejo $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo-N}_2$ debe primero reducirse y después protonarse, los autores encontraron que la secuencia de protonación y después reducción es de menor energía. De acuerdo a los autores, los valores de energía libre estándar obtenidos son muy similares a lo observado en el sistema biológico de nitrogenasa

Otro modelo de estudio fue el propuesto por Reiher et al.³⁴. Los autores realizaron optimizaciones con DFT utilizando los funcionales BP86^{30, 35} y B3LYP²⁶. Para los casos de capa abierta utilizaron DFT sin restricciones de espín. La base utilizada fue TZVP.

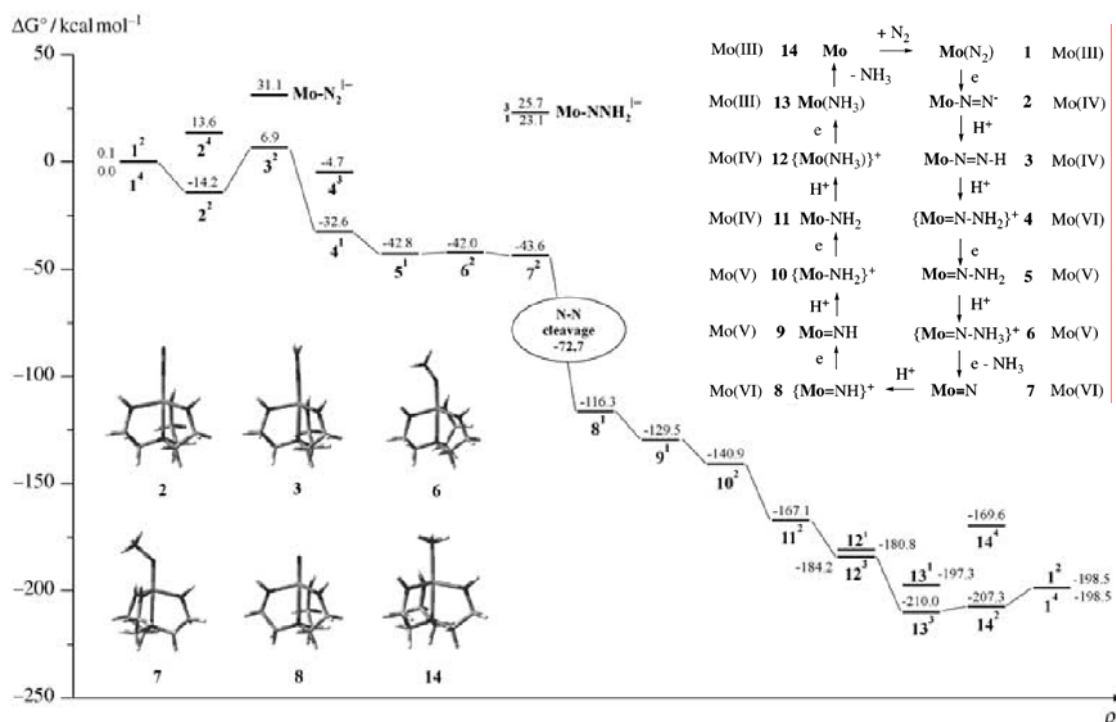


Figura 13. Perfil de energía del ciclo catalítico de la reducción de N_2 hasta NH_3 calculado con DFT/B3LYP-TZVP. En la esquina inferior izquierda se presentan algunos intermediarios optimizados. $Mo = [(HN)_3N]Mo$

Estudiaron varios modelos del tipo $[(RNCH_2CH_2)_3N]Mo$, donde $R = H, Me, 3,5(C_6H_5)_2C_6H_3$ o HMT. En el caso del complejo $[(HNCH_2CH_2)_3N]Mo-NH_3$, optimizado con el funcional B3LYP, se obtuvo una piramidalización de los N_{ec} , lo cual no es observado en las estructuras cristalográficas reportadas hasta el momento. En las optimizaciones realizadas por Tuczek²⁹, con el mismo funcional, un potencial efectivo de core diferente y una base diferente, no se observa este fenómeno. Para el caso de los compuestos donde $R = Me; 3,5(C_6H_5)_2C_6H_3$ o HMT se realizaron optimizaciones con BP86 de los complejos $[(RN)_3N]Mo$, $[(RN)_3N]Mo-N_2$ y $[(RN)_3N]Mo-NH_3$; cada uno analizado en tres posibles estados de oxidación: neutro, catiónico y aniónico, para dar un total de 27 compuestos optimizados. También se realizó una optimización con el funcional B3LYP, pero sólo para el caso donde $R = Me$, para dar un total de 9 estructuras optimizadas que fueron comparadas con los resultados obtenidos con BP86.

De estos datos, los autores concluyeron lo siguiente: Para los compuestos optimizados con los dos funcionales, las distancias Mo-N_{cc} mantuvieron una excelente concordancia con datos experimentales (diferencias no mayores a 0.01 Å). Para las demás distancias

Tabla 9. Distancias N_α-N_β y Mo-N_α para diferentes complejos [(RN)₃N]Mo-N₂ optimizados. Se presentan las distancias cristalográficas como punto de referencia

se mantuvo el mismo orden de correlación (0.01 Å), siendo las excepciones Mo-N_α y N_α-N_β. Para estos casos, los datos de distancias para complejos neutros unidos a N₂ se muestran en la tabla 9.

	Cristalográfica	BP86			B3LYP
	R = HIPT	R = Me	R = 3,5(C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₃	R = HMT	R = Me
N _α -N _β (Å)	1.061	1.148	1.142	1.143	1.125
Mo-N _α (Å)	1.963	1.978	1.991	1.982	2.013

Para los complejos optimizados [(RN)₃N]Mo-N₂⁻ en comparación con los compuestos optimizados [(RN)₃N]Mo-N₂ se observa una tendencia a aumentar la distancia N_α-N_β (incremento máximo 0.022 Å). Esto, junto con la tendencia a la linealidad del ángulo Mo-N_α-N_β (valor mínimo del ángulo 177.4° para [(3,5(C₆H₅)₂C₆H₃NCH₂CH₂)₃N]Mo-N₂) hace suponer la conservación del triple enlace N_α≡N_β. La reducción del orden de enlace a doble entre N_α y N_β es un mecanismo viable para la activación del N₂, y para que éste se observe sería necesaria la presencia de un ángulo Mo-N_α-N_β de 120°.

Este no se observa en ningún complejo optimizado y puede atribuirse a que el exceso de carga del anión [(RN)₃N]Mo-N₂⁻ no es “depositado” en algún orbital π de antienlace del N₂, sino que se localiza en el molibdeno. Esto aumentaría la retrodonación y, por tanto, la elongación del enlace N_α≡N_β.

Para una descripción cualitativa de los orbitales moleculares, se realizaron cálculos de Extended Hückel Theory (EHT) con el programa CACAO. Se utilizó el modelo [(MeNCH₂CH₂)₃N]Mo para mantener un número reducido de orbitales moleculares (los parámetros de distancias y ángulos no variaron significativamente en los tres modelos optimizados). En la figura 14 se muestra el diagrama de correlación para las interacciones entre los orbitales frontera de [(MeNCH₂CH₂)₃N]Mo y N₂. Se seleccionó una ocupación de capa abierta en bajo espín para el complejo.

Se señala que los orbitales π_u ocupados del N₂ no participan en la interacción metal-N₂ del complejo, mientras que el orbital σ_g si tiene una estabilización importante mediante el orbital d_z² del metal. Además, se observa estabilización de los orbitales π_g del N₂

(orbitales de antienlace) por parte de los orbitales frontera del $[(\text{MeNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{Mo}$ (41a y 42a en la figura 14), lo cual conlleva a una transferencia de carga a los orbitales de antienlace del N_2 mediante el mecanismo de retrodonación.

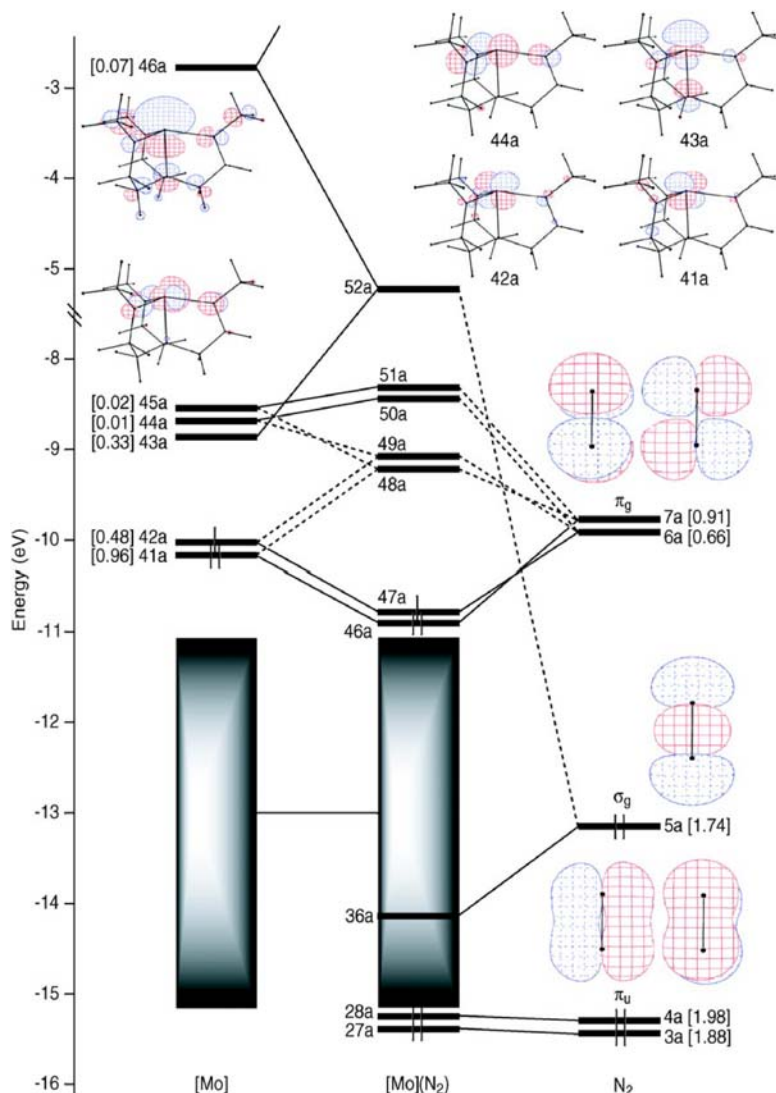


Figura 14. Diagrama de interacción de orbitales mediante EHT para de $[(\text{MeNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{Mo}$ y N_2 . Los rectángulos en gris indican zonas donde se encuentran orbitales no relevantes a la complejación con el N_2

También se reportaron afinidades electrónicas y energías de interacción con N_2 calculadas de los complejos con los funcionales B3LYP y BP86. En la tabla 10 se presentan los valores para $\text{R} = \text{H}$, Me , $3,5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3$ y HMT . De estos datos se concluye que los metilos del HMT no juegan un papel significativo en las propiedades del complejo

Tabla 10. Afinidades electrónicas para $[(RN)_3N]Mo-N_2$ y energías de interacción para la reacción $[(RN)_3N]Mo + N_2 \rightarrow [(RN)_3N]Mo-N_2$

R	H		Me		3,5(C ₆ H ₅) ₂ C ₆ H ₃	HMT	HIPT
Método	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP	BP86	BP86	BP86
Afinidad electrónica (kcal/mol)	19.0	13.3	23.0	17.6	48.6	44.7	44.2
Energía de interacción (kcal/mol)	-43.9	-33.4	-41.6	-31.26	-33.3	-35.4	-37.4

Asimismo, los modelos con R = H y R = Me son inadecuados para un análisis válido de estos complejos. Debido a la no concordancia de las diferencias en energías entre los complejos con R = 3,5(C₆H₅)₂C₆H₃ y R = HMT, no se pueden extrapolar los datos para el complejo donde R = HIPT. Por último se señala que los métodos híbridos y puros de DFT utilizados producen parámetros estructurales y energéticos consistentes para los complejos triamidoamina.

En continuación al trabajo anterior³⁶, se llevó a cabo un estudio con DFT del complejo $[(HIPTN)_3N]Mo$ en todo el ciclo catalítico propuesto por Schrock (nivel de teoría: BP86/TZVP^{30, 35}). La afinidad electrónica y la energía de interacción calculadas se muestran en la tabla 10.

En una revisión publicada por Tuczeck en el 2006³⁷ sobre activación de N₂ mediante sistemas con metales de transición, se hace una clasificación basada en la distancia entre los átomos N₂ y la frecuencia de estiramiento, que ubica a los complejos de Schrock como complejos que activan moderadamente el N₂. En sus conclusiones mencionan que los tres factores que determinan el grado de activación del N₂ son: la distancia entre los átomos del N₂, la frecuencia de estiramiento y las cargas.

Por su parte Himmel y Reiher³⁸ plantean, en base a la teoría de orbitales moleculares, que el metal que activará al N₂ debe transferir densidad electrónica a los orbitales π de antienlace del N₂. Para que esto ocurra, la especie activante debe tener orbitales ocupados que tengan la simetría y la energía correcta para interactuar con los orbitales π de antienlace del N₂. Los parámetros que dan cuenta de la activación del N₂ son: la distancia entre los átomos del N₂, la frecuencia de estiramiento y las mediciones de cargas parciales. Existen cuatro aproximaciones para la descripción de la coordinación del N₂:

1. Modelos fenomenológicos basados en comparaciones de aproximaciones crudas e intuición química.
2. Modelos de interacción electrostática de análisis de multipolos.
3. Interpretaciones basadas en orbitales moleculares.
4. Conceptos basados en análisis de densidad de carga electrónica.

De estos cuatro modelos, los autores consideran que el primero es solamente útil para una primera aproximación y el último no se encuentra definido correctamente todavía.

Con base en la teoría de orbitales moleculares, es posible hacer un análisis cualitativo de la unión de un metal con el N_2 (figura 15). Bajo este esquema, se distinguen dos contribuciones, una σ y una π . La σ involucra orbitales vacíos s, p, $d_{x^2-y^2}$ o d_z^2 por parte del metal y el orbital σ_p por parte del N_2 . Para la retrodonación π , el metal recurriría a orbitales ocupados d_{xz} o d_{yz} para poblar los orbitales π de antienlace del N_2 .

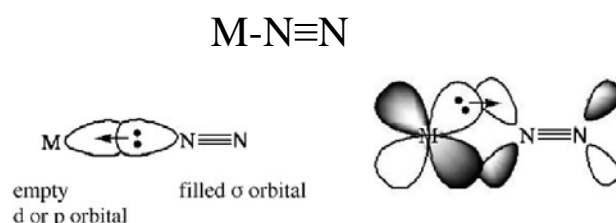


Figura 15. Contribuciones σ y π del enlace metal- N_2

La revisión profunda de la literatura, acerca de diversos modelos de nitrogenasas, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, motivó el planteamiento de varias hipótesis con respecto al papel activo que juegan los sustituyentes arilos en las triamidoaminas. Contrario a la idea de que los arilos sólo son sustituyentes inertes que no restan densidad electrónica al molibdeno y que lo proveen de aislamiento estérico, es posible considerar que estos sustituyentes incluso regulan la catálisis.

A continuación se plantearán los objetivos y la hipótesis del presente trabajo para continuar con la metodología.

Objetivos

Objetivo General

Empleando herramientas de Química Computacional, simular un modelo simplificado del complejo hexaisopropilterpenil-triamidoamina molibdeno (III) para identificar las características geométricas y electrónicas que le confieren actividad catalítica en el proceso de ruptura de N_2 y proponer nuevos modelos de catalizadores más eficientes para el mismo proceso.

Objetivos Particulares

1. Establecer un modelo mínimo que pueda presentar las propiedades catalíticas del complejo hexaisopropilterpenil-triamidoamina molibdeno III, en el proceso de ruptura de N_2 .
2. Llevar a cabo modificaciones de este modelo mínimo para establecer las características, tanto geométricas como electrónicas, que le confieren actividad catalítica.
3. A partir del modelo optimizado, diseñar una molécula viable sintéticamente que pueda conservar las características principales relacionadas con la actividad catalítica.
4. Analizar la estructura de la enzima nitrogenasa MoFe para incluir rasgos estructurales y electrónicos del sistema biológico en el diseño del compuesto final.

Hipótesis

Para los complejos triamidoamina arilados de molibdeno (III) es posible regular la densidad electrónica del metal, la participación de orbitales atómicos en orbitales moleculares frontera y la energía de los orbitales moleculares, mediante variaciones en la conformación de los grupos arilos; en particular de los tres ángulos diedros Mo-N_{ec}-C_{ipso}-C_{orto}.

Metodología

1. Validación del método

Tomando como referencia el complejo A (Figura 16), cuya estructura cristalográfica fue reportada,¹⁹ se llevaron a cabo optimizaciones de geometría con DFT, empleando los funcionales Restricted Open BHandHLYP^{39, 40} (ROBHandHLYP) y Restricted Open BP86^{30, 35, 39, 41} (ROBP86), con la base LACVP*³². Esta base utiliza un ECP (*effective core potential*) para metales de transición, con excepción de la última capa de core (para el molibdeno utiliza explícitamente los orbitales 4s, 4p, 5s, 4d y 5p y los demás orbitales son representados con ECP) y una base 6-31G para los otros átomos. Los cálculos se realizaron con el programa Jaguar 6.5⁴².

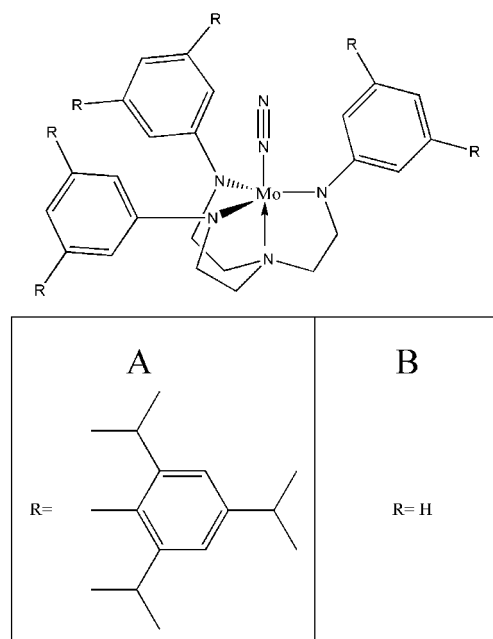


Figura 16. Triamidoaminas utilizadas para validación.
A = [(HIPTN)₃N]Mo-N₂, B = [(C₆H₅N)₃N]Mo-N₂

La estructura inicial para las optimizaciones fue precisamente la obtenida por difracción de rayos X (algunos datos de interés se muestran en la tabla 12). El criterio de validación del método fue la reproducibilidad de los datos experimentales mostrados en la tabla 12. Este criterio de reproducción de geometrías experimentales es utilizado por varios autores como criterio de validación^{24, 28, 29,34}.

Para una mejor optimización se consideró una asignación inicial de carga y multiplicidad, el molibdeno carga +3 y multiplicidad de doblete, el fragmento N₂ carga 0 y multiplicidad de singulete, para el resto del ligante carga -3 y multiplicidad de singulete.

Debido al número de átomos presentes, se realizaron las optimizaciones con criterios de convergencia reducidos^ξ. (Ver tabla 11)

Tabla 11. Criterios de convergencia preestablecidos en el programa Jaguar 6.5. Normal (criterio por defecto), Reducida (*Reduce*)

Criterio	Normal	Reducida
Diferencia en energía entre la anterior y la actual iteración de la optimización	$5 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
Elemento máximo del gradiente	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$2.25 \cdot 10^{-3}$
RMS de los elementos del gradiente	$3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
Elemento máximo del desplazamiento nuclear	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
RMS de los elementos del desplazamiento nuclear	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$

Para fines comparativos, se llevaron a cabo optimizaciones de geometría también del complejo B (figura 16), con los mismos niveles de teoría pero con criterios normales de convergencia (ver tabla 11) y con la base LACVP** (funciones polarizadas también para los átomos de hidrógeno).

Finalmente, como parte de la validación, se llevaron a cabo optimizaciones de geometría del complejo B pero con restricciones específicas para monitorear regiones de interés del complejo como lo es la distancia N-N del N₂.

En la tabla 12 se resumen los cálculos realizados para validar el método, incluyendo aquellos cálculos con restricciones.

Con base en los valores obtenidos en la tabla 12, se puede observar que el funcional BP86 reproduce mejor la distancia Mo-N_α (diferencia de 0.021 Å) con respecto a BHandHLYP (diferencia de 0.107 Å); sin embargo, el funcional BHandHLYP reproduce mejor la distancia N_α-N_β (diferencia de 0.053 Å) con respecto a BP86 (diferencia de 0.092 Å) para el caso de la estructura A. Los ángulos diedros varían mucho en los dos casos y esto es atribuible a que las interacciones presentes en la molécula en estado cristalino son diferentes a la molécula relajada. En general es posible considerar que las distancias y los ángulos mantendrán valores con desviaciones no mayores a 0.01 Å para moléculas

^ξ Los criterios de convergencia son los valores máximos que pueden tomar los parámetros de convergencia (por ejemplo la energía) durante una optimización geométrica. Para el caso de convergencia reducida, todos los parámetros son multiplicados por un factor de 5. Así, por ejemplo, el valor máximo para el cambio de energía en condiciones normales es $5 \cdot 10^{-5}$ Ha, mientras que para convergencia reducida es de $2.5 \cdot 10^{-4}$ Ha.

crystalinas y relajadas cuando se trata de compuestos neutros⁵³, sin embargo los ángulos diedros pueden sufrir deformaciones considerables.

Tabla 12. Parámetros geométricos obtenidos de las optimizaciones de las estructuras A y B con los funcionales BP86 y BHandHLYP. En la última línea se presentan los valores cristalográficos de la estructura A

Estructura	Restricción	Convergencia	Distancia Mo-N _α		Distancia N _α -N _β		Diedros Mo-N _{ec} -C _{ipso} -C _{orto}	
			BP86	BHandHLYP	BP86	BHandHLYP	BP86	BHandHLYP
A	Ninguna	Reducida	1.9850	2.0689	1.1521	1.1049	52.2 59.1 70.0	33.7 42.3 49.5
B	Ninguna	Normal	1.9952	2.0734	1.1509	1.1047	39.6 47.6 55.3	45.0 49.3 50.2
B	Todos los átomos congelados de la estructura cristalográfica con excepción de los átomos N _α y N _β	Normal	2.0047	2.0641	1.1507	1.1064	67.4 69.1 70.8	67.4 69.1 70.8
B	Restricción de los diedros Mo-N _{ec} -C _{ipso} -C _{meta} con los valores de la estructura cristalográfica	Normal	2.0026	2.0769	1.1498	1.1044	67.4 69.1 70.8	67.4 69.1 70.8
Estructura A Cristalográfica			1.964		1.060		67.4 69.1 70.8	

Como se ha mencionado anteriormente la activación del N₂ se ve reflejada en la distancia N_α-N_β, es por esta razón que se escogió el funcional que reprodujera mejor esta distancia, BHandHLYP. Para todas las optimizaciones descritas subsecuentemente se utilizó este funcional y la base LACVP.

Tabla 13. RMSD y energías relativas para optimizaciones de la molécula B variando criterios de convergencia y funciones polarizadas.

		**	*
Convergencia Normal	RMSD	0	0.015
	Energía relativa (kcal/mol)	0.000	24.555
Convergencia Reducida	RMSD	0.021	0.020
	Energía relativa (kcal/mol)	0.066	24.620

** = funciones polarizadas en átomos pesados e hidrógenos, * = funciones polarizadas en átomos pesados. Todos los valores son relativos a los obtenidos para la optimización con convergencia normal y **.

El empleo de criterios reducidos de convergencia, así como la inclusión de bases polarizadas solo para átomos pesados, se justifica ya que los tiempos de cálculo se reducen y las geometrías obtenidas prácticamente no varían. Esto último se verificó mediante la

optimización del complejo B con diferentes condiciones, obteniéndose los siguientes valores de desviación media cuadrática (RMSD por sus siglas en inglés: *Root Mean Square Deviation*), tomando como referencia la estructura optimizada con criterios normales de convergencia y funciones polarizadas para átomos pesados e hidrógeno (tabla 13):

2. Determinación de multiplicidad de $[(C_6H_5N)_3N]Mo$

Para la molécula C (figura 17) se realizaron dos optimizaciones de geometría para determinar la multiplicidad que da lugar al complejo de molibdeno más estable. Existen dos opciones: a) Mo^{+3} , multiplicidad de doblete y b) Mo^{+3} , multiplicidad de cuarteto. De estas dos optimizaciones, la molécula C con una multiplicidad de doblete fue 5.08 kcal/mol más estable que con la multiplicidad de cuarteto. La existencia de un estado de bajo espín más estable por pocas kcal/mol ha sido determinado experimentalmente en algunas triamidoaminas^{13, 21, 29}. Por esta razón se decidió trabajar con la molécula en estado de doblete.

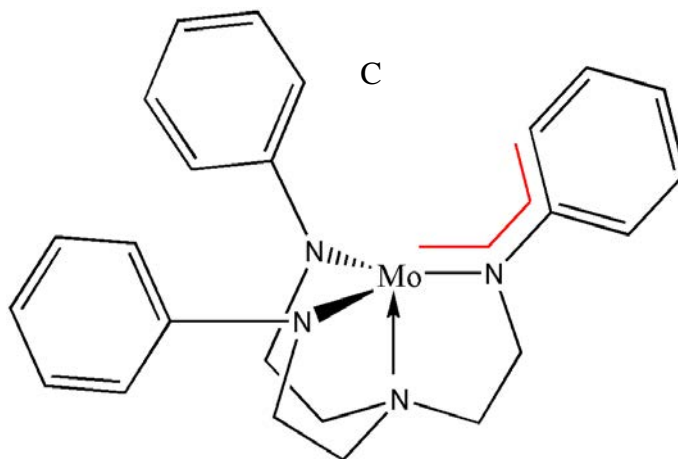


Figura 17. $[(C_6H_5N)_3N]Mo$

3. Relaciones de tipo conformación-propiedades

Con la finalidad de establecer relaciones de tipo conformación-propiedades, poniendo especial interés en la propiedad de complejación de N_2 , se consideró a la molécula C como punto de partida (figura 18). Se llevaron a cabo una serie de modificaciones sistemáticas sobre los ángulos diedros para poder evaluar las repercusiones sobre la densidad electrónica y, en última instancia, sobre los orbitales moleculares (simetría y participación de orbitales atómicos específicos).

3.1. Giro sincronizado de tres ángulos diedros

La primera modificación consistió en el giro sincronizado de los tres ángulos diedros Mo-N_{ec}-C_{ipso}-C_{orto} (uno de ellos se muestra en rojo en la figura 18). La estructura inicial posee el valor de 0° para los tres ángulos diedros (se utilizará la notación 0° 0° 0°), la segunda de 10° 10° 10°, etc., con incrementos de 10° hasta la estructura final de 90° 90° 90°. Una vez generadas las estructuras, se llevaron a cabo optimizaciones de geometría con Restricted Open DFT (ROBHandHLYP/LACVP**), conservando la restricción de ángulos diedros.

3.2. Giro restringido de dos ángulos diedros

En este caso se generaron familias de estructuras en donde los ángulos diedros se modificaban. Para la primera familia se modificó el primer diedro de 0° a 90° (incrementos de 10°) mientras que el segundo ángulo diedro se fijaba en 0°. Para la segunda familia se modificó el primer ángulo diedro de 0° a 90° (incrementos de 10°) mientras que el segundo ángulo diedro se fijaba en 10°. Se continuó de esta manera hasta obtener 10 familias (100 estructuras) con todas las combinaciones. El tercer ángulo diedro giró libremente en todos los casos. Para todas estas estructuras se realizaron optimizaciones de geometría, manteniendo la restricción de los diedros y calculando cargas formales mediante cálculos en un solo punto (*single point*), empleando el programa NBO 5.0⁴³. Asimismo, se analizó la participación de los orbitales naturales atómicos (NAO por sus siglas en inglés) en los orbitales moleculares.

3.3. Giro opuesto de dos ángulos diedros

Se generaron 10 estructuras modificadas de C, con las siguientes restricciones: primer ángulo diedro = 90°, segundo ángulo diedro = -90°, tercer ángulo diedro = 0° (estructura 1); primer ángulo diedro = 80°, segundo ángulo diedro = -80°, tercer ángulo diedro = 0° (estructura 2), etc, hasta llegar a la estructura 10 con ángulos diedros de 0°, 0° y 0°. Como en los casos anteriores, las estructuras obtenidas se optimizaron manteniendo las restricciones respectivas.

3.4. Restricciones sobre la molécula $[(C_6H_5N)_3N]Mo-N_2$

A la molécula B se le sometió también a las restricciones de giro sincronizado de tres ángulos diedros (apartado 3.1) y de giro opuesto de dos diedros (apartado 3.3).

4. Potenciales de ionización y afinidades electrónicas

De las estructuras optimizadas obtenidas con restricciones sincronizadas (apartados 3.1) de la molécula C, se seleccionaron algunas estructuras y se realizaron cálculos en un solo punto con diferentes cargas netas. Las 3 estructuras seleccionadas fueron las conformaciones $0^\circ 0^\circ 0^\circ$, $50^\circ 50^\circ 50^\circ$ y $90^\circ 90^\circ 90^\circ$ de la molécula C. Para cada una de estas se realizaron cálculos en un solo punto para las especies catiónicas (+1, edo. triplete) y aniónicas (-1, edo. singulete).

5. Evaluación del efecto inductivo

Para evaluar el efecto inductivo de ciertos grupos donadores ($-NH_2$, $-OH$) y grupos aceptores ($-Br$, $-CN$) sobre el centro metálico, antes y después de la interacción con N_2 , se realizaron optimizaciones sin restricciones para las 8 moléculas presentadas en la figura 18.

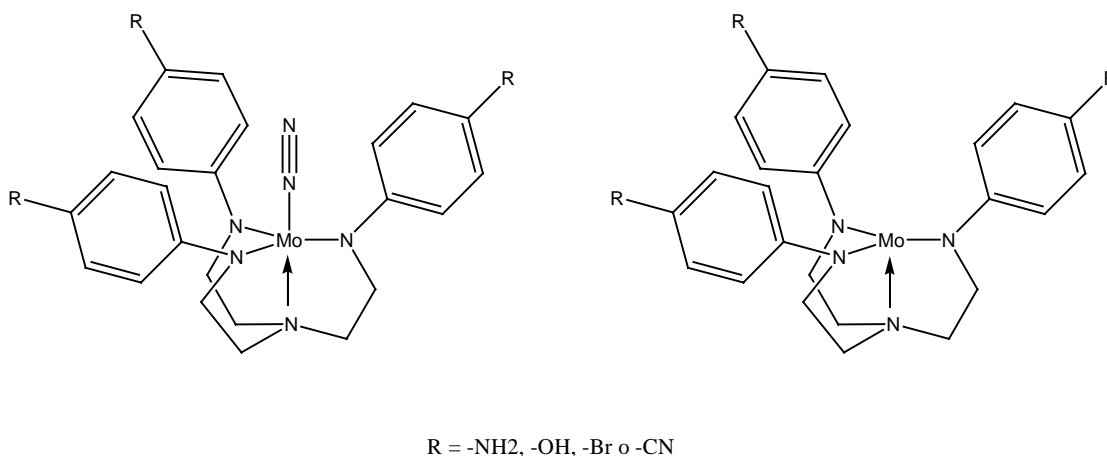


Figura 18. Estructuras utilizadas para evaluar el efecto inductivo. Las dos moléculas fueron sustituidas con los cuatro posibles grupos para obtener 8 moléculas

6. Orbitales Moleculares

Para los cálculos de orbitales moleculares de modelos simplificados, se realizaron cálculos en un solo punto que se detallan a continuación. El primer cálculo se realizó para un átomo de molibdeno (sin considerar la simetría), con una carga +3 y una multiplicidad de doblete.

El segundo cálculo se realizó sobre una molécula de N_2 , con carga 0 y multiplicidad de singulete. Para los subsecuentes cálculos se utilizaron modelos ilustrados en la figura 20 (se presenta en morado el N_{ax} para una mejor comprensión de los modelos), obtenidos a partir de la estructura cristalográfica del $HIPT_3Mo-N_2$ ¹⁹. El modelo 1 se obtuvo de las coordenadas de los 3 átomos N_{ec} y el átomo N_{ax} . Los átomos de carbono fueron sustituidos por átomos de hidrógeno, con el correspondiente ajuste de distancias N-H, de aproximadamente 1 Å. Este modelo se calculó como trianión (-3) en estado singulete. Para el modelo 2, además de los átomos incluidos en el modelo 1, se agregó el átomo de molibdeno, en base a las coordenadas cristalográficas, y se calculó la molécula neutra en estado doblete.

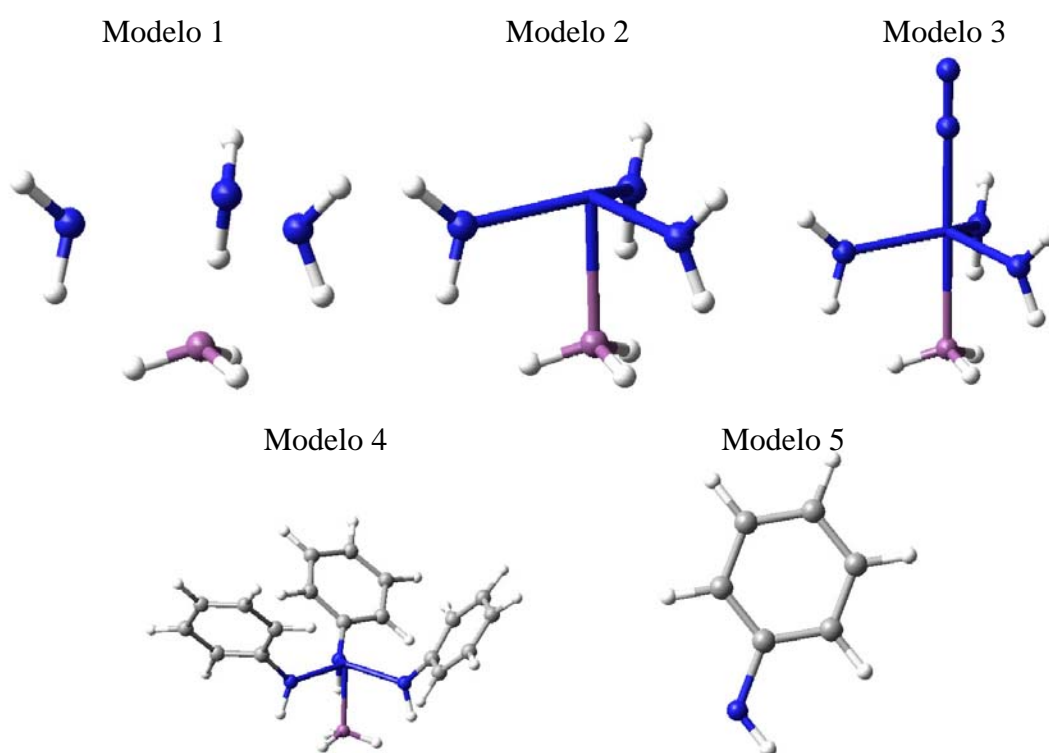


Figura 19. Modelos utilizados para el cálculo de orbitales moleculares

El modelo 3 incluye los átomos del modelo 2 y los dos átomos del N_2 : N_α y N_β . Se calculó con una carga de 0 y una multiplicidad de doblete. Para este modelo en particular se realizaron cálculos de orbitales con Extended Hückel, implementado en Chem3D 7.0.0⁴⁴ y un cálculo en un solo punto con HF/LACVP como nivel de teoría, para obtener los orbitales moleculares. El modelo 4 incluye los 3 átomos N_{ec} , el átomo N_{ax} , el átomo de

molibdeno y los tres anillos fenílicos unidos a los átomos N_{ec}. Los átomos de carbono que unen a los átomos N_{ec} con el átomo N_{ax} fueron sustituidos por hidrógenos.

Los subsecuentes modelos no se obtuvieron de estructuras cristalográficas. Los cálculos quinto, sexto y séptimo se llevaron a cabo en modelos obtenidos a partir del modelo 5: una molécula integrada por un átomo de nitrógeno con dos sustituyentes (hidrógeno y fenilo) y dos pares electrónicos libres. El quinto modelo tiene un ángulo diedro H-N-C_{ipso}-C_{orto} fijo de 0°. En el sexto modelo el ángulo diedro es de 50° y para el séptimo el ángulo es de 90°.

Los últimos 3 cálculos se realizaron ajustando los ángulos diedros Mo-N-C_{ipso}-C_{orto} del modelo 4 a: 0° para el octavo, 50° para el noveno y 90° para el décimo. De estos cálculos se obtuvieron energías y representaciones gráficas de orbitales moleculares.

Durante el cálculo de orbitales moleculares mediante cálculos en un solo punto en Jaguar 6.5, se observó una discrepancia para la energía del SOMO (*Single Occupied Molecular Orbital*), que resultaba ser más negativa que la del HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Esta discrepancia desaparece cuando se repite el mismo cálculo con el programa Gaussian 03⁴⁵, empleando el funcional y la base equivalentes. Las energías totales calculadas por los dos programas presentan variaciones de 0.3 kcal/mol máximo, y las energías de todos los orbitales moleculares (con excepción del SOMO) presentan desviaciones no mayores a 1.7 kcal/mol. Por esta razón, atribuimos el error a la rutina que imprime los orbitales en Jaguar 6.5 y consideramos que no representa un problema en las optimizaciones. Los datos presentados de energías de orbitales son tomados de los cálculos de Gaussian 03.

7. Modelos de inspiración biológica

Se realizaron minimizaciones de energía con el programa MacroModel⁴⁶ y el campo de fuerza OPLS-2001⁴⁷ para las estructuras generadas mediante la incorporación de grupos polares y básicos a una triamidoamina arilada. Además se realizaron minimizaciones de un arreglo de seis moléculas de agua con diferentes modificaciones orientadas a generar un canal. Todas estas estructuras están presentadas en las figuras 43-54. Para las dos últimas figuras además se realizó una búsqueda conformacional, utilizando el mismo campo de fuerza. En el apartado de resultados se presentan las estructuras de mínima energía.

Resultados y discusión

Con base en lo expuesto en el apartado de antecedentes con respecto a la interacción del N_2 con $[(RN)_3N]Mo$, se pueden mencionar dos aspectos característicos. El primero es la participación de 3 orbitales d del molibdeno en esta interacción: los d_{xz} y d_{yz} , combinándose con los orbitales π de antienlace del N_2 y, el orbital d_z^2 combinándose con un par libre del N_2 . El segundo aspecto es la gran variabilidad de los ángulos diedros $Mo-N_{ax}-C_{ipso}-C_{orto}$ en diferentes compuestos $[HIPTN_3N]Mo-R$, dependiendo de la naturaleza del sustituyente R . Considerando lo anterior, es posible proponer dos hipótesis: 1) Los orbitales atómicos d_{xz} , d_{yz} y d_z^2 del molibdeno tienen una gran participación en los orbitales moleculares frontera de los complejos de $[(ArN)_3N]Mo$ que interactúan con el N_2 ; y 2) existe una relación estrecha entre el valor del ángulo diedro $Mo-N_{ax}-C_{ipso}-C_{orto}$ y los orbitales moleculares de la triamidoamina (su población y energía). Para explorar estas dos posibles hipótesis, se realizó un estudio sistemático, comenzando con $[(C_6H_5N)_3N]Mo$ (molécula C).

El giro restringido descrito en el apartado 3.2 de la metodología nos permite monitorear cambios en los orbitales moleculares y comprobar la hipótesis correspondiente. Todos los valores, tanto de energía de las moléculas así como de energía de orbitales, son valores relativos a lo obtenido para la optimización sin restricciones de la molécula C (figura 20). En la parte inferior de la figura 20 se muestran las representaciones gráficas de los orbitales HOMO, SOMO y LUMO de esta molécula, (orbitales frontera que se tomaran como referencia).

En la tabla 14 se presentan los datos de energía total relativa, energía del HOMO relativa y energía del LUMO relativa (con respecto a los valores de la figura 20) para los conformeros obtenidos del apartado 3.2 de la metodología. Se puede apreciar que la energía de los conformeros calculados es de 3.4 a 9.6 kcal menos estable que el conformero sin restricciones. Sin embargo, la energía de los orbitales HOMO y SOMO no varía de la misma manera. Existen conformaciones en donde estos orbitales se estabilizan hasta por 3 kcal, así como conformaciones donde quedan desestabilizados hasta por 6 kcal con respecto a los orbitales del complejo de menor energía. Estas tendencias quedan mejor ilustradas en las gráficas de las figuras 21, 22 y 23.

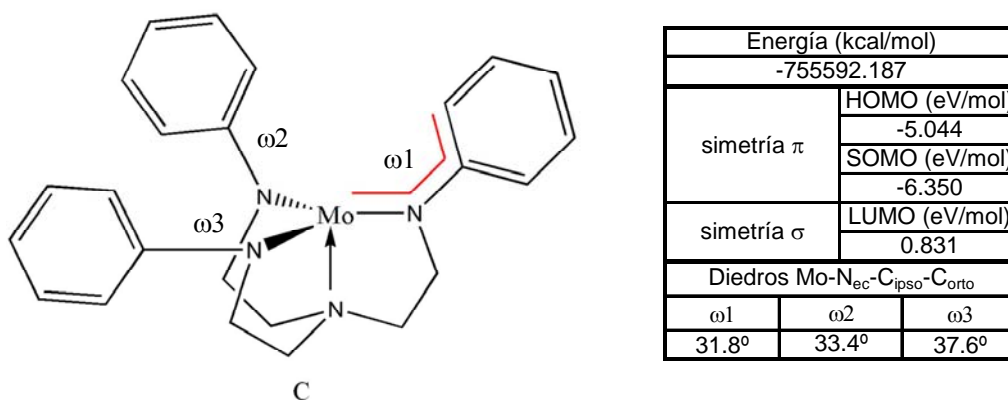


Figura 20. Optimización de $[(C_6H_5N)_3N]Mo$. En la parte inferior se muestran las representaciones gráficas de los orbitales HOMO, SOMO y LUMO

Tabla 14. Energía total relativa, energías de HOMO y LUMO relativas con respecto a los valores de la figura 20 para los conformeros obtenidos del Giro restringido de dos ángulos diedros.

Giro $\omega 1-\omega 2$	ΔE Total (kcal/mol)	ΔE HOMO (eV/mol)	ΔE LUMO (eV/mol)
0-0	3,46	-0.059	-0.036
0-10	4,04	-0.094	-0.020
0-20	4,42	-0.129	-0.003
0-30	4,33	-0.109	-0.013
0-40	4,25	-0.061	-0.029
0-50	4,40	-0.014	-0.041
0-60	4,74	0.016	-0.072
0-70	5,35	0.063	-0.077
0-80	5,88	0.087	-0.087
0-90	6,02	0.112	-0.075
10-0	4,02	-0.079	-0.045
10-10	4,49	-0.119	-0.010
10-20	4,79	-0.121	0.015
10-30	4,79	-0.101	0.005
10-40	4,83	-0.042	-0.027
10-50	4,82	0.013	-0.060
10-60	5,19	0.051	-0.085
10-70	5,70	0.096	-0.087
10-80	6,31	0.116	-0.085
10-90	6,36	0.120	-0.092

Giro $\omega 1-\omega 2$	ΔE Total (kcal/mol)	ΔE HOMO (eV/mol)	ΔE LUMO (eV/mol)
20-0	4,22	-0.044	-0.057
20-10	4,48	-0.065	-0.021
20-20	4,76	-0.055	-0.010
20-30	5,03	-0.010	-0.018
20-40	5,01	0.039	-0.037
20-50	5,14	0.078	-0.059
20-60	5,55	0.121	-0.076
20-70	6,15	0.143	-0.095
20-80	6,59	0.172	-0.096
20-90	6,76	0.170	-0.101
30-0	4,24	-0.019	-0.076
30-10	4,59	-0.046	-0.037
30-20	4,89	-0.054	-0.006
30-30	5,13	-0.012	-0.005
30-40	5,38	0.049	-0.044
30-50	5,43	0.110	-0.067
30-60	5,77	0.146	-0.083
30-70	6,27	0.186	-0.090
30-80	6,86	0.202	-0.103
30-90	7,20	0.191	-0.109

Giro $\omega 1-\omega 2$	ΔE Total (kcal/mol)	ΔE HOMO (eV/mol)	ΔE LUMO (eV/mol)
40-0	4,03	0.030	-0.065
40-10	4,47	0.011	-0.031
40-20	4,92	0.010	-0.020
40-30	5,27	0.047	-0.036
40-40	5,47	0.095	-0.052
40-50	5,60	0.141	-0.063
40-60	6,03	0.186	-0.073
40-70	6,69	0.212	-0.090
40-80	7,30	0.222	-0.117
40-90	7,83	0.216	-0.127
50-0	4,18	0.045	-0.065
50-10	4,66	0.024	-0.025
50-20	5,19	0.012	-0.003
50-30	5,50	-0.010	-0.039
50-40	5,52	0.050	-0.062
50-50	5,87	0.118	-0.085
50-60	6,28	0.166	-0.097
50-70	6,92	0.209	-0.103
50-80	7,68	0.241	-0.101
50-90	8,33	0.249	-0.116

Tabla 14.Continuación

Giro $\omega_1-\omega_2$	ΔE Total (kcal/mol)	ΔE HOMO (eV/mol)	ΔE LUMO (eV/mol)
60-0	4,52	0.073	-0.055
60-10	5,10	0.059	-0.019
60-20	5,65	0.029	-0.032
60-30	5,90	0.061	-0.042
60-40	6,07	0.124	-0.060
60-50	6,34	0.174	-0.075
60-60	6,72	0.207	-0.085
60-70	7,34	0.219	-0.105
60-80	8,20	0.241	-0.120
60-90	8,74	0.238	-0.125
70-0	5,06	0.062	-0.068
70-10	5,68	0.046	-0.036
70-20	6,26	0.042	-0.006
70-30	6,57	0.063	-0.008
70-40	6,60	0.091	-0.053
70-50	6,78	0.131	-0.085
70-60	7,24	0.161	-0.115
70-70	7,86	0.208	-0.114
70-80	8,63	0.244	-0.109
70-90	9,26	0.251	-0.118

Giro $\omega_1-\omega_2$	ΔE Total (kcal/mol)	ΔE HOMO (eV/mol)	ΔE LUMO (eV/mol)
80-0	5,62	0.075	-0.062
80-10	6,24	0.076	-0.031
80-20	6,69	0.073	-0.024
80-30	6,89	0.087	-0.038
80-40	6,97	0.118	-0.061
80-50	7,21	0.157	-0.078
80-60	7,69	0.185	-0.085
80-70	8,30	0.209	-0.105
80-80	9,06	0.221	-0.121
80-90	9,29	0.261	-0.095
90-0	5,61	0.084	-0.056
90-10	6,22	0.060	-0.034
90-20	6,78	0.070	-0.018
90-30	7,03	0.074	-0.040
90-40	6,99	0.132	-0.066
90-50	7,16	0.164	-0.082
90-60	7,49	0.199	-0.090
90-70	8,06	0.233	-0.089
90-80	9,00	0.265	-0.075
90-90	8,94	0.252	-0.093

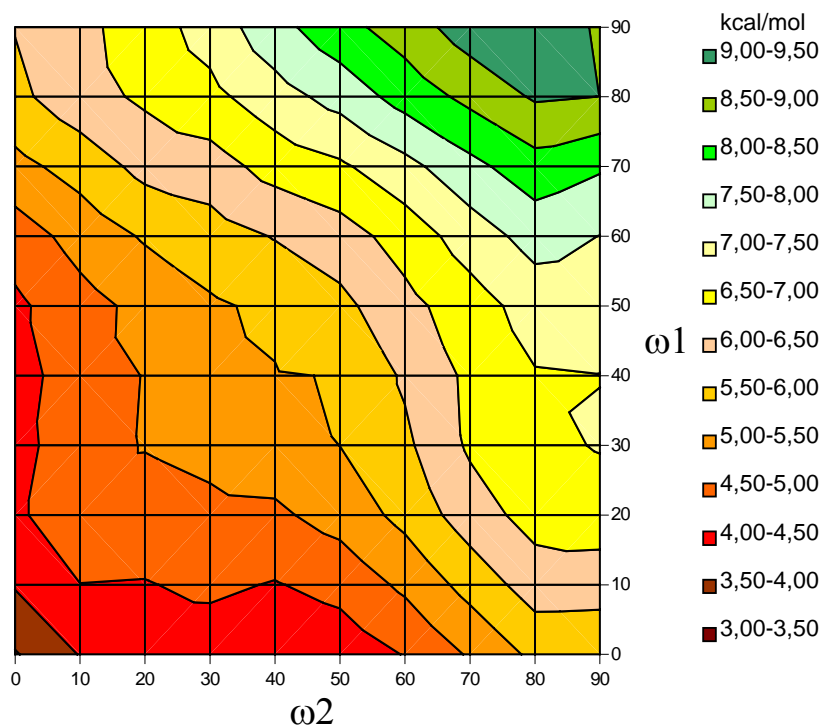


Figura 21. Grafica de Energía total relativa para los conformeros obtenidos del giro restringido de dos ángulos diedros. ω_1 = ángulo 1, ω_2 = ángulo 2

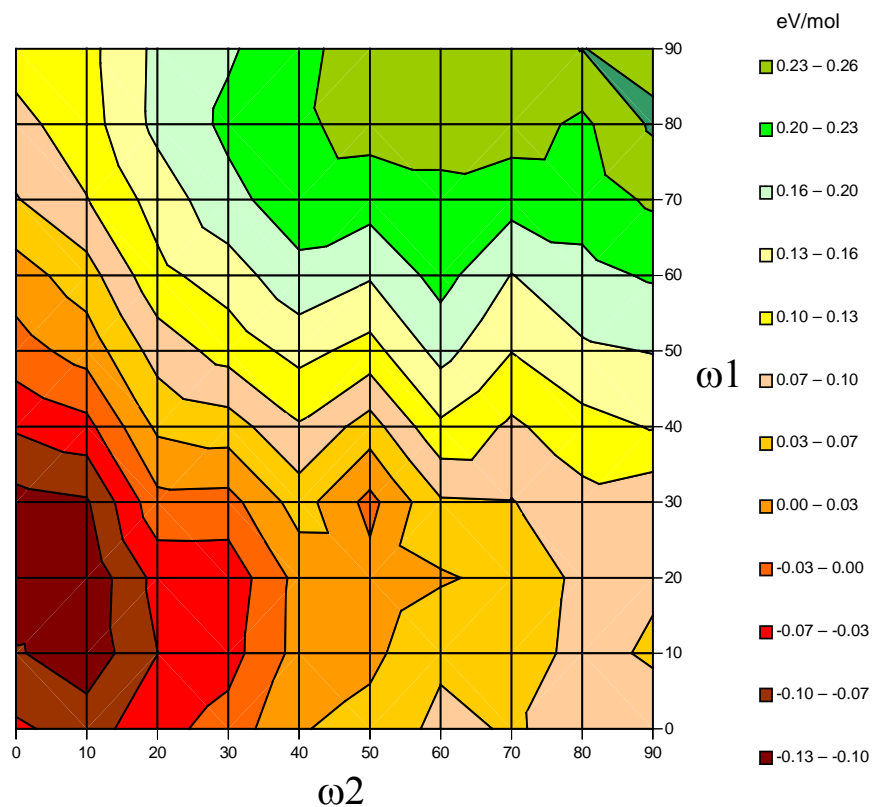


Figura 22. Grafica de energía del orbital HOMO relativa para los conformeros obtenidos del giro restringido de dos ángulos diedros. ω_1 = ángulo 1, ω_2 = ángulo 2

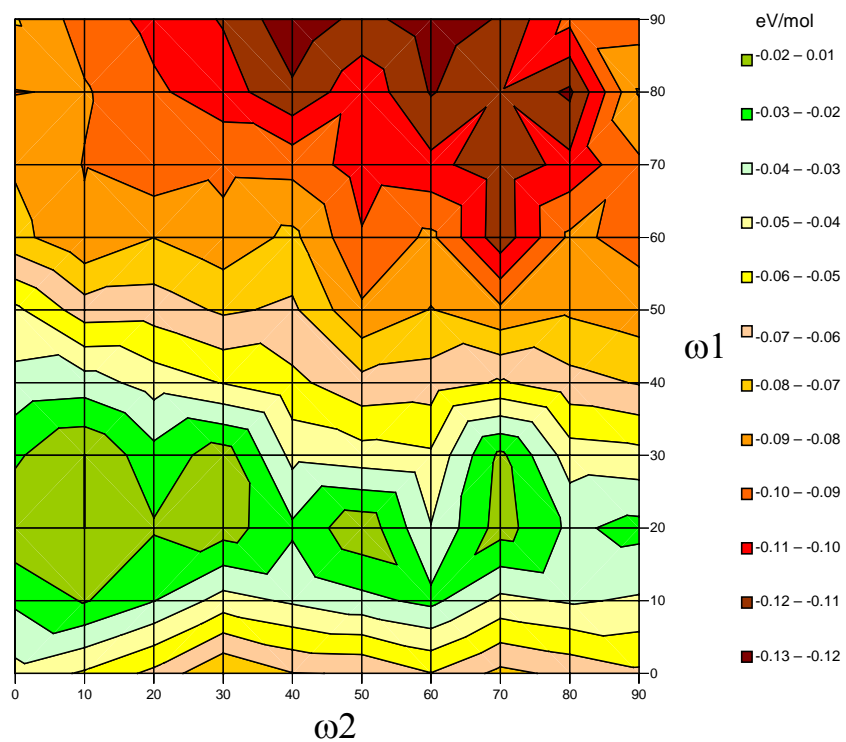


Figura 23. Grafica de energía del orbital LUMO relativa para los conformeros obtenidos del giro restringido de dos ángulos diedros. ω_1 = ángulo 1, ω_2 = ángulo 2

Como se puede apreciar en la figura 21, la energía aumenta a medida que los conformeros se aproximan al ángulo diedro de 90°, siendo mayor la energía en el conformero 90-90. Esta tendencia se manifiesta de igual manera en la energía del orbital HOMO, que es mayor en los conformeros 80-90 y 90-80. Sin embargo, la energía del orbital LUMO disminuye al acercarse a estas conformaciones, siendo de menor energía para los conformeros 40-90, 60-90 y 80-80.

Para una mejor interpretación de los datos, se decidió realizar cálculos de NBO de estas estructuras para determinar la participación de NAO (*Natural Atomic Orbital*) en los orbitales moleculares y, de esta forma, monitorear la participación de los orbitales d_{xz} , d_{yz} y d_z^2 del molibdeno en los orbitales frontera para cada conformero. Otros datos relevantes obtenidos de NBO son las cargas calculadas mediante NPA (*Natural Population Analysis*) y en particular las del molibdeno en cada conformero. Estos datos se encuentran resumidos en las figuras 24, 25, 26 y 27

La selección de los orbitales NAO fue realizada con base en la mayor contribución del orbital atómico de interés al NAO. De esta manera, aquel orbital atómico que presentara un mayor coeficiente de d_{xz} del átomo de molibdeno fue denominado NAO d_{xz} . La misma situación es aplicable para d_{yz} y d_z^2 .

Uno de los primeros datos que se puede apreciar en las figuras 24, 25 y 26 es que los coeficientes de los NAOs no son uniformes. Este fenómeno es más pronunciado en la figura 24. Si estos cambios tan drásticos ocurrían en los orbitales moleculares, se espera que exista también un cambio significativo en la carga del molibdeno. Si se analiza la figura 27 se puede observar que la carga varía de 1.230 a 1.247, es decir, permanece prácticamente sin variación.

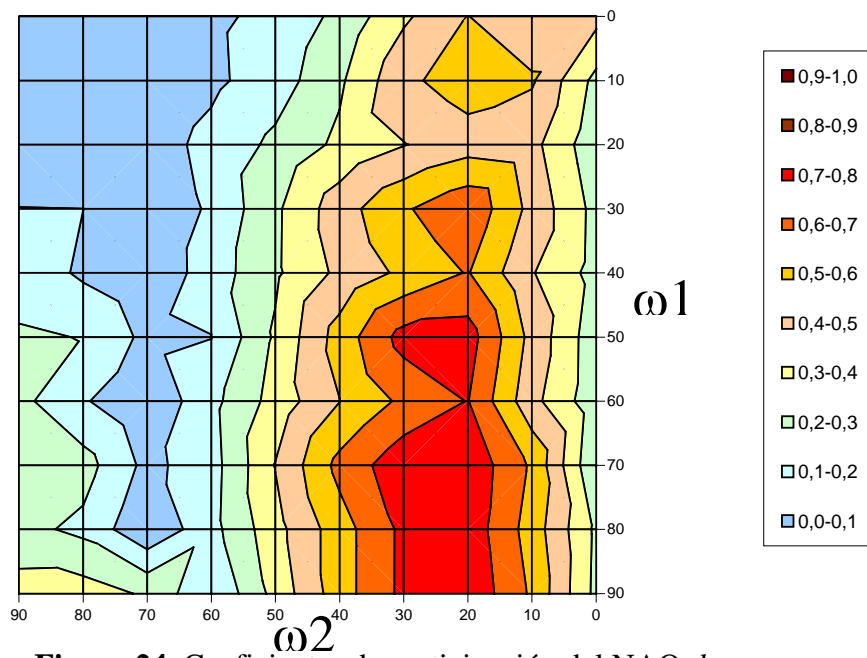


Figura 24. Coeficientes de participación del NAO d_{xz} del molibdeno en el orbital molecular HOMO

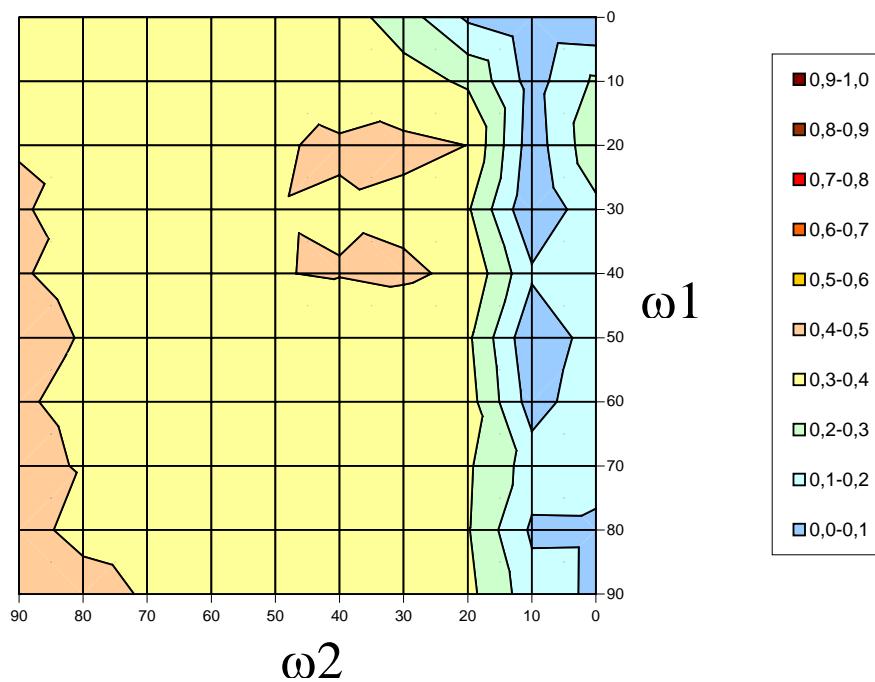


Figura 25. Coeficientes de participación del NAO d_{yz} del molibdeno en el orbital molecular SOMO

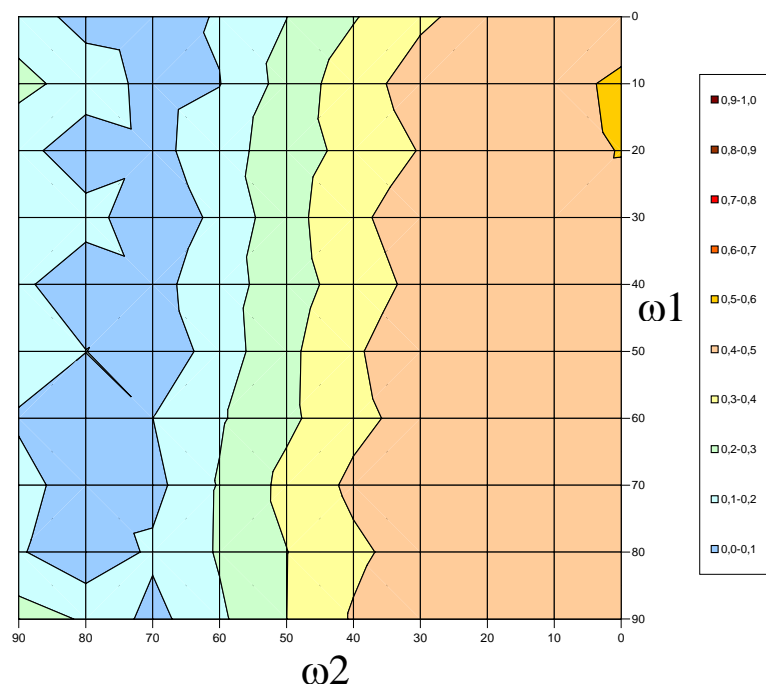


Figura 26. Coeficientes de participación del NAO d_z^2 del molibdeno en el orbital molecular LUMO

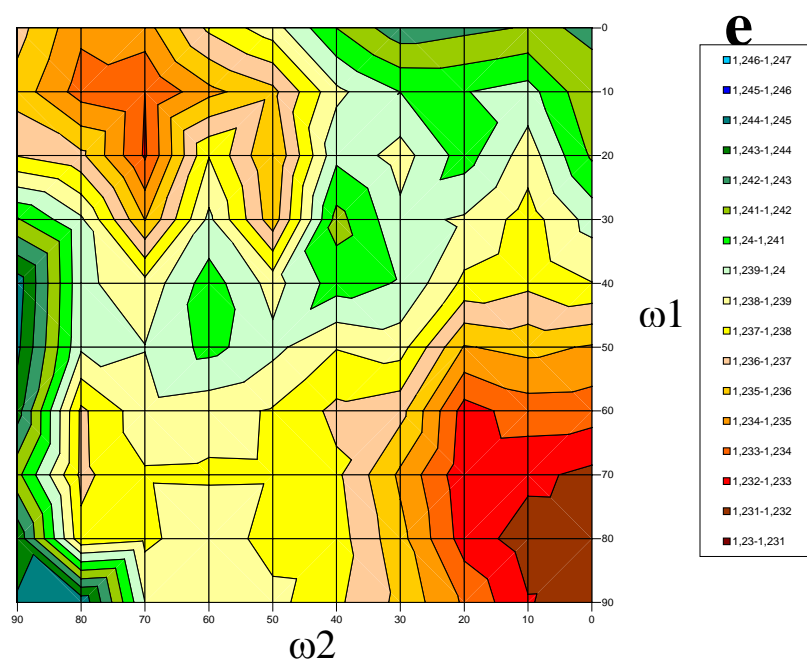


Figura 27. Carga del átomo de molibdeno calculada por NPA

Esta inconsistencia entre las cargas del molibdeno y la participación de los NAO en los orbitales moleculares puede explicarse mediante dos posibilidades: la primera basada en el algoritmo utilizado en el programa de NBO 5.0 y la segunda considerando que 4 de los pares electrónicos N_{ec} se encuentran deslocalizados entre 4 átomos (3 N_{ec} y el Mo).

Para la generación de los NAOs en NBO se hace una división arbitraria de los orbitales NAO en tres grupos: core, valencia y rydberg. El algoritmo de NBO maximiza las poblaciones de los NAOs de valencia y minimiza la de los NAOs rydberg. Estas etiquetas (core, valencia y rydberg), están asignadas con base en el último nivel ocupado (con sus correspondientes orbitales ocupados y desocupados). Esta asignación es eficiente en la mayoría de los casos; sin embargo, en el caso de metales de transición coordinados a ligantes con un efecto de retrodonación importante no es así. Para un metal de transición bajo el modelo de 18 electrones se considera la participación de 1 orbital s , 5 orbitales d y 3 orbitales p en la capa de valencia. En el algoritmo de NBO solo se consideran orbitales de valencia (NAOs) para un metal de transición a 1 orbital s y 5 orbitales d . Este problema fue abordado por Maseras y Morokuma⁴⁸, haciendo una modificación del algoritmo y obteniendo ciertos cambios en la carga del metal, dependiendo de la consideración o no de los orbitales p .

Weinhold plantea en un artículo reciente⁴⁹ que no es necesaria la consideración de orbitales p para metales de transición, ilustrando esta afirmación con algunos cálculos con hidruros metálicos. Sin embargo, en estos cálculos no aparecen ligantes con capacidad de retrodonación. El ligante N_2 coordinado al molibdeno tiene un gran carácter de ligante aceptor de retrodonación. Esto hace que las cuentas de electrones en la capa de valencia del metal lleguen a 18 electrones en la mayoría de los compuestos $[HIPTN_3N]Mo-R$ (ver tabla 6). Al no considerar los orbitales p como de valencia, NBO produce un resultado irreal en donde una combinación de orbitales d forma enlaces con los N_{ec} , el N_{ax} y el N_2 , dando lugar a orbitales vacíos con simetría inadecuada para el efecto de retrodonación. Es por esta razón que observamos cambios en la contribución de los NAOs d_{xz} , d_{yz} y d_z^2 a los orbitales moleculares, y no observamos un cambio en la carga del molibdeno.

El segundo escenario se refiere a la formación de NBOs. El programa realiza una localización de pares electrónicos siempre entre dos núcleos atómicos. El programa además maneja la posibilidad de buscar pares electrónicos localizados entre 3 núcleos atómicos. Sin

embargo, en el caso de las triamidoaminas existen 4 pares electrónicos que se encuentran deslocalizados entre 4 núcleos atómicos y el programa no tiene una rutina que permita el tratamiento de estos pares.

En base a lo anterior se decidió no realizar más cálculos de NBO, por lo que la discusión y resultados subsecuentes se basarán únicamente en distancias, orbitales moleculares y energías.

Para las restricciones descritas en el apartado 3.1 de la metodología para la molécula C, se obtuvieron los siguientes valores relativos (respecto a valores de la figura 20) de energía total y energía de orbitales frontera (HOMO, SOMO y LUMO). (Tabla 15).

Tabla 15. Energía total relativa, energías de HOMO, SOMO y LUMO relativas con respecto a los valores de la figura 20 para los conformeros obtenidos del giro sincronizado de tres ángulos diedros de la molécula C

Giro	ΔE Total (kcal/mol)	ΔE HOMO (eV/mol)	ΔE SOMO (eV/mol)	ΔE LUMO (eV/mol)
+0 +0 +0	4.39	-0.105	-0.172	-0.072
+10 +10 +10	2.82	-0.106	-0.171	-0.049
+20 +20 +20	1.20	-0.057	-0.104	-0.025
+30 +30 +30	0.14	0.000	-0.031	-0.011
+40 +40 +40	0.27	0.056	0.057	-0.001
+50 +50 +50	1.79	0.104	0.121	-0.036
+60 +60 +60	4.44	0.159	0.193	-0.062
+70 +70 +70	7.64	0.217	0.251	-0.101
+80 +80 +80	10.79	0.281	0.343	-0.116
+90 +90 +90	13.18	0.343	0.386	-0.119

En la figura 28 se graficaron estos valores, el punto negro marca el promedio de los diedros para la estructura optimizada sin restricciones. Como podemos observar, existe una tendencia clara de los conformeros hacia la mínima energía cuando nos acercamos al diedro promedio obtenido de la estructura sin restricciones.

Los orbitales moleculares frontera de la molécula de N_2 , que es la molécula de interés a complejar, fueron calculados y se ubican, en energía, de la siguiente manera: -1.522 eV/mol para los orbitales con simetría π , adecuada para combinarse con el HOMO (-5.043 eV/mol) y SOMO (-1.830 eV/mol) de la molécula C. El orbital del N_2 con simetría σ , con energía de -12.585 eV/mol, es adecuado para combinarse con el LUMO (0.833 eV/mol) de C.

De estos datos podemos observar que, si los orbitales HOMO y SOMO aumentan en energía, estarán más cerca de los orbitales del N₂. Por otro lado, si la energía del LUMO disminuye, estará más cerca en energía del orbital molecular del N₂ con el que se combinará.

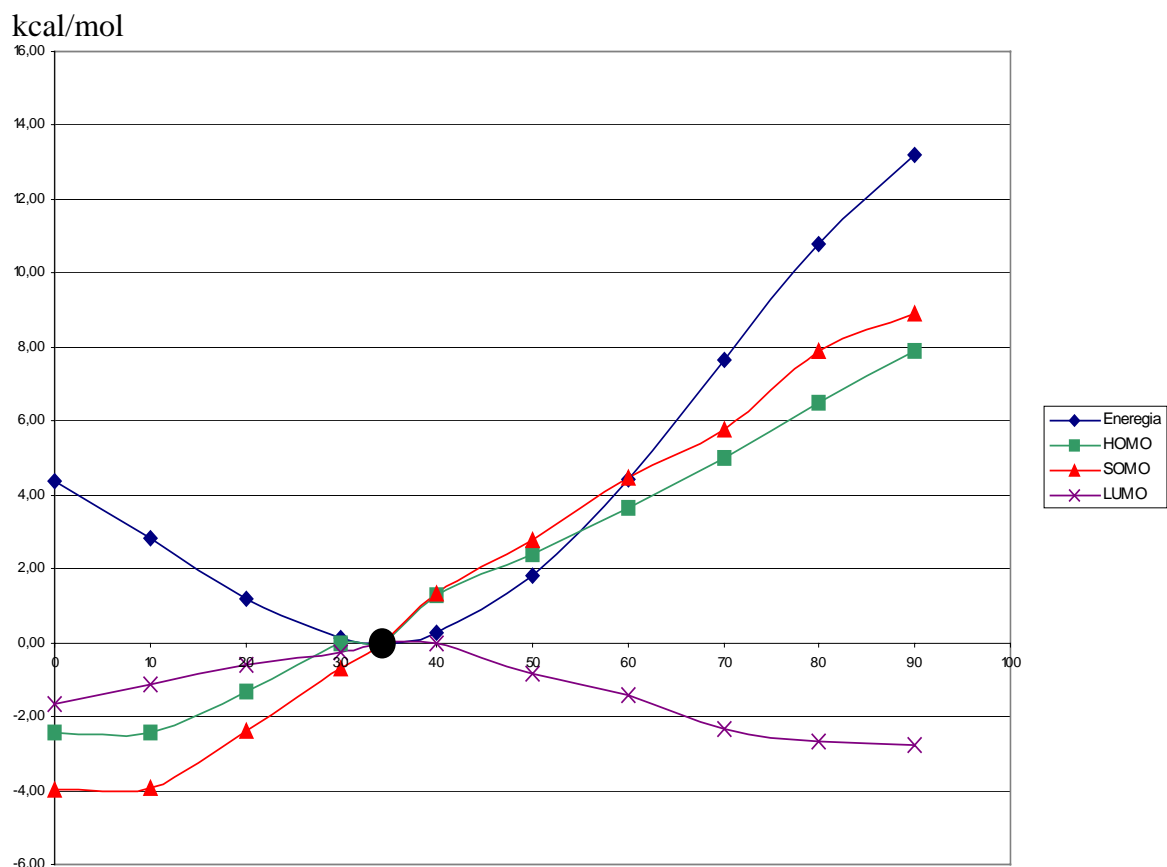


Figura 28. Valores relativos de giro sincronizado de tres ángulos diedros para la molécula C. El punto negro marca el promedio de los diedros para la estructura optimizada sin restricciones, las energías de los orbitales están en kcal/mol.

En la figura 28 se puede apreciar que la conformación que cumple mejor con el escenario óptimo planteado, es la +90 +90 +90. Esta conformación no es la de mínima energía, de hecho es la más desestabilizada de todas las conformaciones calculadas con giros diedrales sincronizados.

En la tabla 16 se presentan los valores de los conformeros obtenidos del giro opuesto de dos ángulos diedros para la molécula C.

Como podemos observar, tanto las energías totales como la energía de los orbitales siguen las mismas tendencias que los giros sincronizados, solo que en este caso los cambios no son tan drásticos.

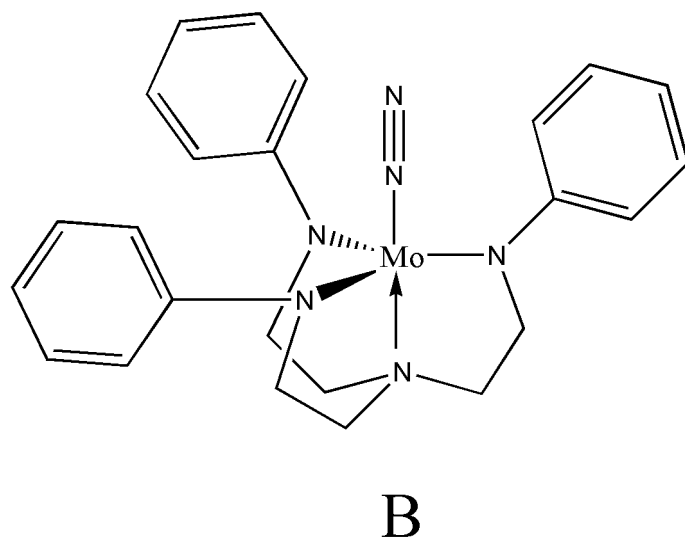
Tabla 16. Energía total relativa, energías de HOMO, SOMO y LUMO relativas con respecto a los valores de la figura 20 para los conformeros obtenidos del giro opuesto de dos ángulos diedros de la molécula C

Giro	ΔE Total (kcal/mol)	ΔE HOMO (eV/mol)	ΔE SOMO (eV/mol)	ΔE LUMO (eV/mol)
+0 -0 0	4,39	-0.105	-0.172	-0.072
+10 -10 0	4,22	-0.079	-0.114	-0.114
+20 -20 0	4,11	-0.052	-0.089	-0.121
+30 -30 0	3,75	0.014	-0.015	-0.095
+40 -40 0	4,02	0.073	0.039	-0.078
+50 -50 0	4,74	0.119	0.086	-0.059
+60 -50 0	5,87	0.115	0.222	-0.030
+70 -70 0	7,54	0.130	0.265	-0.073
+80 -80 0	8,99	0.179	0.270	-0.090
+90 -90 0	10,01	0.166	0.288	-0.113

También se puede apreciar que en la tendencia de los orbitales existe una mayor diferencia entre la energía de los orbitales moleculares de este juego de conformeros y los orbitales moleculares del N_2 , esto con respecto a los valores obtenidos para el juego de conformeros con rotaciones sincronizadas. Estas estructuras serán comparadas con las triamidoaminas híbridas sintetizadas por Schrock más adelante.

En la figura 29 se presentan los valores obtenidos para la optimización libre de la molécula B, que no es otra cosa mas que $C + N_2$.

En la tabla 17 se presentan los valores energéticos relativos, obtenidos de las diez estructuras generadas de acuerdo al apartado 3.1 de la metodología, para la molécula B. También se presentan las distancias $Mo-N_\alpha$ y $N_\alpha-N_\beta$, así como el ángulo $Mo-N_\alpha-N_\beta$. Para este tipo de restricciones, los orbitales HOMO no tienen siempre la misma representación gráfica. Las restricciones 0, 10, 20 y 30 presentan un orbital HOMO que no tiene la simetría que presenta el HOMO de la molécula B. Sin embargo, en estos cuatro casos, el orbital HOMO-1 sí presenta dicha simetría. Los valores reportados en las tablas están etiquetados como 1π para los orbitales que tienen la misma simetría con respecto al orbital HOMO calculado para la molécula B y 2π para los que tienen la misma simetría con el SOMO de la molécula B (en este caso siempre es la misma simetría).



Energía (kcal/mol)		
-823691,98		
simetría π	HOMO (eV/mol)	
	-5.,88	
	SOMO (eV/mol)	
	-6.560	
LUMO (eV/mol)		0.965
Diedros Mo-N _{ec} -C _{ipso} -C _{orto}		
ω 1	ω 2	ω 3
45.0°	49.3°	50.2°
Distancias		
Mo-N _{α}		N _{α} -N _{β}
2,0803 Å		1,1036 Å
Angulo Mo-N _{α} -N _{β}		
178,78°		

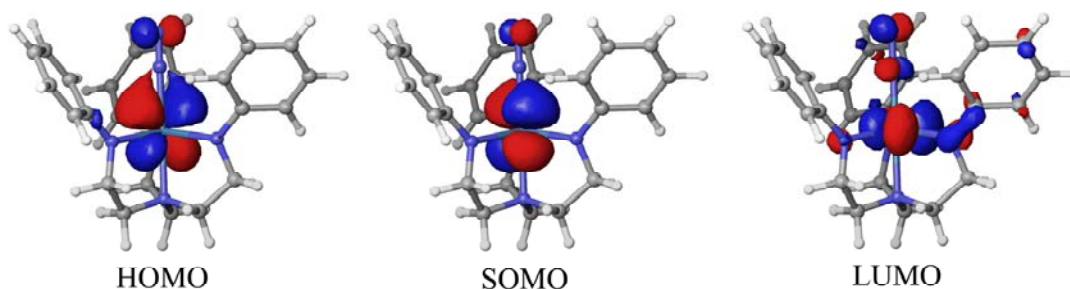


Figura 29. Optimización de $[(C_6H_5N)_3N]Mo-N_2$. En la parte inferior se muestran las representaciones gráficas de los orbitales HOMO, SOMO y LUMO

Como se puede apreciar en la tabla 17, los cambios en las distancias Mo-N _{α} y N _{α} -N _{β} , así como el ángulo Mo-N _{α} -N _{β} , no son significativos para la serie de conformeros. De hecho, no se esperaban tales cambios en estos valores debido a que experimentalmente no se observan variaciones significativas en las frecuencias de estiramiento para N≡N con diferentes entornos electrónicos.

En la figura 30 se presenta una gráfica de los valores de energía total, energía del orbital con simetría 1π y energía del orbital con simetría 2π . Se puede apreciar que la energía de los diferentes conformeros disminuye conforme el valor de los diedros se aproxima al promedio de los ángulos diedros del conformero sin restricciones. Al igual que en las restricciones sincronizadas de la molécula C, la energía de los orbitales no varía de la misma forma que la energía total del complejo.

Tabla 17. Energía total relativa, energías de orbitales frontera relativas con respecto a los valores de la figura 29 para los conformeros obtenidos del giro sincronizado de tres ángulos diedros de la molécula B

Giro	ΔE Total (kcal/mol)	ΔE Orbital con simetría 1π (eV/mol)	ΔE Orbital con simetría 2π (eV/mol)	Mo-N $_{\alpha}$ (Å)	N $_{\alpha}$ -N $_{\beta}$ (Å)	Mo-N $_{\alpha}$ -N $_{\beta}$ (grados)
+0 +0 +0	11,59	-0.106	-0.161	0,009	0,001	-0,5
+10 +10 +10	10,12	-0.206	-0.042	0,008	0,000	-2,5
+20 +20 +20	5,37	-0.137	-0.104	0,004	0,000	-0,7
+30 +30 +30	2,24	-0.097	-0.099	0,002	0,000	0,0
+40 +40 +40	0,45	-0.033	-0.077	0,001	0,000	0,2
+50 +50 +50	0,14	0.024	-0.001	0,000	0,000	0,4
+60 +60 +60	1,11	0.091	0.067	0,000	0,000	-0,3
+70 +70 +70	3,05	0.167	0.173	0,002	0,000	-0,1
+80 +80 +80	5,23	0.286	0.309	-0,001	0,000	-0,7
+90 +90 +90	6,93	0.338	0.397	-0,003	0,001	-0,4

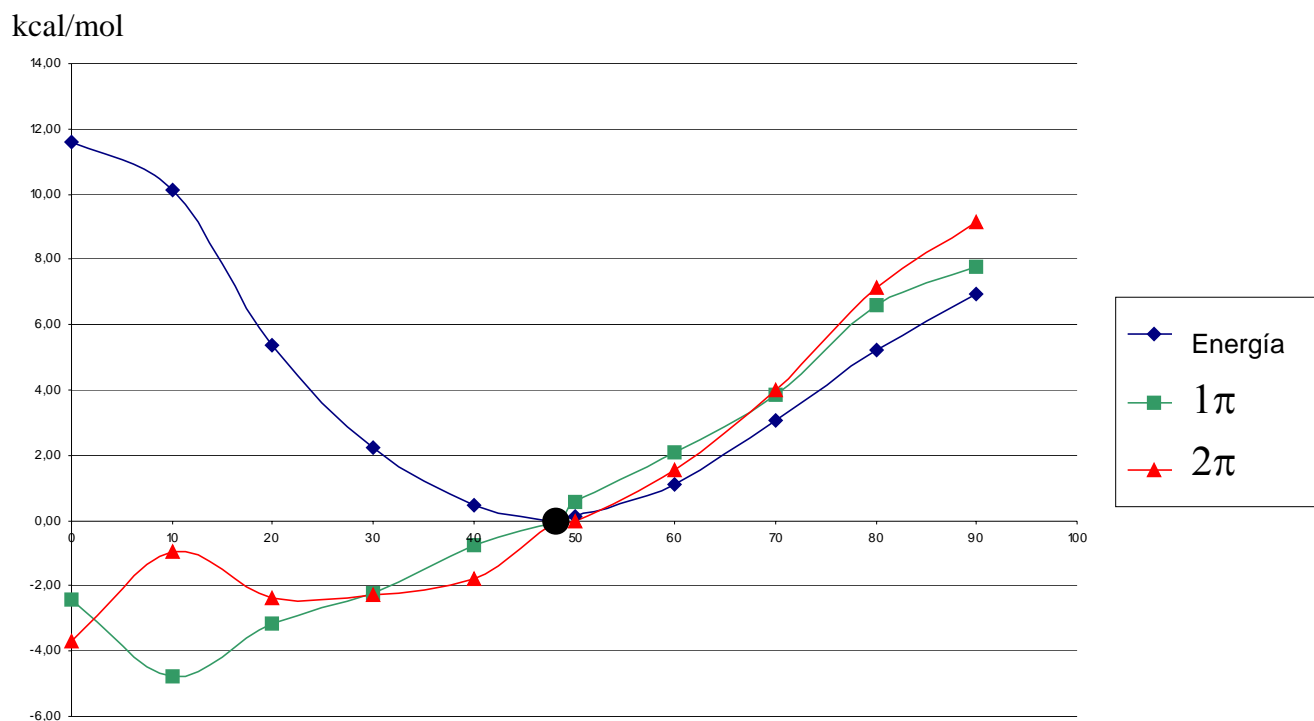


Figura 30. Valores relativos de giro sincronizado de tres ángulos diedros para la molécula B. El punto negro marca el promedio de los diedros para la estructura optimizada sin restricciones, las energías de los orbitales están en kcal/mol.

En este caso la energía de los orbitales 1π y 2π representa la estabilidad de la interacción entre los orbitales HOMO y SOMO de la molécula C y los orbitales de antienlace de la molécula de N_2 (ver más adelante diagrama de interacción de orbitales). Siguiendo este razonamiento, una energía menor de estos orbitales proporcionaría una mayor estabilización de dicha interacción.

Al observar la figura 30 se puede ver que el conformero con mayor energía es el que presenta los orbitales más estabilizados de la serie de conformeros.

Otro dato importante a resaltar, tomando en cuenta los datos presentados en las figuras 20 y 29, es que el diedro promedio de las moléculas sin restricciones no es el mismo: 34.26° para la molécula C y 48.16° para la molécula B. Aunque no se ha logrado aislar experimentalmente una molécula triamidoamina del tipo $[ArN_3N]Mo$ (Ar=arilo), si se han logrado aislar otros intermediarios del ciclo de Schrock y se han medido los ángulos diedros de las estructuras cristalográficas. Estos ángulos diedros cristalográficos varían significativamente dependiendo del sustituyente unido al átomo del molibdeno. Esto hace suponer que el ángulo diedro se modifica, dependiendo de las necesidades electrónicas del centro metálico.

Tabla 18. Energías de interacción calculadas para los conformeros obtenidos del giro sincronizado de tres ángulos diedros

	Molécula C (kcal/mol)	N_2 (kcal/mol)	Molécula B (kcal/mol)	Energía de interacción (kcal/mol)
+0 +0 +0	-755587,80	-67976,04	-823679,08	-115,24
+10 +10 +10	-755589,37	-67976,04	-823681,62	-116,21
+20 +20 +20	-755590,99	-67976,04	-823686,08	-119,05
+30 +30 +30	-755592,04	-67976,04	-823688,92	-120,83
+40 +40 +40	-755591,91	-67976,04	-823690,71	-122,76
+50 +50 +50	-755590,39	-67976,04	-823690,79	-124,36
+60 +60 +60	-755587,75	-67976,04	-823689,34	-125,55
+70 +70 +70	-755584,55	-67976,04	-823687,55	-126,96
+80 +80 +80	-755581,40	-67976,04	-823685,71	-128,27
+90 +90 +90	-755579,01	-67976,04	-823684,30	-129,25

Con los datos hasta ahora obtenidos (incluyendo la energía calculada para la molécula de N_2) se calcularon las energías de interacción, de acuerdo a: $E_{interacción} = E_{complejo-B} - (E_C + E_{N_2})$. En la tabla 18 se presentan las energías de interacción de los diferentes conformeros con el N_2 .

De la tabla 18, existe una variación de 14 kcal/mol dependiendo de la combinación de conformeros que se considere para la comparación. Debido a la variación que puede sufrir la molécula de acuerdo al sustituyente, se presentan 3 casos representativos con diferentes conformaciones en la tabla 19. Los valores de energías de interacción calculados por Reiher con el funcional BP86 son desde -43.9 kcal/mol hasta -33.3 kcal/mol, dependiendo del modelo utilizado^{21,22}.

Tabla 19. Casos representativos de energías de interacción calculadas para los conformeros obtenidos del giro sincronizado de tres ángulos diedros.

Interacción de mayor energía (kcal/mol)			
Molécula C Giro +90 +90 +90	N ₂	Molécula B Giro +50 +50 +50	Energía de interacción
-755579.01	-67976.04	-823690.79	-135.74

Interacción de menor energía (kcal/mol)			
Molécula C Giro +30 +30 +30	N ₂	Molécula B Giro +0 +0 +0	Energía de interacción
-755592.04	-67976.04	-823679.08	-110.99

Interacción moléculas sin restricciones (kcal/mol)			
Molécula C	N ₂	Molécula B	Energía de interacción
-755592.19	-67976.04	-823691.96	-123.73

De la tabla anterior se puede mencionar que se puede aspirar a tener una buena energía de interacción al complejar N₂ (p. ej. -135.74 kcal/mol), si se logran tener conformaciones de C y B específicas. Lo anterior es presumiblemente posible mediante la introducción de ciertos sustituyentes que favorezcan determinados ángulos diedros.

En la tabla 20 se presentan los valores de los conformeros obtenidos del apartado 3.3 de la metodología para la molécula B. Estos presentan el mismo caso de cambio de simetría entre los orbitales HOMO y HOMO-1, solo que aquí los que presentan el cambio son las conformaciones 0, 10, 20, 30, 40 y 50.

Aunque los datos de distancias N_α-N_β siguen sin presentar cambios significativos, el ángulo Mo-N_α-N_β presenta cambios de hasta 7 grados. Esto significa que para el conformero +10 – 10 0, el ángulo es de 171.4°. Esto es relevante ya que Reiher considera que un indicativo plausible de la activación del N₂ es el cambio del ángulo Mo-N_α-N_β de 180° a 120°, pasando de esta manera de un triple a un doble enlace. Los cambios obtenidos en los

conformeros distan mucho de 120° sin embargo consideramos que el ángulo de 171° implica un debilitamiento del triple enlace $N\equiv N$.

Tabla 20. Energía total relativa y energías de orbitales frontera relativas con respecto a los valores de la figura 29 para los conformeros obtenidos del giro opuesto de dos ángulos diedros de la molécula B

Giro	ΔE Total (kcal/mol)	ΔE Orbital con simetría 1π (eV/mol)	ΔE Orbital con simetría 2π (eV/mol)	Mo-N $_{\alpha}$ (Å)	N $_{\alpha}$ -N $_{\beta}$ (Å)	Mo-N $_{\alpha}$ -N $_{\beta}$ (grados)
+0 -0 0	11.41	-0.088	-0.130	0.020	0.001	-0.5
+10 -10 0	9.53	-0.189	0.163	0.030	0.000	-7.3
+20 -20 0	7.23	-0.143	0.147	0.026	0.000	-6.7
+30 -30 0	5.69	-0.099	0.092	0.022	0.000	-5.8
+40 -40 0	4.90	-0.034	0.107	0.020	0.001	-5.3
+50 -50 0	4.67	0.008	0.060	0.018	0.001	-4.4
+60 -50 0	5.20	0.074	0.107	0.017	0.001	-4.2
+70 -70 0	6.13	0.119	0.164	0.015	0.001	-4.0
+80 -80 0	6.21	0.202	0.275	0.015	0.001	-3.5
+90 -90 0	6.85	0.207	0.276	0.015	0.001	-3.4

Estas estructuras son semejantes a las triamidoaminas “híbridas” obtenidas experimentalmente, ya que presentan una simetría muy parecida a la C_s (ver figura 31 parte inferior).

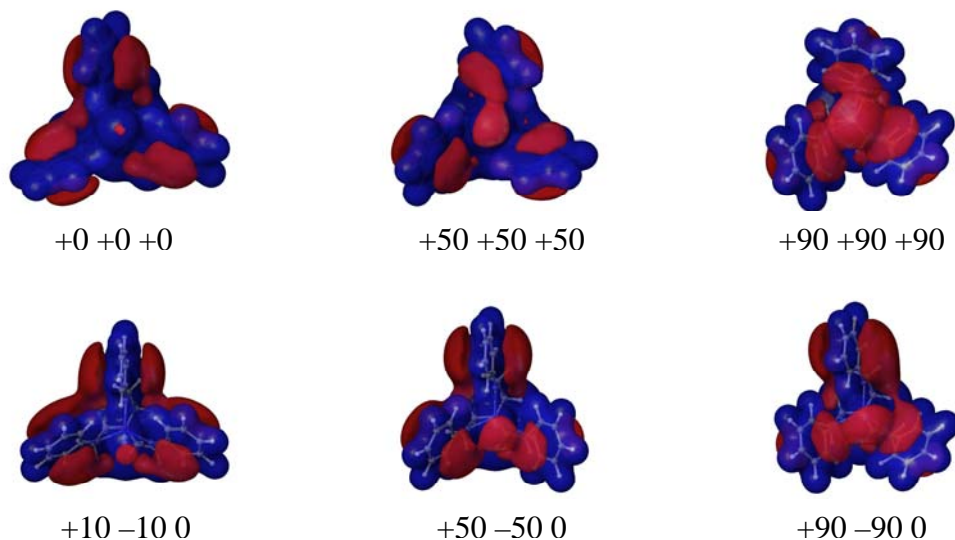


Figura 31. Superficies de potencial electroestático de la molécula B en diferentes conformaciones.. El color rojo representa potencial negativo y el azul positivo.

En la figura 31 se muestra la superficie de potencial electrostático de 6 conformaciones: las tres superiores corresponden a valores representativos de las rotaciones sincronizadas y las 3 inferiores corresponden a valores representativos de giro opuesto de dos diedros.

Debido a que se decidió no realizar cálculos de NPA, una herramienta útil fueron las superficies de potencial electrostático. En la figura 31 se ilustra como la densidad electrónica sobre el N_{β} aumenta conforme nos movemos del conformero +0 +0 +0 al conformero +90 +90 +90 (sucede de la misma manera del +10 -10 0 hacia +90 -90 0). Este fenómeno es interpretado como una mayor deslocalización del par libre del N_{β} en las conformaciones +0 +0 +0 y +10 -10 0.

En lo que respecta a la afinidad electrónica y al potencial de ionización se decidió calcular valores del complejo B en tres conformaciones: +0 +0 +0 , +50 +50 +50 y +90 +90 +90. En la tabla 21 se presentan estos datos. La afinidad electrónica se calculó mediante: $AE = E_{\text{neutro}} - E_{\text{anión}}$, y el potencial de ionización se calculó mediante $PI = E_{\text{catión}} - E_{\text{neutro}}$.

Tabla 21. Afinidades electrónicas y potenciales de ionización para tres conformeros de la molécula B

	Afinidad electrónica (kcal/mol)	Potencial de ionización (kcal/mol)
+0 +0 +0	13.09	121.25
+50 +50 +50	8.13	117.22
+90 +90 +90	0.18	110.49

Estos resultados muestran que al pasar del conformero +0 +0 +0 al +90 +90 +90, existe una mayor dificultad para aceptar un electrón pero una mayor facilidad para cederlo. Es decir, dependiendo de la conformación, el complejo B se comporta como buen donador, con un potencial de ionización menor (conformación +90+90+90), o bien, como buen aceptor, con una afinidad electrónica alta (conformación +0+0+0). Es muy importante mencionar que el costo energético para pasar de un conformero a otro es de alrededor de 9 kcal, lo cual permite suponer que se pueden tener ambos escenarios, dependiendo de las necesidades electrónicas al complejar un ligante externo.

Hasta ahora se ha establecido que la conformación regula propiedades de ionización del complejo metálico, así como la energía y simetría de orbitales. En busca de algún otro factor que regule dichas propiedades, se decidió evaluar el efecto inductivo, colocando los grupos -OH, -NH₂, -Br y -CN en la posición *para* de los fenilos del ligante del complejo

metálico, como se muestra en el apartado 5 de la metodología. En la figura 32 se presentan gráficamente los orbitales frontera de estos complejos.

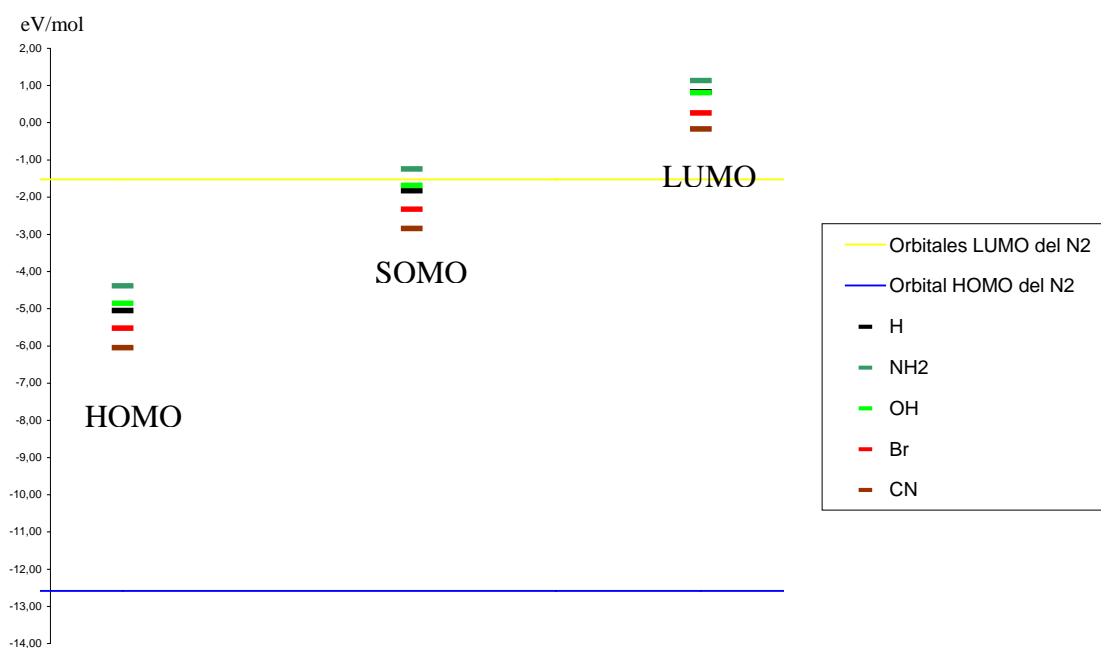


Figura 32. Energías de HOMO, SOMO y LUMO de las estructuras $[(p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N})_3\text{N}]\text{Mo}$ para $R = \text{NH}_2, \text{OH}, \text{Br}$ y CN

Como se puede apreciar en la figura 32, de las tres interacciones posibles de orbitales moleculares ($\text{HOMO}_{\text{Complejo}}\text{-LUMO}_{\text{N}_2}$, $\text{SOMO}_{\text{Complejo}}\text{-LUMO}_{\text{N}_2}$ y $\text{LUMO}_{\text{Complejo}}\text{-HOMO}_{\text{N}_2}$) los orbitales $\text{SOMO}_{\text{Complejo}}\text{-LUMO}_{\text{N}_2}$ son lo que se encuentran más cercanos en energía. Si consideramos esta propiedad como preponderante sobre las otras dos interacciones podríamos decir que los sustituyentes electrodonadores favorecen la complejación de $[(p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{N})_3\text{N}]\text{Mo}$ con el N_2 .

De igual manera, para la molécula B (con N_2 ya complejo), se incluyeron los mismo grupos en posición *para*, obteniéndose los valores relativos de energía de los orbitales frontera que se muestran en la tabla 22. También se muestran distancias Mo-N_α y $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$, el ángulo $\text{Mo-N}_\alpha\text{-N}_\beta$ y el diedro $\text{Mo-N}_{\text{ec}}\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{orto}}$ promedio.

Los valores de la figura 32 y la tabla 22 indican una mayor energía para todos los orbitales en presencia de grupos donadores. Como se ha expuesto anteriormente, esto puede ser de ayuda en el caso de los modelos de la molécula C porque los orbitales se encuentran más cercanos en energía a los orbitales frontera del N_2 ; sin embargo, en el caso de la molécula B, el enlace formado entre el complejo metálico y el N_2 es más débil en presencia de los

grupos donadores $-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$, y esto puede ser considerado como una menor activación en términos del rompimiento del enlace $\text{N}\equiv\text{N}$, necesario para formar eventualmente moléculas de NH_3 .

Tabla 22. Energías de los orbitales frontera, distancias y ángulos de las estructuras $[(p\text{RC}_6\text{H}_4\text{N})_3\text{N}]\text{Mo-N}_2$ para $\text{R} = \text{H}, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{Br}$ y CN

	H	NH_2	OH	Br	CN
Orbital con simetría 1π (eV/mol)	-5.3906	-4.92557	-5.20259	-5.85131	-6.34085
Orbital con simetría 2π (eV/mol)	-2.2267	-1.79318	-2.07427	-2.69987	-3.20981
Distancia Mo-N_α (Å)	2.0803	2.0753	2.0803	2.0873	2.0943
Distancia $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ (Å)	1.1036	1.1046	1.1036	1.1034	1.1026
Ángulo $\text{Mo-N}_\alpha\text{-N}_\beta$ (grados)	178.78	179.11	179.35	179.18	178.83
Diedro promedio $\text{Mo-N}_{\text{ec}}\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-C}_{\text{orto}}$ (grados)	48.2	51.0	48.7	47.7	47.0

Se advierte también que la presencia de grupos electroattractores (Br y CN) genera una estabilización de todos los orbitales descritos. Se observa exactamente el efecto contrario al de grupos donadores.

En la siguiente sección se describe un análisis de orbitales moleculares, tomando en cuenta la simetría final C_3 de los complejos triamidoamina.

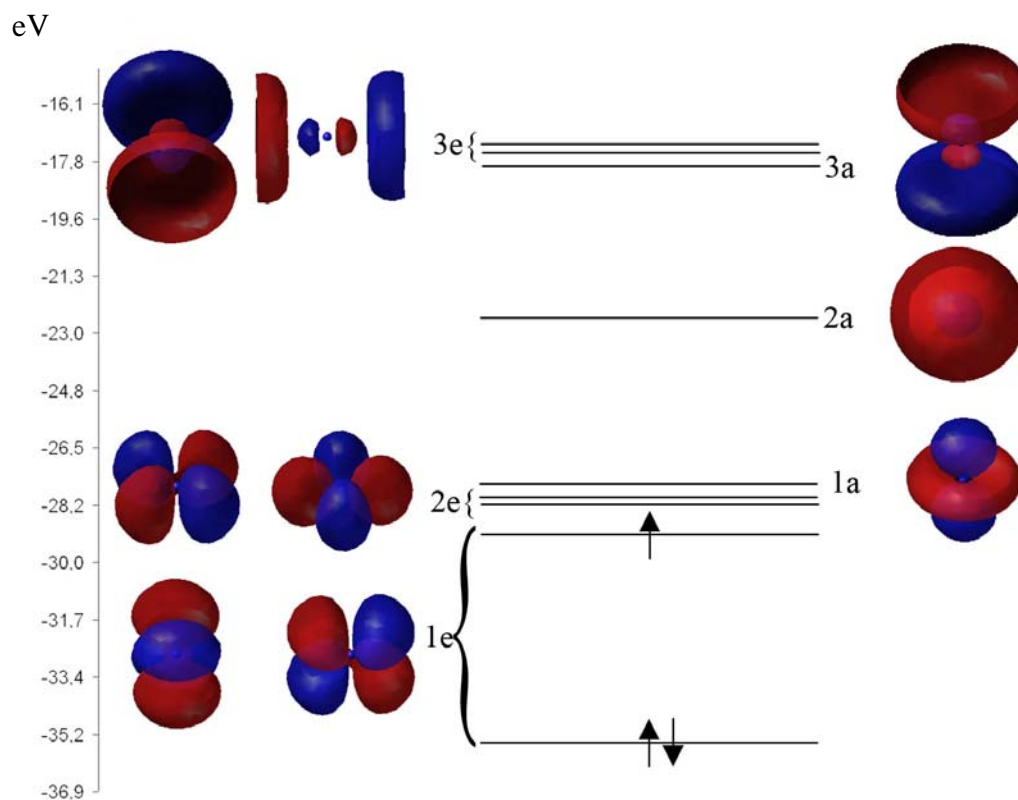


Figura 33. Representación gráfica de los orbitales moleculares del ión Mo^{3+}

En la figura 32 se presenta el diagrama de orbitales moleculares del ión Mo^{3+} . Aunque se calculó sin tomar en cuenta la simetría C_3 , en el esquema se muestra el comportamiento de los orbitales de valencia en una simetría C_3 : $4d_{xz}$ y $4d_{yz}$ se transforman como la representación E, $4d_{xy}$ y $4d_{x^2-y^2}$ como E, $4d_z^2$ como A, $5s$ como A, $5p_x$ y $5p_y$ como E y $5p_z$ como A. De esta manera se obtienen 3 orbitales con representaciones A y 6 con E.

En la figura 34 se muestra el diagrama de orbitales moleculares para el modelo 1 (se referirá como "N4"). En este caso solo se presentan los orbitales que interaccionaran con el molibdeno. De esta manera, los 3 orbitales σ y los 3 orbitales p puros se combinan con el orbital del par libre del N_{ax} para formar 7 nuevos orbitales tres que se transforman como la representación A y 4 que se transforman como representaciones E.

Si realizamos una combinación de los 9 orbitales presentados en la figura 33 (3 con representación A y 6 con E) y los 7 presentados en la figura 34 (3 con A y 4 con E), se

debe obtener un juego de 16 orbitales (6 con representación A y 10 con E). En el diagrama de orbitales moleculares obtenido para el modelo 2 (se referirá como “MoN4” y está esquematizado en la Figura 35) se presentan esos 16 orbitales moleculares. Se han omitido

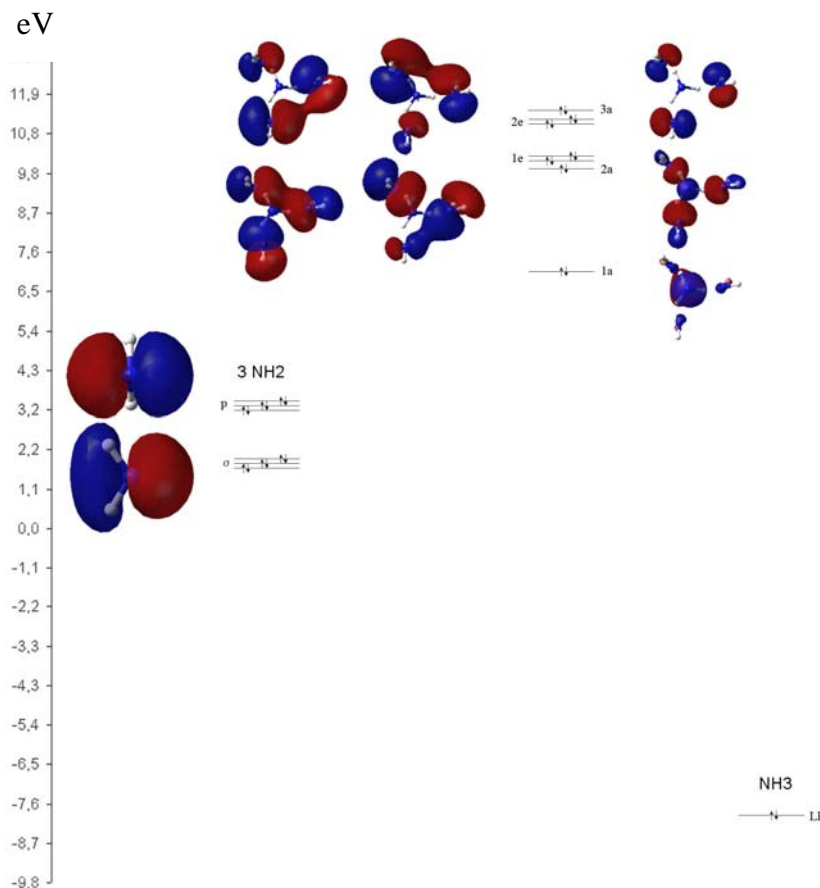


Figura 34. Representación gráfica de los orbitales moleculares de N4

los orbitales moleculares que no interaccionan con el molibdeno para su mejor interpretación.

Dos puntos relevantes son: la representación gráfica de los orbitales HOMO y SOMO (3e en la figura 35) es casi idéntica a los orbitales $4d_{xz}$ y $4d_{yz}$ del molibdeno, la representación gráfica del orbital molecular HOMO -1 (3a en la figura 35) es muy parecida a la de HOMO para N4 (3a en la figura 34).

De aquí podemos suponer que los 3 orbitales antes mencionados (3e y 3a en la figura 35) no se combinan significativamente con ningún otro orbital en la formación del complejo MoN4. Si tomamos esta suposición como cierta tendríamos que los orbitales 2e y 3e en la figura 33 se combinan con 1e y 2e de la figura 34 para obtener 8 orbitales moleculares: 1e,

2e, 4e y 5e en la figura 34. Por otro lado 1a, 2a y 3a de la figura 33 se combinan con 1a y 2a de la figura 34 para obtener 5 orbitales moleculares: 1a, 2a, 4a, 5a y 6a de la figura 35. Esto es relevante debido a que los orbitales HOMO (3e en la figura 35), SOMO (3e en la figura 35) y LUMO (4a en la figura 35) participan en la unión con el N_2 , como se vera más adelante.

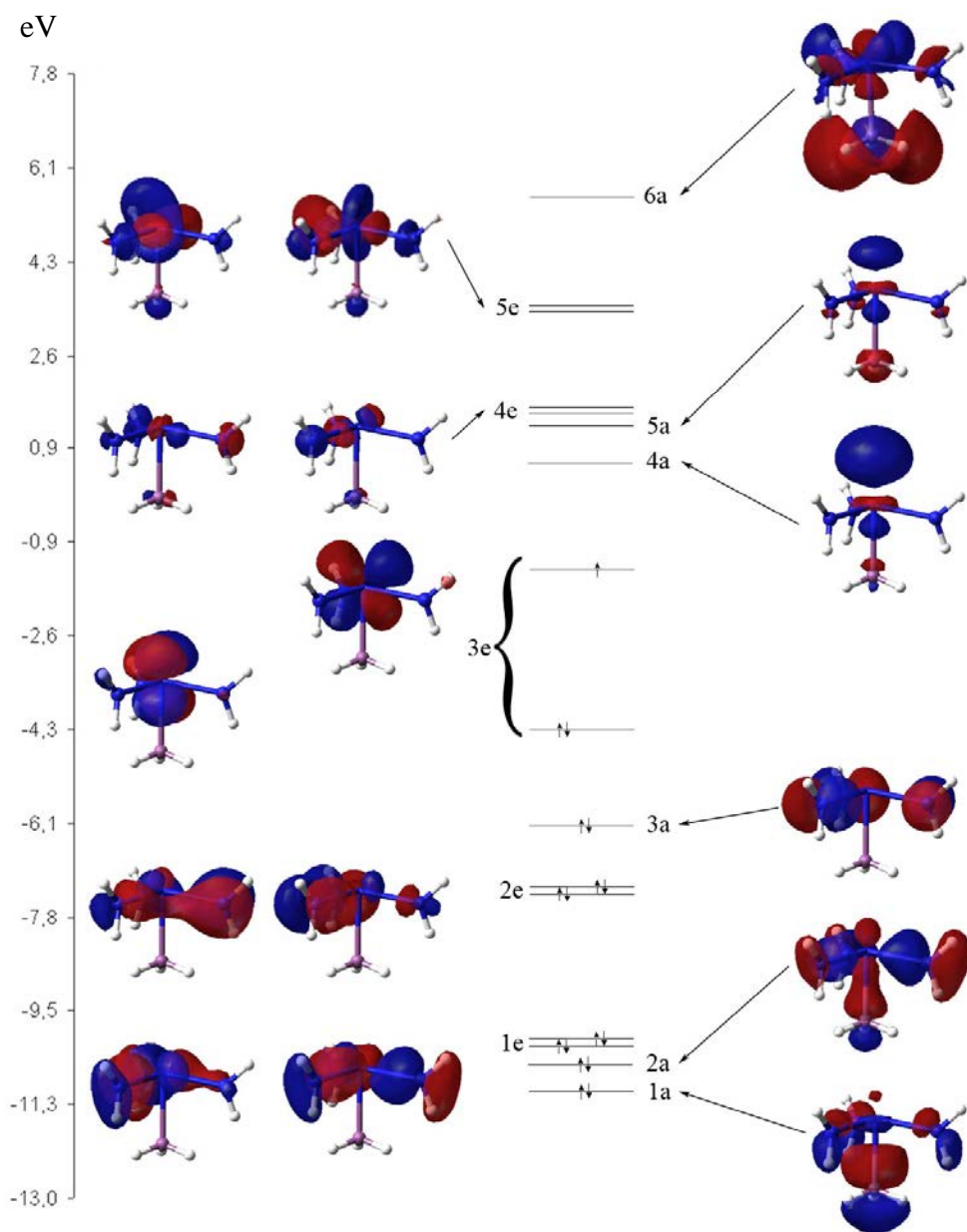


Figura 35. Representación gráfica de los orbitales moleculares de N_4

En la figura 36 se presenta un diagrama de orbitales moleculares del N₂ (Se referirá como “N2”). No están incluidos los orbitales moleculares correspondientes al core. Si consideramos que se encuentran en un ambiente con simetría C₃, 3 de los orbitales moleculares se transforman como la representación A y cuatro se transforman como la representación E.

Si los 4 orbitales etiquetados como 2a, 3a y 2e de N₂ se combinan con los 16 orbitales moleculares de la figura 35 deberíamos obtener 20 orbitales moleculares: 8 que se transformen como la representación A y 12 que se transformen como la representación E. De los orbitales 1a y 1e de N₂ hablaremos más adelante.

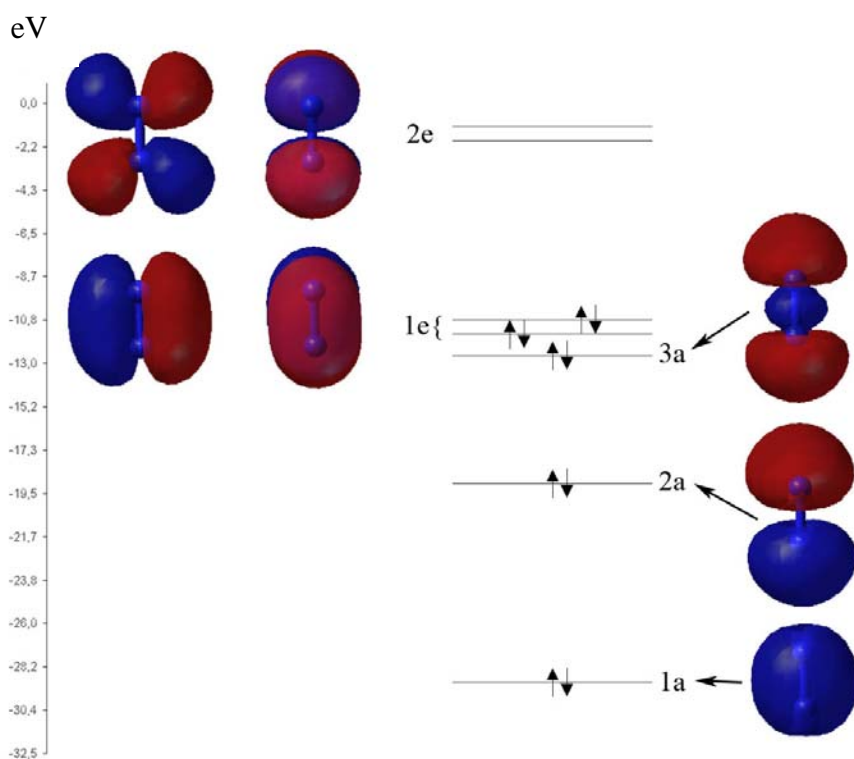


Figura 36. Representación gráfica de los orbitales moleculares de N₂

En la figura 37 se presenta el diagrama de los orbitales moleculares para el modelo 3 (se referirá como “MoN4-N2”). Este diagrama coincide con los 20 orbitales moleculares esperados. Si realizamos una comparación con los valores de energía entre los orbitales 1e de MoN₄ (-10.16 eV/mol) y 1e de MoN₄-N₂ (-10.57 eV/mol) observamos que la diferencia es de solo -0.41 eV/mol además de que la representación gráfica de estos 4 orbitales es la misma en las dos figuras.

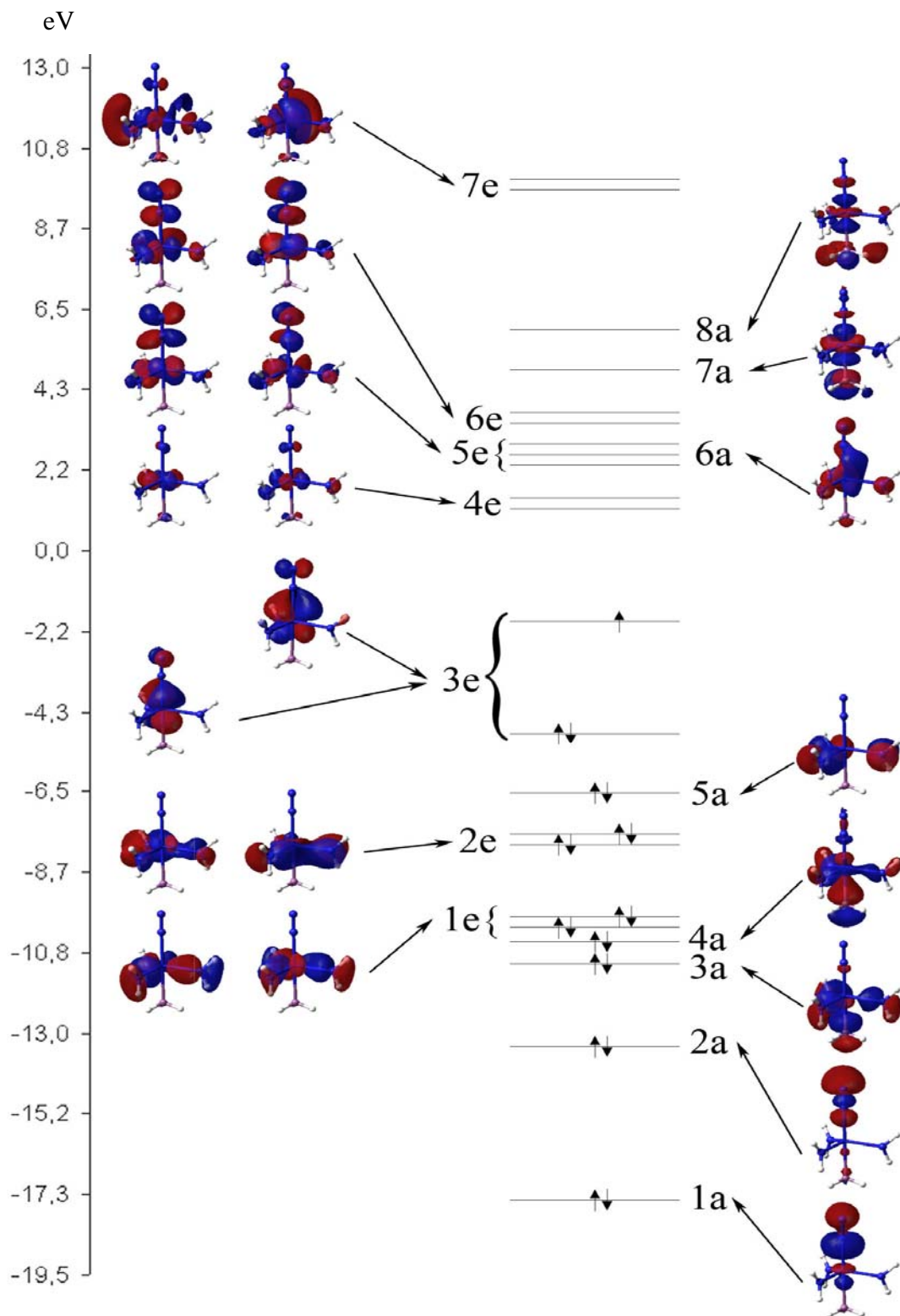


Figura 37. Representación gráfica de los orbitales moleculares de MoN₄-N₂

De igual manera la diferencia en energía entre 2e de MoN4 (-7.34 eV/mol) y 2e de MoN4-N2 (-7.67 eV/mol) es de -0.33 eV/mol y la representación gráfica es prácticamente la misma. Para el caso de 3a en MoN4 (-6.15 eV/mol) y 5a en MoN4-N2 (-6.47 eV/mol) la diferencia es de -0.32 eV/mol y la representación gráfica es la misma. Para los demás casos tanto la energía como la simetría varía más. En base a lo anterior supondremos que los orbitales etiquetados como 1e, 2e y 3a de MoN4 no se combinan con los orbitales del N₂. Es precisamente este orbital 5a de MoN4-N2 al que se refiere Schrock y colaboradores^{6, 19, 21} cuando hablan de un par libre en los N_{ec} que no contribuye a la cuenta electrónica del molibdeno. Como podemos observar no se encuentra localizado específicamente en ninguno de los 3 N_{ec}, sino que esta en los 3.

De esta forma tendremos que los orbitales 3e, 4e y 5e del MoN4 se combinan con 2e de N2 para formar 3e, 4e, 5e y 6e de MoN4-N2. Para los orbitales 1a, 2a, 4a, 5a y 6a de MoN4 consideraremos que se combinan con 2a y 3a de N2 para formar 1a, 2a, 3a, 4a, 6a, 7a y 8a de MoN4-N2.

Regresando a la premisa de que HOMO (3e), SOMO (3e) y LUMO (4a) de MoN4 se combinan con los orbitales del N2 en el complejo MoN4-N2 vemos que efectivamente ocurre de esta manera pero con la participación de otros orbitales moleculares.

Los orbitales HOMO (3e) y SOMO (3e) de MoN4 pueden extrapolarse a los orbitales $4d_{xz}$ y $4d_{yz}$ del ión del molibdeno en concordancia con lo expuesto por Reiher en su análisis cualitativo de orbitales moleculares mediante Extended Hückel Theory³⁴. Sin embargo, el orbital LUMO (4a) de MoN4 además de tener participación del orbital $4d_z^2$ del molibdeno tiene la participación de orbitales $5s$ y $5p_z$ del molibdeno así como los orbitales 1a y 2a de N4 pero sin la participación de 3a de N4. Esto puede interpretarse como la dependencia directa de la energía del LUMO con respecto a la energía de los 6 orbitales antes descritos aunque con diferentes coeficientes de participación

En lo que respecta al orbital 1a de N2, podemos ver en la figura 38 que no realiza combinaciones lineales con ningún orbital del complejo MoN4 (HOMO -21 en MoN4-N2). Sin embargo los orbitales 1e de N2 si presentan combinaciones con orbitales de MoN4 como se ejemplifica en la figura 39. Estas combinaciones se realizan con los orbitales excluidos de la figura tres. Como no se tenía punto de referencia se realizaron un par de cálculos extra para comprobar que estas combinaciones fueran reproducidas por otros

métodos. Aunque el ordenamiento y las energías de los orbitales moleculares no corresponden entre los métodos, las representaciones graficas presentan gran similitud. Estas combinaciones tienen relevancia para explicar un fenómeno observado experimentalmente.

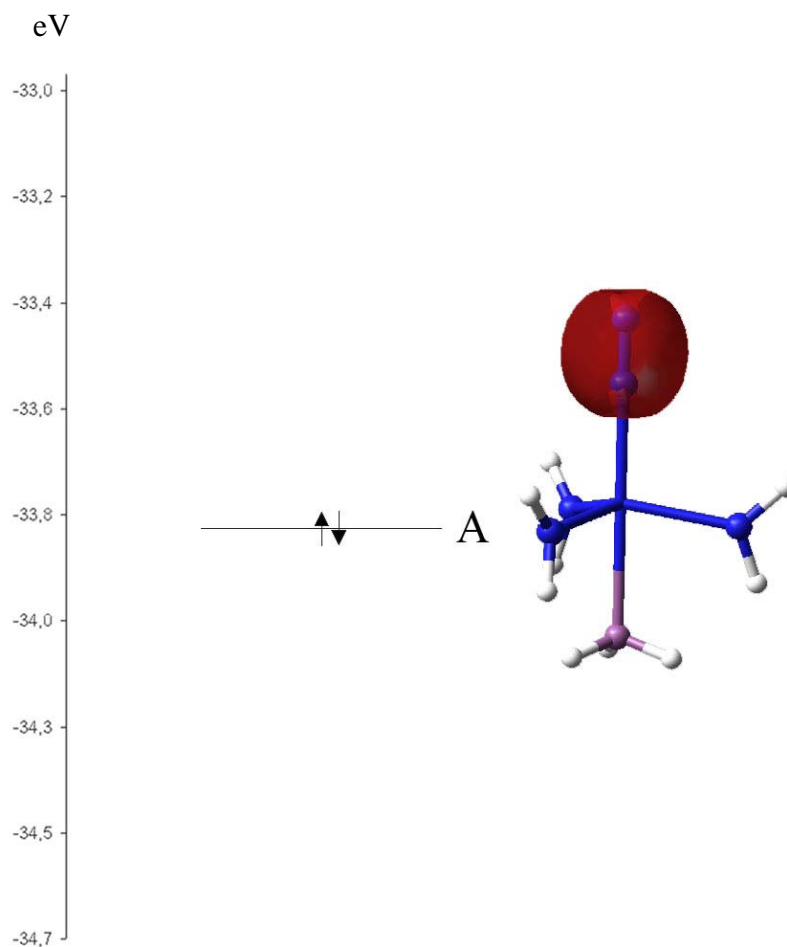


Figura 38. Orbital HOMO -21 de MoN₄-N₂

La complejación de la molécula del N₂ con el molibdeno en una molécula de triamidoamina implica la formación de al menos un enlace Mo-N_α. Si consideramos que existe una cantidad finita de densidad electrónica que puede acomodar el átomo N_α y que el molibdeno cede densidad al N_α para formar la interacción entonces la densidad electrónica existente entre los N_α y N_β debe disminuir. Esto se puede apreciar físicamente como una elongación de la distancia entre los átomos que forman el enlace.

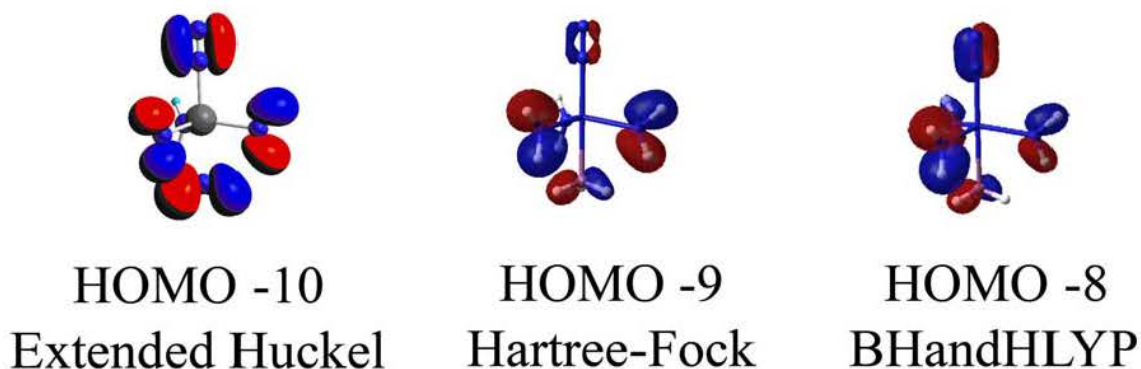


Figura 39. Orbital molecular de MoN4-N2 donde presenta participación de los enlace π del N₂ y enlaces del ligante.

Se observa experimentalmente que al complejarse el N₂ con el complejo [(HIPTN)₃N]Mo la distancia entre los átomos del N₂ disminuye. Esto puede ser atribuido a la estabilización de los orbitales π de enlace del N₂ mediante orbitales del ligante triamidoamina como se observa en la figura 39.

Como ya hemos establecido, existe una dependencia entre la energía de los orbitales moleculares del ligante N4 que compleja el molibdeno con la energía del LUMO de MoN4. En lo que respecta al HOMO y al SOMO veremos que también existe dependencia aunque no tan directa.

En la figura 40 se representan los orbitales HOMO, SOMO y LUMO de dos modelos. El primero, MoN4, lo hemos definido anteriormente el segundo es el modelo 4 descrito en el apartado 5 de la metodología (se referirá como MoN4-Fenil). Todas las coordenadas fueron tomadas de la estructura cristalográfica.

Se puede apreciar en la figura 40 el cambio en energía del orbital HOMO es de 0.87 eV/mol y el del SOMO de 9 kcal entre los dos modelos. De lo expuesto anteriormente hemos observado que los orbitales HOMO y SOMO no se combinan con orbitales del ligante. Se hicieron dos análisis diferentes para formular dos posibles explicaciones para este fenómeno.

La primera es el análisis del efecto del anillo fenílico sobre los N_{ec}.

Si observamos los nitrógenos ecuatoriales veremos que están unidos directamente a un átomo de hidrógeno y a un fenilo. El átomo de hidrógeno forma un ángulo diedro con el

carbono orto más próximo de 69.11° en promedio tomando en cuenta las coordenadas en la estructura cristalográfica.

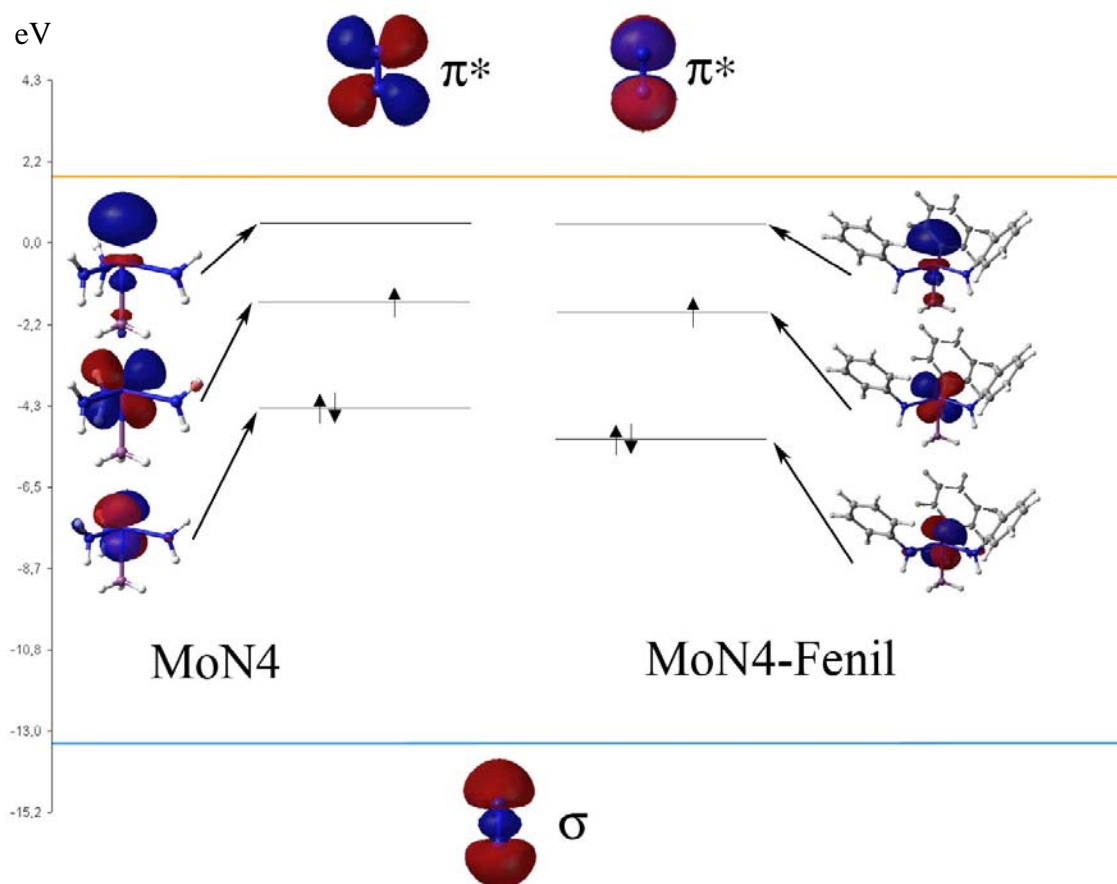


Figura 40. Comparación de orbitales moleculares frontera de MoN4 y MoN4-Fenil

Esto ocasiona cierta distorsión de los orbitales moleculares p y σ que formarán combinaciones lineales similares a las presentadas en la figura 34.

En la figura 41 se presenta las variaciones en energía de dichos orbitales con 3 ángulos diedros diferentes: 0, 50 y 90. Se puede observar claramente una estabilización de los orbitales moleculares p y los σ cuando el ángulo diedro es de 0 grados.

Si a estos nitrógenos unidos a fenilos en tres conformaciones diferentes los combinamos en un ambiente C_3 con el N_{ax} (tomando en cuenta las coordenadas espaciales para los nitrógenos de la estructura cristalográfica) obtendremos una serie de orbitales con las mismas transformaciones de simetría representadas en la figura 34. Las energías quedan representadas en la figura 42.

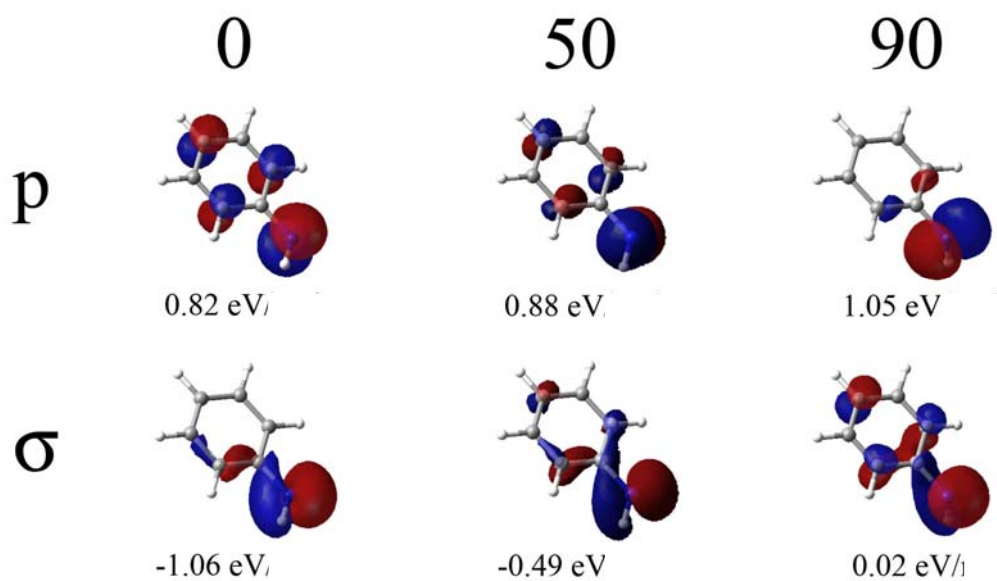


Figura 41. Energías de los orbitales moleculares del modelo 5 variando el ángulo diedro H-N-C_{ipso}-C_{orto} en 0°, 50° y 90°

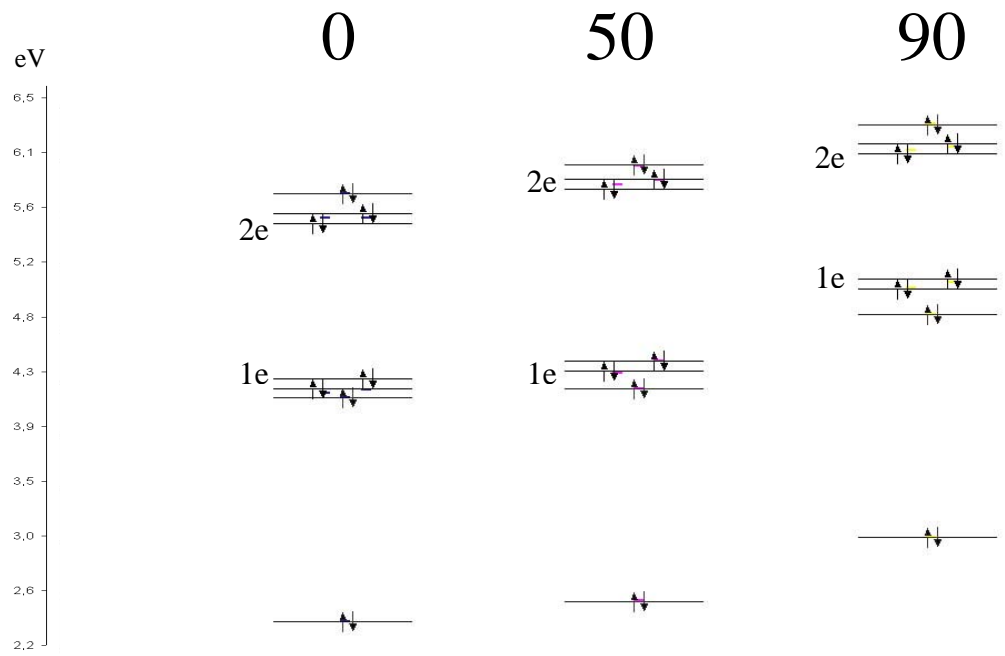


Figura 42. Orbitales moleculares del arreglo en simetría C₃ de 3 nitrógenos unidos a fenilos (modelo 5) en diferentes ángulos diedros: 0°, 50 y 90°

De la figura 42 vemos que los 4 orbitales moleculares que se transforman como las representaciones e1 Y 2e varían en energía dependiendo del ángulo diedro. Estos orbitales son los que realizarán combinaciones con los orbitales vacíos del molibdeno.

Al comparar las energías de los HOMO's y SOMO's en la rotación sincronizada de la molécula C se observa una estabilización en la conformación 0 y una desestabilización en la conformación 90 con respecto de la conformación 50. Si observamos la energía de los orbitales en la figura 42 veremos que la estabilización de los orbitales que se transforman como la representación 1e y 2e disminuye en el giro de 0 grados. Esto implica que dichos orbitales, al combinarse con orbitales vacíos del molibdeno $4d_{xy}$, $4d_{x^2-y^2}$, $5p_x$ y $5p_y$ se estabilizarán más en la conformación de 0° que en la de 90° .

La primera hipótesis con respecto a la estabilización de los orbitales HOMO y SOMO es que la estabilización de los orbitales $4d_{xy}$, $4d_{x^2-y^2}$, $5p_x$ y $5p_y$ del molibdeno se lleva a cabo mejor cuando existe un grupo fenilo unido a los N_{ec} , y que esta estabilización provoque un cambio en el ambiente electrónico del molibdeno que conlleve la estabilización de los orbitales HOMO y SOMO. Sin embargo esto no explica directamente porque los orbitales (que no se combinan de manera SIGNIFICATIVA con otros orbitales) se estabilizan.

La segunda hipótesis se basa en la participación de orbitales atómicos en orbitales moleculares. Si analizamos los modelos MoN4 y MoN4-Fenil vemos que la diferencia entre ellos son los átomos unidos a los N_{ec} . También podemos apreciar que 3 de los 6 átomos de hidrógenos que están unidos a los N_{ec} de MoN4 aparecen en el mismo lugar en el modelo MoN4-Fenil. De esta manera podemos ver que la diferencia son los grupos fenilos que aparecen en MoN4-Fenil. En las tablas 23 y 24 se muestra los coeficientes de participación de los orbitales atómicos que diferencian los dos modelos. Se han eliminado todos aquellos orbitales que participen con menos de 0.05 a algún orbital molecular y los orbitales atómicos virtuales.

Podemos observar que aunque la participación de orbitales atómicos de los carbonos no es muy grande, si existe y se mantiene constante en los carbonos ipso, orto y para. Esta participación de orbitales de carbono es superior a la participación de los orbitales atómicos de los 3 hidrógenos presentada en la tabla 26. Ésta es una posible explicación a la estabilización de los orbitales moleculares presentada en la figura 40. Sin embargo también podemos observar que existe una variación importante en los coeficientes que participan en

el orbital molecular LUMO. Este orbital no cambia en energía por lo que esta explicación presenta una inconsistencia.

Debido a los factores antes mencionados no es posible por el momento dar una razón que explique satisfactoriamente el porque se estabilizan los orbitales HOMO y SOMO con la incorporación de grupos fenilos en los N_{ec} .

Tabla 23. Coeficientes de participación de orbitales atómicos (se excluyeron los de Mo y N) en orbitales moleculares frontera de MoN₄.

Átomo	Orbital	HOMO	SOMO	LUMO
H1	S	0,00	0,06	0,02
H2	S	0,06	-0,03	0,02
H3	S	-0,06	-0,03	0,02

Tabla 24. Coeficientes de participación de orbitales atómicos (se excluyeron los de Mo y N) en orbitales moleculares frontera de MoN₄-Fenil.

Átomo	Orbital	HOMO	SOMO	LUMO
Cipso 1	Y	-0,01	0,06	-0,01
Corto 1A	Y	-0,01	0,03	0,04
Cpara 1	Y	0,03	-0,01	-0,04
Cpara 1	Z	-0,02	0,02	0,04
Corto 1B	Y	-0,04	0,01	0,05
Corto 1B	Z	0,03	-0,02	-0,05
Cipso 2	X	0,05	0,02	0,02
Corto 2A	X	0,03	0,02	-0,03
Cpara 2	X	-0,02	-0,02	0,05
Corto 2B	X	0,01	0,02	-0,07
Cipso 3	X	0,06	-0,03	0,00
Cipso 3	Y	-0,05	0,01	0,01
Corto 3A	Z	-0,06	0,00	-0,02
Cpara 3	Z	0,05	0,00	0,04
Cpara 3	Y	0,04	0,00	0,04
Corto 3B	Y	-0,04	0,00	-0,04
Corto 3B	Z	-0,04	0,00	-0,04

Modelos de inspiración biológica.

En base a lo expuesto en los antecedentes, se pueden mencionar 5 problemas que presentan hasta el momento los catalizadores triamidoamina arilados de molibdeno:

- Probable acción de inhibición del ciclo catalítico, debido a la competencia entre NH_3 , 2,6-lutidinio y N_2 por el sitio catalítico.
- Pérdida de solubilidad cuando se emplea una triamidoamina menos impedida estéricamente (p.ej. $[HMTN_3N]Mo$).

- Pérdida de actividad catalítica al emplear una triamidoamina más impedida estéricamente (p. ej. [HTBTN₃N]Mo), debido a la difícil liberación del producto fuera del complejo.
- Disminución de la actividad catalítica cuando se incorporan grupos electroattractores en la triamidoamina (p. ej. [*p*-BrHIPTTN₃N]Mo).
- Difícil balance entre solubilidad y reactividad. Las triamidoaminas híbridas por ejemplo, presentan mejor solubilidad que [HMTN₃N]Mo y no presentan los problemas de impedimento estérico de [HTBTN₃N]Mo, pero no producen mejores resultados en la capacidad catalítica.

De lo anterior, se evidencia la necesidad de incorporar sustituyentes arilados que presenten las siguientes propiedades:

- Que coadyuven a la solubilidad del catalizador.
- Que permitan el libre tránsito de reactivos y productos en el sitio activo del catalizador.
- Que impidan el contacto del sitio activo del catalizador con el medio de reacción.
- Que mantengan la simetría cercana a C₃ de los arilos unidos a los N_{ec}.
- Que permitan un giro libre de los grupos arilos unidos a los N_{ec}.

Para generar un sustituyente que presente las propiedades antes mencionadas, se decidió tratar de imitar el canal que utilizan las nitrogenasas para la difusión de NH₃ fuera de la enzima⁹.

El canal contiene una disposición de aminoácidos que permite la interacción de puentes de hidrógeno con moléculas del disolvente, agua en este caso. Estas moléculas de agua presentan una gran movilidad. Además, el producto de la catálisis es el amoníaco, que es muy parecido a una molécula de agua en cuanto a su tamaño y su capacidad para formar puentes de hidrógeno. La gran movilidad de las moléculas de agua permite la difusión del NH₃ fuera del sitio activo de la enzima.

En el caso de la catálisis de N₂ con triamidoaminas ariladas, el disolvente utilizado comúnmente es n-heptano que, al no formar puentes de hidrógeno, no puede ser incluido en el diseño. Lo que sí puede ser incluido es una red de puentes de hidrógeno formada por fragmentos polares que tengan gran movilidad. Así, como se verá mas adelante, tales

grupos polares estarán determinados por las propiedades de las cadenas laterales de los aminoácidos incluidos en el canal previamente descrito ⁹.

Como se puede observar en la figura 1, los aminoácidos más próximos al cofactor MoFe (argininas e histidinas), tienen un carácter básico. En la parte intermedia del canal, y hasta el final del mismo, existen aminoácidos cuyas cadenas laterales presenta grupos polares (treoninas y tirosinas), capaces de formar puentes de hidrógeno.

Con base en estas observaciones, se decidió diseñar un pseudo-canal integrado por fragmentos polares en la parte más externa y por fragmentos básicos en las regiones más cercanas al átomo de molibdeno, pero sin llegar a estar en contacto con él.

Para el diseño se partió del arreglo que forman 6 moléculas de agua en su forma cristalina de hielo II ⁵⁰, (figura 43).

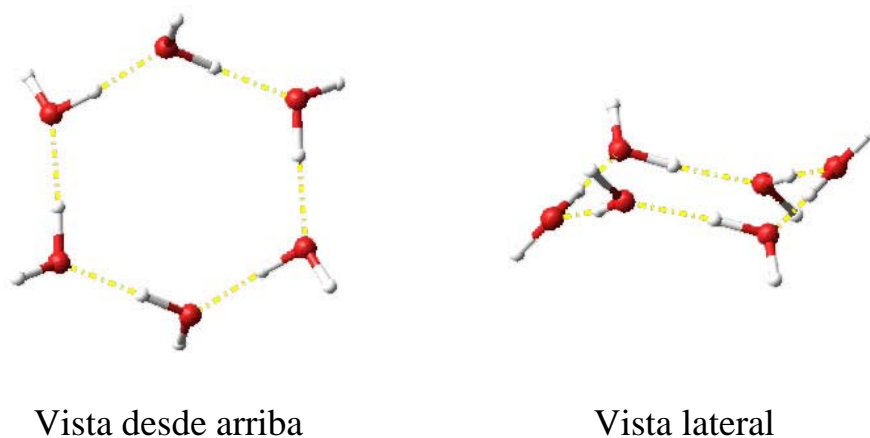


Figura 43. Arreglo de 6 moléculas de agua en su forma cristalina de hielo II

Se decidió conservar el arreglo de puentes de hidrógeno (marcados en amarillo en la figura 43) y sustituir los átomos de hidrógeno que no formaban puente de hidrógeno por metilos. De esta manera se obtuvo un arreglo de 6 moléculas de metanol formando 6 puentes de hidrógeno (ver figura 44). La intención de formar este arreglo de puentes de hidrógeno es unirlo a una triamidoamina, así se formaron 3 fragmentos de 3-metil-1,6-hexanodiol, como se ilustra en la figura 44, en donde se han omitido los hidrógenos que no participan. Así, la estructura de la figura 45 es ya un precursor del tipo triamidoamina; [(ArN)₃N]Mo.

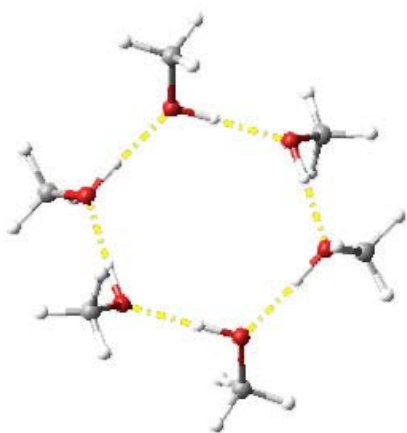


Figura 44. Arreglo de 6 moléculas de metanol

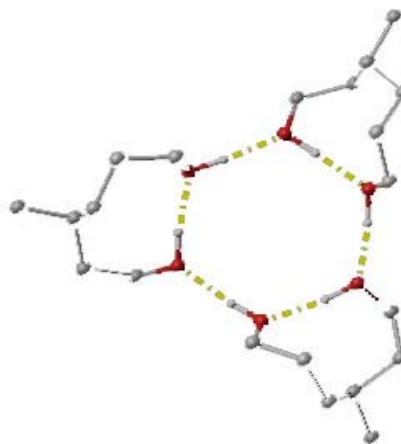
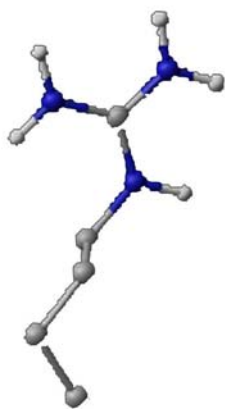
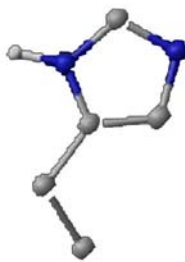


Figura 45. Arreglo de 3 moléculas de 3-metil-1,6-hexanodiol. Se han omitido los hidrógenos polares

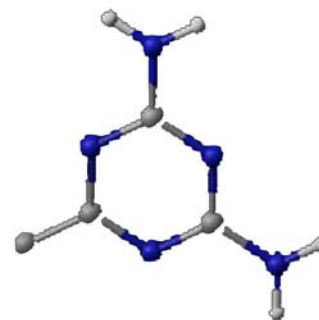
Una vez establecido el modelo para la parte exterior del pseudo-canal, se prosiguió a elegir fragmentos de naturaleza básica. Como ya se mencionó antes, los dos tipos de aminoácidos básicos que se encuentran más próximos al sitio activo de la enzima son la arginina y la histidina. En la Figura 46 se presentan sus cadenas laterales.



Arginina



Histidina



4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il (DAT)

Figura 46. Cadenas laterales de los aminoácidos arginina e histidina y el grupo 4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il (DAT). Se han omitido los hidrógenos polares

En la figura 46 también se presenta el 4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-il (DAT). Este fragmento molecular ha sido utilizado como tectón en varias arquitecturas dendriméricas⁵¹ y, en comparación con los aminoácidos mencionados, posee una mejor preorganización, conservando el carácter básico necesario, con 4 hidrógenos y 5 pares libres para poder

formar varios puentes de hidrógeno. Es por ésta última característica que se decidió integrar al DAT en el diseño del pseudo-canal.

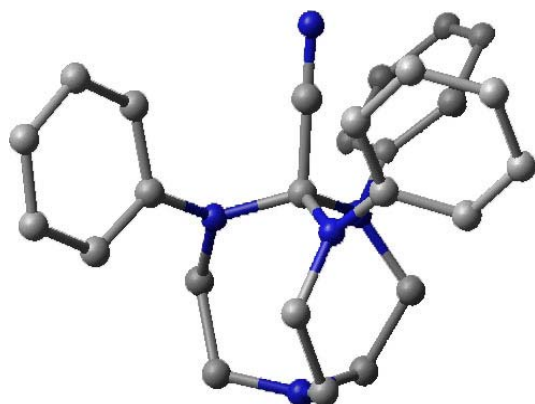


Figura 47. Triamidoamina utilizada como punto de partida. Se han sustituido los átomos de molibdeno y N_{α} por carbonos

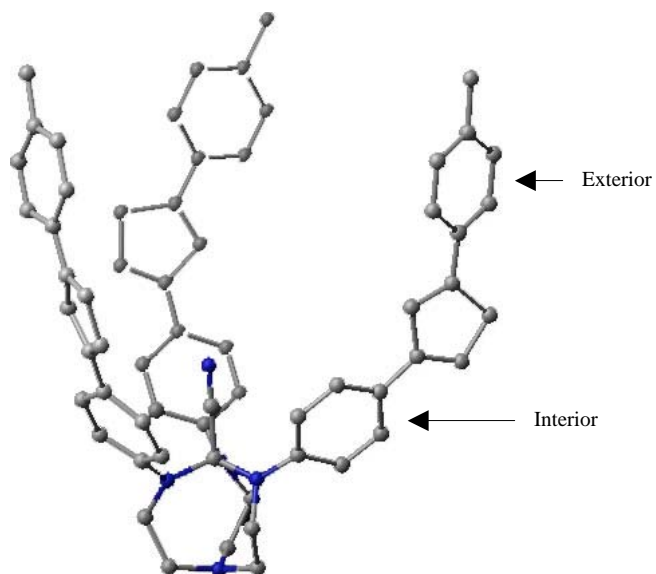


Figura 48. Esqueleto de pseudos canal

Una vez elegidas las subunidades del pseudo-canal, se procedió al ensamble de éstas sobre una triamidoamina. La triamidoamina utilizada como punto de partida fue la presentada en la figura 47. En este primer modelo, se sustituyó el Mo y el N_{α} por átomos de carbono, ya que las minimizaciones de energía fueron realizadas con mecánica molecular (campo de fuerza OPLS-2001), cuya parametrización no permite tratar de manera adecuada metales de transición. De esta manera, la información preliminar obtenida para este modelo es de carácter estrictamente conformacional.

Continuando con el diseño del modelo del pseudo-canal, se incorporaron anillos de ciclopentadieno, unidos en posición *para* a anillos fenílicos, como se muestra en la figura 48. Este esqueleto se formó para poder colocar los sustituyentes que integrarán el canal. En este modelo final, se reconocen dos regiones: interior y exterior.

En la región exterior, a modo de grupos terminales, se procedió a unir los fragmentos de 3-metil-1,6-hexanodiol previamente construidos (figura 45) y, para poder conservar el arreglo de 6 puentes de hidrógeno, se incorporaron grupos *ter*-butilo, en lugar de los metilos del 3-metil-1,6-hexanodiol. El modelo queda ilustrado en la figura 49.

Tres fragmentos básicos de DAT se unieron a los anillos de ciclopentadieno, en la región interior del pseudo-canal, dando lugar al modelo que se muestra en la figura 50.

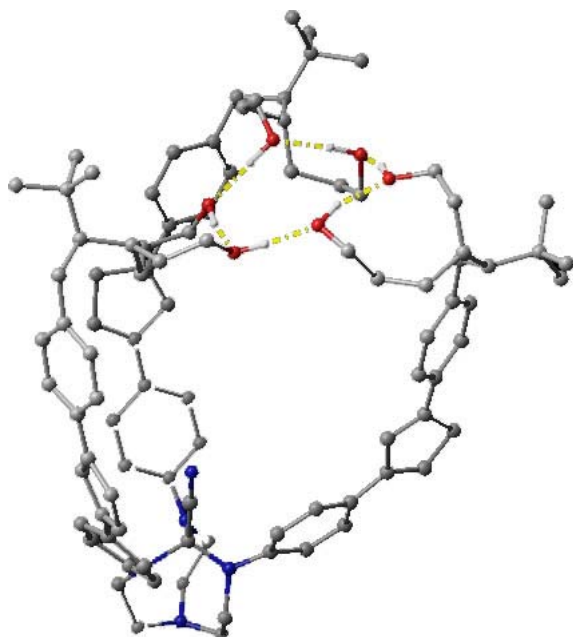


Figura 49. Esqueleto del pseudo canal sustituido con tres fragmentos 3-metil-1,6-hexanodiol

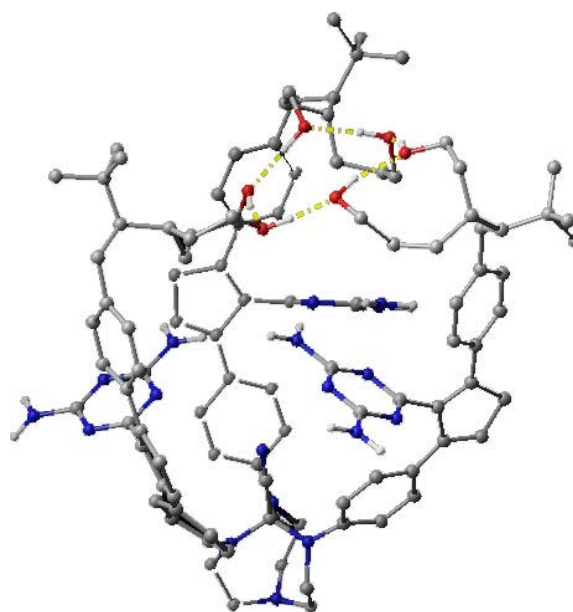


Figura 50. Esqueleto del pseudo canal sustituido con tres fragmentos DAT y tres fragmentos 3-metil-1,6-hexanodiol

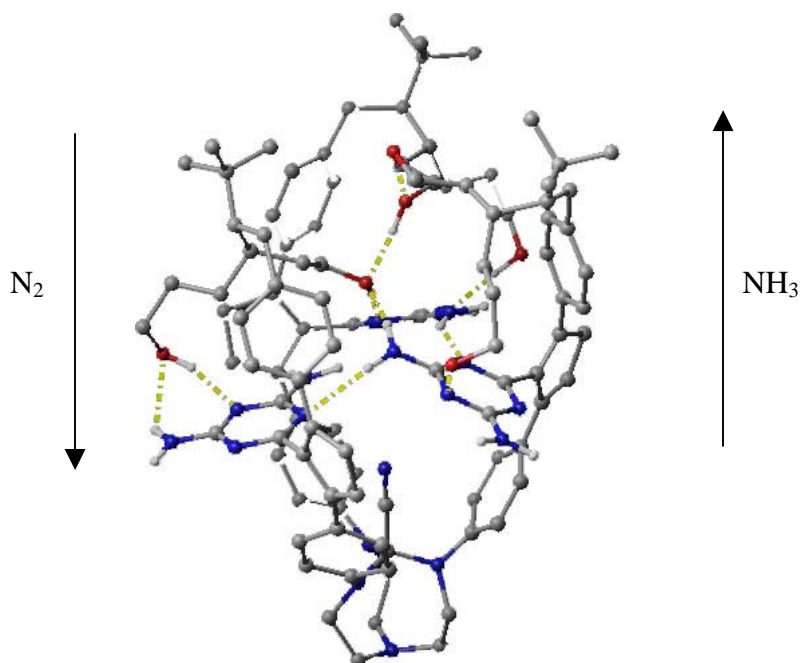


Figura 51. Confórmelo de mínima energía de compuesto presentado en la figura 50

Sin embargo, cuando a este modelo se le realizó un análisis conformacional para encontrar aquellos conformeros de mínima energía, se obtuvo un acomodo de los puentes de hidrógeno diferente al esperado (ver figura 51).

Como se puede ver en la figura 51, el arreglo de 6 puentes de hidrógeno se pierde para formar una red de puentes de hidrógeno entre los OH del fragmento de 3-metil-1,6-hexanodiol y los grupos NH_2 del fragmento del DAT.

A pesar de esto, vale la pena hacer notar que 3 grupos OH se encuentran haciendo puentes de hidrógeno con pares libres del fragmento del DAT, mientras que los otros 3 OH presentan un arreglo de puentes de hidrógeno en el interior, al centro del canal. Además, la distancia entre N_β y el grupo amino más cercano es de 3.467 \AA , lo cual no es una distancia de puente de hidrógeno pero permite colocar protones muy cercanos al centro de reacción.

Por estas razones, se decidió continuar con este modelo de pseudo-canal, aunque se haya perdido el motivo de seis puentes de hidrógeno con el que se comenzó a trabajar.

Una vez establecido el pseudo-canal, se procedió a abordar los siguientes problemas: la solubilidad y el aislamiento del centro de reacción.

Se optó por la incorporación de tres dendrones de poli(fenilvinileno) de tercera generación⁵² con grupos terminales 3,5-bis-t-butil-fenil (ver figura 52). Se probó unir en varios lugares del canal estos tres dendrones. El lugar donde se produjo menos deformación del canal y mejor protección estérica de la triamidoamina es la unión de los tres dendrones en los tres anillos de ciclopentadieno del canal (ver figura 53).

Al colocar los dendrones en estas posiciones se permite el giro libre del grupo fenilo unido a los N_{ec} . Considerando todos los análisis mostrados antes en el presente trabajo, este detalle de diseño del pseudo-canal que permite libre giro de los anillos fenilo es muy importante ya que, de esta manera se permitiría la libre adaptabilidad de la molécula de acuerdo a sus requerimientos electrónicos.

En la figura 54 se presenta un modelo sin el pseudo-canal pero con los dendrones unidos como otra opción de modelo propuesto. También presenta la propiedad de giro libre y se mantiene el entorno no polar presentado por los compuestos $[(\text{HIPTN})_3\text{N}]\text{Mo}$.

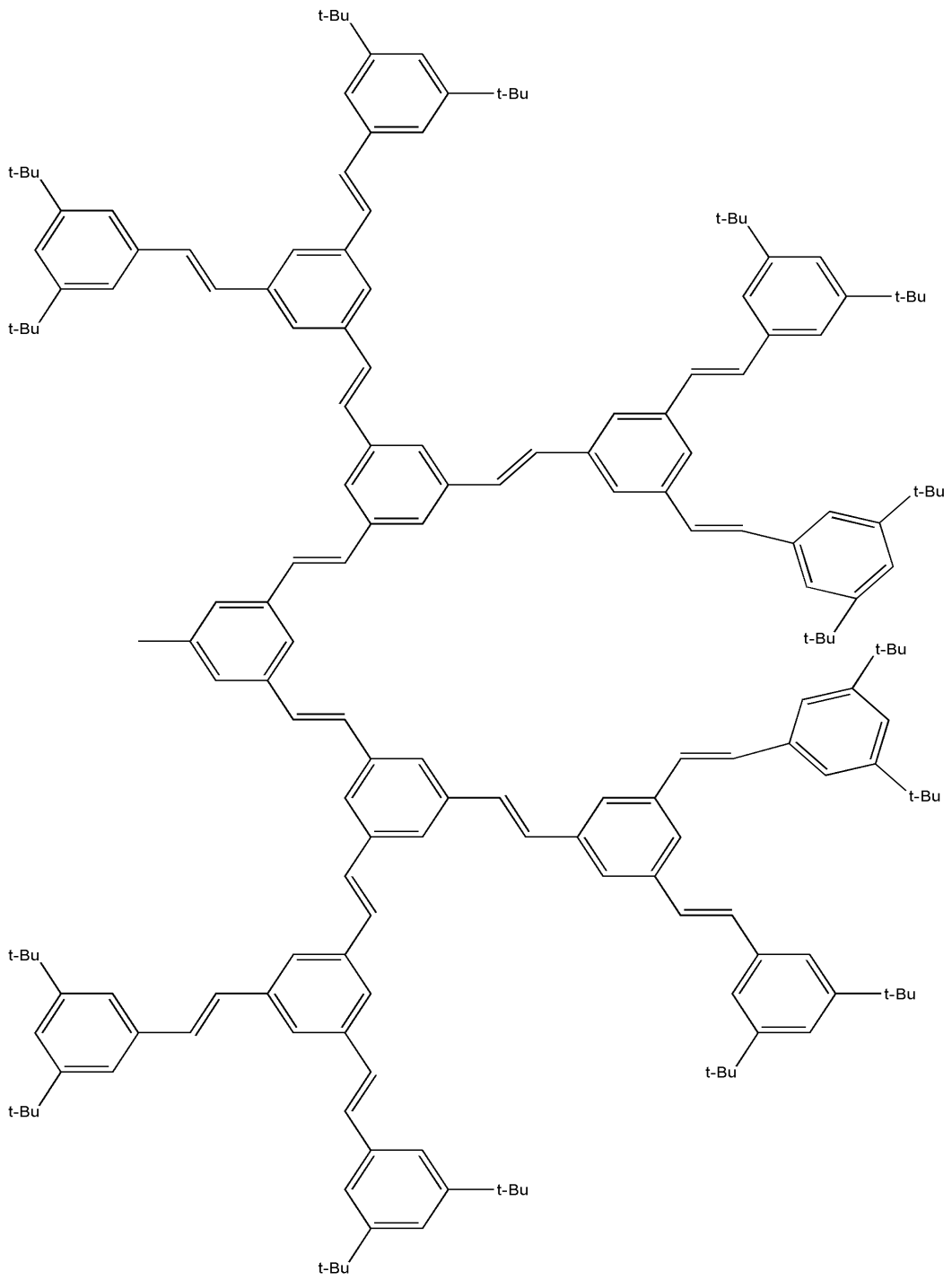


Figura 52. Dendrones de poli(fenilvinileno) de tercera generación

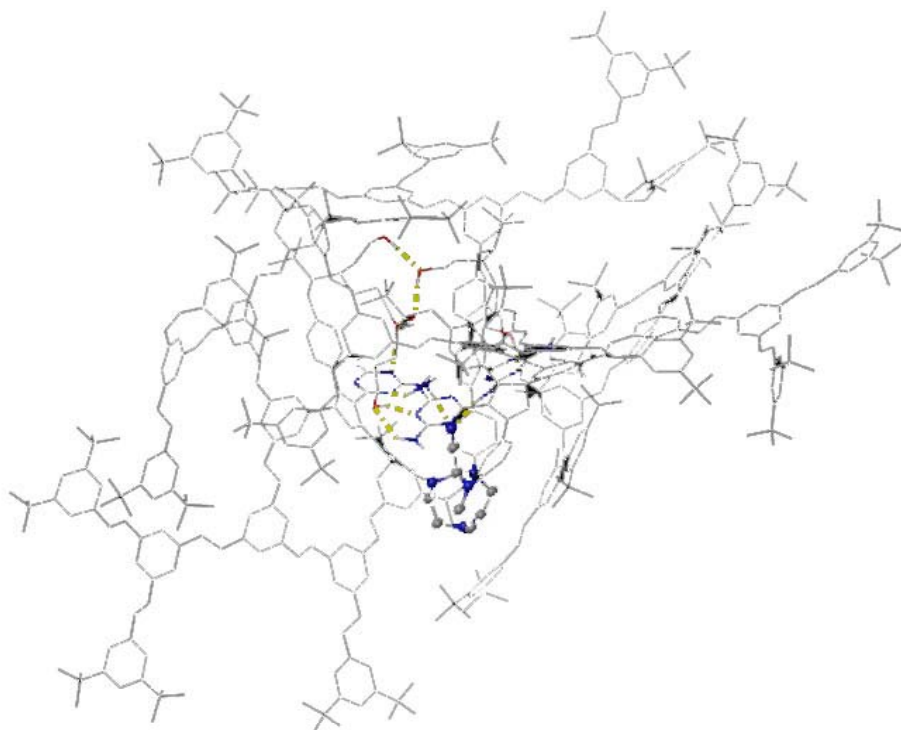


Figura 53. Confórmelo de mínima energía para el pseudo canal con tres dendrones .

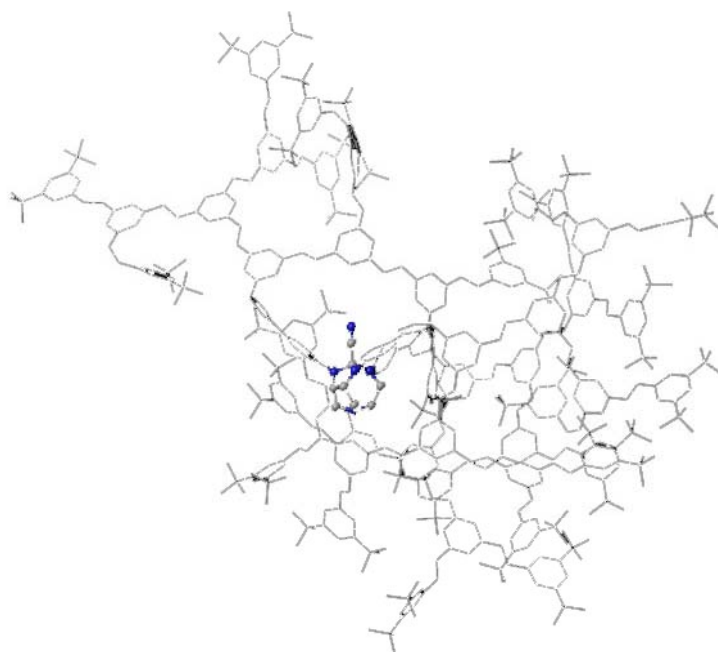


Figura 54. Confórmelo de mínima energía para la triamidoamina con tres dendrones

Conclusiones

Los modelos del tipo triamidoamina han presentado un enorme avance en la transformación catalítica de N_2 en NH_3 . El mejor complejo sintetizado hasta el momento es $[(HIPTN)_3N]Mo$ y ninguna modificación de éste ha producido mejores resultados.

Para el análisis sistemático de este complejo se utilizó un modelo simplificado: $[(C_6H_5N)_3N]Mo$, que permitió la manipulación de las propiedades mediante restricciones de ángulos diedros a un bajo costo computacional.

Esta metodología podría emplearse para elaborar diseños racionales de nuevos modelos que sean viables sintéticamente.

Además, se pudo obtener información relevante sobre los factores que gobiernan el estado electrónico del centro metálico de molibdeno en los complejos $[(ArN)_3N]Mo$.

Se logró establecer una clara dependencia entre el ángulo diedro $Mo-N_{ec}-C_{ipso}-C_{orto}$ y la energía de los orbitales frontera de estos complejos, así como en la energía total de los confórmeros.

De los dos modelos estudiados, molécula B y molécula C, se pudo observar que los ángulos diedros no coinciden en los puntos de mínima energía para cada complejo. Se propone que el giro de los grupos fenilos unidos a los N_{ec} actúa como una válvula de regulación electrónica para el centro metálico.

Del análisis de orbitales moleculares, es posible evaluar la participación de orbitales atómicos, tanto por parte del molibdeno como de otros átomos, en la integración de los orbitales moleculares frontera. También importante es la existencia de orbitales moleculares, producto de una combinación entre orbitales del ligante triamidoamina y orbitales π de la molécula de N_2 , en el complejo $[(C_6H_5N)_3N]Mo-N_2$, sin la participación de los orbitales atómicos del átomo metálico. Esto último puede ser una explicación a la reducción de la distancia del enlace $N_\alpha-N_\beta$, observada cristalográficamente en $[(HIPTN)_3N]Mo-N_2$.

En lo que respecta a los ligantes terpenilos (HMT, HIPT, HTBT), se concluye que las variaciones en las propiedades electrónicas no se deben a efectos inductivos de los sustituyentes Me, *i*-Pr o *t*-Bu, sino a la restricción estérica del ángulo diedro $Mo-N_{ec}-C_{ipso}-C_{orto}$, presente en los complejos $[(ArN)_3N]Mo$.

Las barreras energéticas encontradas en los diferentes giros empleados, no superan las 13 kcal/mol y sin embargo, producen cambios importantes en los orbitales moleculares. Así, es posible manipular las energías de los orbitales moleculares, dependiendo del giro elegido.

Para los giros no sincronizados de los modelos triamidoamina se comprobó que la ruptura de la simetría C_3 conlleva a menores cambios energéticos en los orbitales moleculares, con respecto a los giros sincronizados. Estos resultados son extrapolables a los compuestos denominados como triamidoaminas híbridas.

También se logró establecer que los análisis de NPA utilizados por algunos autores, no simulan de manera correcta los eventos que ocurren en estas triamidoaminas.

En lo que respecta a la simulación de un canal para el tránsito de productos y reactivos en una triamidoamina, se obtuvieron varios modelos prometedores para los que se recomienda analizar su viabilidad sintética.

Perspectivas

- Realizar cálculos de frecuencias para moléculas relevantes y evaluar la retrodonación en base a la frecuencia de estiramiento del enlace N_{α} - N_{β} .
- Cálculos de NBO para los complejos con la opción de búsqueda de pares electrónicos asociados a más de dos centros.
- Aplicar la metodología de la rotación sincronizada de tres ángulos diedros a moléculas con sustituyentes electroattractores y electrodonadores en posición *para*.
- Cálculo de potenciales de ionización y afinidades electrónicas para las moléculas del inciso anterior.

Bibliografía

- 1 R. Schrock; *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 955-962
- 2 J. Howard, D. Rees; *Chem Rev*, 1996, 96, 2965-2982
- 3 L. Seefeldt, I. Dance, D. Dean; *Biochem*, 2004, 43, 1401-1409
- 4 D. Yandulov, R. Schrock; *Science*, 2003, 301, 76-78
- 5 G. Greco, R. Schrock; *Inorg. Chem.* 2001, 40, 3861-3878
- 6 V. Ritleng, D. Yandulov, W. Weare, R. Schrock, A. Hock, W. Davis; *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 6150-6163
- 7 B. Burgess, D. Lowe; *Chem Rev*, 1996, 96, 2983-3011
- 8 R. Eady; *Chem Rev*, 1996, 96, 3013-3030
- 9 M. Durrant; *Biochem. J.* 2001, 355, 569-576
- 10 R. Pomes; *Israel J. Chem.* 1999, 39, 387-395
- 11 R. Schrock; *Acc. Chem. Res.* 1997, 30, 9-16
- 12 M. O'Donoghue, N. Zanetti, W. Davis, R. Schrock; *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 2753-2754
- 13 N. MoIsch-Zanetti, R. Schrock, W. Davis, K. Wanninger, S. Seidel, M. O'Donoghue *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 11037-11048
- 14 M. Kol, R. Schrock, R Kempe, W. Davis; *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4382
- 15 G. Greco, A. Popa, R. Schrock; *Organometallics*, 1998, 17, 5591-5593
- 16 G. Greco, R. Schrock; *Inorg. Chem.* 2001, 40, 3850-3860
- 17 D. Yandulov, R. Schrock; *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 6252-6253
- 18 J. Chatt, J. Dilworth, R. Richards; *Chem. Rev.* 1978, 78, 589-625
- 19 D. Yandulov, R. Schrock, A. Rheingold, C. Ceccarelli, W. Davis; *Inorg. Chem.* 2003, 42, 796-813
- 20 M. Byrnes, X. Dai, R. Schrock, A. Hock, P. Müller; *Organometallics* 2005, 24, 4437-4450
- 21 D. Yandulov, R. Schrock; *Inorg. Chem.* 2005, 44, 1103-1117
- 22 W. Weare, R. Schrock, A. Hock, P. Müller; *Inorg. Chem.* 2006, 45, 9185-9196
- 23 W. Weare, X. Dai, M. Byrnes, J. Chin, R. Schrock, P. Müller; *PNAS*, 2006, 103, 17099-17106
- 24 Z. Cao, Z. Zhou, H. Wan, Q. Zhang *Inter. J. Quantum Chem.* 2005, 103, 344-353
- 25 J. Perdew, Y. Wang; *Phys Rev B*, 1992, 45, 13244
- 26 A. Becke; *J Chem Phys*, 1993, 98, 5648.
- 27 C. Lee, W. Yang, R. Parr; *Phys Rev B*, 1988, 37, 785

- 28 K. Mersmann, K. Horn, N. Bolres, N. Lehnert, F. Studt, F. Paulat, G. Peters, I. Ivanovic-Burmazovic, R. van Eldik, F. Tuczek; *Inorg. Chem.* 2005, 44, 3031-3045
- 29 F. Studt, F. Tuczek; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 5639–5642
- 30 A. Becke, *Phys. Rev. A.* 1988, 38, 3098-3100
- 31 A. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1372
- 32 P. Hay, W. Wadt, *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 270 and p. 299
- 33 W. Wadt, P. Hay, *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 284
- 34 B. Le Guennic, B. Kirchner, M. Reiher; *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 7448 – 7460
- 35 J. Perdew, *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822 – 8824
- 36 B. Le Guennic, B. Kirchner, M. Reiher; *Inorg. Chem.* 2005, 44, 9640-9642
- 37 F. Studt, F. Tuczek; *J. Comput. Chem.* 2006, 27, 1278–1291
- 38 H. Himmel, M. Reiher; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 6264– 6288
- 39 J. Slater; *Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids.* McGraw-Hill: New York, 1974
- 40 C. Lee, W. Yang, R. Parr; *Phys Rev B*, 1988, 37, 785; implemented as described in Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* 1989, 157, 200.
- 41 J. Perdew, A. Zunger; *Phys. Rev. B* 1981, 23, 5048
- 42 Jaguar, version 6.5, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2006.
- 43 NBO 5.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison (2001).
- 44 CambridgeSoft, CS Chem3D Ultra (Version 7.0.0), Cambridge, MA, 2001
- 45 Frisch, M. J. et al. Gaussian 03, revision B.04; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
- 46 W. Still, A. Tempczyk, R. Hawley, T. Hendrickson; *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 6127; cf <http://www.schrodinger.com/macromodel2.html>
- 47 Jorgensen WL, Maxwell D, Tirado-Rives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *Journal of the American Chemical Society* 1996;118:11225– 11236.
- 48 F. Maseras, K. Morokuma; *Chem Phys Lett*, **1992**, 195, 500-504
- 49 C. Landis, F. Weinhold; *J. Comp. Chem.* **2006**, 28, 198-203
- 50 M. Henry; *ChemPhysChem*, **2002**, 3, 607-616
- 51 D.Laliberté, T. Maris, A. Sirois, J. Wuest; *Organic Letters*, **2003**, 5, 4787-4790
- 52 S. Deb, T. Maddux, L. Yu; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9079-9080
- 53 *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Ed. : W. Koch, M. C. Holthausen), Wiley VCH, Weinheim, 2001