

Corolario: Al hacer investigación, premisas que parecen ciertas pueden después resultar equivocadas.

# Historia de una explicación perfecta que resultó equivocada

Ana Martínez Vázquez\*

## Abstract (*The history of a perfectly consistent interpretation that became false*)

The reactivity of yttrium atom toward ammonia at room temperature has been investigated with some experiments and theoretical calculations. The first step of the reaction is the rapid formation of yttrium imide (YNH) through the oxidative addition of the N-H bond of ammonia and the elimination of molecular hydrogen. In a first paper, we recognized that the yttrium imide molecule was chemically inert toward ammonia, and the molecule became solvated by up to four ammonia molecules. This was a perfectly consistent interpretation, theoretically and experimentally. However, further experiments reveal that the final  $\text{YNH}(\text{NH}_3)$  does not contain an  $\text{NH}_3$  group, whereas  $\text{YNH}(\text{NH}_3)_2$  and  $\text{YNH}(\text{NH}_3)_3$  have at least one intact  $\text{NH}_3$  group. The new results show the formation of  $\text{Y}(\text{NH})_2$ , followed by the solvation with up to three molecules of ammonia. Our new calculations indicate that  $\text{Y}(\text{NH})_2(\text{NH}_3)_x$  are more stable than  $\text{YNH}(\text{NH}_3)_x$  by more than 20 kcal/mol. With these results, we realized that the first explanation was not the best explanation for the reaction. The problem was the first hypothesis: we assumed that the molecular formula of the product was  $\text{YNH}(\text{NH}_3)$  instead of  $\text{Y}(\text{NH}_2)_2$ . One wrong assumption produced an incorrect conclusion.

## Introducción

En el Caribe las playas tienen arena blanca y el agua es azul y verde. Estas características particulares son las que permiten reconocerlo en cualquier fotografía. Sin embargo, en una foto sólo del mar y la arena es difícil decir si el lugar es Cancúno Varadero. Hace falta más información para llegar a alguna conclusión. Imaginemos ahora otra escena. Dos hombres sentados miran el atardecer en el mar, que también podría ser un amanecer. ¿Cómo distinguir en la fotografía entre un nuevo sol y otro que ya abandona

el día, cuando los tonos rojos del cielo y el mar podrían ser de ambos? Necesitamos más detalles. Supongamos que nuestros amigos toman cerveza. Entonces podríamos suponer que se trata de la tarde, porque es más probable tomar alcohol en las tardes que en los amaneceres. Si además distinguimos que la cerveza es mexicana, podemos aventurarnos a decir que nuestros amigos están en algún lugar del Pacífico, en un atardecer. A pesar de que nuestro razonamiento es lógico, y que nuestra conclusión es probable que sea correcta, una sola suposición incorrecta podría hacer que estuviéramos equivocados. Por ejemplo, lo de la cerveza. Tomar cerveza temprano en la mañana es poco probable, pero nadie lo prohíbe. Si nuestros amigos tuvieran esa costumbre, el atardecer sería amanecer y lo más probable es que estuviéramos viendo el Golfo de México o alguna playa del Atlántico. Esto ocurre con una fotografía que vemos directamente. Imaginemos ahora lo que puede pasar con aquello que sólo detectamos de forma indirecta. De eso se trata esta historia, de un experimento que nos llevó de la mano a una hermosa explicación, para después darnos cuenta de la falsedad de una premisa y, por lo tanto, del error en la conclusión.

## El experimento

En este afán por entender y encontrar razones se han ideado experimentos que pueden darnos alguna información de lo que ocurre a nivel molecular. Estos experimentos colocan a las moléculas en estado gaseoso y las dejan libres para reaccionar, para después analizar lo que resulta de ese proceso (Simard, 2003). Como a ese nivel no podemos “ver” las cosas, para entender las reacciones se realizan cálculos teóricos de estructura molecular. Así, los resultados experimentales se comparan con aquellos que la computadora nos muestra y se sacan conclusiones. Todas esas resoluciones se basan en reglas y leyes y, en principio, se acercan a la verdad. Sin embargo, y al igual que pasa en la fotografía, no siempre lo que creemos entender es lo que es.

En este caso estudiamos la solvatación, porque ésta representa el primer paso de una reacción química. Las moléculas que van a reaccionar se aproxima-

\*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México, DF.

Correo electrónico: martina@matilda.iimatercu.unam.mx

man unas a otras en un juego de flirteos, para después atacar a la presa y formar otro compuesto. Es por esto que estudiar cómo se solvatan las moléculas es una forma de comenzar a entender la reactividad química. Normalmente es el agua la que se utiliza como disolvente, pero en este caso estudiamos la solvatación con amoníaco. Nuestro reactivo es un metal, el ytrio, ya sea como átomo aislado o formando un cúmulo de varios átomos.

En el experimento se coloca una placa de ytrio metálico, y se le hace incidir el haz de un láser que provoca que el ytrio se evapore. Los átomos de ytrio en fase gaseosa se someten a la presencia de amoníaco también gaseoso. Todo el proceso se lleva a cabo a bajas presiones. Con un gas inerte (como helio o neón) se arrastran las moléculas hasta que alcanzan el detector, que está conectado a un espectrómetro de masas. Aquí se “observan” las moléculas a la salida. Lo único que se puede decir es la masa de cada molécula. Así se deduce la fórmula molecular, porque sabemos los átomos que tenemos presentes (en este caso sólo hay ytrio, hidrógeno y nitrógeno) y la masa molecular del compuesto. Al conocer la fórmula molecular se puede reconocer el tipo de reacción que se llevó a cabo.

Como resultado de estos experimentos, el espectro de masas que se obtuvo se muestra en la figura 1.

De acuerdo con el espectro, los productos de la reacción corresponden a las siguientes fórmulas moleculares:  $YN_2H_4$ ,  $YN_3H_7$  y  $YN_4H_{10}$ . Se puede suponer que el producto de la reacción es el compuesto YNH, con moléculas de amoníaco unidas como se indica en la misma figura. Es decir, una de las moléculas de amoníaco se disocia y forma el compuesto YNH. Las otras aparentemente no reaccionan, sólo se agrupan alrededor de la especie YNH. Los productos contienen una, dos y tres moléculas de amoníaco asociadas de alguna forma, y ninguna más. La pregunta es por qué. ¿Por qué sólo se asocian tres moléculas de amoníaco al producto de reacción que se forma (YNH)?

Con los experimentos no se podía saber más, así que empezamos el estudio teórico. Lo primero era averiguar su estructura, es decir, su geometría, para después saber la energía de formación, las cargas y los orbitales moleculares. Todo esto nos ayudaría a entender el mecanismo de la reacción.

### La teoría

Los detalles de los cálculos teóricos no son necesarios en este artículo, pero están disponibles para

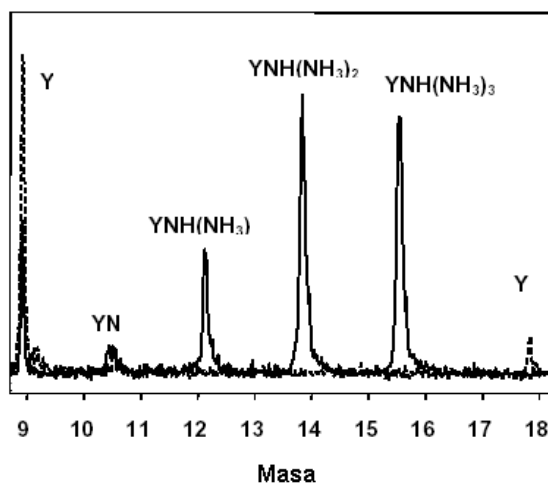


Figura 1. Espectro de masas del compuesto YNH con amoníaco.

todos aquellos que los requieran en los artículos publicados (Simard, 2003; Martínez, 2004).

Las estructuras que teóricamente encontramos se encuentran en la figura 2. Éstas son en principio las *formas* de los compuestos. Así se unen y con esas distancias.

En la tabla 1 se encuentran las energías de

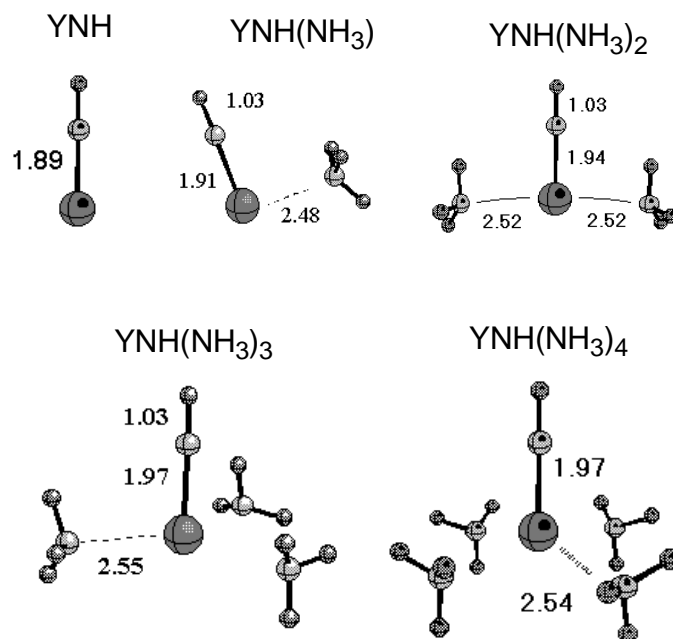


Figura 2. Estructuras optimadas para los compuestos con fórmula  $(YNH(NH_3)_n)$ .

**Tabla 1.** Energías de reacción, en kcal/mol.

Reacción	$\Delta E$ (kcal/mol)
$\text{YNH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{YNH}(\text{NH}_3)$	-21.53
$\text{YNH}(\text{NH}_3) + \text{NH}_3 \rightarrow \text{YNH}(\text{NH}_3)_2$	-20.79
$\text{YNH}(\text{NH}_3)_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{YNH}(\text{NH}_3)_3$	-12.30
$\text{YNH}(\text{NH}_3)_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{YNH}(\text{NH}_3)_4$	-10.73

reacción respectivas que, de acuerdo con la siguiente ecuación:

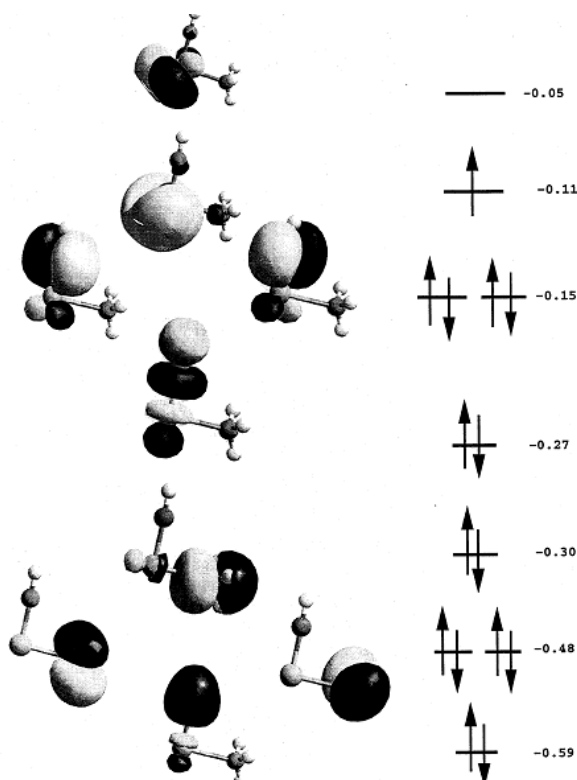


se calculan con la siguiente fórmula:

$$\Delta E = \{E[\text{YNH}(\text{NH}_3)_n]\} - \{E[\text{YNH}(\text{NH}_3)_{n-1}] + E[\text{NH}_3]\}$$

La quinta molécula de amoníaco no se une al compuesto. La distancia entre el nitrógeno de ese amoníaco y el ytrio indica que la molécula cada vez está más lejana, y su energía de reacción es positiva. Por esta razón no se incluye en el análisis.

Lo que se observa de los datos de la tabla es que

**Figura 3.** Orbitales moleculares seleccionados para el compuesto  $\text{YNH}(\text{NH}_3)_3$ .

las dos primeras moléculas de amoníaco se asocian al YNH con mayor facilidad (su energía de reacción es mayor). La tercera y la cuarta moléculas tienen una energía de reacción más pequeña, por lo que se deduce que están más débilmente enlazadas. En la figura 3 se presentan los orbitales moleculares del sistema más sencillo  $(\text{YNH})(\text{NH}_3)$  como ejemplo.

Las flechas de la derecha indican los electrones, y los números son las energías de los orbitales. El primer orbital que aparece es un orbital  $\pi$  de antienlace entre el ytrio y el nitrógeno del NH. El segundo que aparece en la figura es el orbital ocupado más alto en energía, normalmente conocido como el HOMO (por sus siglas en inglés). Este orbital es  $\sigma$  de antienlace entre los mismos átomos que el anterior. A continuación aparecen dos orbitales degenerados, que son  $\pi$  de enlace entre la molécula NH y el ytrio, y otro orbital que es  $\sigma$  de enlace entre los mismos átomos. Los orbitales que siguen sólo le pertenecen al amoníaco, por lo que se llaman orbitales de no-enlace del amoníaco. Este esquema se repite en todos los sistemas. Hay orbitales de enlace y antienlace entre el ytrio y el NH, pero los orbitales del amoníaco son de no-enlace. Con esto se concluye que el compuesto YNH está formado por enlaces covalentes, mientras que no se forma este tipo de enlace con el amoníaco.

De acuerdo con estos resultados teóricos, no hay una razón aparente para que la cuarta molécula de amoníaco no se una al compuesto. Su geometría indica distancias de enlace iguales a las de los otros compuestos, y su energía de reacción es de 10 kcal/mol. Esta energía no es mucha, pero es de enlace. Los orbitales moleculares tienen la misma forma que en los otros compuestos que aparentemente están en el espectro. Con la teoría no podíamos sacar más conclusiones. Era momento de regresar al experimento.

### La teoría, el experimento y la conclusión

Cuando la congruencia entre los resultados experimentales y los teóricos no es muy buena, pueden suceder varias cosas: puede ser que el experimento tenga fallas en la interpretación, o que alguna de las mediciones sea equivocada, o que la aproximación teórica que se utiliza en los cálculos no sea suficientemente buena. En estos casos hay que tener más evidencias teóricas y experimentales. Al analizar los resultados con las personas que hicieron los experimentos resultó que para ellos era difícil detectar productos que tuvieran energías de formación cerca-

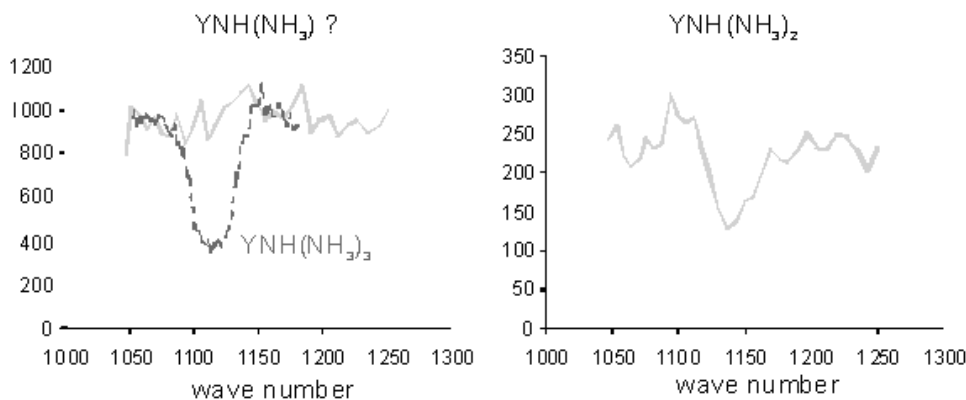


Figura 4. Espectro de infrarrojo para los compuestos estudiados. No se observa la señal para el amoníaco en el compuesto  $\text{YNH}(\text{NH}_3)$ .

nas a 10 kcal/mol, porque las mismas condiciones experimentales promovían la disociación de esos compuestos. Esto es una limitante del propio experimento. La cuarta molécula de amoníaco se asocia débilmente al producto y por eso no puede ser detectada. Con esta información todo parecía estar claro, y así fue como se publicaron los resultados (Simard, 2003).

### La premisa falsa y una nueva conclusión

Mientras el artículo se procesaba, en el laboratorio experimental obtuvieron el espectro de infrarrojo de estos compuestos, también en fase gaseosa. Para sorpresa de todos, el espectro del compuesto  $\text{YNH}(\text{NH}_3)$  no tenía las señales características de la molécula de  $\text{N}_3$ , como se observa en la figura 4.

Calculamos el espectro de infrarrojo del compuesto y observamos que, en teoría, el compuesto sí tenía esas bandas. Entonces, ¿qué estaba pasando? ¿Acaso no había amoníaco en el compuesto? Miramos para atrás para recordar lo que teníamos. Sabíamos que la fórmula molecular del compuesto tenía un átomo de ytrio, dos de nitrógeno y cuatro de hidrógeno, porque eso reportaba el espectro de masas. Supusimos que la fórmula molecular era  $\text{YNH}(\text{NH}_3)$ . Al analizar el espectro de infrarrojo no observamos vibraciones que correspondieran a la molécula de  $\text{N}_3$ . La única suposición que hicimos, la fórmula molecular, tenía que estar equivocada. La fórmula molecular no podía ser  $\text{YNH}(\text{NH}_3)$ , tenía que ser otra que también tuviera un átomo de ytrio, dos de nitrógeno y cuatro hidrógenos. Quizás  $\text{Y}(\text{NH}_2)_2$ . ¿Por qué no? Para saberlo lo calculamos y

efectivamente,  $\text{Y}(\text{N}_2)_2$  resultó ser más estable, 26.5 kcal/mol más estable, que  $\text{YNH}(\text{NH}_3)$ , como se observa en la figura 5.

Para este sistema encontramos incluso un estado de transición que indica una energía de activación de alrededor de 10 kcal/mol, que puede alcanzarse dadas las condiciones experimentales. En el espectro de infrarrojo de este compuesto no se ve la señal de  $\text{NH}_3$ , porque simplemente no está como  $\text{NH}_3$ .

Este resultado abrió la caja de Pandora, porque igual que en este sistema habíamos cometido un

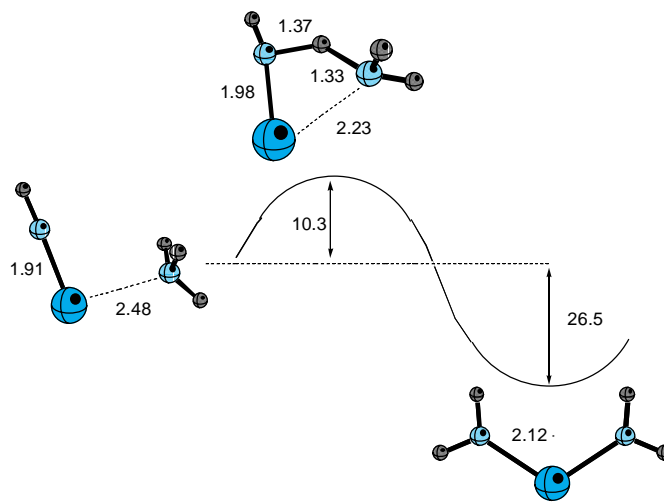
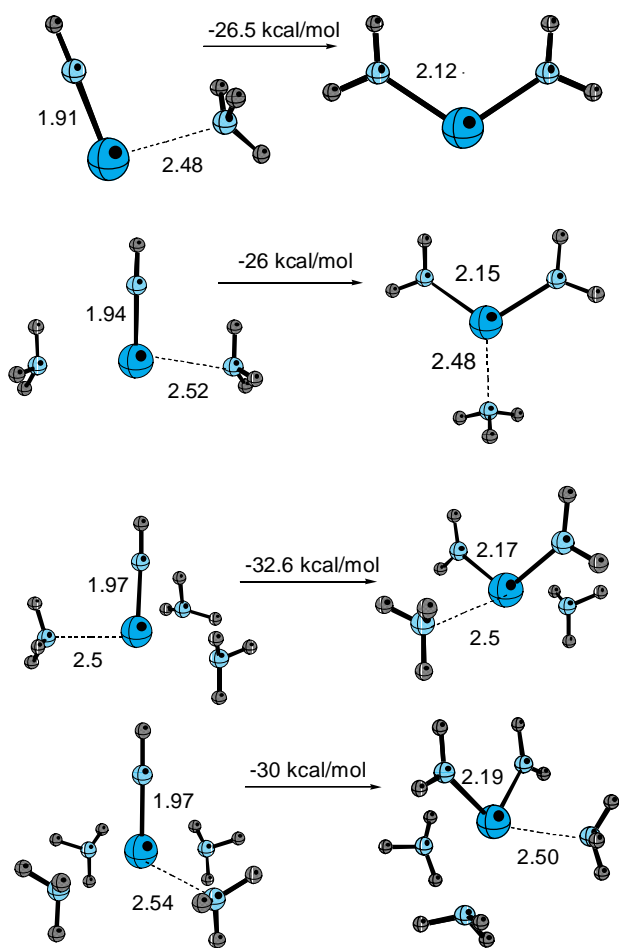


Figura 5. Esquema de reacción para la formación de  $\text{Y}(\text{NH}_2)_2$ . Se indica el estado de transición entre  $\text{YNH}(\text{NH}_3)$  y  $\text{Y}(\text{NH}_2)_2$ .



**Figura 6.** Estructura y diferencia de energía entre los compuestos que comparten la misma fórmula molecular

error, las otras estructuras podían estar equivocadas. Experimentalmente lo que se sabía era la fórmula molecular, y el espectro de infrarrojo que indicaba al menos una molécula intacta de  $N_3$  a partir del compuesto que contiene un átomo de ytrio, tres de nitrógeno y siete hidrógenos. En la figura 6 se presentan los resultados de las posibles estructuras que comparten la misma fórmula molecular (la que resulta del espectro de masas).

En todos los casos, el  $Y(NH_2)_2(NH_3)_n$  es más estable, por más de 25 kcal/mol. El espectro de infrarrojo experimental coincide con el teórico, por lo que tenemos confianza en que estas estructuras corresponden a las que se detectan en el experimento. La pregunta inicial, la que cuestionaba por qué sólo tres moléculas de amoníaco se asociaban con el  $YNH$ , también se responde. La fórmula molecular  $YN_5H_{13}$  no tiene cuatro moléculas de amoníaco, contiene solamente tres. No aparece en el espectro de masas porque la energía de reacción de la tercera molécula de amoníaco también es menor que 10 kcal/mol y por lo tanto, no puede detectarse en el experimento. La nueva conclusión indica que el compuesto con cuatro moléculas de amoníaco no se forma, que en realidad se forma el compuesto  $Y(NH_2)_2$  con moléculas de amoníaco asociadas, y no  $YNH_2$  con moléculas de amoníaco a su alrededor. Así, una explicación que era perfectamente consistente fue derrumbada por un nuevo resultado que nos hizo suponer que una de las premisas era falsa, lo que nos llevó a otra explicación perfectamente coherente (Martínez, 2004).

En este caso las moléculas se comportaron como aquellos amigos que solían tomar cerveza temprano en la mañana. Una sola suposición equivocada nos llevó a una conclusión falsa, al igual que en la fotografía pasamos de creer ver un atardecer a saber que veíamos un amanecer al cambiar una sola de las premisas. ▣

### Bibliografía

- Martínez, A., Simard, B., Rayner, D. M., Di-amidogen Formation in the Reaction of Yttrium with Ammonia, *Journal of Physical Chemistry A*, en preparación, (2004).
- Simard, B., Rayner, D. M., Benichou, E., Mireles, N., Tenorio, F. J., Martínez, A., Solvation of yttrium with ammonia. An experimental and theoretical study, *Journal of Physical Chemistry A*, 107, 9099-9104, (2003).