

00362
2ej.
6



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**ESTUDIO QUIMICO CUANTICO DE LA
INTERACCION ENTRE ATOMOS DE COBRE
Y LA MOLECULA DE NITROGENO**



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(F I S I C A)

P R E S E N T A

MARDONIO SANCHEZ ZAMORA

MEXICO, D. F.

1987.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

CAPITULO I INTRODUCCION.

CAPITULO II FIJACION DE NITROGENO.

II.1	IMPORTANCIA DE LA FIJACION DE NITROGENO	8
II.2	ESTUDIOS BIOQUIMICOS	10
II.3	ESTUDIOS QUIMICOS	11
II.4	COMPLEJOS DE DINITROGENO	11
	2 2	
II.4.1	Titanio, Zirconio Y Hafnio (d S)	12
	3 2 4 1 3 2	
II.4.2	Vanadio (d S), Niobio (d S) Y Tantalio (d S)	13
	5 1 5 1 4 2	
II.4.3	Cromo (d S), Molibdeno (d S) Y Tungstano (d S)	14
	5 2 6 1 5 2	
II.4.4	Manganeso (d S), Tecnecio (d S) Y Renio (d S)	15
	6 2 7 1 6 2	
II.4.5	Hierro (d S), Rutenio (d S) Y Osmio (d S)	17
	7 2 8 1 9	
II.4.6	Cobalto (d S), Rodio (d S) E Iridio (d)	18
	8 2 10 9 1	
II.4.7	Nickel (d S), Paladio (d) Y Platino (d S)	19
II.5	AISLAMIENTO MATRICIAL	20
II.6	REACCIONES DE PROTONACION Y REDUCCION DEL DINITROGENO	22
II.7	DATOS ESPECTROSCOPICOS	24
II.7.1	Datos Estructurales	25
II.7.2	Propiedades Vibracionales	26
II.8	ESTUDIOS TEORICOS	28
II.9	COMPARACIONES ENTRE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y TEORICOS	32
II.10	MODELOS DE REDUCCION DEL DINITROGENO	33

CAPITULO III CALCULOS DE LA INTERACCION CU-N-N.

III.1	DETALLES COMPUTACIONALES	51
III.2	SUPERFICIES DE POTENCIAL; INTERACCION CU-N-N	51
III.2.1	Acercamiento Perpendicular	52
III.2.2	Acercamiento Lineal (Cu---N-N)	54

CONCLUSIONES	56
------------------------	----

APENDICE A METODOS DE CALCULO.

A.1	LA ECUACION DE SCHRODINGER	79
A.2	OPERADOR HAMILTONIANO PARA UN SISTEMA MOLECULAR.	79
A.3	APROXIMACION DE BOHR-OPPENHEIMER	80
A.3.1	La Ecuacion Electronica	80
A.4	METODO VARIACIONAL	80
A.5	LA FUNCION DE ONDA MULTIELECTRONICA	81
A.5.1	El Modelo De Particula Independiente: Los Orbitales	81
A.5.2	El Producto De Hartree	81
A.6	METODO DE CAMPO AUTOCONSISTENTE	82
A.6.1	Energia De Un Sistema De Capa Cerrada	82
A.6.2	Método De Hartree-Fock (HF-SCF).	82
A.6.3	Las Ecuaciones De Roothaan	83
A.7	BASES	84
A.8	CORRELACION ELECTRONICA	85
A.9	INTERACCION DE CONFIGURACIONES (IC)	86

APENDICE B PSEUDOPOTENCIALES.

APENDICE C PROGRAMAS COMPUTACIONALES.

C.1	PHONDO	91
C.2	LSKL	91
C.3	FOCK	91
C.4	CIPSI	92

BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I INTRODUCCION

Las reacciones químicas comunes se inician, por lo general, debido a un aumento de la temperatura del medio, lo cual les da el nombre de reacciones térmicas. Cuando se eleva la temperatura, las moléculas (y/o átomos) reaccionantes, experimentan un aumento en su energía cinética media, que conduce a incrementar el número de colisiones entre los átomos que componen el sistema.

Sin embargo, la agitación térmica no es el único procedimiento por el cual la energía de los átomos y moléculas asciende lo suficiente para causar la reacción química. Se ha visto que los átomos y moléculas absorben radiación de distintas longitudes de onda que los provee de energía suficiente para reaccionar.

A la parte de la química que se especializa en el estudio de tales reacciones se conoce como fotoquímica.

En los últimos años se ha puesto énfasis en la utilización de esta disciplina como una alternativa a los procesos tradicionales. Su objeto de estudio es el efecto de la energía radiante en las reacciones químicas.

Si la cantidad de energía radiante absorbida es la adecuada para crear nuevos estados electrónicos, es posible lograr la ruptura o formación de enlaces entre los átomos que componen las moléculas. A los estados producidos por tal absorción de radiación se les denomina estados excitados.

A nivel atómico y molecular el comportamiento de cualquier sistema obedece las leyes de la mecánica cuántica, por lo que la longitud de onda de los fotones incidentes debe ser la correcta a fin de provocar la transición de los electrones hacia otros niveles cuánticos de energía. Después de la excitación, cualquier sistema tiende a perder la energía absorbida, ya sea, por una emisión de esta, ó por medio de una colisión con otra partícula.

En el caso de la excitación de un átomo, pueden pasar varias cosas según sea la naturaleza de la partícula con la que interacciona. Por ejemplo, si el átomo excitado colisiona con otro átomo, puede ser que el segundo absorba la energía que tiene en exceso el primero, resultando así otro átomo excitado, ó que se dé una reacción que produzca a una molécula diatómica. Si por otro lado la colisión se lleva a cabo con una molécula, puede producirse una molécula excitada debido a la transferencia de energía del átomo excitado hacia la molécula, que se disocia la molécula produciendo una reacción con el átomo, ó que solamente se disocie sin formar complejo alguno con el átomo.

En forma análoga, una molécula activada fotoquímicamente reemitirá la energía absorbida, a menos que sufra una colisión con otro átomo o molécula a la cual pase la energía de excitación. En este caso el producto de la colisión es, a veces, otra partícula activada, una molécula nueva, ó una reacción en la cual la molécula se disocia.

En las reacciones iniciadas por la acción de la luz se modifican las velocidades y mecanismos de reacción y entran en juego nuevos estados electrónicos de las moléculas, provocando nuevos caminos de reacción y con frecuencia cambios químicos bajo condiciones donde la activación térmica no es efectiva.

La velocidad de las reacciones térmicas sin catalizar puede variar solo por cambio de temperatura. En los procesos catalíticos la velocidad de la reacción es función también de la naturaleza del catalizador. Con las reacciones fotoquímicas, sin embargo, la velocidad se modifica además al variar la longitud de onda de la luz. Por lo tanto, es posible aumentar la velocidad de las reacciones a temperaturas ordinarias, lo que en un proceso térmico común solo se lograría a temperaturas considerablemente elevadas.

En la actualidad la mayoría de los procesos industriales se llevan a cabo en base a catalizadores, que son por lo regular compuestos o cúmulos de metales de transición.

La acción de los catalizadores se manifiesta, al igual que en los procesos fotoquímicos, a través de nuevos caminos de reacción en los que los estados electrónicos de las entidades reaccionantes juegan un papel preponderante.

Los catalizadores más comunes son sólidos metálicos altamente dispersos, muchas veces se trata de pequeños agregados atómicos depositados sobre un soporte que hasta hace poco tiempo se consideraba inerte.

Los procesos catalíticos involucran fenómenos muy complejos y su análisis detallado ha sido el área de estudio de numerosos investigadores en los últimos años.

El estudio de tales procesos se ha desarrollado en base a modelos de unos cuantos átomos que se han estudiado tanto desde un punto de vista teórico como experimental, desarrollándose paralelamente las técnicas que los hacen posibles, y solamente en la conjunción de ambos enfoques se ha determinado la naturaleza de los intermediarios así como el camino de reacción.

Una de las técnicas experimentales desarrolladas con este propósito es la denominada aislamiento matricial, que consiste en depositar sobre un gas super enfriado (la matriz) unos cuantos átomos de un metal y analizar mediante diversas técnicas espectroscópicas (UV-visible, ESR, IR) la naturaleza de las posibles especies químicas.

Con esta técnica se puede analizar también el cambio en las especies químicas debido a procesos térmicos o de fotoactivación.

La técnica se desarrolló utilizando gases nobles, Kr, Ar, Xe o inertes N_2 , que luego fueron combinados con otros gases (reactivos) como H_2 , O_2 y CH_4 .

Los estudios fotoselectivos de la reacción entre Cobre e Hidrógeno ($\text{Cu} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Cu-H} + \cdot\text{H}$) /1/ bajo condiciones de aislamiento matricial señalaron que los estados electrónicos del Cu (^2D y ^2P), son reactivos, y que alguno de ellos es el responsable directo de la ruptura del enlace en la molécula de hidrógeno, formando con esto el hidruro metálico.

Para determinar la naturaleza de los intermediarios y el camino de reacción que conduce a la formación de los productos, además de las técnicas espectroscópicas utilizadas hubo la necesidad de realizar estudios teóricos detallados de esta reacción /2-5/.

En el estudio experimental de la reacción entre Cobre e Hidrógeno /1/ se halló una fuerte dependencia del tipo de matriz utilizada. Esto es, la altura de la barrera energética en la reacción $\text{Cu}(^2\text{P}) + \text{H}_2$, en matrices de Kriptón era mucho menor que aquella medida cuando la misma reacción se lleva a cabo en matrices de Nitrógeno. Los estudios espectroscópicos (IR y EPR) revelan una interacción del tipo Van-der Waals entre el metal y el Nitrógeno, dando lugar a compuestos cuya posible estructura es Cu-(N-N)n.

La menor eficiencia en la activación del enlace H-H puede explicarse bajo las siguientes hipótesis a nivel electrónico.

1. La participación del Nitrógeno hace disminuir la donación de carga del Hidrógeno hacia el orbital $4s$ del Cu debido a la aparición de una donación simultánea del par no compartido del Nitrógeno hacia el metal.
2. La retrodonación de carga desde el orbital $4p$ del Cu hacia el orbital desocupado π^* del Hidrógeno se disminuye por la coexistencia de una donación electrónica del mismo orbital del Cu hacia el orbital desocupado π^* del Nitrógeno.

Por otra parte, el descubrimiento de esta interacción está íntimamente relacionado con el problema de fijación de nitrógeno. Y mediante el entendimiento a nivel electrónico del mecanismo de activación del enlace H-H, se podría llegar al diseño de un sistema catalítico de reducción del nitrógeno. Como se puede imaginar fácilmente, este objetivo se reviste de tremenda importancia y repercusión. Todo lo anterior fundamenta el estudio a nivel electrónico de la interacción Cobre-Nitrógeno, siendo esto la parte medular de esta tesis.

El enfoque en este trabajo equipara al seguido en el minucioso estudio de la interacción Cu-H-H, que permitió establecer el papel fundamental que juegan los estados excitados en la disociación de la molécula de hidrógeno /2-5/.

En resumen, se puede decir que los cálculos teóricos SCF y de interacción de configuraciones (IC) de la interacción Cu-N-N, ponen de manifiesto la participación de los estados excitados ^2D y ^2P del cobre, como los responsables de la captura de la molécula de nitrógeno, y los estados ^2D y ^2S como los causantes

de la formación del complejo.

Los resultados de esta tesis coinciden con los obtenidos experimentalmente en el estudio de la interacción del Nitrógeno con los metales de transición, es decir, en condiciones normales el Nitrógeno solamente interacciona con los átomos metálicos que poseen capas d abiertas, lo que explica la ausencia de complejos de Nitrógeno con el Cobre (en estado base) en los estudios experimentales. De otra manera, la formación de un complejo cobre-nitrógeno es posible solamente mediante la formación de un complejo intermediario que contenga al metal en algún estado excitado, para posteriormente pasar al estado base por medio de una transición no radiativa (desde el estado excitado hasta el estado base), que le permita al complejo almacenar una cantidad de energía suficiente para saltar una barrera de potencial, y de ahí pasar a formar el complejo activado con el cobre en su estado electrónico más bajo /39-40/. El proceso anterior no se presenta en forma común en los estudios tradicionales de fijación de nitrógeno /6-24 y 28-35/. Por consiguiente, este resultado, junto con lo expuesto al principio de este párrafo, dan una explicación de porque son escasos los complejos de cobre nitrógeno.

A fin de poder analizar y comprender con más detalle la naturaleza de esta interacción, es necesario hacer una revisión de los estudios teóricos y experimentales de la interacción entre los metales de transición y el dinitrógeno.

En el capítulo II se hace una exposición detallada, experimental y teórica, de los complejos de dinitrógeno formados con algunos metales de transición. La importancia fundamental de este capítulo es entender que factores electrónicos y geométricos son los que gobiernan a los mecanismos de captura y activación de la molécula de nitrógeno para poder comprender más a fondo la esencia de la interacción que existe en la formación de complejos con el cobre.

El capítulo III contiene toda la información relativa a los cálculos de la interacción Cu-N₂.

Podemos resumir los resultados de este estudio en las siguientes líneas:

1. Se encontró que la geometría de acercamiento lineal es más favorable que la geometría de acercamiento perpendicular.
2. Comparando el comportamiento de los tres estados electrónicos del cobre, es claro que el estado 2P es el que lleva a cabo la captura de la molécula de nitrógeno en forma más eficiente que los otros dos estados. De estos dos estados, el que corresponde al 2D, también es capaz de lograr la captura de la molécula, aunque no como el 2P, y el estado 2S, no obstante, siendo el de energía más baja (entiendase estado basal), no posee tal capacidad.
3. Existe la posibilidad de que se formen complejos de dinitrógeno con Cobre en estado excitado, ó en estado basal. En el acercamiento lineal se tiene un enlace con el Cobre en estado 2D de -28.49 Kcal/mol y para el Cobre en estado 2S un enlace de -15.19 Kcal/mol (en ambos sistemas la distancia de

equilibrio es de 2.22 u.a.).

4. La interacción, en ambos casos, no es tan eficiente como para activar el enlace de la molécula de nitrógeno.
5. La transferencia de densidad de carga del cobre hacia el nitrógeno es de magnitud considerable (0.325). Prácticamente esta transferencia, es totalmente hacia el nitrógeno más cercano al metal (.294). Esta desigualdad de carga tan evidente es debida, entre otras cosas, a la geometría de acercamiento.

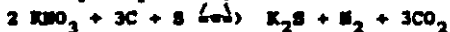
Por último se presentan una serie de apéndices los cuales contienen un esbozo de la herramienta teórica y computacional que se necesitó para llevar a cabo el presente estudio.

CAPITULO II FIJACION DE NITROGENO

II.1 IMPORTANCIA DE LA FIJACION DE NITROGENO

Como es sabido, el Nitrógeno es el gas más abundante en la atmósfera y se presenta en forma natural como una molécula diatómica. Debido a su triple enlace es una de las especies más estables que se encuentra en la naturaleza. Esto obviamente implica una gran cantidad de energía que se desprende al formarse el enlace, o que se requiere para romperlo. La estabilidad se manifiesta más claramente en sus altas barreras energéticas para oxidación y reducción directa (el potencial de ionización es de 15.6 eV. y la afinidad electrónica es de 3.6 eV.), y en la separación existente entre sus tres enlaces (5.41, 2.64 y 1.65 eV., para el primero, segundo y tercer enlaces respectivamente).

A causa de esta gran estabilidad termodinámica del Nitrógeno gaseoso, muchas reacciones que producen N_2 son explosivas. Por ejemplo, cuando la pólvora negra (que es una mezcla de nitrato de potasio, carbón vegetal y azufre) se hace arder, se produce una reacción rápida y exotérmica:



La nitrocelulosa y la nitroglicerina, descubiertas a mediados del siglo XIX, son explosivos más poderosos que la pólvora negra y por lo tanto debe tenerse mucho cuidado al manejarlos.

En 1888, Alfred Nobel encontró un medio de manejar la nitroglicerina líquida con mayor seguridad, absorbiéndola en arcilla fina para estabilizar el compuesto. A la mezcla resultante se le conoce como dinamita. El empleo y éxito de la dinamita se reflejan en la gran fortuna que Nobel dejó para distribuirse entre aquellos científicos que se hallan destacado por abrir nuevos caminos para el desarrollo de la investigación científica, a través de los premios que llevan su nombre.

Sin embargo, la importancia del Nitrógeno no se debe a su aplicación para producir compuestos explosivos, más bien, su importancia fundamental radica en su utilización para producir compuestos nitrogenados (fertilizantes) que ayudan a solucionar un problema de suma importancia: la producción de alimentos.

El nitrógeno toma parte en la composición de sustancias biológicas, que son determinantes para la continuidad de la vida, tales como proteínas y ácidos nucleicos, entre otros.

De estos compuestos orgánicos dependen una gran variedad de procesos vitales conocidos.

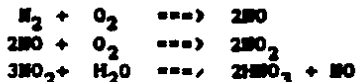
Las proteínas se componen básicamente por aminoácidos que son compuestos de nitrógeno con un grupo amino (NH_2), que le da las propiedades básicas, y un grupo carboxilo (COOH), que le da las propiedades ácidas. Algunas proteínas son puramente estructurales (son constituyentes de: piel, cabello, fibras musculares, etc.), muchas más tienen funciones catalíticas (enzimas), otras ejercen funciones reguladoras (hormonas), y el resto participan en mecanismos de defensa inmunológica (anticuerpos). Esto da una idea de la tremenda importancia que tiene el nitrógeno en los procesos biológicos.

El nitrógeno forma el 83% de la composición del aire, no obstante, aunque es abundante no se utiliza directamente en forma gaseosa, por lo que su conversión en compuestos útiles es de interés: este problema ha recibido mucha atención de los investigadores en los últimos 10 años, creándose inclusive en algunos países instituciones dedicadas específicamente al estudio de la fijación de Nitrógeno.

Dentro de la infinidad de procesos naturales, existen unas bacterias en las raíces de algunas leguminosas (llamadas nitrogenantes), que pueden fijar el Nitrógeno atmosférico en forma de NH_3 y suministrar compuestos nitrogenados al suelo para que los utilicen otras plantas.

Esta fijación reductiva del Nitrógeno a amoníaco NH_3 por medios naturales representa un 63% del total de nitrógeno fijado.

También se conocen procesos de fijación oxidativa directa del nitrógeno como ácido nítrico, durante las tormentas eléctricas (esto representa un pequeño porcentaje del total del Nitrógeno fijado).



Dado el desproporcionado crecimiento demográfico, existe una demanda creciente de fertilizantes (compuestos nitrogenados) para la producción de alimentos. Lo que hace deseable el diseño de un proceso que permita la fijación reductiva del Nitrógeno del aire.

Existe actualmente un proceso de fijación sintética del Nitrógeno y es el proceso Haber:

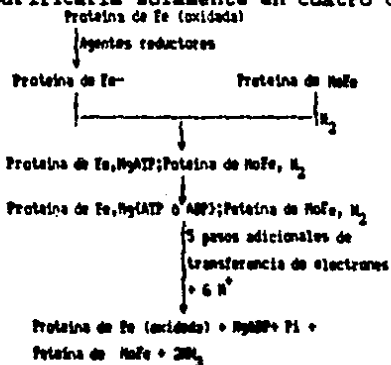


pero para que este proceso sea productivo se necesitan más de 1000 atmósferas de presión, cerca de 500 °C y óxidos de metal pesado (Fe) como catalizadores, lo que hace al proceso altamente costoso e ineficiente. Anualmente se producen más de veinte millones de toneladas de amoníaco por este método. Una parte se utiliza directamente como fertilizante y el resto para sintetizar compuestos nitrogenados. Con este proceso se produce alrededor

del 25% del total del Nitrogeno fijado. Estas son razones más que suficientes, para justificar el gran impulso dado al estudio de la fijación biológica del Nitrogeno y a su simulación química, con el objeto de poder crear en un futuro no muy lejano un nuevo sistema catalítico de fijación de Nitrogeno, bajo condiciones normales, que pueda competir con los procesos naturales.

11.2 ESTUDIOS BIOQUIMICOS

La nitrogenasa es la enzima responsable del proceso de fijación del Nitrogeno. A pesar de que se han realizado numerosos estudios tendientes a la determinación de la estructura, composición y mecanismos de funcionamiento de las unidades de esta enzima, hasta la fecha los bioquímicos solo han logrado aislar la nitrogenasa de alrededor de 20 microorganismos y purificarla solamente en cuatro casos.



Esquema I. Mecanismo de acción de la nitrogenasa.

Todos estos trabajos coinciden en afirmar que la nitrogenasa está compuesta principalmente por unidades que contienen Hierro (Fe), Azufre (S) y Molibdeno (Mo). La mayor unidad encontrada tiene un peso molecular aproximado de 220,000 y depende del microorganismo particular. Esta unidad está formada por cuatro subunidades, cada una de estas contiene un átomo de Mo y alrededor de 20 a 30 átomos de Fe, como también un número igual de átomos de S (estos números dependen también del organismo en cuestión). La menor unidad aislada tiene un peso molecular que oscila entre 55,000 y 70,000. También contiene las mismas subunidades y cuatro átomos de Fe y S por molécula. Estos dos tipos de unidades de la enzima (MoFe y Fe) son necesarias para la actividad enzimática de la nitrogenasa.

Los estudios espectroscópicos (EPR, MosbaGer y UV) revelan un agrupamiento en cúmulos del Fe y el S encontrándose en ambas proteínas el complejo Fe_4S_4 .

Indirectamente las técnicas espectroscópicas apoyan la idea de que el Mo es el que proporciona el sitio activo para la reducción del nitrógeno, pero aún no existe una prueba experimental que lo compruebe sin duda alguna. Como resultado de estos estudios se han hecho modelos del mecanismo de acción de la nitrogenasa para fijar el nitrógeno. Uno de ellos se presenta simplificado en el esquema I.

En primer lugar la proteína de Fe es reducida por varios agentes. En seguida la asociación con sales de magnesio de ATP, disminuye su potencial redox de 280 a 400 mV, se ignora si este cambio es esencial en el proceso. De cualquier modo, la proteína de Fe se une a la proteína de MoFe y MgATP para formar un complejo, donde aparece una transferencia de electrones hacia la proteína MoFe y de esta al enlace del dinitrógeno. Finalmente, después de una serie de transferencias sucesivas de electrones, junto con una transferencia de protones del agua hacia el dinitrógeno, se produce MgADP, fosfato inorgánico (Pi), y amoníaco obteniéndose como resultado final la regeneración de las proteínas hasta llegar a su estado inicial. Este mecanismo excluye la interacción del Fe con el Nitrógeno, pero cabe la posibilidad de que exista una participación de este metal en el sitio activo.

II.3 ESTUDIOS QUIMICOS

Los grandes avances logrados en los últimos años en materia de fijación de Nitrógeno son consecuencia directa de las investigaciones realizadas para dilucidar el mecanismo de acción del Fe y del Mo en la nitrogenasa y en los catalizadores de bajas temperaturas y presiones, para producir hidruros de nitrógeno y compuestos orgánicos de este.

Durante los trabajos concernientes al estudio de la naturaleza de la interacción Metal-dinitrógeno, se logró, a partir de entonces, la sintetización de un sin número de complejos de dinitrógeno que exhiben una variedad de formas de coordinación con propiedades nuevas e interesantes.

Un avance muy importante en este campo fue el descubrimiento de reacciones de algunos de estos complejos, que producen hidruros de Nitrógeno y especies Nitrógeno-Carbon. Esto generó grandes esperanzas para los químicos en la búsqueda de un mecanismo de reducción del Nitrógeno molecular que proceda bajo condiciones normales.

En las siguientes secciones se presentan los resultados más relevantes que hasta el momento se tiene sobre el problema.

II.4 COMPLEJOS DE DINITROGENO

Después del aislamiento del primer complejo de dinitrógeno: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+} \text{X}_2^- (\text{X} = \text{I}^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-)$, hecho por Allen y Senoff en (1965), se han sintetizado e investigado una variedad de

complejos de dinitrógeno con metales de transición.

Principalmente se ha puesto énfasis en el estudio de las propiedades reductivas del Mo y el W por ser unos de los metales más reactivos. Esto es, proveen de invaluable precusores para la síntesis de derivados con enlaces N-H y N-C. Sin embargo, las investigaciones sobre las propiedades de otros metales de transición, también proporcionan información de suma utilidad, que contribuye en gran medida a entender la naturaleza de la interacción entre el Metal y el dinitrógeno.

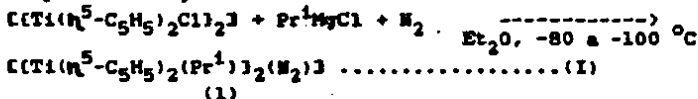
Por otro lado, el empleo de la técnica de aislamiento matricial se ha incrementado, ofreciendo una nueva clase de especies que son poco comunes. Como este campo queda al margen del tratamiento tradicional de la química inorgánica y como su uso generó la idea de concebir este trabajo, lo trataremos en un punto aparte.

Se hará la presentación de los complejos de dinitrógeno con su correspondiente reacción de sintetización de acuerdo a la familia química a la que pertenece cada metal. Esto es, conforme el número de electrones en la capa d del metal aumenta (electrones de valencia).

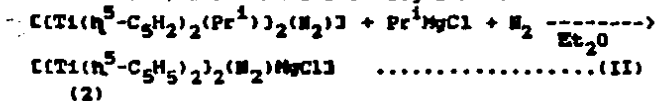
II.4.1 Titanio, Zirconio Y Hafnio (d2s2)

Esta área de la química organometálica ha sido extensamente estudiada después de la sintetización del primer complejo de diciticlopentadieniltitanio.

Gracias a las técnicas espectroscópicas y al desarrollo alcanzado en las técnicas experimentales de preparación se han aislado complejos muy variados con este y con otros grupos de metales. Por ejemplo, una manera de obtener complejos de dinitrógeno es por reemplazo directo de algún ligando neutro o anión por dinitrógeno como en el caso de la reacción:



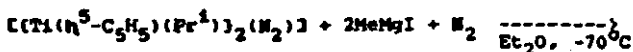
También es posible obtener un complejo de dinitrógeno a partir de otro, como en el caso siguiente:



el cual presenta una frecuencia vibracional de 1255 cm^{-1} que corresponde al Nitrógeno ($\nu(N_2)$).

Si en lugar de Pr^1MgCl se usa $MgMgI$ se obtiene:

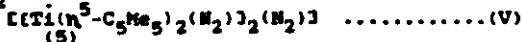
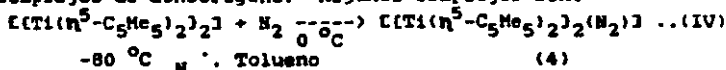
* Al final de este y el siguiente capítulo se encuentra una tabla que contiene el significado de todos los términos usados, así como también todas las tablas y figuras del capítulo.



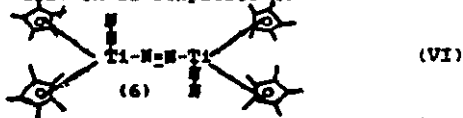
con una frecuencia vibracional $\nu(\text{N}_2)$ de 1280 cm^{-1} .

Existe otra forma de preparación de complejos de dinitrógeno, que no se presenta en esta serie de metales, por lo que la discutiremos más adelante.

Los complejos arriba mencionados que contienen Titanoceno: $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ son muy difíciles de caracterizar. Por lo que, se ha preferido estudiar compuestos similares más estables que se obtienen de sustituir (C_5H_5) por (C_5Me_5) . Con este compuesto es posible preparar y caracterizar de una manera más completa complejos de dinitrógeno. Algunos complejos son:



Se ha hecho estudios del compuesto 4 usando rayos X, obteniéndose una unidad lineal Ti-N-Ti. Por otro lado, el espectro NMR del complejo 5 se ha interpretado como una mezcla de dinitrógenos enlazados en forma lineal y perpendicular a la vez como en el compuesto 6.



Se ha logrado aislar un complejo similar a 6 con Zr, que se obtiene de la reducción de $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2]$ con N_2 para dar $[(\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{N}_2))_2(\text{N}_2)]$ (7). La estructura de este compuesto, determinado por rayos X, presenta dos dinitrógenos terminales y uno en puente como en VI.

No hay indicios todavía de la existencia de complejos de dinitrógeno con Hafnio.

II.4.2 Vanadio ($d3s2$), Niobio ($d4s1$) Y Tantalio ($d3s2$)

Hasta el momento no se ha registrado la existencia de complejos de dinitrógeno con Vanadio, solamente se sabe que soluciones alcalinas de Vanadio(II) y Manganeso son eficientes para reducir dinitrógeno a Hidrazina.

Recientemente se encontró que la reacción del complejo $[\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ con Bu^nLi , en éter bajo Ar con 0.1% de N_2 y O_2 , produce el complejo $[(\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Bu}^n)_2(\text{O}_2)(\text{N}_2)]$ (8).

La presencia de dinitrógeno se confirmó por la banda IR en 1740 cm^{-1} perteneciente a $\nu(\text{N}_2)$.

También se han logrado aislar compuestos con Ta, por ejemplo $[(\text{Ta}(\text{CHCMe}_3)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{PMe}_3)_2)_2(\text{N}_2)]$ (9) que se han caracterizado con el uso de la difracción de rayos X, hallándose una distancia Metal-dinitrógeno de 1.837 Å y una distancia M-N de 1.298 Å, donde el dinitrógeno se coordina en forma lineal con los dos átomos de Tantalio formando un puente entre estos.

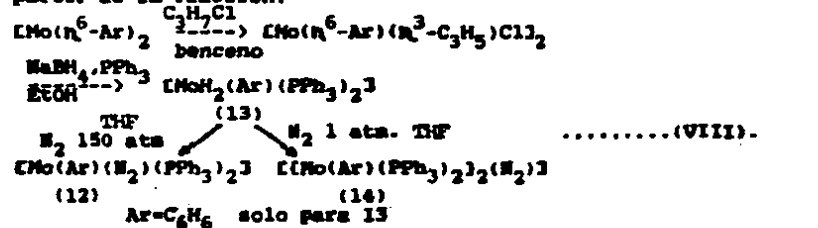
II-4.3 Cromo (d5s1), Molibdeno (d5s1) Y Tungsteno (d4s2)

El Cromo se ha encontrado en complejos que contienen ligandos de hidrocarburos cíclicos. Regularmente estos se preparan por la sustitución de un ligando como el ciclopentano:



El mesitileno y el hexametilbenceno, análogos de 10, son preparados por el desplazamiento de monóxido de carbono de $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{Ar})(\text{CO})_2]$ ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$, o C_5Me_6) por N_2 bajo irradiación UV. Los cambios que ocurren en la solución durante esta reacción sugieren que el dinitrógeno de $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{Ar})(\text{CO})_2\text{N}_2]$ se pierde, para luego producir especies dinucleares, tal es el caso de $[[\text{Cr}(\text{C}_6\text{Ar})(\text{CO})_2\text{N}_2]]$ (11).

También el Molibdeno forma compuestos con ligandos de hidrocarburos aromáticos. El primer reporte fue, la síntesis del complejo $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (12) a partir de la reacción:



Como se ve del esquema anterior también es posible obtener 14 a partir de tratar el dihidruro 13 con Nitrógeno a 1 atmósfera.

Haciendo reaccionar al complejo mononuclear:

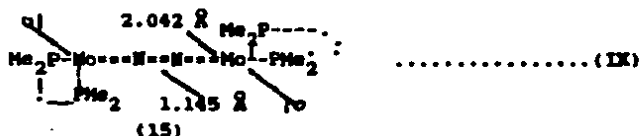
$$[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{H}_2)(\text{PPh}_3)_2] \text{ (12)} \text{ con } [\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Me}_2\text{Co})(\text{dmpc})\text{JBF}_4$$

se obtiene un complejo heteronuclear:

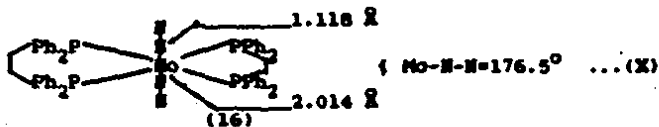
$$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{Me})(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{H}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dmpc})\text{JBF}_4 \text{ (15)}$$

el cual tiene una frecuencia $\nu(\text{N-N})$ de 1930 cm^{-1} .

El Mo y N pueden formar además compuestos con fosfinas terciarias. Entre otros, pueden formar un complejo análogo a 14, a partir de la reducción de:

$$[\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3)(\text{dmpc})\text{JPf}_6, \text{ en THF bajo dinitrógeno para dar, } [\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{dmpc})(\text{H}_2)] \text{ (15), cuya estructura se determinó por difracción de rayos X.}$$


Si en la preparación de 12 a partir de 13 se añade una fosfina dterciaria, dppe, se obtiene como resultado $[\text{Mo}(\text{H}_2)_2(\text{dppe})_2] \text{ (16)}$. La caracterización de este complejo se realizó mediante rayos X. Se obtuvo una configuración trans como se muestra en la figura.



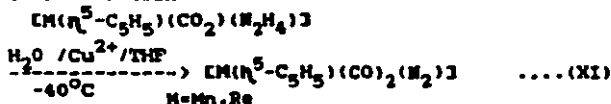
Este complejo 16 tiene su correspondiente análogo de N $[\text{M}(\text{H}_2)_2(\text{dppe})_2] \text{ (17)}$.

II.4.4 Manganeso (d5s2), Tecnecio (d6s1) Y Renio (d5s2)

Todos los complejos de manganeso aislados hasta la fecha contienen ligandos de pentadienilo. El primero que se sintetizó $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{H}_2)] \text{ (18)}$, se preparó a partir de $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Co})_2(\text{thf})] \text{ (19)}$ expuesto a altas presiones de H_2 .

Otra forma de preparar 18 utiliza una manera distinta a las presentadas en el punto 2.4.1. La preparación consiste en hacer reaccionar el compuesto particular en el punto donde se halle un ligando N_2 o N para producir un nuevo complejo de nitrógeno.

Esto se ve en la reacción:



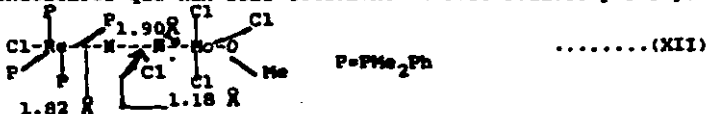
Otro complejo de Mn totalmente caracterizado es :

$[Mn(\eta^5-C_5H_4Me)(CO)_2(N_2)]$ (20) preparado a partir de la reacción de 19 con diazetano en una mezcla de éter y THF.

No se han encontrado complejos de dinitrógeno con Tecnecio. Pero en el caso del Renio, se han aislado complejos mononucleares como los expuestos en la ecuación XI y complejos polinucleares que forma con otros metales. Por ejemplo, se ha visto que el complejo de Renio(I) $[ReCl(N_2)(PMe_2Ph)_4]$ (21) se comporta como ligando en presencia de otros centros metálicos para dar complejos dinucleares o trinucleares con el dinitrógeno como puente. Con Titanio forma un complejo a partir de la reacción del tetracloruro de titanio con 21 para dar $[TiCl_4(N_2)ReCl(PMe_2Ph)_2]_2(CH_2Cl_2)$ (22) que tiene una frecuencia $\nu(N_2)$ de 1812 cm^{-1} en su espectro IR.

El compuesto 21 desplaza un ligando thf de $[CrCl_3(thf)_3]$ para dar $[CrCl_3(N_2)ReCl(P-Me_2Ph)_4(thf)_2]$ (23) con $\nu(N_2)$ en 1860 cm^{-1} .

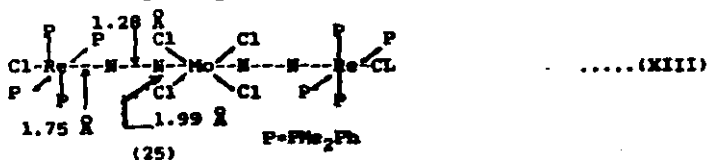
Con Molibdeno se han logrado aislar complejos binucleares y trinucleares que han sido totalmente caracterizados por rayos X.



Un complejo binuclear es $[MoCl_4(OMe)((N_2)ReCl(PMe_2Ph)_4)]$ (24) preparado por la reacción de 22 y $[MoCl_4(thf)_2]$ en diclorometano en presencia de metanol. Su $\nu(N_2)$ está en 1660 cm^{-1} y la distancia del enlace N-N es mayor comparada con la de (21). Este alargamiento del enlace viene acompañado por una reducción en las distancias Re-N y Mo-N de 1.82 Å y 1.90 Å respectivamente comparadas con los valores típicos de 1.97 Å para Re-N y 2.13 Å para Mo-N.

Por último mencionaremos la síntesis del complejo trinuclear $[MoCl_4((N_2)ReCl(PMe_2Ph)_4)_2]$ (25) a partir de la reacción de dos equivalentes de 21 con $[MoCl_4(PPh_3)_2]$ en diclorometano. Este complejo presenta su $\nu(N_2)$ en 1800 cm^{-1}

y el análisis de rayos X confirma una estructura lineal del compuesto $\text{Re-N}_2\text{-Mo-N}_2\text{-Re}$.



II.4.5 Hierro (d6s2), Rutenio (d7s1) Y Osmio (d6s2)

El Fe puede formar complejos de dinitrógeno con ligandos de hidrocarburos cíclicos, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})]_2(\text{N}_2)]^{2+}$ (26) a a partir de la sustitución fotoquímica de un CO por N_2 en el complejo $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Co})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ en acetona a -30°C .

Existe un complejo $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dmpe})]_2(\text{N}_2)]^{2+}$ (27) análogo de 26, que contiene dmpe en lugar de dppe, preparado al extraer el ligando I de $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dmpe})\text{I}]$ con tetrafluorobato en acetona a 0°C bajo nitrógeno. La frecuencia vibracional en el espectro Raman es de 2054 cm^{-1} .

Con fosfinas terciarias puede formar complejos mediante la sustitución de dos Hidrógenos en $[\text{FeH}_2(\text{PR}_3)_2]$ para dar: $[\text{FeH}_2(\text{N}_2)(\text{PR}_3)_3]$ (28) con $(\text{PR}_3 = \text{PEtPh}_2, \text{PBu}^t\text{Ph}_2, \text{PFPh}_2, \text{ y PPh}_3)$.

Se puede sintetizar $[\text{FeH}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ (29) añadiendo N_2 al complejo $[\text{FeH}(\text{dppe})_2]\text{BPh}_4$ a presión atmosférica en THF. El complejo 29 es más estable que su análogo de depe, el cual ha sido preparado por la extracción de un ion halogenuro de $[\text{FeHCl}(\text{depe})_2]$ bajo dinitrógeno.

Un ion halogenuro en los complejos $[\text{FeCl}_2(\text{P-P}_2)]$ ($\text{P-P}_2 = \text{dmpe, depe}$) es fácilmente desplazado por metanol, y la reacción subsiguiente con dinitrógeno y el ion tetraetilborato produce: $[\text{FeCl}(\text{P-P}_2)]_2(\text{N}_2)]\text{X}[\text{BPh}_4]_2$ (30).

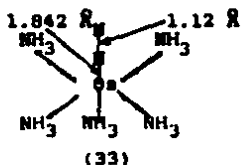
Para estos complejos se ha encontrado una banda débil en sus correspondientes espectros IR en 2081 cm^{-1} asignada a $\nu(\text{N-N})$.

El Rutenio también puede formar compuestos análogos a 28 con las fosfinas terciarias $[\text{RuH}_2(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (31) a partir de la reducción con trietilaluminio de $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$ en dietil éter a temperatura ambiente bajo dinitrógeno. Este complejo es estable en presencia de aire y tiene una $\nu(\text{N}_2)$ a 2147 cm^{-1} en

el espectro IR.

El primer complejo de dinitrógeno sintetizado fue con Rutenio, preparado a partir de la reacción de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ con N_2O para dar $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]$ (32).

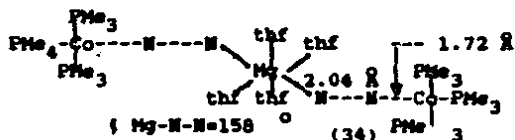
El Osmio también puede formar parte en complejos de dinitrógeno como $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Cl}_2$ (33) cuya estructura, confirmada con rayos X, se presenta en la figura siguiente.



.....(XIV)

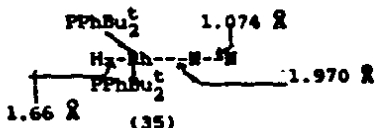
II.4.6 Cobalto (d7e2), Rodio (d8e1) E Iridio (d9)

Si se emplea magnesio para reducir el compuesto $[\text{CoCl}_2(\text{PMe}_3)_2]$, se produce un complejo de dinitrógeno que contiene un puente dinitrógeno-magnesio entre los átomos de cobalto como se ve en la figura.



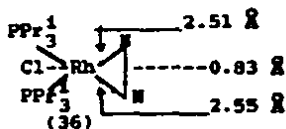
.....(XV)

El Rodio también es capaz de formar complejos de dinitrógeno estables como $[\text{RhH}(\text{N}_2)(\text{PPhBu}^t)_2]$ (35) que se forma a partir de la reducción de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ por una amalgama de Sodio y esto en presencia de N_2 . El estudio con rayos X da una estructura lineal para H-Rh-N-N como se muestra.



.....(XVI)

Este metal es uno de los pocos que forman complejos con estructuras donde el dinitrógeno se coordina en forma perpendicular. Tal es el caso del complejo $[\text{RhCl}(\text{N}_2)(\text{PPr}^i)_2]$ (36) que se muestra en la figura.



....(XVII)

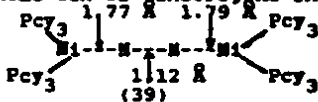
La distancia tan corta en el enlace N-N se explica por la gran agitación térmica y el desorden imperantes en el complejo.

Después de una larga serie de reacciones se ha logrado aislar el complejo $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (37) cuyos estudios espectroscópicos revelan la presencia de N_2 por la fuerte banda de 2105 cm^{-1} en su espectro IR.

Por último, si el compuesto 37 se hace reaccionar con $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Me}$ se produce un complejo de dinitrógeno con Ir (II) dado por $[\text{Ir}(\text{Me})\text{Cl}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (38).

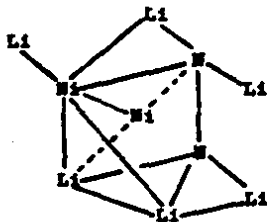
II.4.7 Nickel (d8s2), Paladio (d10) Y Platino (d9s1)

El níquel es un metal que también forma complejos de dinitrógeno con varias maneras de coordinación del mismo. Por ejemplo, el complejo $[\text{Ni}(\text{Pcy}_3)_2(\text{N}_2)]$ (39), que se produce mediante la reducción de $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ con AlMe_3 en tolueno y en presencia de Pcy_3 y N_2 . Este complejo presenta una estructura lineal con el dinitrógeno en puente.



..(XVIII)

Un complejo poco usual del Níquel que presenta dinitrógeno coordinado lateralmente y ha sido preparado haciendo reaccionar $[\text{Ni}(\text{CDT})]$ (CDT=trans-alfa-1,5,9,-ciclodicatrieno) con fenil litio y dinitrógeno en dietil éter, se presenta en la figura siguiente.



...(XIX)



(40)

Para terminar, cabe mencionar que hasta la fecha no existen evidencias de complejos de dinitrógeno con paladio y platino (excepto en experimentos de aislamiento matricial).

II.5 AISLAMIENTO MATRICIAL

La técnica de aislamiento matricial consiste en la condensación simultánea de átomos metálicos y gases nobles puros (Ar, Kr, Xe y N_2) o mezclas de estos (N_2 /Kr, N_2 /Ar, etc.) a temperaturas que oscilan entre 6 y 25°K, que se atrapan en una matriz sólida.

En estudios utilizando esta técnica se ha reportado la formación de especies poco usuales de complejos de dinitrógeno, donde el dinitrógeno interactúa directamente con el átomo de metal. La caracterización de estos complejos provee de información muy valiosa para entender la naturaleza del proceso de interacción metal-dinitrógeno.

Siendo consistentes con nuestra presentación anterior coenzaremos con los metales Ti, V, Nb, y Cr, que son capaces de formar especies binarias $[M(N_2)_x]$ ($x=1,12$) con el dinitrógeno.

En el caso del Titanio, se tiene que, cuando se condensa con una mezcla N_2 /Ar se obtiene una banda espectral IR asignable a N_2 , que confirma una estructura $Ti(N_2)_6$ (41). Para el Vanadio se encuentra que al condensarse junto con N_2 puro en una razón de 1:10⁴ a 20 - 25°K da una matriz con un espectro IR que sugiere las estructuras $[V(N_2)_6]$ y $[V(N_2)_{12}]$. En este caso aparece una cuestión que es importante mencionar. Cuando se hace la condensación a 8-12 K el espectro UV presenta unicamente al vanadio atómico. Una explicación razonable de este hecho es que la energía de activación para enlazar al dinitrógeno y formar el complejo, depende fuertemente de la energía térmica de la matriz a la temperatura de condensación.

El Niobio presenta reacciones semejantes en mezclas de N_2 /Ar a 14°K que producen espectros IR en la región 1850-2200 cm^{-1} con estructuras posibles $[Nb(N_2)]$ (42) y $[Nb(N_2)_4]$ (43). El Cromo en particular puede formar complejos de dinitrógeno de la forma $[Cr(N_2)_x]$ ($x=1,6$) (44) con la característica de que en algunos casos el dinitrógeno se enlaza al átomo metálico en forma lateral.

Los metales Fe y Co forman complejos de dinitrógeno mediante fotoreacciones muy similares. Esto es, la fotólisis de $[Fe(CO)_2(NO)_2]$ y $[Co(CO)_3(NO)]$ en matrices de N_2 producen las especies $[Fe(CO)(N_2)(NO)_2]$ (45) y $[Fe(N_2)_2(NO)_2]$ (46), y $[Co(CO)_2(N_2)(NO)_2]$ (47) y $[Co(CO)(N_2)_2(NO)_2]$ (48) respectivamente. Si se cambia la matriz de Nitrógeno por una matriz de Ar/metano se obtienen los compuestos intermedios $[Fe(CO)(NO)_2]$ y

[Co(CO)₂(NO)], que sugieren la expulsión del ligando carbonilo como el primer paso del proceso fotoquímico.

Por otro lado el Pd y Pt forman especies del tipo [M(N₂)_x] (M=Pd, Pt; x=1,2,3) y [M(O₂)_y(N₂)_x] (M=Pd,Pt; y=1,2;x=1,2).

El espectro infrarrojo del [Pd(N₂)₂] (49) revela la formación de enlaces con estructura lineal del dinitrógeno, mientras que el espectro del [Pt(N₂)₂] (50) presenta a los dinitrógenos enlazados en forma perpendicular al átomo de platino.

Los complejos con Niquel son los más estudiados hasta el momento, habiéndose encontrado varias especies interesantes con dinitrógeno solo o junto con Oxígeno y Monóxido de Carbono. Las especies [Ni(N₂)_x] (x=1,2,3, o 4) (51) se han encontrado en la condensación de átomos de Ni con mezclas de N₂/Ar. Pero si la mezcla consiste de N₂/O el espectro infrarrojo produce dos bandas muy bien definidas en la region 972 - 977 cm⁻¹ correspondiente a ν(O₂) y a 2242-2282 cm⁻¹ de ν(N₂). Los complejos producidos son [Ni(O₂)(N₂)₂] (52) y [Ni(O₂)(N₂)₂] (53), con el O₂ ligado lateralmente y dinitrógenos ligados en forma lineal.

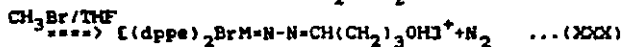
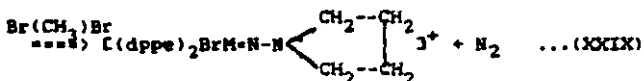
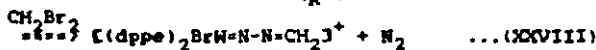
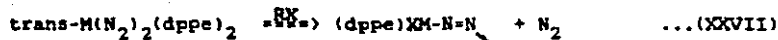
Las especies que contienen monóxido de carbono se producen al condensar átomos de Niquel con mezclas de N₂/CO o mediante fotólisis UV de [Ni(CO)₂] (54) en una matriz N₂/Ar. Las espectroscopías IR y Raman han descubierto la existencia de especies [Ni(N₂)_x(CO)_{4-x}] (x=1,2,3)(55) con bandas bien definidas en las regiones del infrarrojo de 2016-2050 cm⁻¹ correspondientes a (CO) y de 2210-2264 cm⁻¹ correspondientes a (N₂).

Los únicos compuestos de Cu con nitrógeno corresponden a las especies [CuH₂(N₂)_x] (56), que se descubrieron al estudiar la reacción fotolítica Cu+H₂ -> CuH+H en matrices de N₂

Para terminar, es importante comentar que existe una diferencia bien marcada entre los valores asignados para la magnitud de la interacción metal-nitrógeno utilizando la técnica de aislamiento matricial y los obtenidos en la quimisorción de dinitrógeno en superficies metálicas. Las frecuencias vibracionales ν(N-H) para las especies formadas en aislamiento matricial son notablemente menores que las observadas en las especies obtenidas por quimisorción.

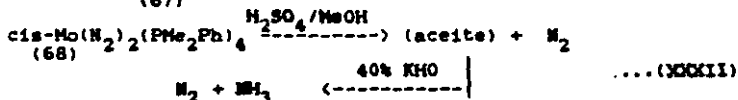
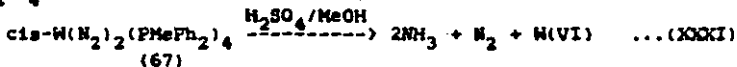
Por ejemplo, el valores típico de ν(N₂) para dinitrógeno quimisorbido en Ni es de 2202 cm⁻¹, mientras que el valor para complejos aislados en matrices de gases nobles se oscilan entre los valores de 2210-2288 cm⁻¹, respectivamente. El enlace tan débil que existe en el dinitrógeno quimisorbido, se atribuye principalmente a la

El compuesto 63 y su análogo de molibdeno 65 experimentan varias reacciones más, como las que se presentan a continuación:

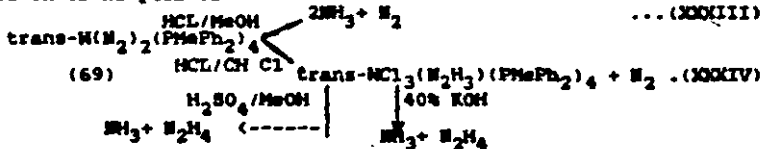


En general las ecuaciones XXV-XXX con M=Molibdeno ocurren típicamente y con M=Tungsteno ocurren por irradiación con un filamento de tungsteno. Además, también poseen la característica de ser muy lentas comparadas con la ecuación XXIV. Subsecuentemente los mismos Chatt et al. sintetizaron complejos similares, $[\text{M}(\text{L})(\text{N}_2)_2] (\text{L} = \text{dppe}, \text{etc.})$, usando diferentes ligandos y condiciones de reacción.

Posteriormente encontraron que se producía NH_3 al tratar $[\text{M}(\text{L})_2(\text{N}_2)_2]$ ($\text{L} = \text{PMePh}_2$ o PMe_2Ph) con una solución alcohólica de H_2SO_4 según las ecuaciones siguientes:



El isomero del compuesto 67 $\text{trans-W}(\text{N}_2)_2(\text{PMePh}_2)_4$ también produce NH_3 , N_2H_3 y N_2H_4 en soluciones ácidas de metanol y de solventes no polares.

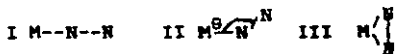


II.7 DATOS ESPECTROSCOPICOS

Para lograr una completa caracterización de los distintos complejos de dinitrógeno sintetizados, es necesario ayudarse con técnicas experimentales que permitan discernir las distintas propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos.

I.7.1 Datos Estructurales

Revisando con cuidado los resultados estructurales que existen en la literatura, se llega a la conclusión de que existen tres formas fundamentales en las que el dinitrógeno se une al átomo o átomos de metal: I) lineal, II) doblada y III) perpendicular.



Cualquier estructura de acercamiento de la molécula en los complejos de dinitrógeno es combinación de alguna de estas tres. Esto se puede comprobar al ver los arreglos geométricos más relevantes de las estructuras metal-dinitrógeno que se muestran en la fig. 1 y se enlistan en la tabla I.

Resumiendo los resultados presentados en la literatura (tablas II y III) se tiene lo siguiente:

La coordinación lineal es más común que la coordinación perpendicular. Los complejos que presentan estructura doblada presentan ángulos cercanos a 180° (no menores de 175° y mayores de 171° para complejos mononucleares y polinucleares respectivamente).

La coordinación lineal es típica de los complejos mono, bi y trinucleares, mientras que la coordinación perpendicular es más propia de los complejos tetranucleares. En cuanto a las longitudes de enlace M-N se observa una pequeña variación de la longitud natural (1.097 Å) del dinitrógeno de 1.03 a 1.16 Å en los complejos mononucleares lineales. Mientras que los complejos con coordinación perpendicular en general presentan aperturas bastante grandes (1.35 Å) respecto a la longitud natural N-N. Hay un caso de complejo mononuclear con coordinación perpendicular donde se encuentra una distancia de 0.83 Å. La medida de esta distancia tan pequeña es debida principalmente al gran movimiento térmico de los átomos del complejo y a los posibles desordenes en la red cristalina.

Otra característica notable, que es importante mencionar es la dependencia en las distancias metal-nitrógeno y nitrógeno-nitrógeno que existe con respecto al ángulo θ de la estructura doblada. La distancia M-N varía inversamente proporcional a la variación del ángulo y la distancia N-N depende en forma directa de esta variación. Esto es, si nos alejamos de la estructura lineal, θ crece, la distancia M-N decrece y la

distancia N-N se hace mayor, cosa que es consistente con los datos anteriores.

En resumen, los datos estructurales proporcionados por los rayos X revelan una mayor activación del enlace N-N en la coordinación perpendicular que en la lineal.

Estos datos dan información valiosa sobre la naturaleza del enlace, sin embargo es necesario complementarlos con los datos vibracionales para tener información mas completa.

II.7.2 Propiedades Vibracionales

Cada vez que se necesita caracterizar algún complejo de dinitrógeno, resulta indispensable valerse de técnicas experimentales. Fundamentalmente los estudios espectroscópicos proveen los datos necesarios para conocer las especies que participan en el compuesto y sus correspondientes propiedades físicas. Las técnicas mas usadas son UPS, XPS, MREELS, EELS y IRS. Las dos primeras dan información sobre propiedades electrónicas y las tres últimas proporcionan datos sobre las propiedades vibracionales. Primordialmente los espectros fotoelectrónicos dan información sobre la magnitud del enlace M-dinitrógeno, es decir, sobre la efectividad de la donación σ de carga del ligando hacia el metal. Los espectros vibracionales tienen que ver con la magnitud del enlace N-N, es decir, proporcionan información sobre la capacidad receptora del ligando (donación de carga de los orbitales d_{π} del metal al enlace π^* del ligando). Los complejos de dinitrógeno exhiben una fuerte banda en su espectro vibracional (IR y Raman) en la región 1700-2200 cm^{-1} que se atribuye a la presencia del enlace N-N (en estado natural $\nu(\text{N}_2)$ es de 2331 cm^{-1}). Las frecuencias de algunos complejos aislados se reportan en las tablas IV y V.

Los corrientes en las frecuencias hacia valores menores, es un indicio de la disminución en la magnitud del enlace de la molécula de nitrógeno debido a la población de los orbitales π^* , generada por la transferencia de carga de los orbitales d_{π} del metal hacia el ligando.

Este comportamiento se explica en base al modelo de donación-retrodonación de carga a nivel de los enlaces σ y π .

Este modelo plantea que el metal usa, al interactuar con el ligando, sus orbitales d , que en general están parcialmente ocupados, y sus orbitales s y p mas "vacuos" para la formación de los enlaces con los orbitales del ligando. Los enlaces pueden formarse por la combinación de un orbital del metal y un orbital del ligando, cada uno con un electron, o por una combinación de un orbital vacío del metal y un orbital del ligando completamente ocupado, o viceversa.

Ejemplos de ligandos con los que forma enlaces el metal de transición y que contemplan las combinaciones anteriores, son:

1. Ligandos, como NH_3 y H_2O , que tienen un solo orbital ocupado (par no compartido); se pueden combinar unicamente via interacción con orbitales d , s o p del metal. El enlace

formado es rotacionalmente simétrico alrededor del eje del sistema metal-ligando y se le denomina enlace σ .

2. Ligandos, tales como H y alquilos con un orbital que tiene un electrón. Estos interactúan con el metal a través de un enlace σ formado entre este orbital y un orbital simplemente ocupado del metal. El enlace formado va acompañado por la transferencia de un electrón del metal hacia el ligando, i.e. por oxidación del metal.
3. Ligandos, que incluyen Cl^- , Br^- , I^- y OH^- (todos iones negativos), con dos o más orbitales llenos que pueden interactuar con dos orbitales vacíos del metal. Uno de los orbitales del ligando (p_x) forma un enlace σ y el otro forma un enlace π que no posee simetría rotacional. A estos ligandos se les denomina π donadores por la transferencia electrónica vía el enlace π (fig. 2,3).
4. Un gran número de ligandos, tales como CO, olefinas, fosfinas y en particular dinitrógeno, tienen orbitales ocupados y desocupados con los que pueden formar enlaces. La figura (4) muestra la interacción del ligando CO con un metal. El átomo de carbono de CO tiene un par no compartido que es el orbital ocupado y un orbital antienlazante π^* , que es el orbital desocupado. La combinación del par no compartido y el orbital d produce un orbital molecular de tipo σ , y la combinación de un orbital desocupado π^* con un orbital d_{π} da un orbital molecular que corresponde a un enlace π . Otro caso que ilustra un tipo similar de interacción es el del ligando C_2H_4 (fig. 5) que forma un enlace σ a partir de la combinación de un orbital π enlazante (orbital ocupado) y un orbital d (orbital vacío) del metal y un enlace π con un orbital desocupado π^* y un orbital d ocupado del metal.

En cada uno de estos ejemplos, la formación del enlace σ entre el orbital d vacío del metal y un orbital ocupado del ligando envuelve un transferencia de carga del ligando al metal. Simultáneamente, la formación de un enlace π entre el orbital ocupado del metal y el orbital vacío del ligando permite la transferencia de carga del metal hacia el ligando, que sirve para debilitar el doble enlace existente en el ligando. En general la transferencia neta de carga eléctrica es pequeña debido a que esta se pasa del orbital enlazante al orbital antienlazante del ligando vía el metal.

Las comparaciones de las propiedades σ -donadoras y π -receptoras del dinitrógeno con otros ligandos (principalmente CO), muestran que el nitrógeno es el donador σ más débil de entre los ligandos, pero su habilidad receptora π es de mediana magnitud, y cae entre la del monóxido de carbono y la de los cianuros e isocianuros orgánicos.

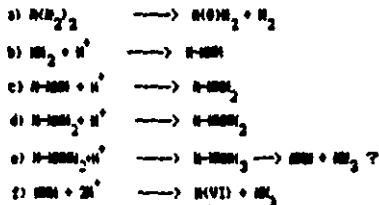
Estas propiedades donadoras-receptoras juegan un papel crítico en la reducción del ligando del dinitrógeno. Por su poca facilidad de transferencia σ de carga del dinitrógeno, la retrodonación de la densidad electrónica de los orbitales d del metal hacia los orbitales vacíos π_{ng} del dinitrógeno toma el papel de contribuyente principal en el fortalecimiento del enlace

M-N. Esto es, mientras más efectivo sea el regreso de carga del metal hacia el ligando, mayor será el enlace M-N y consecuentemente, más débil se hará el enlace N-N. Los estudios XPS comprueban esta afirmación al comparar las magnitudes de la energía de enlace N-N y la carga negativa de los átomos de nitrógeno. Los complejos de dinitrógeno de los metales de transición exhiben dos picos bien definidos en el espectro ESCA, que difieren por 1-2 eV (tabla VI).

Esto, como antes mencionamos, confirma la presencia de diferentes densidades de carga en los átomos de nitrógeno (ambas negativas) como consecuencia de la habilidad receptora π del dinitrógeno. Generalmente el nitrógeno más cercano al metal lleva mayor carga negativa que el otro átomo de nitrógeno.

Los complejos mononucleares mostrados en la tabla VI son en general muy estables y poseen bajas frecuencias $\nu(\text{N-N})$ como prueba de una fuerte retrodonación.

Para concluir con este punto mencionaremos una característica importante que presentan los metales de transición cuando forman complejos de dinitrógeno. Esto es, la mayoría de los metales de transición experimentan una variación en su número de oxidación que es determinante en cuanto a la magnitud de la interacción con la molécula de nitrógeno. En las tablas VII y VIII se presentan algunos metales con su correspondiente estado de oxidación. En esta tabla se puede ver fácilmente que entre mayor sea el número de oxidación mayor es la frecuencia de vibración N-N. Con estos ejemplos se puede decir que la activación y el aumento en la magnitud del enlace entre el metal y la molécula de nitrógeno van acompañados de una reducción en el estado de oxidación del metal. Una prueba de ello la tenemos en las reacciones de reducción del dinitrógeno presentadas con anterioridad, estudiadas por Chatt et al., donde se propone un mecanismo de reacción (en el que todos los pasos han sido comprobados, excepto el e), esquematizado en la siguiente ecuación donde la reacción total involucra la adición de 6 protones y la oxidación del metal de M(0) a M(VI).



II.6 ESTUDIOS TEORICOS

Regularmente los datos experimentales no proporcionan la información suficiente para entender los detalles microscópicos del proceso en estudio. Es por esto que se hace necesario el tratamiento teórico del problema, que ayude a comprender el mecanismo fundamental que gobierna dicho proceso y poder de alguna manera predecir comportamientos que se puedan comprobar en estudios experimentales posteriores. Es por esto, que muchos investigadores han realizado una gran cantidad de cálculos teóricos sobre el problema de fijación de nitrógeno, que están encaminados a entender su comportamiento electrónico.

Para ello se han propuesto varios modelos para estudiar dicho problema, que en principio pueden clasificarse en cuatro aproximaciones (tabla IX):

- (I) Consideraciones cualitativas sin ningún cálculo cuantitativo.
- (II) Cálculos de modelos de interacción metal-dinitrógeno solamente.
- (III) Cálculos en los que el metal de transición no se incluye explícitamente.
- (IV) Cálculos del complejo de dinitrógeno completo.

Los cálculos mecánico-cuánticos que permiten el análisis cuantitativo de los anteriores modelos pueden dividirse en cuatro métodos principales (tabla IX):

- i. Métodos semiempíricos con aplicación de un hamiltoniano efectivo (IEHT y EHT).
- ii. Métodos semiempíricos basados en la aproximación de traslape diferencial Zero (INDO y CNDO).
- iii. Cálculos no empíricos con simplificaciones en el hamiltoniano o función de onda (GVB, X^2 , HF3 y F-H).
- iv. Cálculos ab-initio, con todos los electrones o con los electrones de valencia solamente (usando el Método de pseudopotenciales).

Un gran número de autores han estudiado la estructura electrónica de modelos de interacción entre el metal y el dinitrógeno. Algunos se enlistan en los párrafos siguientes.

El grupo de investigación sobre fijación de nitrógeno de la Universidad de Jilin en China /7-8/ ha realizado estudios, principalmente cualitativos, sobre la interacción del dinitrógeno con los metales de transición, utilizando la teoría de graficas y el método EH. Los estudios realizados por este grupo conducen a las siguientes resultados: (i) Cuando el número total de electrones d del o de los metales de transición, es muy grande y el nivel de energía de estos orbitales es alto, los átomos de Nitrógeno tienden a ser mas negativos debido a la transferencia de carga del metal hacia la molécula; esto favorece la reducción del dinitrógeno mediante un ataque electrofílico.

Por otro lado, si el número total de electrones d es pequeño y el nivel de energía del orbital d del dinitrógeno es bajo, los átomos de Nitrógeno se vuelven positivos por la transferencia de carga de la molécula hacia el metal; tales complejos se pueden reducir vía un ataque nucleofílico.

(ii) Los átomos de Nitrógeno más externos son en general más negativos que los átomos internos.

(iii) Los complejos mononucleares y binucleares son más estables en la geometría de acercamiento lineal, que en la geometría triangular. Los complejos trinucleares, por el contrario, son más estables cuando contienen las dos formas de coordinación del dinitrógeno a la vez.

Cálculos EHT de la interacción de los ligandos CO y N-N con los metales de transición del primer renglón, hechos por Hisayoshi et al. /9/, muestran que la retrodonación π es más fuerte que la donación σ en el caso de la interacción del CO con Ti, Cr, Fe y Ni, excepto en el caso del Cu, donde pasa lo contrario y que la donación es más efectiva en el caso del Nitrógeno para todos los metales. También se hace notar, que la disminución de la interacción desde el Ti hasta el Cu es debida al aumento en el número de electrones d .

Los estudios hechos por Siegbahn /6/ para la interacción del dinitrógeno con Fe y Ni, utilizando métodos ab-initio (CAS-SCF e IC-contraido), se inclinan por la estructura lineal como geometría de acercamiento más estable que la triangular para lograr la captura de la molécula, mientras que la estructura perpendicular es más favorable para la disociación de la molécula. El autor hace notar la retrodonación de carga del metal hacia el Nitrógeno juega un papel importante en el enlace. Sin embargo, no encuentra diferencias marcadas entre el Fe y Ni para disociar al Nitrógeno.

Veillard /12/ hace un estudio comparativo de la interacción entre el dinitrógeno y CO con metales de transición llevando a cabo cálculos ab-initio a nivel SCF únicamente para los sistemas MN_2 ($M=Fe, Co$ y Ni), $NiCO$ y $TiCp_2N_2$ (complejo de Nitrógeno con titanoceno). Las conclusiones de este estudio son: las propiedades relativas σ -receptoras y π -donadoras a nivel del metal son fundamentales en la secuencia de ordenamiento de los estados electrónicos; la hibridación tanto a nivel del metal como del ligando es importante en la descripción del enlace de las diatómicas; la geometría más estable, es siempre la lineal.

Ziegler y Rauk usaron el método variacional discreto de (HFS-DVM) en complejos del tipo $Ni(CO)_3L$, ($L=CO, CS, N_2, PF_3$ y $CNCH_3$), para estudiar la habilidad de estos ligandos para actuar como σ -donadores y π -receptores. Ellos encontraron que la donación electrónica σ decrece en el orden $CS > PF_3 > CO > N_2$ y la retrodonación varía en la forma $CNCH_3 > CS > CO > PF_3 > N_2$. Las contribuciones a la energía total de enlace entre $Ni(CO)_3$ y L se evaluaron por separado para la donación σ y la retrodonación π . La donación σ contribuye en 100 kJ/mol y 105 kJ/mol en los

complejos de N_2 y CO respectivamente, mientras que los otros ligandos lo tienen en el rango 135-160 kJ/mol. El contribución receptora π es de 150-160 kJ/mol excepto para el dinitrógeno que cuya contribución es de 100 kJ/mol. El complejo de dinitrógeno es menos estable que los otros tres complejos y fue aislado a bajas temperaturas en aislamiento matricial.

Murrell /13/ realizó cálculos ab-initio usando la base de Huzinaga para los complejos $[Ru(NH_3)_5]^{2+}$, $[Ru(CO)(NH_3)_5]^{2+}$, $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$, $[Ru(CO)(NH_3)_5]^{2+}$, $[Mo(N_2)_2(NH_3)_4]$, $[Mo(N_2)(NH_3)_5]$ y $[Mo(N_2)_2(PH_3)_4]$. Los autores indican que los cálculos están de acuerdo con el experimento. Ellos predicen que la polarización de los nitrógenos es distinta en los complejos $Mo-N^{d+}-N^{d-}$ y $Mo-N^{d-}-N^{d+}$. Los cálculos sugieren que el $[Fe(N_2)(NH_3)_5]^{2+}$ es más inestable que $[Ru(N_2)(NH_3)_5]^{2+}$. Esta inestabilidad es debida a la labilidad del sistema hierro-amoniaco más que al enlace Hierro-dinitrógeno.

El patrón de orbitales para $[Mo(N_2)_2(NH_3)_4]$ indica que este complejo es más estable que $[Mo(N_2)(NH_3)_5]$ debido a que sus orbitales moleculares son más negativos. El HOMO del complejo de Fe muestra una mayor mezcla de orbitales d que su análogo de Ru. Tampoco existe ningún estado con un orbital σ receptor con energía baja en el átomo central para el complejo con un solo dinitrógeno. Por tanto, el dinitrógeno se comporta predominantemente como un receptor π y consecuentemente posee más carga negativa.

Yamabe et al. /14/ realizaron estudios a nivel de orbitales moleculares sobre complejos de dinitrógeno, diazometano y diazirina para entender la naturaleza del enlace para diferentes modos de arreglos geométricos. Se encontró que la coordinación lineal es más favorable que la perpendicular. Además para la coordinación lineal sugiere que la donación σ es más importante para la formación del enlace metal dinitrógeno que la retrodonación π , la cual principalmente contribuye al debilitamiento del enlace Nitrógeno-Nitrógeno.

En otros estudios de Yamabe et al. /15/ se trata de entender como cambia la estructura electrónica del dinitrógeno debido a la protonación. Y encuentran que debido a ella aparece un rearrreglo en la distribución electrónica del complejo. Esto se ve en la participación que tiene el orbital d_{xy} (HOMO) del metal (en este caso Cr), para la transferencia de carga del dinitrógeno hacia el orbital $1s$ del hidrógeno, esto es, la polarización $d_{xy}-H^+$ es efectiva para la formación del enlace N-H. El cambio en la población de los enlaces Cr-N y N-N debida a la protonación es consistente con los resultados experimentales sobre el aumento en la magnitud del enlace M-N y el correspondiente debilitamiento del enlace N-N debido a la protonación.

J. Davis y W.A. Goddard /16/ estudian el comportamiento del dinitrógeno enlazado por un extremo (endwise bonding) en aminorrenos (1,1 Diacina). Este estudio es llevado a cabo con el método GVB e interacción de configuraciones (GVB-CI). Los autores encuentran que el estado basal del complejo es un singulete (1A_1). La estabilización del estado de singulete se debe al doble carácter en el enlace NN ($H_2N^+ \cdot N^-$) el cual se refleja en la distancia de enlace ($R_e=1.25 \text{ \AA}$) y el gran momento dipolar ($\mu=4.036D$).

Pelikán y Bocá /35/ proponen un modelo, el cual tratan mediante el método CNDO, en donde incluyen explícitamente metales de transición (Fe, V). Los resultados confirman la validez de su modelo de activación catalítica del nitrógeno.

Ellos aseguran que el rompimiento del primer enlace N-N, está acompañado por la creación del enlace, N-H, el cual es el paso crítico en la fijación del nitrógeno. Sin embargo, comentan, todas las reacciones en las que el enlace N-N es activado son simétricamente prohibidas y, por lo tanto, deben usarse catalizadores apropiados. La transferencia de densidad electrónica del orbital molecular antienlazante con respecto al enlace N-H y simultáneamente enlazante con respecto al enlace N-N hacia el orbital molecular antienlazante del dinitrógeno, se realiza en la parte más alta de la barrera de energía. Además las restricciones en la simetría pueden salvarse por el uso del sistema catalítico el cual debe ser capaz de realizar la transferencia electrónica al principio de la reacción. La analogía entre las reacciones catalíticas, y las reacciones fotolíticas y iónicas, por otro lado, se usa para determinar las propiedades donadoras-receptoras y de simetría del sistema catalítico de fijación de nitrógeno.

En un artículo más reciente llevaron a cabo un estudio detallado sobre la activación y la fijación del nitrógeno usando el método semiempírico CNDO-UHF. Aquí se plantea que la distribución electrónica en los orbitales π^* (el exceso de transferencia de carga vía la retrodonación) del dinitrógeno es un factor crucial para la activación en la trayectoria reductiva. El átomo central es de importancia fundamental para entender la naturaleza del enlace (número de protones del metal, su estado de oxidación y de spin).

II.9 COMPARACIONES ENTRE DATOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS

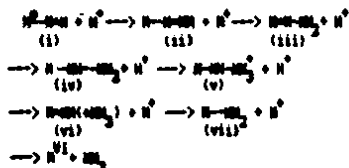
De la revisión hecha acerca de los resultados experimentales y teóricos, se puede concluir lo siguiente:

1. Para complejos mononucleares y binucleares la coordinación lineal del dinitrógeno resulta ser la más estable. Los complejos trinucleares son más estables cuando hay una conjunción de ambas formas de coordinación y para los complejos tetranucleares la geometría triangular es más común.

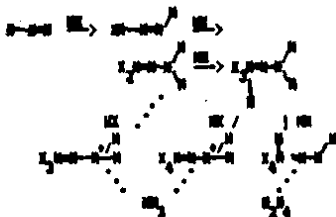
2. Las distancias de enlace N-N, obtenidas en los estudios experimentales de rayos X como en los cálculos de modelos teóricos, sugieren que la coordinación triangular es más propicia para la activación de la molécula de Nitrógeno.
3. Ambos tipos de estudios proponen que el aumento en la magnitud del enlace metal-dinitrógeno y el debilitamiento en el enlace N-N, tiene que ver con las propiedades de donación-retrodonación, tanto a nivel del metal como del ligando. Esto es, entre más efectiva es la donación σ de carga del enlace σ del dinitrógeno hacia el metal mayor es el enlace entre el metal y el dinitrógeno, y entre más efectiva sea la retrodonación de carga de los orbitales d_{π} del metal hacia el orbital π^* de la molécula más débil será este enlace y en consecuencia mayor será el grado de activación de la molécula.

II.10 MODELOS DE REDUCCION DEL DINITROGENO

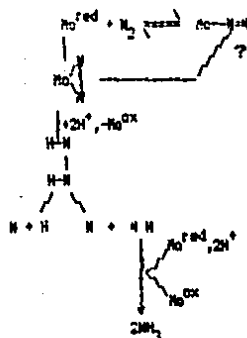
Algunos modelos del mecanismo de reducción del nitrógeno son los siguientes:



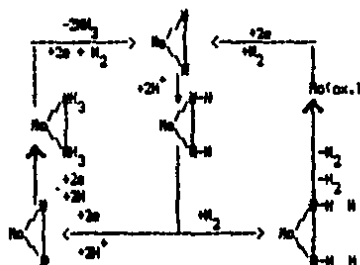
1) Reducción del dinitrógeno (mecanismo H^+)
por Chitt et al.



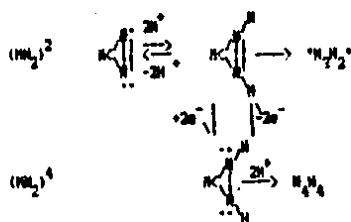
2) Reducción del dinitrógeno (mecanismo H^+)
por Nidei et al.

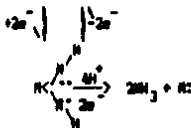


3) Reducción del dinitrógeno (mecanismo H_2^+)
por Schwemer et al.



4) Reducción del dinitrógeno (mecanismo H_2^+)
por Neuman et al.





5) Reducción del dinitrógeno (mecanismo 3)
por Enemark et al.

Es claro, como se mencionó antes, que el mecanismo de reacción en la fijación del nitrógeno involucra de una u otra manera la coordinación del dinitrógeno en cualquiera de las dos formas de acercamiento, lineal o perpendicular. Sin embargo, aunque todos los modelos aquí presentados son igualmente válidos, el mecanismo 3) que presenta Schrauzer et al. es el más completo. Esta afirmación concuerda con las conclusiones antes expuestas, sacadas del análisis hecho de los resultados teóricos y experimentales.

Otra manera de ilustrar la conjunción de los dos tipos de acercamiento en el mecanismo de reacción que da lugar a la reducción del nitrógeno en el sitio activo de la nitrogenasa lo tenemos en el modelo que propone Lu Xiaxi /30/. Según él, el sitio activo de la nitrogenasa, es un cúmulo tetra-metálico, que contiene átomos de Mo y Fe. La estructura de este sitio activo sugiere el mecanismo siguiente:

El dinitrógeno se enlaza fuertemente al metal de transición de tal manera que el triple enlace anormal*, de este, se relaja hasta el punto donde se vuelve un triple enlace normal y en seguida se activa debido a una interacción de acercamiento perpendicular con los demás átomos metálicos.

* Se sabe que el nitrógeno es el único sistema molecular, de entre las moléculas diatómicas, que posee un ordenamiento distinto de sus tres enlaces, lo más común sería que se ordenaran de abajo hacia arriba, en energía, como: 2ou, 3oy, y 1nu. Más sin embargo estos tienen la secuencia siguiente: 2ou, 1nu, y 3oy. Lo cual le da su carácter estable /30/.

Abreviaciones

acac	Acetil acetato ($\text{MeCoCH}_2\text{COMe}$)
ADP	Adenosin difosfato
AR	n - areno
ATP	Adenosin trifosfato
BPY	1,1'-bipiridina
Bu ⁿ	n-Butil
bz	Bencilo (C_7H_7)
CNDO	Desprecio completo del traslape diferencial
Cp	Ciclopentadienil (C_5H_5)
cy	Ciclohexilo
das	Etilen bisdifenil arsina ($\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$)
depe	Etilen bisdiethyl fosfina ($\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$)
DMF	Dimetil formamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$)
dmepe	Etilen bisdimetil fosfina ($\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$)
dpepe	Etilen bisdifenil fosfina ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$)
dpepy	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$
dpps	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$
dppp	$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$
dpspe	1,2-bisdifenil tiocetano ($\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$)
dpte	$\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}_2$
EMT	Teoría extendida de Hückel
en	Etilen diamina ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$)
Et	Etil (C_2H_5)
EXAFS	Absorción extendida de Rayos X de estructura fina
ESR	Resonancia electrónica de espín
GVB	Método de enlaces de valencia generalizado
hab	Hexametil benceno ($\text{C}_6(\text{Me})_6$)
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
IEHT	Teoría iterativa extendida de Hückel
INDO	Método de desprecio intermedio del traslape diferencial
i-Pr	Isopropil (C_3H_7)
IR	Infrarrojo
LUMO	Orbital molecular desocupado más bajo
Me	Metil (CH_3)
mes	Mesitileno ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{Me})_3$)
MO	Orbital molecular
LCAO	Combinación lineal de orbitales atómicos
NMR	Resonancia magnética nuclear
Ph	Fenil (C_6H_5)
Pr ⁱ	Isopropil
Pr ⁿ	n-propil
SCF	Método autoconsistente
t-Bu (Bu ^t)	Tert-butil (C_4H_9)
THF	Tetrahidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)

UHF
UV
ZDO

Método de Hartree-Fock restringido
Ultravioleta
Método de traslape diferencial cero

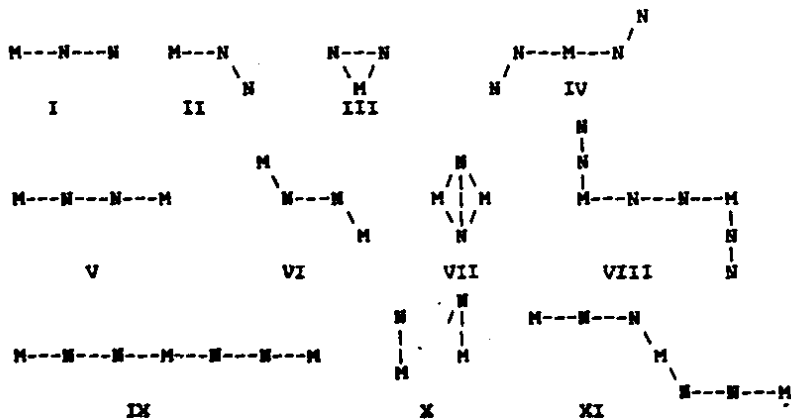


Fig. 1 Estructuras más comunes de los complejos de dinitrógeno

TABLA I.

Arreglos geométricos de complejos de N_2 con metales de transición

Arreglos geométricos		Razón M: N_2
Complejos Mononucleares		
I	Lineal	1:1
II	Doblado	1:1
III	Perpendicular	1:1
IV	Doblado	1:2
Complejos binucleares		
V	Lineal	2:1
VI	Doblado	2:1
VII	Perpendicular	2:1
VIII	Lineal	2:3
Complejos polinucleares		
IX	Lineal	3:2
X	No plano	4:2
XI	Doblado	3:2

TABLA II.

Parámetros estructurales de los complejos mononucleares de dinitrógeno.

Metal M d ⁿ	Compuesto	Observaciones	Distancia (Å)		Angulo θ
			R _{M-N}	R _{N-N}	
Mo d ⁶	[Mo(dppe) ₂ (CO)(N ₂) ₂] $\frac{1}{2}$ C ₆ H ₆		2.068	1.087	177.0
Mo d ⁶	trans-[Mo(dppe) ₂ (N ₂) ₂]	IV	2.014	1.118	176.6
Re d ⁶	mer-[Re(PMe ₃) ₃ Cl(CMe)(N ₂)]		1.98	1.04	~180
Re d ⁶	cis-[Re(PMe ₃) ₄ (MPh)(N ₂)]		1.955	1.101	176.5
Re d ⁶	trans-[Re(PMe ₂ Ph) ₄ Cl(N ₂)]		1.966	1.055	177
Ru d ⁶	[Ru(NH ₃) ₅ (N ₂)Cl] ₂		2.101	1.12	~180
Ru d ⁶	[Ru(NH ₃) ₅ (N ₂)](BF ₄) ₂		2.10	1.03	
Ru d ⁶	trans-[Ru(N ₃)(en) ₂ (N ₂)]PF ₆		1.894	1.106	179.3
Os d ⁶	[Os(NH ₃) ₄ (N ₂)Cl] ₂		1.842	1.12	178.3
Co d ⁸	[CoH(PPh ₃) ₃ (N ₂)]Et ₂ O		1.80	1.16	175
Co d ⁸	[CoH(PPh ₃) ₃ (N ₂)]		1.784	1.101	178
Rh d ⁸	[RhH(PPh(t-Bu) ₂) ₂ (N ₂)]		1.970	1.074	178
Rh d ⁸	trans-[RhCl(P(i-Pr) ₃) ₂ (N ₂)]	III	2.55	0.83	
Co d ¹⁰	[Co(PMe ₃) ₃ (N ₂)]		1.689	1.163	178.3

t, dinitrógeno terminal, m, dinitrógeno puente

(M--N-N, M--N-N--M, N $\begin{array}{c} \text{I} \\ | \\ \text{I} \end{array}$)

TABLA III

Parámetros estructurales de los complejos polinucleares de dinitrógeno.

Metales		Compuesto	Observaciones	Distancia (Å)		Angulo °
M _A	M _B			R _{M-N}	R _{M-N}	
Ta d ⁰	Ta d ⁰	[N ₂](Ta(CHCMe ₃)(CH ₂ CMe ₃)(PMe ₃) ₂) ₂]		1.837	1.298	171.4
				1.842		
Ta d ⁰	Ta d ⁰	[N ₂](TaCl ₃ (P(bz) ₃)(THF)) ₂] * *0.7CH ₂ Cl ₂		1.796	1.282	178.9
Ti d ²	Ti d ²	[N ₂](Ti(n ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂) ₂]		2.005	1.165	176.8
				2.016		
Zr d ²	Zr d ²	[N ₂](Zr(N ₂)(n ⁵ -C ₅ Me ₅) ₂) ₂] t VIII		2.188	1.116	177.9
				2.087	1.182	176.7
				2.075		177.4
Mo d ⁶	Mo d ⁶	[N ₂](Mo(dape)(n ⁶ -C ₆ H ₃ Me ₃) ₂) ₂]		2.042	1.145	175.6
Mo d ¹	Re d ⁶	[MoO)MoCl ₄ (N ₂)Re(PMe ₂ Ph) ₄ Cl]	Mo	1.90	1.18	178.7
			Re	1.815		179.6
Mo d ²	Re d ⁶	trans-[MoCl ₄ (N ₂)ReCl(PMe ₂ Ph) ₄] ₂]	Mo	1.975	1.154	178.6
			Re	1.815		179.6
Mn d ⁶	Mn d ⁶	[N ₂](Mn(CO) ₂ (n ⁵ -C ₅ H ₃ Me) ₂) ₂]		1.875	1.118	176.5
Fe d ⁸	Fe d ⁸	[N ₂](Fe(CO) ₂ (P(OMe) ₃) ₂) ₂]		1.876	1.129	175.8
Ru d ⁶	Ru d ⁶	[N ₂](Ru(KH ₃) ₃) ₂](BF ₄) ₄		1.928	1.124	178.3
Co d ¹⁰	Mg d ⁰	[Co(PMe ₃) ₃ (N ₂) ₂ Mg(THF) ₄] XI	Co	1.72	1.18	180
			Mg	2.04		158
Ni d ¹⁰	Ni d ¹⁰	[N ₂](Ni(P(C ₆ H ₁₁) ₃) ₂) ₂]		1.77	1.12	178.2
Ni d ¹⁰	Ni d ¹⁰	[C(PhLi) ₆ Ni ₂ (N ₂) ₂ (Et ₂ O)(Et ₂ O ₂) ₂]		1.92	1.35	
Ni d ¹⁰	Ni d ¹⁰	[Ph(NaEt ₂ O) ₂ (Ph ₂ Ni) ₂ (N ₂)Na Li ₆ (OEt) ₄] ₂ X		1.91	1.359	92.0

TABLA IV.

Frecuencias características de complejos mononucleares de dinitrógeno

Metal	Compuesto	$\nu(\text{N-N})$ (cm^{-1})
Ti	$[\text{Ti}(\text{R}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{N}_2)\text{MgCl}]$	1255
Cr	$[\text{Cr}(\text{R}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$	2145
Cr	$[\text{Cr}(\text{mes})(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$	2132
Cr	$[\text{Cr}(\text{bab})(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$	2112
Cr	$\text{cis-}[\text{Cr}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_3)_4]$	1918
Mo	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{X}=\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$, PR_3 , PPh_3)	1988
Mo	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	1925
Mo	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$	2040
Mo	$\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)_2]$ $n=1$ $n=2$ $n=3$	1995 2020 2010
Mo	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2\{(\text{X})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{X})_2\}_2]$ $\text{X}=\text{m-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	1960
Mo	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2)_2]$ cis trans	2002 2000
Mo	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppae})_2]$ cis trans	1964 1971 1966
Mo	$\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ $\text{X}=\text{Cl}$, Br	
Mo	$\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]\text{A}$ $\text{A}=\text{I}_3^-$, Br^- , Cl^-	2043
Mo	$\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{p-XC}_6\text{H}_4\text{CN})(\text{dppe})_2]$ ($\text{X}=\text{NH}_2$, OMe , Me , Cl , H , COMe)	1920-1965
Mo	$\text{trans-}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{CO})(\text{dppe})_2]$	2080
Mo	$[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PR}_3)_4]$ ($\text{PR}_3=\text{PMePh}$, PPh_2Me , PEt_2Ph)	1923-2025
W	$\text{cis-}[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$	1931
W	$[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$	1953
W	$\text{trans-}[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{X}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PX}_2)_2]$ $\text{X}=\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1930

W	$[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2][\text{MCl}_2] \cdot 2\text{THF}$	1995
W	$\text{trans-}[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PPh}_2\text{Me})_4]$	1910
Mn	$[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{N}_2]$	2169
Re	$[\text{ReCl}(\text{N}_2)\text{X}]$	
	X = PMe_2Ph_4	1925
	X = $\text{CO}_2(\text{PPh}_3)_2$	2020
	X = ddpe	2060
Re	$[\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$	2141
Fe	$[\text{FeH}_2(\text{PETPh}_2)_2(\text{N}_2)]$	1989
Fe	$[\text{FeH}(\text{PETPh})_2(\text{N}_2)]$	2057
Fe	$[\text{FeH}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)]^+$	2090
Fe	$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{N}_2)]^{3-}$	2120
Fe	$[\text{Fe}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]$	2068
Ru	$[\text{RuH}_2(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$	2147
Ru	$[\text{RuCl}_2(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$	2130
Ru	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Br}_2$	2114
Ru	$[\text{Ru}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_2)]^{2+}$	2130
Ru	$[\text{Ru}(\text{en})_2(\text{N}_2)]^{2+}$	2220
Ru	$[\text{RuCl}_2(\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{THF})]$	2153
Os	$[\text{OsCl}_2(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$	2082
Os	$[\text{OsHCl}(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$	2057
Os	$[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{Br}_2$	2028
Os	$[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$	2120
Co	$[\text{CoN}_2(\text{PPh}_3)_3]$	2093
Co	$[\text{CoH}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_3]$	2090
Co	$[\text{Co}(\text{N}_2)(\text{PET}_2\text{Ph})_3]^-$	1876
Rh	$[\text{RhCl}_2(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$	2152
Rh	$[\text{RhCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$	2100
Rh	$[\text{RhCl}(\text{N}_2)(\text{Pcy}_3)_2]$ (cy=ciclohexilo)	2103
Ir	$[\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$	2105
Ni	$[\text{Ni}(\text{N}_2)(\text{PET}_2\text{Ph})_3]$	2060

TABLA V.

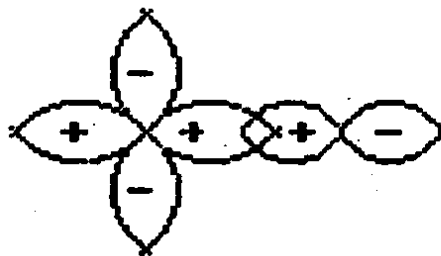
Frecuencias características de complejos binucleares de dinitrógeno

Metal		Compuesto	$\nu(\text{N-N})$ (cm^{-1})
M ₁	M ₂		
Ti	Ti	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2(\text{N}_2)$	1280
Ti	Ti	$[(\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{N}_2))]_2(\text{N}_2)$	2023
Zr	Zr	$[(\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2)_2(\text{N}_2)_3]$	2041(2006) 1556
Nb	Nb	$[(\text{Nb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Bu}^n)_2(\text{O}_2)(\text{N}_2)]$	1740
Mo	Mo	$[(\text{Mo}(\text{PPh}_3)_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6))]_2(\text{N}_2)$	1910
Mo	Mo	$[(\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{dmpc}))_2(\text{N}_2)]$	1989
Mo	Mo	$[(\text{Mo}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{H}(\text{dmpc}))_2(\text{N}_2)]$	1937
Mo	Fe	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)_2\text{Mo}(\text{N}_2)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dmpc})\text{JBF}_4$	1930
Mn	Mn	$[(\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{R})(\text{CO})_2)_2(\text{N}_2)]$ (R=H, CH ₃)	1975(1971)
Re	Cr	$[(\text{PMePh})_4\text{ClRe}(\text{N}_2)\text{CrCl}_3(\text{THF})_2]$	1875
Re	Mo	$[(\text{ReCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4(\text{N}_2)\text{MoCl}_4(\text{OMe}))]$	1660
Fe	Fe	$[(\text{PPh}_3)_2\text{FeH}(\text{OEt}_2)(\text{N}_2)\text{Fe}(\text{OEt}_2)(\text{PPh}_3)_2]$	1761
Fe	Fe	$[(\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dmpc}))_2(\text{N}_2)]^{2+}$	2054
Fe	Fe	$[(\text{FeH}(\text{Pr}^i)(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_2)\text{Fe}(\text{Pr}^i)(\text{PPh}_3)_2)]$	1761
Fe	Fe	$[(\text{FeCl}(\text{depe})_2)_2(\text{N}_2)]\text{JCBPh}_4$	2081
Ru	Ru	$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{N}_2)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_5\text{JCBF}_4$	2080
Ru	Ru	$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{N}_2)\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{JCBF}_4$	2100
Ru	Os	$[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{N}_2)\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{JCBF}_4$	2080
Os	Os	$[(\text{Cl}(\text{NH}_3)_4\text{Os}(\text{N}_2)\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{JCBF}_4$	2080
Os	Os	$[(\text{OsCl}(\text{NH}_3)_4)]_2(\text{N}_2)\text{JCl}_2\text{H}_2\text{O}$	1999
Co	Co	$[(\text{PEt}_2\text{Ph})_3\text{Co}]_2(\text{N}_2)$	2028
Co	Co	$[(\text{Co}(\text{PMe}_3)_3(\text{N}_2)]_2\text{Me}(\text{thf})_4]$	2068
Rh	Rh	$[(\text{Rh}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)(\text{OH}))_2(\text{N}_2)]\text{JK}_2$	2070
Rh	Rh	$[(\text{L}_2\text{Rh}(\text{N}_2)(\text{L}_1)\text{Rh}(\text{N}_3)_2(\text{R}_2\text{COMCO})\text{L}_2)]$ L ₁ =1,4-(Ph ₂ PCH ₂) ₂ C ₆ H ₄ , 1,3-(Ph ₂ P) ₂ C ₆ H ₄ , L ₂ =acac	2030
Ni	Ni	$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{N}_2)\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2$	2028

TABLA VI.

Resultados espectroscópicos ESCA de las energías de enlace para complejos de dinitrógeno.

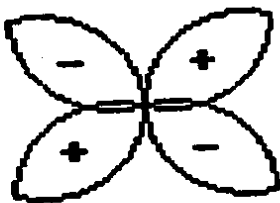
Complejo	Energías de enlace n(l _s) (eV)	
[Mo(N ₂) ₂ (dppe) ₂]	399.6	398.6
[MoCl(N ₂)(dppe) ₂]	399.9	399.1
[MoBr(N ₂)(dppe) ₂]	400.1	398.9
[MoI(N ₂)(OMe)(dppe) ₂]		399.7
[MoCl ₄ (OMe)((N ₂)ReCl(PMe ₂ Ph ₄))]]		398.6
[Mn(n ⁵ -C ₅ H ₅)(CO) ₂ (N ₂)]	403.0	401.8
[ReCl(N ₂)(PMePh ₂) ₄]	400.3	398.2
[ReCl(N ₂)(PMe ₂ Ph) ₄]	400.3	398.2
	400.1	398.4
	400.0	398.6
[ReCl(N ₂)(Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂) ₂]	400.4	398.5
[ReCl(N ₂)(dppe) ₂]	399.9	397.9
[ReCl(N ₂)(dppe) ₂][FeCl ₄]		400.3
[ReCl(N ₂)P _y (PMe ₂ Ph) ₃]	399.8	398.3
[FeH ₂ (N ₂)(PPh ₃) ₃]	400.1	399.0
[Ru(NH ₃) ₅ (N ₂)]Cl ₂		399.6
[RuCl(N ₂)(das) ₂]SbF ₆	402.3	400.7
[Ru(NH ₃) ₅ (N ₂)]Br ₂		399.4
[Ru(NH ₃) ₅ (N ₂)]I ₂		399.6
[Os(NH ₃) ₅ (N ₂)]Cl ₂		399.5
[Os(NH ₃) ₅ (N ₂)]Br ₂		399.7
[Os(NH ₃) ₅ (N ₂)]I ₂		399.6
[CoH(N ₂)(PPh ₃) ₃]	400.9	399.9
[IrCl(N ₂)(PPh ₃) ₃]	400.5	399.9



$dx^2 - y^2$
Metal

P_z
ligando

fig. 2



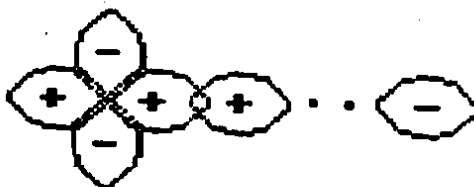
dxy

fig. 3



P_y

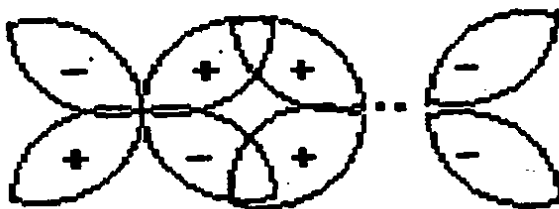
enlace formado por
traslape de un
orbital vacío del
metal y el par no
compartido del
átomo de C



$dx^2 - y^2$
desocupado

par no
compartido

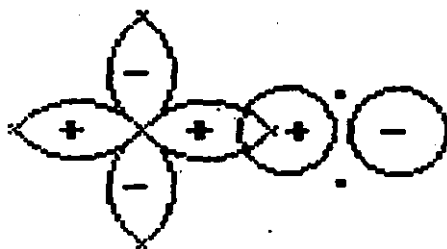
enlace formado entre
un orbital del metal
y un orbital
antienlazante de CO.



d_{xy}
ocupado
Metal

Orbital
desocupado
Ligando

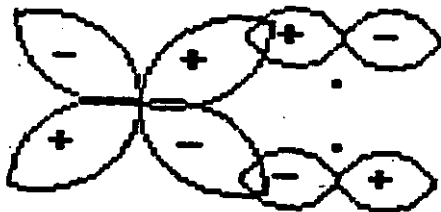
Fig. 4 doble enlace de un metal de transición y CO.



$dx^2 - y^2$
vacío

orbital π
enlazante.

Enlace formado por el traslape de un orbital vacío d del metal ($dx^2 - y^2$) y un orbital enlazante de C_2H_4



dxy
ocupado

orbital π^*
vacío.

Enlace formado entre un orbital ocupado d del metal (dxy) y un orbital π^* de C_2H_4

Fig. 5 doble enlace de un metal de transición y C_2H_4 .

TABLA VII.

Dependencia de los números de onda $\nu(N_2)$ respecto del estado de oxidación del metal de transición. (Complejos mononucleares).

Metal	d^n	Compuesto	$\nu(N-N)$ (cm^{-1})
Re ^I	d^6	$[ReCl(N_2)(PMe_2Ph)_4]$	1925
Re ^I	d^6	$[ReCl(N_2)(Co)_2(PPh_3)_2]$	2020
Re ^I	d^6	$[Re(n^5-C_5H_5)(Co)_2(N_2)]$	2141
Re ^{II}	d^5	$[ReCl(N_2)(dppf)]^+$	2060
Os ^{II}	d^6	$[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	2120
Os ^{III}	d^5	$[Os(NH_3)_5(N_2)]^{3+}$	2141
Co ^{I-}	d^{10}	$[Co(N_2)(Pet_2Ph)_3]^-$	1876
Co ⁰	d^9	$[Co(N_2)(PPh_3)_3]$	2093
Co ^I	d^8	$[CoH(N_2)(PPh_3)_3]$	2090

TABLA VIII.

Dependencia de los números de onda $\nu(N_2)$ respecto del estado de oxidación del metal de transición (complejos binucleares).

M_a	d^n	M_b	d^n	Compuesto	$\nu(N-N)$ (cm^{-1})
Mo ⁰	d^6	Mo ⁰	d^6	$[Mo(PPh_3)_2(n^6-C_6H_6)]_2(N_2)]$	1910
Mo ⁰	d^6	Fe ^{II}	d^6	$[(C_6H_5CH_3)(PPh_3)_2Mo(N_2)Fe(OEt_2)(PPh_3)_2]$	1930
Re ^I	d^6	Mo ^V	d^1	$[ReCl(PMe_2Ph)_4(N_2)MoCl_4(OMe)]$	1660
Re ^I	d^6	Cr ^{III}	d^3	$[(PMe_2Ph)_4ClRe(N_2)CrCl_3(THF)_2]$	1875
Fe ^I	d^7	Fe ⁰	d^8	$[(PPh_3)_2FeH(OEt_2)(N_2)Fe(OEt_2)(PPh_3)_2]$	1761
Fe ^{II}	d^6	Fe ^{II}	d^6	$[[Fe(n^5-C_5H_5)(dape)]_2(N_2)]^{2+}$	2054
Ru ^{II}	d^6	Ru ^{II}	d^6	$[(NH_3)_5Ru(N_2)Ru(H_2O)_5](BF_4)_4$	2080
Ru ^{II}	d^6	Os ^{II}	d^6	$[(NH_3)_5Ru(N_2)Os(NH_3)_5](BF_4)_4$	2080
Os ^{II}	d^6	Os ^{III}	d^5	$[Cl(NH_3)_4Os(N_2)Os(NH_3)_5](BF_4)_4$	1995

TABLA IX.

Cálculos mecánico-cuánticos de modelos de activación del dinitrógeno.

Sistema modelo	Modelo	Método
$M \cdot N_2$	I	TG
$M(N_2)_n \quad n=1,2,3, \dots$	I	TG
$Fe \dots N_2$	II	EHT
$M \dots N_2; M=Ca, Se, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$	II	EHT
$M \dots N_2 \dots N, M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$	II	EHT
$M \dots N_2; M=Ti, C, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.$	II	IENT
$M \dots N_2 \dots M' M=Ti, Ru$	II	IENT
$[M \dots N_2]^{q+}$; $M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pb$	II	IENT
$M \dots (N_2)_2 \dots M; M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$	II	IENT
$M \dots N_2; M=Cr, Fe, Co, Ni$	II	Ab-initio
$N_2 \dots M \dots N_2; M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$	II	IENT
$X \dots N_2; X=B, Be, Li, H$	III	CHDO
$X \dots N_2 \dots X; X=B, Be, Li, H$	III	CHDO
$X \dots (N_2H)^+ \dots X; X=B, Be, Li, H$	III	CHDO
$[M_2 \dots H]^{q+}$	III	Ab-initio
$[M \dots N_2 \dots H]^{2+}$	III	Ab-initio
$[M_2 \dots H]^{q+}; q=-1, 0, +1$	III	CHDO
$[M_2 \dots H_2]^{q+}; q=-1, 0, +1$	III	CHDO
$[Mo(PH_3)_4(N_2)_2]$	IV	EHT
$[Mo(PH_3)_4Cl(N_2)]$	IV	EHT
$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	IV	CHDO
$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	IV	Ab-initio
$[Ni(PH_3)_2(N_2)]$	IV	CHDO
$[CoH(PH_3)_3(N_2)]$	IV	CHDO
$[M(L(CO)_2(N_2))]; \quad ML=Cr(n^6-C_6H_6)$ $Mn(n^5-C_5H_5), Fe(n^4-C_4H_4), FeC(CH_2)_3$	IV	CHDO
$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	IV	HFS-DVM
$[Ni(N_2)_4]$	IV	Xcc

$[\text{Fe}(\text{N}_2)_4]^{2-}$	IV	Xos
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$	IV	Ab-initio
$[\text{Mo}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_2)]$	IV	Ab-initio
$[\text{Mo}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]$	IV	Ab-initio
$[\text{Mo}(\text{PH}_3)_4(\text{N}_2)_2]$	IV	Ab-initio
$[\text{Cr}(\text{N}_2)_6]$	IV	F-H
$[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{N}_2)]$	IV	HFS-EVM
$[\text{Ni}(\text{N}_2)_4]$	IV	Ab-initio
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$	IV	EHT
$[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{N}_2)\text{TiCl}_3]^q$; $q=0,-2$	IV	CNDO
$[\text{TiCl}_2(\text{N}_2)]$	IV	CNDO
$[\text{Ti}(\text{N})(\text{n}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{N}_2)]$	IV	Ab-initio
$[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{m-N}_2)]$	IV	EHT
$[\text{Ni}_2\text{Pb}_2(\text{m-N}_2)]$	IV	EHT
$^m[\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{N}_2)]^q$; $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ $q=-1, 0, +1$; $m=1, 2, 3, 4, 5, 6$	IV	CNDO
$^m[\text{M}(\text{Le})_4\text{Cl}(\text{N}_2)]^q$; $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$		
$\text{Le}=\text{OH}^-, \text{SH}^-$; $q=-5, -4, -3$; $m=1, 2, 3, 4, 5, 6$	IV	CNDO
$^m[\text{Cl}(\text{NH}_3)_4\text{M}(\text{N}_2)\text{M}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^q$ $[\text{M}_a, \text{M}_b] = [\text{Mn}, \text{V}], [\text{Mn}, \text{Cr}], [\text{Fe}, \text{V}]$ [Fe, Cr], [Ti, Cr], [Ti, Mn] [Ti, Fe], [V, Cr], [Ti, Ti] [V, V], [Mn, Mn], [Cr, Cr] [Fe, Fe], [Ti, Fe], [Mn, Fe]		
$q=-1, 0, +1$; $m=1, 2, 3, 4$	IV	CNDO

CAPITULO III CALCULOS DE LA INTERACCION CU-N-N

III.1 DETALLES DEL CALCULO

Los calculos de la interacción entre el Cu y N₂ se llevaron a cabo usando el paquete de programas PSHONDO-CIPSI (detallado en el apéndice C /41/), que usa el método de pseudopotenciales desarrollado por Durand y Barthelat (apéndice B). El cálculo de Hartree-Fock de campo autoconsistente (HF-SCF) (vease el apéndice A) se llevó a cabo utilizando bases Gaussianas contraídas del tipo doble zeta para ambos átomos.

Cada cálculo SCF viene seguido por uno de interacción de configuraciones (CIPSI) que toma en cuenta los efectos de correlación de los electrones de valencia. El método CIPSI lleva a cabo una diagonalización variacional del Hamiltoniano en un cierto espacio de configuraciones de aproximadamente 200 elementos, que se construye incluyendo determinantes cuyo coeficiente de interacción con el estado original 1S , 3P ó 3D son mayores que un cierto valor dado (0.03). Este espacio variacional genera tres millones de configuraciones para el espacio perturbativo. La energía de IC que se reporta es la correspondiente a la partición Möller-Plesset.

En la tabla I (las figuras y las tablas se encuentran al final del capítulo) se presentan los parámetros del pseudopotencial para los átomos de Cobre y de Nitrógeno, y en la tabla II se presentan los exponentes y coeficientes de ambas bases; (3,2,5/2,2,2) del Cu y (4,4/2,2) del Nitrógeno.

La base del Cobre es la misma que se usó en los estudios correspondientes a la disociación del hidrógeno /2-5/.

Se hizo un primer cálculo, para calibrar la exactitud de las bases usadas y fijar los valores asintóticos de la energía de interacción en el infinito, cuando tenemos las entidades separadas. Los resultados de este cálculo se presentan en la tabla III.

III.2 SUPERFICIES DE POTENCIAL; INTERACCION CU+N-N

El análisis de los cálculos de la interacción entre el átomo de Cobre y la molécula de Nitrógeno se presentan utilizando la nomenclatura correspondiente del grupo puntual asociado a la geometría de acercamiento en estudio. En todos los casos se analiza la interacción con la molécula de Nitrógeno en su estado basal $1\sigma_g^+$ y un átomo de Cobre en sus distintos estados $2s$, $2D$ y $2p$. En el caso del acercamiento

perpendicular, el grupo puntual pertenece a la simetría C_{2v} . La geometría de acercamiento lineal esta asociada con el grupo puntual correspondiente a la simetría $Coov$. La tabla IV contiene las componentes principales de los orbitales moleculares del sistema $Cu+N_2$. Estos orbitales se ordenan en cada simetría de acuerdo a su representación irreducible dentro del sistema de referencia mas utilizado.

A continuación se detallan los resultados obtenidos para los dos tipos de acercamiento. Se presentan sistemáticamente, primero los resultados a nivel SCF de un solo determinante y posteriormente los resultados de la interacción de configuraciones (CIPSI).

III.2.1 Acercamiento Perpendicular

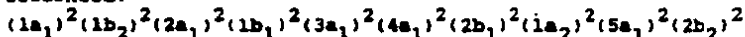


En el estudio de la curva de energía potencial de interacción del sistema Metal-dinitrógeno, se encuentra que el estado de menor energía, tanto a nivel SCF como en los cálculos de interacción de configuraciones, se caracteriza como 2A_1 . Este estado corresponde a la interacción del Cobre en su estado basal 2S y la molécula de N_2 en su estado basal $^1\Sigma_g^+$.

Esta curva de potencial presenta un comportamiento repulsivo en ambos cálculos, según se puede ver en la figura 1. Por otro lado usando este estado como referencia para el cálculo IC, aparecen dos curvas que son atractivas con un mínimo de energía cada una. Las dos curvas son representantes del estado 2B_2 correspondientes a los estados excitados del Cobre 2D y 2P .

La curva correspondiente al estado 2D presenta una barrera de potencial debido a un cruce evitado entre ambos estados (fig 2).

El enlace en la estructura perpendicular se puede describir por el modelo de Chatt-Duncanson-Dewar, que se describió en el capítulo anterior, con donación de carga σ del par no compartido hacia el átomo metálico y retrodonación π del metal al orbital π^* del ligando. Este esquema concuerda bien con los resultados obtenidos a nivel cuantitativo para encontrar el estado de menor energía, esto es, cada orbital se ordena de acuerdo a una representación irreducible de la simetría C_{2v} , donde la secuencia de ordenamiento se puede explicar por las propiedades σ receptoras y π donadoras a nivel del metal. En base a estas propiedades se tiene que un estado con una vacancia en el orbital $6a_1$ (principalmente s y dz^2) favorecerá la donación σ del ligando hacia el metal, mientras que una configuración con el orbital $2b_2$ doblemente ocupado corresponde a una situación que propicia la retrodonación π del metal hacia los orbitales π^* desocupados del ligando, por lo que un ordenamiento de los orbitales con una secuencia:



(6a₁)¹

es el candidato más adecuado para ser el estado de menor energía, lo que concuerda con los cálculos.

El análisis de los orbitales moleculares da una mejor visión de la interacción existente entre el Metal-dinitrógeno.

A distancias grandes (10 u.a.) entre el átomo de Cobre y el centro de masa de la molécula de Nitrógeno (coordinada en el eje z), la interacción entre el Metal y la molécula es prácticamente nula. Lo cual se puede inferir de:

- La energía total del sistema Cobre-dinitrógeno que coincide con la suma de las energías correspondientes a las entidades aisladas.
- Los orbitales moleculares, vease la tabla V, que no muestran mezcla alguna entre los orbitales de la molécula de nitrógeno y los orbitales atómicos del metal.
- Las energías orbitales de cada una de estas funciones que coincide con las energías de las entidades aisladas.

Conforme la distancia entre el metal y la molécula disminuye, la interacción es cada vez mayor. Esto se refleja en la mezcla existente de los orbitales moleculares de la molécula de dinitrógeno y los orbitales atómicos del metal, como se muestra en la tabla VI. En esta tabla se puede apreciar que existe un orbital molecular que contribuye al enlace σ (6a₁) que está formado de la combinación enlazante de los orbitales s y pz del Cu y 3oy y 1mz del Nitrógeno y un orbital que contribuye a la interacción π formado por la combinación de los orbitales dyz del metal y 1ny y 3oz del Nitrógeno (fig. 3 y 4).

Los dos enlaces anteriores (σ y π) son tan débiles que no permiten que se forme un complejo estable entre el metal y el Nitrógeno. Esto se puede ver en el análisis poblacional de Mülliken, donde hay mayor transferencia de carga del orbital σ del dinitrógeno hacia el metal, que del orbital π del metal hacia el orbital desocupado π^* del ligando (el análisis de población presenta una transferencia de carga de 0.165 de la molécula hacia el metal, mientras que el orbital π^* del nitrógeno recibe una cantidad de carga de 0.070).

En los cálculos de interacción de configuraciones se trataron cuatro estados, dos de simetría A_1 y dos de simetría B_2 , correspondientes a los estados electrónicos del Cu 2S , 2D y 2P .

En el caso del estado 2A_1 se obtuvo una curva repulsiva, donde la contribución principal corresponde a la configuración SCF, la cual tiene un coeficiente de 0.97. La otra curva de la misma simetría correspondiente a la configuración del Cu en su estado excitado 2P ($d^{10}p^1$), y presenta una interacción repulsiva, cuya configuración principal en el espacio variacional posee un coeficiente de 0.96. Las otras dos curvas con simetría B_2 presentan un comportamiento atractivo.

En la primera curva el Cobre interactúa con una configuración electrónica que corresponde al estado excitado 2D con un coeficiente de 0.93. La configuración que le sigue en importancia es una triple excitación que tiende a poblar el orbital π^* del Nitrógeno, con un coeficiente de 0.1. La participación de las configuraciones que tienen por objeto poblar al orbital π^* del Nitrógeno y que interaccionan con el estado principal, son las responsables de la reducción del carácter repulsivo de los orbitales d del Cobre. Esta curva posee el mínimo a una distancia de 3.7 u.a. del metal al centro de masa de la molécula con una profundidad de 5.4 Kcal/mol. También posee una barrera de potencial de 19.89 Kcal/mol que resulta de un cruce evitado con la otra curva de la misma simetría.

La otra curva de este estado corresponde a la configuración ($d^{10}s^1$) del Cu en su estado excitado (2P) y tiene una doble excitación como representante de este estado con un coeficiente de 0.96 (esta doble excitación vacía el orbital $4s$ del cobre para ocupar al orbital $4p$ del Cu). También este estado tiene una segunda configuración que le sigue en importancia y que interactúa con el estado P, que esta representado por una tetra excitación, del orbital π enlazante al π^* antienlazante de la molécula. La distancia a la que ocurre este mínimo de energía es 4.5 u.a. y la profundidad del pozo es de 19.89 Kcal/mol.

El cobre no posee la facultad de formar estructuras estables con el nitrógeno que tiendan a relajar la distancia de la molécula.

III.2.2 Acercamiento Lineal (Cu---N---N)

Los resultados de esta geometría presentan un comportamiento cualitativo muy similar al del acercamiento perpendicular.

Los cálculos a nivel SCF presentados, son sobre el estado de menor energía $^2\Sigma^+$ que se toma como referencia para el cálculo de interacción de configuraciones. Se obtienen cuatro estados, dos de simetría $^2\Sigma^+$; dos de simetría $^2\Delta$.

La configuración electrónica de estos, corresponde a los estados 2S , 2P , 2D y 2P del Cu respectivamente. Comparando estas curvas con sus correspondientes en el acercamiento perpendicular se ve que son de más baja energía (fig. 5 y 6) El análisis de los orbitales moleculares pone de manifiesto la importancia que tiene la hibridación a nivel de los orbitales s, pz y dz del metal y los orbitales σ y π del nitrógeno para el enlace. En las tablas VII y VIII, y en las figuras 7 y 8 se puede ver que esta combinación lineal de los orbitales tiene un carácter enlazante que facilita la donación de carga del dinitrógeno hacia el metal. Cabe mencionar que a causa de la naturaleza de la geometría de acercamiento, los orbitales atómicos de los nitrógenos no contribuyen al enlace con el mismo peso, es decir, el metal interactúa más fuertemente con el nitrógeno que se encuentra más

cerca, lo que se refleja en el coeficiente del orbital en el orbital molecular.

Por otro lado prácticamente no existe retrodonación de carga π hacia el Nitrógeno, ya que no aparece contribución alguna del enlace π del dinitrógeno en el orbital molecular 2π .

El análisis de población indica que la molécula transfiere una carga de 0.237 hacia el metal y a la vez este regresa una carga de 0.101 hacia el nitrógeno. Prácticamente la carga total transferida hacia el metal es igual en magnitud a la carga perdida por el átomo de Nitrógeno más alejado, mientras que el átomo de Nitrógeno que está más cercano, se queda con su carga total.

En los cálculos extensivos de interacción de configuraciones las curvas del estado $2\Sigma^+$ son completamente repulsivas. La curva que tiene como asíntota a las entidades aisladas $\text{Cu} (2S + N_2 (1\Sigma_g^+))$, posee como configuración principal a la obtenida en el cálculo SCF con un coeficiente de 0.95. La otra curva asíntota es la suma de las energías del $\text{Cu} (2P)$ y $N_2 (1\Sigma^+)$, tiene una doble excitación como contribuyente principal al estado, que se caracteriza por la desocupación del orbital $4s$ y la ocupación del orbital $4p$, con un coeficiente de 0.96.

El introducir los efectos de correlación en la simetría 2Δ conduce a la aparición de dos estados que poseen curvas atractivas. El primero de ellos es un estado que tiene como elemento más importante, en el espacio variacional, una monoexcitación, que conduce a un estado $2D$ del Cu con una configuración $4d^9s^2$, que participa con un coeficiente de 0.95.

Entre el conjunto de configuraciones incluidas en el estado de referencia que tienen coeficientes de interacción grandes con la configuración del estado principal, destaca la correspondiente a la excitación del orbital $1m$ al orbital $1ng$ del dinitrógeno, cuyo coeficiente es de 0.2.

De la misma manera todas las configuraciones que se distinguen por la población de los orbitales π^* del Nitrógeno a partir de los orbitales π , son las que contrarrestan el carácter repulsivo de las capas d del Cu . La distancia a la que ocurre el mínimo de energía es 3.25 u.a., con un pozo de 10.98 Kcal/mol.

El comportamiento de la curva del estado $2B_2$, donde el cobre posee una configuración $4d^9s^2$, presenta un comportamiento análogo al que tiene el estado de la misma configuración en el acercamiento perpendicular. Esta curva posee una barrera de 10.35 Kcal/mol.

Para terminar, tenemos que la curva de esta simetría en la que se tiene la interacción de un Cobre con configuración $d^{10}p^1$ posee un punto de mínima energía a una distancia de 4.1 u.a. y un pozo de 29.4 Kcal/mol. En este caso el coeficiente más grande lo tiene la configuración que define la interacción de un cobre

en el estado 2P , con un coeficiente de 0.96.

La coordinación lineal es favorable para formar una estructura estable entre el Cobre y el dinitrogeno, con la distancia N-N relajada (fig. 9 y 10 y tabla IX).

Esta estructura se caracteriza por una donación de carga electrónica, de magnitud 0.325, de los orbitales d_{π} del Cobre hacia el orbital π^* de la molécula. Donde casi toda la carga transferida la recibe el átomo de nitrógeno más cercano (0.294) y solo una pequeña fracción va hacia el nitrógeno más externo (0.031).

Para esta estructura el ordenamiento de los orbitales es según la tabla IX:

$$(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(1\delta)^4(2\pi)^4(4\sigma)^2(3\pi)^2(5\sigma)^1$$

III.3 CONCLUSIONES

De los resultados podemos decir, que el Cobre en estado excitado es capaz de capturar de manera eficiente a la molécula de dinitrogeno en una geometría de acercamiento lineal (resultado que está de acuerdo con los experimentos reportados por Ozin y Mattar), pero que este no posee la facultad de debilitar lo suficiente al enlace de la molécula, de manera de lograr su disociación.

Las figuras 6, 9 y 10 nos dan una idea de la trayectoria que toma la reacción $Cu + N-N \rightarrow Cu-N-N$, la cual puede proceder por los siguientes caminos.

En el primer camino, primero se fotoexcita al Cobre desde su estado base hasta su segundo estado excitado 2P , luego la molécula se acerca al metal, en forma lineal, hasta alcanzar una distancia conveniente para la cual las entidades empiezan a interaccionar. Posteriormente la molécula es atrapada por el cobre en este estado excitado, con las entidades separadas una distancia de 4.1 u.a., entre el metal y el átomo de nitrógeno más cercano. Luego de esto, se presenta una transición no adiabática entre las dos curvas de potencial, de tal manera que el cobre termina en un estado electrónico más bajo (2D), a cambio de entregar energía a la matriz, y con una distancia de 3.25 u.a. hacia el primer nitrógeno. Una vez capturada la molécula de nitrógeno por el Cobre en este estado electrónico, se pasa a un punto más estable en el cual la distancia de la molécula se relaja.

Un segundo camino posible, que es el que toma la reacción en el experimento de Ozin, sería el de fotoexcitar al cobre hasta que alcance su estado electrónico 2P , pero a diferencia del camino anterior, en lugar de interaccionar directamente con el nitrógeno, primero sufre una transición no radiativa desde este estado hasta el estado 2D con lo cual conserva suficiente energía para poder "saltar" la barrera existente, y así atrapar a la molécula, a una distancia de 3.25 u.a. (Cu-N). Después de la

captura, el curso de la reacción sería análogo al caso anterior.

Un tercer camino también posible sería, como sucede al principio de los dos casos anteriores, llevar al cobre a un estado excitado 2P , a partir del cual se daría una transición no radiativa hasta que este alcance su estado basal 2S . Inmediatamente después de esta transición, las entidades interaccionantes poseen una cantidad de energía suficiente para poder "saltar" la barrera de potencial que existe para la captura de la molécula a una distancia de 3.25 u.a. (Cu-N). Posteriormente es posible una activación del enlace de la molécula, de poca magnitud (N-N=2.22 u.a.), que se caracteriza por ser un punto más estable.

Es importante hacer notar, que en los tres caminos posibles de la captura de la molécula de nitrógeno que se acaban de describir, las estructuras que se alcanzan son todas estables, y además los puntos son mínimos absolutos (ver figuras 8 y 11). La energía de enlace para el complejo formado con el cobre en su estado $2D$ es de +28.49 Kcal/mol (la energía total se encuentra por abajo del valor asintótico de las entidades aisladas), y para el sistema con el cobre en su estado basal $2S$ existe un enlace de energía de enlace de +15.19 Kcal/mol (que también es un punto mínimo absoluto).

La razón de este comentario es por que en la revisión de los trabajos que reportan Veillard y Siegbahn (ellos tratan la interacción del nitrógeno con Co, Fe y Ni) se encuentran estructuras de mínima energía, donde algunas de ellas son mínimos relativos.

El trabajo de Veillard /12/ es más inexacto debido a que la descripción se queda exclusivamente a nivel SCF. Esto concuerda con los resultados de este trabajo a nivel SCF, es decir, esta descripción es muy pobre y no toma en cuenta correctamente los detalles de la interacción que dan lugar cuando aparecen estados excitados.

Siegbahn /6/ realizó cálculos para Ni y Fe, a nivel de interacción de configuraciones (IC). Encontró resultados muy diferentes a los reportados por Veillard, por ejemplo, en la interacción lineal los estados de mínima energía para NiN_2 y FeN_2 que presenta Veillard son $3\gamma^+$ y 5 II , respectivamente, mientras que él obtiene $1\gamma^+$ y $3\gamma^-$. Por supuesto estos estados son mínimos absolutos, como era de esperarse dado el grado de aproximación usado. Por otro lado, en la coordinación perpendicular, los cálculos de Siegbahn conducen a estructuras estables que se distinguen por ser mínimos relativos, es decir, la energía de enlace calculada de los complejos se encuentra por arriba del valor asintótico, donde los entes se encuentran separados.

En resumen, podemos decir que la interacción Cobre-Nitrógeno es favorable para una geometría de acercamiento lineal, donde el metal se encuentra en estado excitado, vía la fotoexcitación $4d^{10}p^1(2p) \leftarrow 4d^{10}s^1(2s)$, lo que asegura la formación del complejo Cu-N-N. Tal interacción no es tan eficiente como para

activar el enlace de la molécula debido a que la donación σ de carga de la molécula hacia el metal es muy pobre y consecuentemente el mismo enlace metal-molécula es débil. No obstante, la retrodonación de carga a través de los orbitales d_{π} del metal hacia el enlace π^* de la molécula es de gran importancia (.294), ya que es la causante del fortalecimiento del enlace Cobre-dinitrógeno, pero sin llegar a debilitar el enlace de la molécula. Por último, podemos decir que estos resultados suenan esperanzadores y nos conducen a sugerir cálculos posteriores que tomen en cuenta el ataque de agentes electrofílicos hacia el primer Nitrógeno con vistas a lograr el debilitamiento del triple enlace de la molécula.

TABLA I. Parámetros del Pseudopotencial de los átomos de Cobre y de Nitrógeno.

	l	n	ALFA	CPS
Cu				
	1	-1	2.69656	13.61830
	1	0	2.69656	-24.62370
	1	2	2.69656	71.24640
	2	-2	0.59640	0.12938
	2	-1	0.59640	7.86936
	2	0	0.59640	-2.91457
	3	-2	1.46546	-0.83537
	3	-1	1.46546	-3.22060
	3	1	1.46546	6.79311
	3	2	1.46546	-5.57008
N				
	1	-1	7.565146	1.731256
	1	0	7.565146	30.66753
	2	0	19.51709	-7.061056

TABLA II. Bases Gaussianas del Cobre y Nitrógeno para los cálculos.

	Orbital	Exponente	Coefficiente
Cu			
	4s	0.654 049	-0.189 016
		0.110 206	0.623 837
		0.037 656	1.0
	4p	0.28	1.0
		0.060 502	1.0
	3d	28.866 869	0.069 830
		7.727 309	0.296 585
		2.727 309	0.296 585
		0.656 893	0.433 764
		0.12	0.129 858
N			
	2s	3.694 107	-0.171 520
		1.271 054	0.221 727
		0.467 733	0.587 996
		0.173 069	0.352 701
	2p	9.749 369	0.062 622
		2.269 663	0.259 393
		0.678 060	0.607 877
		0.202 257	0.193 339

TABLA III. ^a Cálculos de prueba para determinar los valores asintóticos del cálculo.

Cu	Estado	Energía total	ΔE (e.V.) (base-excitado)	Exp.		
SCF	² S	-49.955 625				
	² P	-49.830 320	-0.125 305	-0.125 318 ^b		
	² D	-49.942 419	-0.013 206	-0.0132 ^b		
CIPSI	² S	-50.203 124				
	² P	-50.064 696	-0.138 428	-0.139 651 ^c		
	² D	-50.128 104	-0.075 020	-0.074 971 ^c		
N₂						
Cálculo	Estado	Energía total	De (e.V.)	Exp. (e.V.)	Re (Å)	Exp. (Å)
SCF	¹ _g ⁺	-19.046 893	6.8	9.9	2.075	2.075
CIPSI	¹ _g ⁺	-19.578 618	9.26	9.9	2.175	2.075

a. Los resultados para el cobre se tomaron de la referencia 2

b. E. Clementi and C. Roetti, At. Data Tables 14, 177(1974).

c. Experimental values. C.E. Moore, Atomic Energy levels. Natl. Bu. Stand. (US) Circ. 467 (1949).

TABLA IV. Ordenamiento de los orbitales de acuerdo a la representación irreducible de las simetrías C_{ooV}, C_{2v} y C_s (Para la molécula lineal, el eje z es el eje molecular para la geometría triangular, el eje z es perpendicular al eje de la molécula).

Cálculo	C _{ooV}			C _s y C ₂			
	σ	π	δ	σ		π	
	a_1	b_1	a_2	b_2	a_1	b_2	
S, Pz	Px, dxz	dxy	S, Pz, dz ²	Px, dxz	dxy	Fy, dyz	
dx ²	Fy, dyz	dx ² -y ²	dx ² -y ²				
σ	π_u		σ, π_z	π_z	π_x	σ_x, π_x	
	π_g						

TABLA V. Ordenamiento de los Orbitales Atómicos en la interacción $\text{Cu} + \text{N}_2$ en el acercamiento perpendicular.

Re	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	GAP
	$1a_1$	$1b_2$	$2a_1$	$1b_1$	$3a_1$	$4a_1$	$2b_1$	$2b_2$	$1a_2$	$5a_1$	$6a_1$	$12a_1$	HOMO-LUMO
10	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_u$	$1\pi_u dz^2$	dxz	dyz	dxy	dx^2-y^2	s	py		0.1983
	$1a_1$	$1b_2$	$2a_1$	$1b_1$	$3a_1$	$2b_1$	$4a_1$	$1a_2$	$5a_1$	$2b_2$	$6a_1$	$12a_1$	
4.5	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$1\pi_u$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	dxz	dx^2-y^2	dxz	dz^2	dyz	s	py	0.1371
	$-3\sigma_g$	$3\sigma_u$	$-3\sigma_g$	dxz	$2\sigma_g$		$-dz^2$		$-dx^2-y^2$	$-pz$	$-dyz$		
			$-dz^2$		$1\pi_u$	$-1\pi_u$			$1\pi_u$		$-2\sigma_g$	$-1\pi_g$	
	$1a_1$	$1b_2$	$2a_1$	$1b_1$	$3a_1$	$4a_1$	$2b_1$	$1a_2$	$5a_1$	$2b_2$	$6a_1$	$12a_1$	
3.7	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$1\pi_u$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	dx^2-y^2	dxz	dxz	dz^2	dyz	s	py	0.1319
	$-3\sigma_g$	$3\sigma_u$	$-3\sigma_g$	dxz	$2\sigma_g$	$-dz^2$			$-dx^2-y^2$	$-pz$	$-dyz$		
			$-dz^2$		$1\pi_u$	$-1\pi_u$			$1\pi_u$		$-2\sigma_g$	$-1\pi_g$	
	$1a_1$	$1b_2$	$2a_1$	$1b_1$	$3a_1$	$4a_1$	$2b_1$	$1a_2$	$5a_1$	$2b_2$	$6a_1$	$12a_1$	
3.5	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$1\pi_u$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	dx^2-y^2	dxz	dxz	dz^2	dyz	s	py	0.1319
	$-3\sigma_g$	$3\sigma_u$	$-3\sigma_g$	dxz	$2\sigma_g$	$-dz^2$			$-dx^2-y^2$	$-pz$	$-dyz$		
			$-s$		$1\pi_u$		$-1\pi_u$		$1\pi_u$	$-2\sigma_g$	$-2\sigma_g$	$-1\pi_g$	
			$-dz^2$										

TABLA VI. Contribuciones principales de los Orbitales Atómicos en los Orbitales Moleculares para la Configuración de equilibrio $[Cu(^2D) + N_2]$ de la geometría perpendicular

orbital	energía	Combinación de orbitales atómicos
1a ₁	-1.6122	(0.5)S _{N1} - (0.3)Py _{N1} + (0.5)S _{N2} - (0.3)Py _{N2}
1b ₂	-0.8449	(0.5+0.5)S _{N1} + (0.2)Py _{N1} - (0.5+0.5)S _{N2} + (0.2)Py _{N2}
2a ₁	-0.7345	(0.1)s + (0.2+0.1)dz ² + (0.2)Py _{N1} - (0.4+0.2)Pz _{N1} - (0.2)Py _{N2} - (0.4+0.2)Pz _{N2}
1b ₁	-0.6966	(0.1+0.1)dxz + (0.5+0.2)Pz _{N1} + (0.5+0.2)Pz _{N2}
3a ₁	-0.6844	(0.1)dx ² - (0.1+0.2)S _{N1} - (0.5+0.1)Py _{N1} - (0.1+0.1)Pz _{N1} - (0.1+0.2)S _{N2} + (0.5+0.1)Py _{N2} - (0.1)Pz _{N2}
4a ₁	-0.5265	(0.7+0.4)dx ² - y ² + (0.2+0.1)dz ²
2b ₁	-0.5261	(0.7+0.5)dxz - (0.1+0.1)Pz _{N1} + (0.1+0.1)Pz _{N2}
1a ₂	-0.5243	(0.7+0.5)dyz
5a ₁	-0.5154	(0.1)s + (0.2+0.1)dx ² - y ² + (0.7+0.4)dz ² - (0.1+0.1)Pz _{N1} - (0.1+0.1)Pz _{N2}
2b ₂	-0.5106	(0.7+0.5)dyz - (0.1)S _{N1} - (0.1)Py _{N1} - (0.1+0.1)Pz _{N1} (0.1)S _{N2} - (0.1)Py _{N2} + (0.1+0.1)Pz _{N2}
HOMO 6a ₁	-0.0798	(0.4+0.7)s - (0.2)Pz - (0.1)S _{N1} - (0.1+0.1)Py _{N1} + (0.1+0.1)Pz _{N1} (0.1)S _{N2} + (0.1+0.1)Py _{N2} (0.1+0.1)Pz _{N2}
LUMO 3b ₂	0.0521	(0.6)Py - (0.1)dyz - (0.1)S _{N1} - (0.4+0.4)Pz _{N1} + (0.1)S _{N2} + (0.4+0.4)Pz _{N2}

TABLEA VII. Ordenamiento de los Orbitales Atómicos en la interacción Cu + N₂ en el acercamiento lineal.

Re	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	GAP HOMO-LUMO
10	1σ	2σ	3σ	1π	1π	1δ	1δ	2π	2π	4σ	5σ	3π	0.1979
	2σ _g	2σ _u	3σ _g	1π _u	1π _u	dz ²	dxz	dxy	dxy	dx ² -y ²	s	px	
4.1	1σ	2σ	3σ	1π	1π	1δ	1δ	2π	2π	4σ	5σ	3π	0.1452
	2σ _g	2σ _u	3σ _g	1π _u	1π _u	dxy	dx ² -y ²	dyz	dxz	dx ² -y ²	s	px	
	3σ _g	3σ _u	2σ _g					-1π _u -1π _u				pz	1π _g
												2σ _g -2σ _g	
												3σ _g 3σ _g	
3.4	1σ	2σ	3σ	1π	1π	1δ	1δ	2π	2π	4σ	5σ	3π	0.1229
	2σ _g	2σ _u	3σ _u	1π	1π	dxy	dx ² -y ²	dyz	dxz	dx ² -y ²	s	px	
	3σ _g	-3σ _u	-3σ	dyz	dxz			py	px	-s	-px	-dxz	
		s	s					-1π _u -1π _u	dx ²	dx ²	1π _g		
		pz	pz							-2σ _u 2σ _g			
		dz ²	dz ²							3σ _g 3σ _g			
3.35	1σ	2σ	3σ	1π	1π	1δ	1δ	2π	2π	4σ	5σ	3π	0.1216
	2σ _g	2σ _u	3σ _u	1π	1π	dz ²	dxz	dyz	dxy	dx ² -y ²	s	px	
	3σ _g	-3σ _u	-3σ	dyz	dxz			py	px	-s	-px	-dxz	
		s	s					-1π _u -1π _u	dx ²	dx ²	1π _g		
		pz	pz							-2σ _u 2σ _g			
		dz ²	dz ²							3σ _g 3σ _g			
3.25	1σ	2σ	3σ	1π	1π	1δ	1δ	2π	2π	4σ	5σ	3π	0.1193
	2σ _g	2σ _u	3σ _u	1π	1π	dxy	dx ² -y ²	dyz	dxz	dx ² -y ²	s	px	
	3σ _g	-3σ _u	-3σ	dyz	dxz			py	px	-s	-px	-dxz	
		s	s					-1π _u -1π _u	dx ²	dx ²	1π _g		
		pz	pz							-2σ _u 2σ _g			
		dz ²	dz ²							3σ _g 3σ _g			

TABLA VIII. Contribuciones principales de los Orbitales Atómicos en los Orbitales Moleculares para la configuración de equilibrio $[Cu(2D) + N_2]$ de la geometría lineal.

orbital	energía	combinación de orbitales atómicos
1o	-1.5951	$(0.5+0.1)S_{N1} - (0.2)Pz_{N1} + (0.5)S_{N2} - (0.2)Pz_{N2}$
2o	-0.9122	$(0.1)S + (0.2+0.1)dz^2 + (0.5+0.4)S_{N1} - (0.4)Pz_{N1} - (0.4+0.3)S_{N2}$
3o	-0.7297	$(0.1+0.1)dz^2 - (0.1)S_{N1} - (0.4+0.1)Pz_{N1} + (0.3+0.4)S_{N2} + (0.5+0.1)Pz_{N2}$
1n	-0.7062	$(0.1+0.1)dyz + (0.4+0.2)Px_{N1} + (0.4+0.2)Px_{N2}$
1n	-0.7062	$(0.1+0.1)dxz + (0.4+0.2)Px_{N1} + (0.4+0.2)Px_{N2}$
1d	-0.5265	$(0.7+0.5)dx^2 - y^2$
1d	-0.5265	$(0.7+0.5)dxy$
2n	-0.5168	$(0.7+0.5)dyz - (0.1)Py_{N1} - (0.1+0.1)Py_{N2}$
2n	-0.5167	$(0.7+0.5)dxz - (0.1)Px_{N1} - (0.1+0.1)Px_{N2}$
4o	-0.4929	$(0.1)S - (0.7+0.5)dz^2 + (0.1+0.3)S_{N1} - (0.1)Pz_{N1} + (0.1+0.1)Pz_{N2}$
HOMO		
5o	-0.0687	$(0.3+0.8)S - (0.2)Pz + (0.1+0.1)dz^2 - (0.1+0.2)S_{N1} + (0.1+0.2)Pz_{N1} - (0.2)S_{N2} - (0.1)Pz_{N2}$
LUMO		
3n	0.0496	$(0.6)Px - (0.1+0.1)dxz + (0.3+0.4)Px_{N1} - (0.4+0.5)Px_{N2}$

TABLA IX. Contribuciones principales de los Orbitales Atómicos en los Orbitales Moleculares para la configuración de equilibrio [Cu(²D) + N₂] de la geometría lineal, con la distancia nitrógeno-nitrógeno relajada.

orbital	energía	combinación de orbitales atómicos
1o	-1.4416	(0.5+0.1)S _{N1} - (0.2)Pz _{N1} + (0.4)S _{N2} - (0.2)Pz _{N2}
2o	-0.8415	(0.1)S + (0.2+0.2)dz ² + (0.4+0.3)S _{N1} - (0.4+0.1)Pz _{N1} -(0.4+0.3)S _{N2}
3o	-0.6317	(0.3+0.2)dz ² - (0.1+0.1)S _{N1} - (0.3+0.1)Pz _{N1} + (0.3+0.4)S _{N2} +(0.5+0.1)Pz _{N2}
1n	-0.6161	(0.4+0.3)dxz + (0.4+0.2)Px _{N1} + (0.3+0.1)Px _{N2}
1n	-0.6088	(0.4+0.3)dyz + (0.4+0.2)Px _{N1} + (0.3+0.3)Px _{N2}
1d	-0.5447	(0.7+0.5)dx ² - y ²
1d	-0.5447	(0.7+0.5)dxy
2n	-0.5264	(0.6+0.4)dxz - (0.2+0.1)Px _{N1} - (0.3+0.2)Px _{N2}
2n	-0.5209	(0.6+0.4)dyz - (0.3+0.2)Py _{N1} - (0.3+0.2)Py _{N2}
4o	-0.4947	(0.2)S - (0.6+0.4)dz ² + (0.1+0.2)S _{N1} - (0.2)Pz _{N1} +(0.2+0.1)Pz _{N2}
HOMO		
3n	-0.0328	(0.1+0.7)Px - (0.1)dxz + (0.3+0.3)Px _{N1} - (0.4+0.5)Px _{N2}
LUMO		
5o	-0.0012	(0.3+0.7)S - (0.4)Pz + (0.1+0.1)dz ² - (0.1)S _{N1} + (0.1+0.2)Pz _{N1} - (0.2)S _{N2} + (0.1)Pz _{N2}

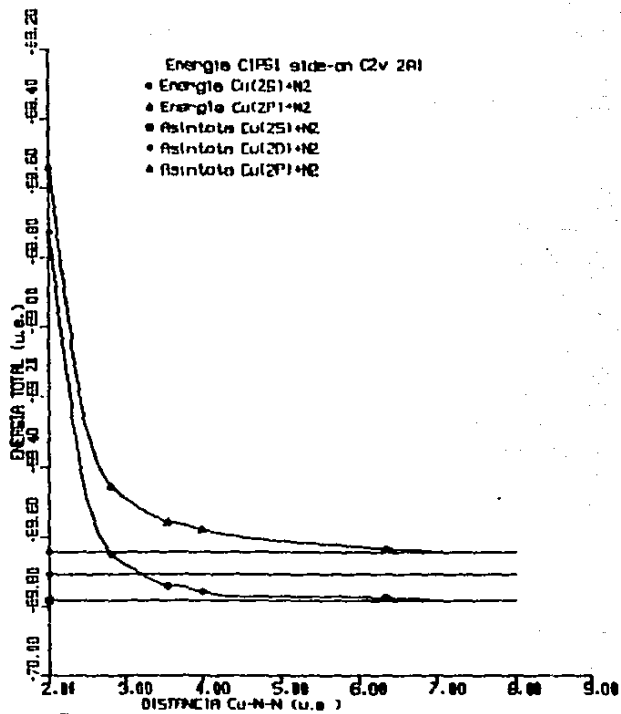


Fig. 1

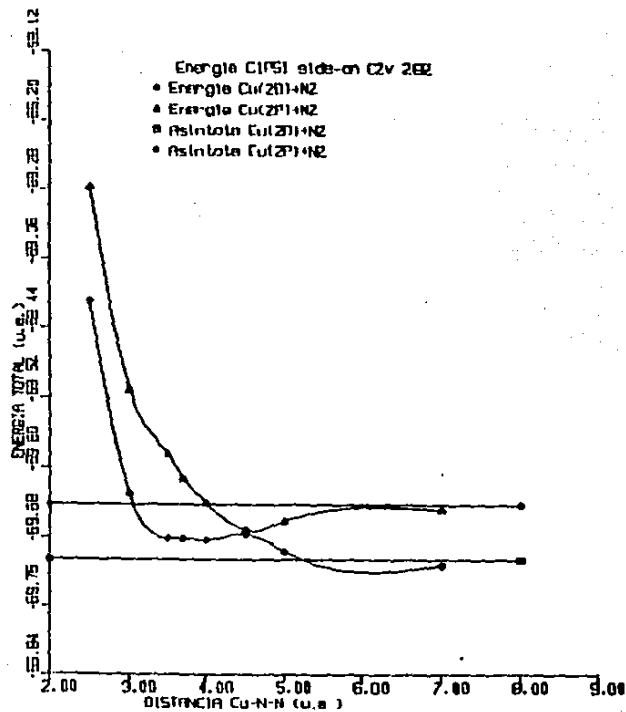


Fig. 2

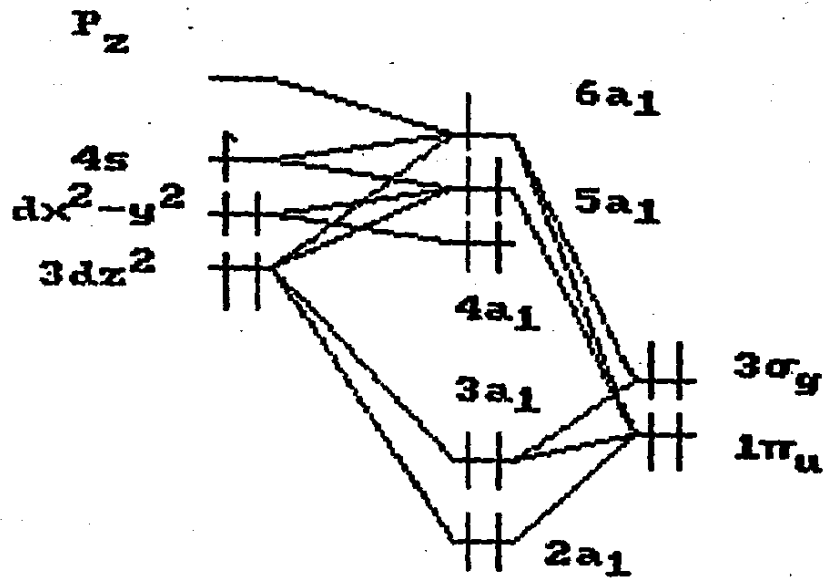


fig. 3 a)

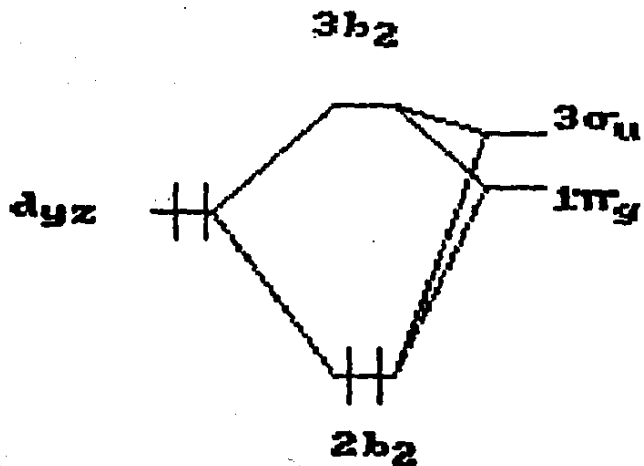


fig. 3 b).

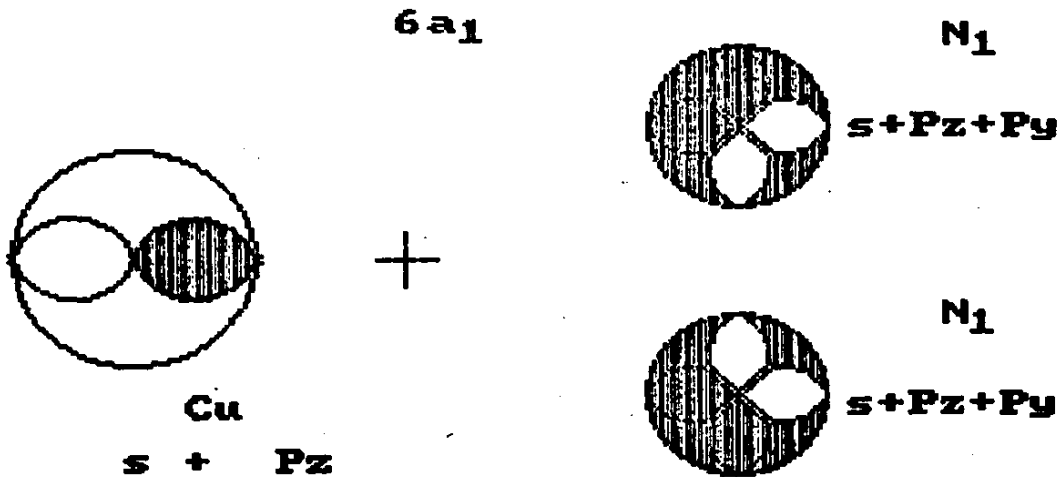
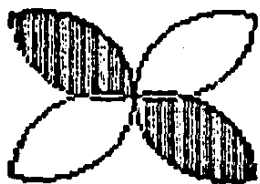


fig.4 a).



Cu

dπ

+



N₁

-s-Pz-Py



N₂

s+Pz-Py

fig. 4 b).

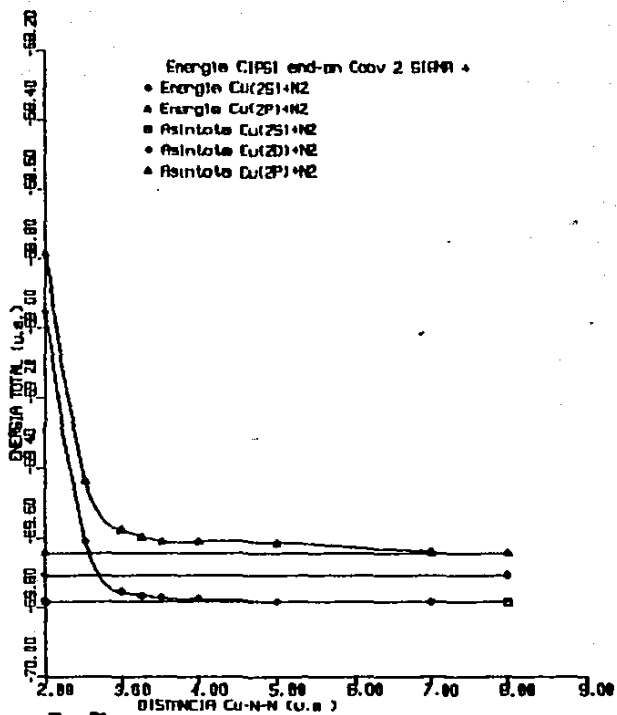


Fig. 5

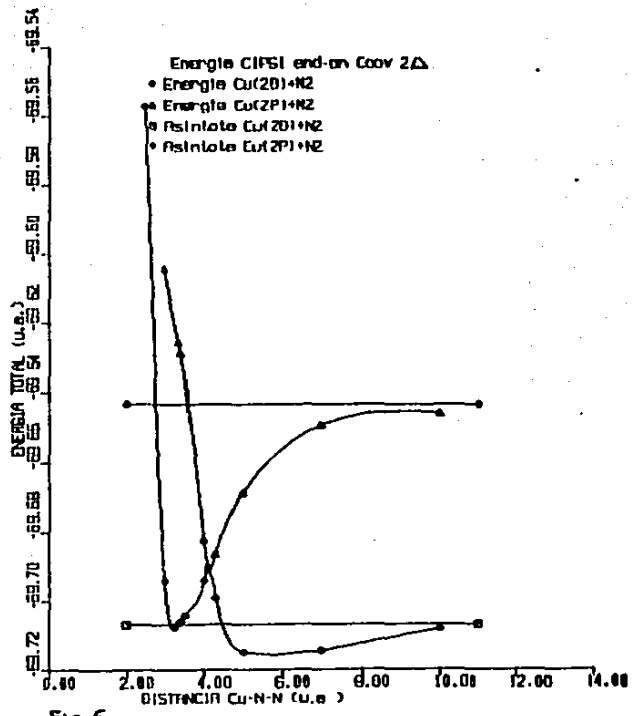


Fig. 6

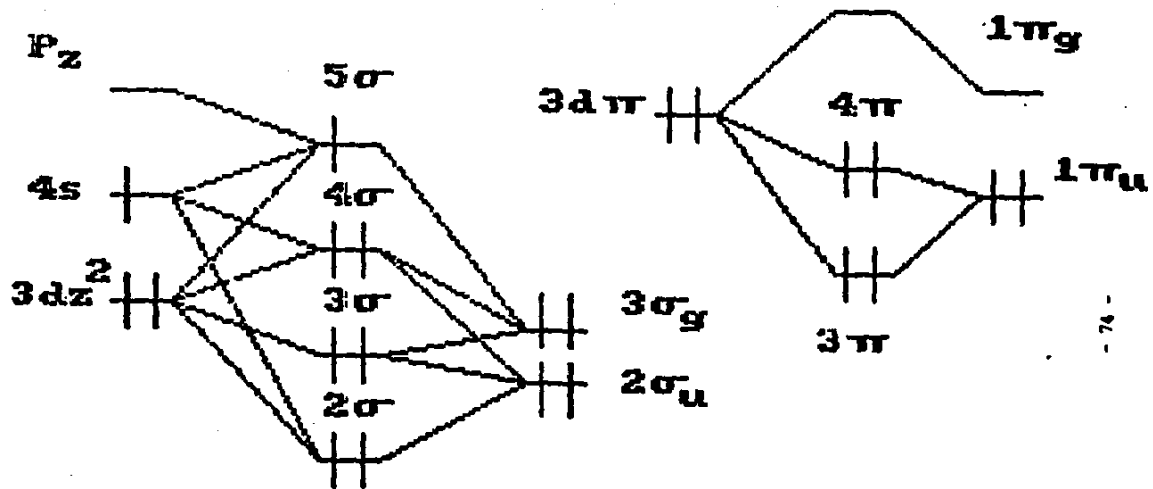
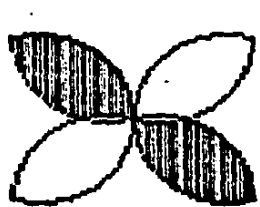


fig. 7



Cu

dπ

+



N₁

+



N₂

fig. 8 b).

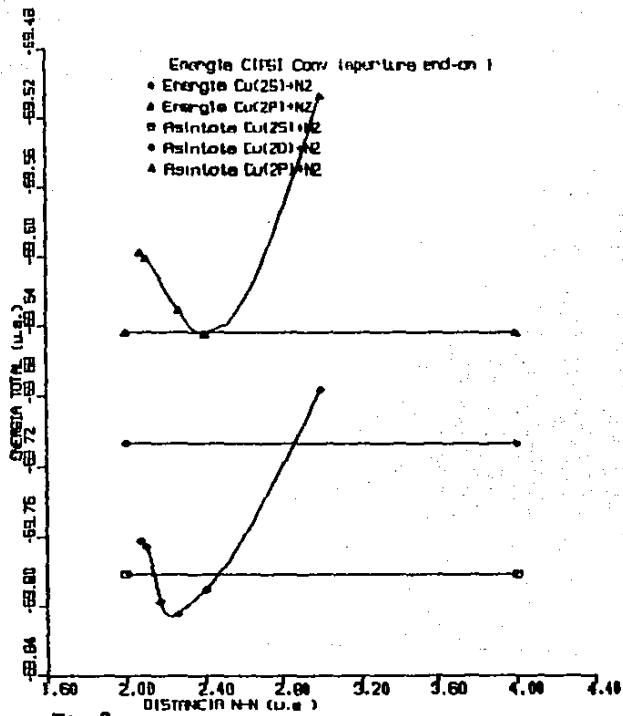


Fig. 9

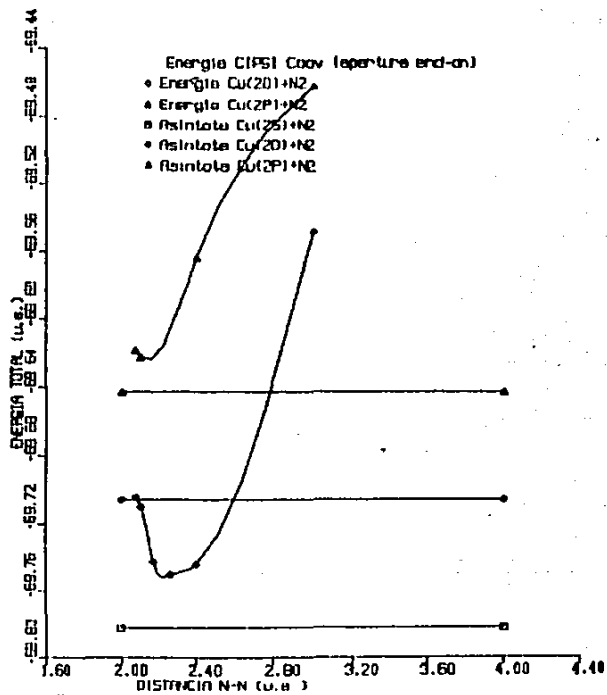


Fig. 10

APENDICE A
METODOS DE CALCULO

A.1 LA ECUACION DE SCHRODINGER

La función de onda que describe el estado de un sistema físico microscópico, se obtiene al resolver la ecuación no relativista de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$H \Psi = i\hbar \frac{d}{dt} \Psi \quad (\text{A.1})$$

H, Ψ y t son respectivamente el hamiltoniano, la función de onda y el tiempo.

xx

Generalmente en los problemas de la química cuántica se tratan solamente los estados estacionarios (E) dados por la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H \Psi = E \Psi \quad (\text{A.2})$$

A.2 OPERADOR HAMILTONIANO PARA UN SISTEMA MOLECULAR

El Hamiltoniano para un sistema molecular que contiene n electrones y N núcleos, está dado por:

$$H_{\text{tot}}(1,2,\dots,N;1,2,\dots,n) = T_e + V_{eN} + V_{ee} + T_N + V_{NN} \quad (\text{A.3})$$

donde

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_p \nabla_p^2$$

$$V_{eN} = \sum_A \sum_p -\frac{e^2 Z_A}{r_{Ap}}$$

$$V_{ee} = \sum_{p < q} -\frac{e^2}{r_{pq}}$$

(A.4)

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_A \nabla_A^2 M_A^{-1}$$

$$V_{NN} = \sum_{A < B} -\frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

son los operadores de energía cinética electrónica, energía potencial de interacción núcleo-electrón, energía potencial electrón-electrón, energía cinética de los núcleos y energía potencial de interacción núcleo-núcleo.

Con este Hamiltoniano la ecuación de Schrödinger para el problema de $n+N$ cuerpos es:

$$H_{\text{tot}}(1,2,\dots,N;1,2,\dots,n)\Psi(1,2,\dots,N;1,2,\dots,n) = E\Psi(1,2,\dots,N;1,2,\dots,n) \quad (\text{A.5})$$

E es la energía total del sistema y Ψ es la función de onda de la molécula. Esta es una ecuación diferencial de $3(n+N)$ variables.

A.3 APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER

Debido a que no existe solución exacta de la ecuación (A.5), en la mayoría de los casos, se han propuesto ciertas aproximaciones para resolverla.

Una aproximación es la Born y Oppenheimer, que consiste en separar el movimiento electrónico del nuclear ($\Psi = \Psi_e \Phi_n$).

Esta separación se justifica porque los núcleos poseen masas miles de veces mayores que las de los electrones, lo que los obliga a moverse más lentamente, permitiendo a los electrones ajustarse tan rápidamente a las nuevas posiciones de estos, que en cualquier momento su movimiento es como si los núcleos estuvieran en reposo en las posiciones que ocupan en ese instante.

A.3.1 La Ecuación Electrónica

El considerar únicamente el movimiento de los electrones en el campo de los núcleos, equivale a despreciar la energía cinética de estos en la ecuación (A.3). Por lo tanto, la ecuación electrónica de Schrödinger es:

$$H_e \Psi(1,2,\dots,n) = E_e \Psi(1,2,\dots,n) \quad (\text{A.6})$$

donde H_e es Hamiltoniano electrónico, que en unidades atómicas es:

$$H_e = \sum_p (\nabla_p^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ap}}) + \sum_{p < q} \frac{-1}{r_{pq}} \quad (\text{A.7})$$

La energía electrónica (E_e) es función de la geometría nuclear.

A.4 METODO VARIACIONAL

El método variacional permite obtener en forma aproximada la energía del estado fundamental del sistema. Establece que, para un sistema con un Hamiltoniano H la expresión siguiente se cumple:

$$\frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} > E_0 \quad (\text{A.8})$$

Ψ es una función de onda aproximada y E_0 es el valor propio de H .

Si se comienza con una función de onda aproximada:
 $\Psi = \Psi(c_1, c_2, c_3, \dots, c_n)$

donde los c_i son parámetros, la ecuación (A.8) dará valores estacionarios de la energía cuando para un pequeño cambio $d\Psi$ de Ψ , la variación de la energía dE es nula, en la notación de Dirac:

$$dE = d \left(\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right) = 0 \quad (A.9)$$

Esta energía mínima del sistema se alcanzará cuando:

$$\frac{dE}{dc_1} = \frac{dE}{dc_2} = \dots = \frac{dE}{dc_n} = 0 \quad (A.10)$$

El método variacional se usa para el cálculo de funciones de onda aproximadas en la teoría de orbitales moleculares.

A.5 LA FUNCION DE ONDA MULTIELECTRONICA

A.5.1 Modelo De Particula Independiente: Los Orbitales

El concepto de orbital nace de la solución del átomo de Hidrógeno (o átomos hidrogenoides), el cual posee un solo electrón cuyo movimiento está descrito por una función de onda monoeléctronica $\Psi(1)$. Cualquier función espacial monoeléctronica en los átomos hidrogenoides se denomina "orbital atómico".

A partir del concepto de orbital se desarrollaron las primeras ideas cualitativas sobre la estructura de átomos y moléculas. La teoría de valencia, de gran importancia en la química, tiene como base las funciones de onda hidrogenoides; de la misma manera, la teoría de orbitales moleculares está basada en la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO).

A.5.2 El Producto De Hartree

La función de onda completa para un electrón está dada por el producto de su función espacial y su función de espín, y se le llama espín-orbital

$$\Psi_i = \psi_i(\vec{r}) \left(\begin{matrix} \alpha \\ \beta \end{matrix} \right) \quad (A.11)$$

un orbital espacial ψ_i está asociado con una función de espín α ($m_s = 1/2$) o β ($m_s = -1/2$), dando lugar a dos espín orbitales.

Despreciando la interacción electrónica en los sistemas de muchos electrones, es posible asociar una función de onda Ψ_i a los n electrones del sistema. Estas funciones de onda monoeléctronicas son también llamadas orbitales atómicos (OA) y orbitales moleculares (OM). Esta extensión del concepto de orbital para los sistemas de muchas partículas es conocido como el modelo de partículas independientes en la aproximación de orbitales moleculares.

El formalismo antes descrito permite construir una función de onda total de átomos y moléculas con muchos electrones, como un producto de Hartree de espín orbitales

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \theta_1(1)\theta_2(2)\dots\theta_n(n) \quad (A.12)$$

La función de onda de los n electrones tiene que ser antisimétrica debido a que estos son fermiones que cumplen con el principio de exclusión de Pauli. Por lo tanto, a modo de que se cumpla esta restricción, la función de onda que describe los estados polieletrónicos está dada como el producto antisimétrico de espín orbitales, un determinante de Slater

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} O_{AS} [\theta_1(1)\theta_2(2)\dots\theta_n(n)] \quad (A.13)$$

donde O_{AS} es el operador de permutación.

A.6 METODO DE CAMPO AUTOCONSISTENTE

A.6.1 Energía De Un Sistema De Capa Cerrada

Para una configuración de capa cerrada, la energía $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$, está dada por

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (A.14)$$

con

$$H_{ii} = \langle \theta_i(1) | H_1 | \theta_i(1) \rangle$$

$$H_1 = -\frac{1}{2} \sum_p \nabla_p^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ap}}$$

$$J_{ij} = \langle \theta_i(1)\theta_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \theta_i(1)\theta_j(2) \rangle \quad (A.15)$$

$$K_{ij} = \langle \theta_i(1)\theta_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \theta_j(1)\theta_i(2) \rangle$$

donde J_{ij} y K_{ij} se les conoce como integral de Coulomb e integral de intercambio respectivamente.

A.6.2 Método De Hartree-Fock (HF-SCF)

El problema matemático central, de acuerdo al principio variacional, es la determinación de la forma de los orbitales moleculares que dan un valor estacionario E de la energía $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$. En otras palabras, los mejores orbitales moleculares se obtienen variando todas las funciones de un solo electrón en el determinante, hasta que la energía adquiere un valor mínimo.

Considerando que los orbitales son ortonormales entre sí y minimizando la energía E (ec. A.14) por el método variacional se llega a las ecuaciones de Hartree-Fock

$$F \theta_i = \epsilon_i \theta_i \quad i=1,2,\dots,n \quad (A.16)$$

donde

$$F = h + \sum_j (2J_j - K_j)$$

es el operador de Fock

$$h = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum \frac{Z_A}{r_{Ap}} \quad (\text{A.17})$$

$$J_j(1) = \langle \theta_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \theta_j(2) \rangle$$

y

$$K_j \theta_i = | \theta_i(1) \rangle \langle \theta_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \theta_j(2) \rangle$$

J_i y K_i son los operadores de Coulomb y de intercambio respectivamente.

El procedimiento general para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock es el método de campo autoconsistente (SCF), en el cual tenemos primero un conjunto de soluciones $\theta^1, \theta^2, \dots, \theta^n$ con los cuales se calcula a una primera aproximación el operador de Fock. Las eigenfunciones de este operador forman un segundo conjunto de soluciones con las cuales se realiza el proceso anterior y esto se repite hasta que los orbitales no cambian (dentro de una cierta tolerancia) en la siguiente iteración. Estos orbitales, se dice que son autoconsistentes con el campo que generan.

A.6.3 Las Ecuaciones De Roothaan

Con la resolución directa de las ecuaciones de Hartree-Fock se puede encontrar la forma de los orbitales moleculares. Sin embargo, existe una aproximación bastante utilizada, que convierte el problema de resolver la ecuación integrodiferencial a uno más sencillo, donde se resuelve un sistema de ecuaciones lineales algebraicas.

Esto se hace aproximando los orbitales moleculares por medio de una combinación lineal de orbitales atómicos (MO-LCAO)

$$\psi_i = \sum_m C_{mi} \theta_m \quad (\text{A.18})$$

donde los θ_m son funciones atómicas reales.

Utilizando esta aproximación, se obtienen las ecuaciones de Roothaan

$$\sum (F_{mv} - G_{iS_{mv}}) c_{mi} = 0 \quad (\text{A.19})$$

donde; $F_{mv} = H_{mv} + \sum P_{\lambda\sigma} [(mv|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (m\lambda)(v\sigma)]$

con

$$S_{mv} = \langle \theta_m | \theta_v \rangle \quad (\text{A.20})$$

$$H_{mv} = \langle \theta_m(1) | h | \theta_v(1) \rangle$$

$$(mv|\lambda\sigma) = \langle \theta_m(1) \theta_\lambda(2) | \frac{1}{r_{12}} | \theta_v(1) \theta_\sigma(2) \rangle$$

$$E_{\lambda 0} = 2 \sum_i C_{mi}^* C_{vi}$$

En notación matricial las ecuaciones de Roothaan son: (A.21)

Si se aplican las transformaciones:

$$F' = S^{-\frac{1}{2}} F S^{\frac{1}{2}} \quad (A.22)$$

$$C' = S^{-\frac{1}{2}} C$$

la ecuación (A.21) se convierte en:

$$F' C' = C' E' \quad (A.23)$$

que explícitamente es:

$$\sum (F'_{mv} - E_i d_{mv}) C_{mi} = 0 \quad (A.24)$$

que es una ecuación de eigenvalores. Los elementos E_i de E son las raíces de la ecuación secular

$$| F'_{mv} - E_i d_{mv} | = 0 \quad (A.25)$$

cuyos valores más pequeños corresponden a los orbitales moleculares ocupados.

Para cada raíz E_i , los coeficientes C_{mi} se pueden encontrar de las ecuaciones (A.24) y los coeficientes C_{mi} se obtienen de la ecuación (A.22).

Los elementos de matriz del operador de Hartree-Fock dependen de los orbitales a través de los elementos F_{mv} (matriz de densidad), y las ecuaciones de Roothaan se resuelven primero asumiendo un conjunto inicial de coeficientes C_{mi} , con los cuales se genera una matriz de densidad y se hace el primer cálculo del operador F_{mv} . Se diagonaliza la matriz F' y se obtiene E' , resultando un nuevo conjunto de coeficientes C' (ec. A.22). Todo el proceso se repite hasta que los coeficientes no cambian dentro de una tolerancia en la siguiente iteración.

A.7 BASES

En los cálculos moleculares generalmente los orbitales moleculares se expresan como una combinación lineal de orbitales atómicos; la calidad de los resultados depende de la forma y del tipo de estos orbitales, llamados base.

Las funciones base utilizadas para representar a los orbitales atómicos se representan como el producto de una parte radial y una parte angular. Para la parte radial se usan por lo general funciones de Slater o funciones Gaussianas, y Armonicos esféricos para su parte angular.

Explícitamente las funciones son:

$$A r^{n-1} e^{-\alpha r} \quad B r^{n-1} e^{-\alpha r^2} \quad (A.26)$$

Slater Gaussiana

donde

A = cte.
n = No. cuántico principal.
G = exponente.
α = exponente.

Es muy común que la mayoría de los cálculos moleculares se realicen con funciones base de tipo gaussiano. Esto se debe a la bien conocida dificultad en la evaluación de las integrales que se presenta cuando se usan funciones de Slater, cosa que no pasa con las funciones Gaussianas.

Cuando se juzga la calidad de un cálculo ab-initio, el factor más importante es el tipo de base utilizada para tal efecto.

Las bases más comúnmente usadas son: la base mínima, la base doble zeta, y la base extendida.

Una base mínima es aquella que incluye una función para cada orbital atómico ocupado con distintos números cuánticos n y l. Las bases mínimas dan energías SCF muy por arriba de las energías Hartree-Fock. Debido a esto los cálculos se hacen por lo general con bases más grandes. Una base muy común es la base doble zeta, la cual incluye el doble de funciones que la base mínima. A una base mayor que la doble zeta se le llama base extendida.

A.8 CORRELACION ELECTRONICA

El método de Hartree-Fock da resultados que concuerdan con el experimento en forma razonable, es decir, el error que se obtiene con respecto a las mediciones experimentales, en algunas ocasiones, no es mayor de 1 Kcal/mol.

Todos los casos en los que es aplicable este método coinciden en no tener reajustes drásticos de electrones mientras el sistema cambia de un estado a otro, así como también, no se presentan modificaciones sustanciales en los orbitales moleculares del sistema.

Muchos problemas interesantes que involucran cambios estructurales profundos, tales como: energías de ionización, de excitación, o de disociación, reacciones químicas que presentan formación o ruptura de enlaces químicos, etc., no pueden explicarse en base al método HF por no pertenecer a la categoría antes descrita. Con esto se puede ver que el método SCF de Hartree-Fock es inapropiado para hacer estudios donde es necesario tener resultados con precisión menor a 1 Kcal/mol.

En el modelo de partícula independiente, que forma la base de la aproximación HF, el movimiento de cada electrón se resuelve en presencia de un potencial promedio creado por los otros n-1 electrones. Así, la aproximación HF no toma en cuenta las repulsiones instantáneas entre los electrones. La contribución a la energía debida a las repulsiones instantáneas es llamada energía de correlación la cual se define como la diferencia entre el eigenvalor exacto del Hamiltoniano no relativista y la energía de Hartree-Fock - la aproximación HF en la mayoría de los casos alcanza más del 99% del eigenvalor exacto Enr del Hamiltoniano no

relativista-

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{nr}} - E_{\text{HF}} \quad (\text{A.27})$$

A.9 INTERACCION DE CONFIGURACIONES (IC).

Para tratar el problema de la correlación electrónica, se utiliza el método de interacción de configuraciones.

La idea básica de este método, es expandir la función de onda total como una combinación lineal de cierto número de configuraciones Φ_k

$$\Psi = \sum_k \Phi_k C_k \quad (\text{A.28})$$

El método IC es en principio exacto, ya que si se pudiera tener un conjunto base completo, junto con todas las configuraciones posibles, se obtendría la solución exacta de la ecuación de Schrodinger. Sin embargo, en la práctica, es muy complicado desde el punto de vista computacional la realización de un cálculo IC, por lo que solo se pueden realizar cálculos limitados con bases no muy grandes.

La esencia del método IC es aplicar el principio variacional a la energía:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{A.29})$$

lo cual conduce a un sistema de ecuaciones lineales:

$$\sum_i (H_{ij} - E S_{ij}) C_i = 0 \quad i=1,2,\dots \quad (\text{A.30})$$

donde

$$H_{ij} = \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle \quad (\text{A.31})$$

$$S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \quad (\text{A.32})$$

Los eigenvalores se obtienen de la ecuación secular:

$$\det (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad (\text{A.33})$$

la cual, debido al gran número de configuraciones se resuelve por métodos no convencionales.

Las opciones más usadas para reducir la expansión IC son:

1. El uso de la simetría: Generalmente uno desea calcular un estado espectroscópico, i.e., un estado de cierto espín y de un cierto grupo de simetría puntual. Entonces, solo las configuraciones o ciertas combinaciones lineales de estas funciones de estado configuracionales (CSF) - contribuirán a la expansión.
2. Selección de los orbitales: Se sabe que los orbitales atómicos (AO) obtenidos del cálculo HF son convenientes, pero eso no significa que con estos se tenga una convergencia óptima en la expansión IC. En particular, los orbitales virtuales son básicamente distintos a los orbitales ocupados

(los orbitales virtuales describen físicamente el movimiento de cargas de prueba en el campo de N y no de $(N-1)$ partículas), y contribuyen a enriquecer la descripción del sistema, que de otra manera sería muy pobre. Por ejemplo, si los cálculos se restringen únicamente al resultado HF, este proporciona resultados erróneos respecto a la disociación.

3. Dependiendo del problema y de la propiedad de interés, se puede hacer una reducción basada en un juicio sobre la importancia de las configuraciones. En muchos casos se obtiene la suficiente precisión con solo incluir configuraciones con excitaciones simples y dobles con respecto a un estado de referencia dado. Sin embargo, algunas veces es necesario introducir excitaciones hasta de cuarto orden.

Los pasos principales en un cálculo IC convencional son:

1. Cálculos de integrales sobre Orbitales Atómicos.
2. Construcción del conjunto de orbitales (SCF).
3. Transformación de integrales.
4. Selección de configuraciones.
5. Cálculo de los elementos de matriz.
6. Diagonalización matricial.
7. Análisis de las funciones de onda.

Cada uno de estos pasos se tratarán en el apéndice C. (Una descripción más detallada sobre todos estos métodos se puede encontrar en cualquier libro de Química Cuántica, ver por ejemplo la ref 37.)

APENDICE B PSEUDOPOTENCIALES.

Entre los métodos existentes para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock se encuentran los métodos ab-initio, que se caracterizan por llevar a cabo el cálculo de todas las integrales que aparecen en las ecuaciones de Roothaan.

Estos métodos, desafortunadamente, tienen la gran desventaja de estar limitados por el tiempo de cómputo, es decir, el cálculo de sistemas con un número de electrones grande se vuelve altamente costoso por la tremenda cantidad de integrales que se tienen que evaluar. Por ejemplo, el aumento en el número de electrones del sistema conduce a un desmesurado crecimiento en el número de integrales a evaluar, que se comporta como la cuarta potencia del total de funciones base utilizadas.

Como una alternativa a las limitaciones de los métodos ab-initio con todos los electrones (all electron), se han propuesto los métodos de Pseudopotenciales, que tienen por objeto disminuir el número de integrales, y consecuentemente el tiempo de cómputo.

Por medio de estos métodos se puede determinar la estructura electrónica de átomos y moléculas considerando solamente los electrones de valencia y simulando los efectos de las capas internas sobre estos por medio de un potencial.

Tradicionalmente, en la aproximación de partícula libre, las ecuaciones de Hartree-Fock se resuelven iterativamente para las funciones de onda ψ_i (eigenvectores) y sus correspondientes eigenvalores E_i :

$$H|\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle \quad (B.1)$$

Las funciones ψ_i se construyen a partir de espín orbitales (determinantes de Slater) y se pueden separar en orbitales de coreo ψ_c y orbitales de valencia ψ_v , que son ortogonales entre sí, de la misma manera los eigenvalores pueden dividirse en E_c y E_v .

$H=T+V$ es el Hamiltoniano electrónico de Fock, donde T es el operador de energía cinética y V el operador de energía potencial de interacción electrostática entre un electrón y el campo promedio de los electrones y el núcleo.

En el método de Pseudopotenciales se hace una separación entre los electrones internos (coreo) y los de valencia para resolver una ecuación del tipo (1) solamente para los ψ_v electrones de valencia, con la diferencia de que el Hamiltoniano utilizado necesita de la adición de un término adicional en el potencial, además de los potenciales Coulombianos y de

Intercambio, que simule las interacciones entre el carozo del átomo y los electrones de valencia. El nuevo potencial en el que se mueve el electrón de valencia es ahora un pseudopotencial.

Este concepto de pseudopotencial fué introducido por vez primera, independientemente, por Hellmann y Gombás en el año de 1935, para atacar problemas de estado sólido, con el fin de reducir el problema de N electrones a uno de N_V electrones de valencia.

Hellmann supuso la existencia de un pseudopotencial local sobre el que estaban inmersos los electrones de valencia, igual a la suma de los pseudopotenciales de los átomos o de los iones que forman el cristal.

Por su parte Gombás desarrolló un método de pseudopotencial basado en la teoría estadística del átomo de Thomas-Fermi y buscó elaborar a partir de esto una teoría del enlace metálico.

Posteriormente se wiguieron desarrollando métodos de pseudopotenciales en la física del estado sólido y paradójicamente el desarrollo de esta teoría en el estudio de la estructura molecular fué muy lento, siendo los primeros cálculos solo para moléculas diatómicas de uno o dos electrones de valencia.

No hace mucho tiempo Durand y Barthelatt propusieron un método teórico para determinar pseudopotenciales, que es muy eficiente, por su capacidad de reproducir los resultados de los cálculos con todos los electrones con mucha fidelidad, y por su relativa simplicidad.

En seguida detallaremos el método creado por Durand y Barthelatt, por ser el que utiliza el programa (PSHONDO) que resuelve las ecuaciones de Hartree-Fock a nivel autoconsistente.

Este método usa para las interacciones valencia-carozo, un modelo de Hamiltoniano contruido como el producto de un operador radial y un operador de proyección angular, como se ve en la siguiente ecuación:

$$W_p(s) = - \frac{z}{r_1} + \sum_{l=0}^{l_{\max}} P_l W_l(r_1) \quad (B.2)$$

donde W_l es el operador radial característico de cada átomo dado por

$$W_l(r) = \sum C_{kl} r^{-n_{kl}} \exp(-\alpha_{kl} r^2) \quad (B.3)$$

$z=N_V$ representa la carga nuclear efectiva, ie, una carga positiva igual al número de electrones de valencia y P_l es el operador de proyección angular, con la simetría angular adecuada. Las constantes C_{kl} , n_{kl} y α_{kl} son parámetros que se determinan al forzar a los orbitales del Pseudopotencial para que reproduzcan las soluciones atómicas de todos los electrones fuera de la región de carozo, esto es, son ajustados de modo que se reproduzcan al máximo los niveles atómicos de energía de las capas de valencia de los resultados ab-initio.

El nuevo Hamiltoniano queda escrito en la siguiente forma:

$$H_{ps}(i) = \sum_{\nu} \left[-\frac{\nabla_{\nu}^2}{2} + W_{ps}(i) \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (8.4)$$

Usando la aproximación de pseudopotenciales se pueden resolver las ecuaciones de Hartree-Fock. Sustituyendo el operador Hamiltoniano electrónico por el operador H_{ps} (ec. 4) y empleando el método de Roothaan para obtener los orbitales moleculares de valencia; sus correspondientes energías y la energía total del sistema.

APENDICE C PROGRAMAS COMPUTACIONALES.

Para llevar a cabo los cálculos se hizo uso del paquete de programas PSHONDO-CIPSI /41/, que a continuación se describe.

C.1 PSHONDO.

Este programa realiza un cálculo de Hartree-Fock restringido (RHF), asumiendo funciones base atómicas adaptadas a una simetría para la expansión de los orbitales moleculares.

Se pueden hacer cálculos de capa cerrada y capa abierta, con la opción de usar pseudopotenciales. Para capa abierta se usa la aproximación de Nesbet.

El programa calcula, como primer paso, integrales mono y bielectrónicas. después efectúa un cálculo SCF, con un cierto criterio de convergencia en cada iteración, en el cual calcula: los eigenvalores correspondientes a las energías orbitales, los eigenvectores (orbitales moleculares ψ_i que los ordena en orden creciente respecto a sus energías), la energía total del sistema, y por último hace un análisis de población de Mülliken, donde calcula la población total de cada función base, la población total por función base (del tipo s,p,d,...) para cada centro, la población total en cada centro y las componentes del momento dipolar y cuadrupolar de la molécula.

C.2 IJKL.

Este programa se encarga de hacer la transformación de las integrales mono y bielectrónicas, calculadas por PSHONDO, en integrales expresadas en una base de orbitales moleculares. Además, se ordenan los orbitales moleculares de acuerdo a la representación irreducible que le corresponde dentro del grupo puntual de la molécula.

C.3 FOCK.

El programa diagonaliza la matriz del operador de Fock para el caso de capa cerrada (ie, para orbitales doblemente ocupados).

$$F = h + \sum_j 2(J_j - K_j/2) \\ j=\{\text{orbitales ocupados}\}$$

La matriz diagonalizada es una matriz de $m \times m$, donde m es el número total de orbitales moleculares del sistema (los primeros n orbitales se encuentran doblemente ocupados y los restantes $m-n$ son orbitales virtuales). Los elementos diagonales de la matriz de Fock (eigenvalores) corresponden a las energías orbitales. Estas energías están ordenadas de acuerdo a la numeración que reciben en el programa IJKL.

Este cálculo de capa cerrada que hace el programa Fock sirve como determinante de referencia en el cálculo de Interacción de Configuraciones realizado por el programa CIPSI.

C.4 CIPSI.

Cipsi es un método que realiza el tratamiento por perturbación de funciones de onda multiconfiguracionales del estado fundamental y de estados excitados, permitiendo evaluar los efectos de correlación respectivos después de una diagonalización de interacción de configuraciones.

Esta interacción de configuraciones se hace a partir de un estado de referencia de capa cerrada Φ_0 (determinante de referencia).

Si n es el número de orbitales ocupados, entonces, Φ_0 se puede construir con $2n$ espín orbitales:

$$\Phi_0 = \{1\bar{1}, \dots, i\bar{i}, \dots, n\bar{n}\}$$

Los determinantes excitados con respecto a esta referencia se generan al sustituir uno o más espín orbitales virtuales compatibles con la simetría del espacio y del espín deseado.

Debido a la imposibilidad de resolver iterativamente el problema secular de gran dimensión asociado a una interacción de configuraciones completa, el método CIPSI propone dividir la matriz de I.C. total en dos:

1. Un subespacio S de dimensión finita ($\ll 100$ o 200) que contiene las configuraciones más importantes, que se someten a una diagonalización directa.
2. Un subespacio $C-T-S$ complementario de S conteniendo un gran número de configuraciones de poca importancia cuya contribución individual y colectiva será estimada por perturbación.

CIPSI se ejecuta iterativamente con la siguiente sucesión de etapas:

1. Selección de configuraciones de partida y diagonalización de S (una I.C. variacional).
2. Perturbación de los primeros p estados.
3. Repetición de este proceso hasta satisfacer la convergencia.

1) Una vez escogido el conjunto de determinantes de simetría adecuada, se obtiene para el estado considerado, M, una función de onda multiconfiguracional $|\Psi_M^0\rangle$ y una energía variacional E tal que:

$$P_S H F_S |\Psi_M^0\rangle = E_M^0 |\Psi_M^0\rangle$$

donde P_S es el operador de proyección sobre el espacio S y $|\Psi_M^0\rangle$ se desarrolla sobre los determinantes de S:

$$|\Psi_M^0\rangle = \sum_{k \in S} C_M^0 |D_k\rangle$$

Entonces se define un Hamiltoniano de orden cero:

$$H_0 = \sum_{M \in S} E_M^0 |\Psi_M^0\rangle \langle \Psi_M^0| + \sum_{I \notin S} E_I^0 |D_I\rangle \langle D_I|$$

D_I es un determinante exterior a S.

La selección de energías de orden cero E_M y E_I de determinantes ajenos a S define la partición del Hamiltoniano.

- la partición Moller-Plesset Baricéntrica (MPB)-----

$$E_M^0 = \sum_{k \in S} |C_{Mk}^0|^2 \langle D_k | H^{HF} | D_k \rangle$$

$$E_I^0 = \langle D_I | H^{HF} | D_I \rangle$$

H^{HF} es el hamiltoniano de Fock.

- la partición Epstein-Nesbet Baricéntrica (ENB)-----

$$E_M^0 = \sum_{k \in S} |C_{Mk}^0|^2 \langle D_k | H | D_k \rangle$$

$$E_I^0 = \langle D_I | H | D_I \rangle$$

H es el hamiltoniano exacto.

- la partición Epstein-Nesbet de valor propio (ENVP)-----

$$E_M^0 = E_M \text{ energía variacional}$$

$$E_I^0 = \langle D_I | H | D_I \rangle$$

2) Cada partición define un operador de perturbación V:

$$H = H_0 + V$$

y la energía de cada estado M es calculada por perturbación a segundo orden:

$$E_M^2 = \langle \Psi_M^0 | H | \Psi_M^0 \rangle + \sum_{I \in S} \frac{\langle \Psi_M^0 | V | D_I \rangle \langle D_I | V | \Psi_M^0 \rangle}{E_M^0 - E_I^0}$$

donde la contribución E_{MI} es:

$$E_{MI} = \frac{\langle \Psi_M^0 | V | D_I \rangle \langle D_I | V | \Psi_M^0 \rangle}{E_M^0 - E_I^0}$$

la contribución de primer orden a la función de onda es:

$$|\Psi_M^1\rangle = |\Psi_M^0\rangle + \sum_{I \in S} \frac{\langle \Psi_M^0 | V | D_I \rangle}{E_M^0 - E_I^0} |D_I\rangle$$

y el coeficiente C_{MI} es:

$$C_{MI} = \frac{\langle \Psi_M^0 | V | D_I \rangle}{E_M^0 - E_I^0}$$

es claro ver que los resultados dependen fuertemente de la partición escogida.

3) Los determinantes D_I que no se incluyeron en S y que son tales que para el estado M , se cumple:

$$C_{MI} > \text{TEST} [\max_k \{ C_{Mk}^0 \}]$$

son juzgados importantes e impresos a la salida. TEST es un criterio de precisión definido por el ejecutante. Los determinantes importantes pueden ser incluidos en S y volverse a iterar en la misma forma.

APENDICE D
BIBLIOGRAFIA

1. G.A. Ozin y S.M. Mattar, comunicaci3n privada.
2. M.E. Ruiz, J. Garcia-Prieto, E. Poulain, G.A. Ozin, R.A. Poirier, S.M. Matta, I.G. Cizmadi, C. Gracie and O. Novaro, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 5635.
3. Garcia-Prieto, J.; Ruiz, M.E.; Poulain, E.; Ozin, G.A.; Novaro, O., J. Chem. Phys., 1984, 81, 5920.
4. Ruiz, M.E.; Garcia-Prieto, J.; Novaro, O., J. Chem. Phys., 1984, 80, 1529.
5. Garcia-Prieto, J.; Ruiz, M.E.; Novaro, O., Mol. Phys., 41(1980) 205.
6. P.E.M. Siegbahn, Int. J. Quantum Chem., 22,1869(1983).
7. X. Jiqing, K. Lijuan, L. Xisheng and Z. Zhigui, Jilin University, Scientia Sinica, 24(1981),35.
8. Hu Chi-ling, A Quantum-Chemical Theory of Transition Metal-Dinitrogen Complexes. Proceedings of the 3rd. International Symposium on Nitrogen Fixation, Vol I, pp. 317-341. Ed. Newton, W.E. & Orme-Johnson, W.H., (1980), University Park Press.
9. H. Kobayashi, M. Yamaguchi, S. Yoshida and T. Yonezawa, J. Mol. Catal., 22(1983)205-218.
10. Y. Ishiki, M. Hirashita, T. Oguchi, G. Yokoyama, H. Yamazaki, T. Kambara and K.I. Condaira, Surf. Sci., 102(1981)443-462.
11. P.E.M. Siegbahn and M.R.A. Blomberg, Chem. Phys., 87(1984)189-201.
12. H. Veillard, Nouv. J. Chim., 2(1978)215.
13. J.H. Murrell, A. Al-Derzi, G.J. Leigh and M.F. Guest, J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans., (1980)1425.
14. T. Yamabe, K. Hori, T. Minato and K. Fukui, Inorg. Chem., 1980, 19, 2145-2159.
15. T. Yamabe, K. Hori, and K. Fukui, Inorg. Chem., 1982, 21, 2046-2050.
16. J.H. Davis and W.A. Goddard III, J. Am. Chem. Soc. 99(1977) 111-120.
17. G. Wedler, G. Steidel and P. Borgmann, Surf. Sci., 100(1980) 507-518.

18. E. Umbach, *Solid State Comm.*, 51, 365(1984).
19. D Heskett, E.W. Plummer and R.P. Messmer, *Surf. Sci.*, 139(1984) 558-568.
20. M. Grunze, M. Golze, W. Hirschwald, H.J. Freund, H. Fulm, U. Seip, M.C. Tsai, G. Ertl and J. Küppers, *Phys. Rev. Lett.*, 53(1984) 850.
21. R.P. Messmer, *Surf. Sci.*, 158(1985) 40-75.
22. A.E. Anderson, *Chem. Phys. Lett.*, 49(1977) 550.
23. J. Lee, R.J. Madix, J.E. Schaegeel and D.J. Auerbach, *Surf. Sci.*, 143(1984) 626-638.
24. Hehenberger M. Technical Report No. 567, Lectures notes prepared for the International Summer Institute in Quantum Chemistry and Solid State Physics, 1978.
25. J.C. Barthelat, *Thèse du Doctorat d'état*, 1977.
26. Pelissier M. *Thèse du Doctorat d'état*, 1980.
27. G. Vazquez *Thèse du Doctorat d'état*, 1980.
28. J.H. Enemark, *Chemical Aspects of Nitrogen Fixation. Proceedings of the 3rd. International Symposium on Nitrogen Fixation, Vol I*, pp. 297-315. Ed. Newton, W.E. & Orme-Johnson, W.H., (1980), University Park Press.
29. K.O. Hodgson, *The Molybdenum Site in Nitrogenase-Structural Elucidation by X-Ray Absorption Spectroscopy. Proceedings of the 3rd. International Symposium on Nitrogen Fixation, Vol I*, pp. 261-281. Ed. Newton, W.E. & Orme-Johnson, W.H., (1980), University Park Press.
30. K.R. Tsai, *Development of a Model Of Nitrogenase Active Center and Mechanism of Nitrogenase Catalysis. Proceedings of the 3rd. International Symposium on Nitrogen Fixation, Vol I*, pp. 373-387. Ed. Newton, W.E. & Orme-Johnson, W.H., (1980), University Park Press.
31. L. Jiaxi, *Composite "String Bag" Cluster Model for the Active Center of Nitrogenase. Proceedings of the 3rd. International Symposium on Nitrogen Fixation, Vol I*, pp. 343-371. Ed. Newton, W.E. & Orme-Johnson, W.H., (1980), University Park Press.
32. E.I. Stiefel, *Mechanism of Nitrogen fixation. En: W.E. Newton, J.R. Postgate and C. Rodriguss-Barruecos (eds.), Recent Developments in Nitrogen fixation*, pp. 69-108. Academic Press, Inc., New York.
33. J. Chatt, J.R. Dilworth and R.L. Richards, *Chem. Rev.*, 78 (1978) 589-625.
34. M. Sato, J.H. Enemark, *Proc. XXIII Int. Conf. Coord. Chem., Hop50 Budapest, 1982*, pp. 301-327.
35. P. Felikan and R. Boca, *Coord. Chem. Rev.*, 55(1984) 55-112.

36. G.F. Pacchioni, P.Fantucci, G. Giunchi, and J.C. Barthelat, Theoret. Chim. Acta,
37. C.W. Bauschlicher, Jr., S.V. O'neil, R.K. Preston, H.F. Schaefer III and C.F. Bender, J. Chem. Phys. 59,1286(1973).
38. M. Weissbluth, Atoms and Molecules, Academic Press, New York, 1978.
39. E.W. Schlag, S. Schneider and S.F. Fisher, Ann. Rev. Phys. Chem. 22, 465(1971).
40. Jortner J., Rice S.A. and Hochtrasser R.M., Adv. Photochem. 7, 149(1969).
41. Paquete PSHONDO-CIPSI adaptado a la Vax por el Dr. Enrique Poulain. El manual del paquete fue escrito por J. P. Daudey.