

31
24-

DEBE
AGRADECER



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN ENTRE EL
RUTENIO Y EL NITRÓGENO MOLECULAR

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C O
P R E S E N T A :

SERGIO MELENDEZ MERCADO



MEXICO, D. F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente
Vocal
Secretario
1er. suplente
2do. suplente

Dra. Sara Elvia Meza Galindo
M. en C. Sigfrido Escalante Tovar
M. en C. Fernando Colmenares Landin
Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza
Dr. Plinio Jesús Sosa Fernández

Lugar donde se desarrolló el tema:

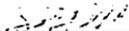
Departamento de Física y Química Teórica
División de Estudios de Posgrado.
Facultad de Química.
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor



M. en C. Fernando Colmenares Landin

Sustentante



Sergio Meléndez Mercado

*A mis padres
Rogelio y Edith*

*A mi tía
Zoila (g. c. p. d.)*

*A mis hermanos
Rogelio, Edith, Maribel, Adriana, Juana, Claudia y Mario Alberto.*

*A mi sobrina
Pamela.*

Por su gran calidad humana

AGRADECIMIENTOS

A Fernando Colmenares por su tiempo, esfuerzo, dedicación y paciencia con la que dirigió esta tesis así como por su amistad.

A Carlos Amador por su tiempo, asesoría, apoyo y buena disposición ante la consulta.

A los honorables miembros del jurado por su tiempo, sus observaciones y sugerencias.

A Miguel Castro, Luis Vicente, Luis Miguel Trejo, Jesús Hernández, Karl, Ernesto, Juan Carlos, Enrique, Francisco, Estrella, Rodolfo, Pilar, Jorge, Eduardo, José Luis, Angélica, Rubén, Gioconda, Gaby, Karina, y la Sra. Laura. Es agradable estar en tan buen ambiente. Uno se siente bien.

A Francisco Javier, Jesús, Olga María, Liz, Gabriela, Memo, Alberto, Martha, Mariana, Martín, Gastón, Natalia, Chedy, Luis, María Eugenia, Kira, Cesar, Toño, Normita, Julia, Julio, Lulú, Mayte, Javiara, Agueda, Gerardo, Yamilet, Leticia, Rosana, Adriana, Ulises, Victor, Xochitl, Luz María, Ada, Luis Felipe, Arturo, Lupita, Delia, Paola, Juan Luis, José Manuel Martínez.

A todos y cada uno de mis maestros.

A Ranulfo Mercado, Ranulfo, María, Carmen, Nancy, Willy, Liliana, Lupe, Francisca, Gregorio, Luis, Jessica, Teodoro, Zenaida, Toño, Miguel Ángel, Doña Anita, Onofre, Bertha, Alejandro, Carlos, Cesar, Soledad, Liboria, Lupita, Empe, Nena, Po, Chica, Mario Arturo, Rubén, Ocuil, Ma. de Jesús, Manuel, Apolonio.

A Cecilia Apletton, Alita Winburn, Alicia Sánchez, Victor Hugo Reyes, Reyna, María, Maricela, Pilar Urreta, Carlos Guerrero, José C., Marcela Z., María, Margarita, Federico, Lucila, Jorge, Manuel, Hugo, Evelia, Javier, Sofía, Victor, Aisha, Samu Sunim.

A Jesús Mancilla, Lupita, Mac, Victor, Lulú, Sra. José, Sr. Memo, Sra. Julia, Sr. Daniel, Daniel, Gerardo, Federico, Israel, Gilberto, Juan, Héctor, Marco Polo, Luis Daniel, David, Cesar, Joel, Gaby, Ana.

A Elvira, Irma, Gabriela, Verónica, Barani, Marilú.

A todas las personas que le dan vida e impulso a la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al aire que respiro, a la materia que me sostiene.

A todos los que en este momento no recuerdo sus nombres pero los tengo presentes.

Y por supuesto a usted amable lector.

-Lo que pasa es que se creen sabios -dice de golpe-. Se creen sabios porque han juntado un montón de libros y se los han comido. Me da risa, porque en realidad son buenos muchachos y viven convencidos de lo que estudian y lo que hacen son cosas muy difíciles y profundas. En el circo es igual, Bruno, y entre nosotros es igual. La gente se figura que algunas cosas son el colmo de la dificultad, y por eso aplaude a los trapecistas, o a mi. Yo no sé qué se imaginan, que uno se está haciendo pedazos para tocar bien, o que el trapecista se rompe los tendones cada vez que da un salto. En realidad, las cosas verdaderamente difíciles son otras tan distintas, todo lo que la gente cree poder hacer a cada momento. Mirar, por ejemplo, o comprender un perro o a un gato. Esas son las grandes dificultades, las grandes dificultades. Anoche se me ocurrió mirarme en este espejito, y te aseguro que era tan terriblemente difícil que casi me tiro de la cama. Imagínate que te estás viendo a ti mismo; eso tan sólo basta para quedarse frío durante media hora. Realmente ese tipo no soy yo; en el primer momento he sentido claramente que no era yo. Lo agarré de sorpresa, de refilón, y supe que no era yo. Eso lo sentía, y cuando algo se siente. . . Pero es como en Palm Beach, sobre una ola te cae la segunda, y después otra. . . Apenas has sentido, ya viene lo otro, vienen las palabras, no son las palabras, son lo que está en las palabras, esa especie de cola de pegar, esa baba. Y la baba viene y te tapa, y te convence de que el espejo eres tú. Claro, pero cómo no soy yo, con mi pelo, esta cicatriz. Y la gente no se da cuenta de que lo único que aceptan es la baba, y por eso les parece tan fácil mirarse al espejo. O cortar un pedazo de pan con un cuchillo. ¿Tú has cortado un pedazo de pan con un cuchillo?

Julio Cortázar, "El perseguidor" en *Las armas secretas*

Vale. Salud y alegría.

CONTENIDO

Resumen	0
Introducción	1
Capítulo 1.	
Antecedentes	
Estudios teóricos y experimentales sobre la interacción M-N ₂	4
Capítulo 2.	
Metodología	
Método de cálculo	14
Capítulo 3.	
Resultados	
3.1 Modo de coordinación terminal	17
3.2 Modo de coordinación lateral	28
3.3 Comparación entre los modos de coordinación terminal y lateral	33
Conclusiones	35
Bibliografía	36

RESUMEN

El presente trabajo consiste en un estudio teórico sobre la interacción que se establece entre un átomo de rutenio y una molécula de nitrógeno. Se presentan resultados, obtenidos a partir de cálculos ab initio que incluyen la correlación electrónica, dentro de la aproximación de pseudopotenciales, para aquellos canales de la simetrías $C_{\infty v}$ y C_{2v} que se correlacionan con el estado basal, $Ru ({}^5F; d^7 s^1) + N_2 ({}^1\Sigma_g^+)$, y con los dos primeros estados tripletes excitados, $Ru ({}^3F; d^7 s^1) + N_2 ({}^1\Sigma_g^+)$ y $Ru ({}^3F; d^8) + N_2 ({}^1\Sigma_g^+)$, de los fragmentos separados.

Se analizan las curvas de energía potencial para el proceso de acercamiento de una molécula de N_2 al átomo metálico, para el caso en el que la distancia N-N se mantiene constante en el valor de equilibrio de la molécula aislada. Se discuten también los resultados obtenidos al permitir la relajación de la distancia N-N en presencia del centro metálico. Para los estados correspondientes a la simetría $C_{\infty v}$ se optimizó la distancia N-N para cada distancia Ru-N, mientras que para los estados pertenecientes al grupo puntual C_{2v} se optimizó la distancia Ru-N para cada ángulo N-Ru-N considerado.

Las características principales de las superficies de energía potencial para los estados tripletes se explican con base en la existencia de cruces evitados por simetría; este análisis muestra que el estado metálico $Ru ({}^3F; d^8)$ es responsable de la reactividad encontrada para los canales de baja multiplicidad.

INTRODUCCION

El estudio de los complejos de metales de transición ha recibido considerable atención debido a sus interesantes y útiles propiedades, entre las que se pueden citar, por ejemplo, la variedad de su estructura, el papel que juegan en la coordinación y activación de moléculas, su amplio uso como catalizadores en la industria química y en la síntesis orgánica, en lo que respecta a la formación de complejos de especies químicas reactivas consideradas como modelos de intermediarios de reacción.^{1,2}

En particular, se han realizado un número importante de investigaciones sobre los complejos de metales de transición con pequeñas moléculas, como el dinitrógeno, el dióxido de carbono y otras moléculas diatómicas y triatómicas.¹ Se ha sugerido que la comprensión de los mecanismos involucrados en este tipo de reacciones puede apoyar las investigaciones que actualmente se realizan en el área de la fijación de N_2 y CO_2 , así como en el tratamiento de contaminantes atmosféricos (por ejemplo, los compuestos del tipo NO_x y SO_x).^{1,20,31}

Es importante mencionar que diferentes grupos de investigación teóricos y experimentales¹⁻³² han estudiado la interacción que se establece entre una pequeña molécula y sistemas que contienen uno ó varios centros metálicos, con la finalidad de describir cómo se coordina la molécula al centro metálico, cómo es el enlace entre la molécula y dicho centro metálico, así como el papel que desempeña el metal en la relajación de la distancia de enlace de la molécula coordinante.

Se ha encontrado que el modo de coordinación, el tipo de enlace, la estructura electrónica, así como también la reactividad que presentan los compuestos de metales de transición están relacionadas entre sí, y se ha sugerido que la información de todos estos puntos es necesaria para la determinación y caracterización de los mismos, una mejor planeación en la síntesis de nuevos complejos metálicos, así como para el estudio de propiedades catalíticas.¹

La presente investigación tiene como interés básico el estudio, a un nivel fundamental, de la interacción de la molécula de nitrógeno con un átomo de rutenio. En ese sentido se plantean los siguientes objetivos:

- A partir del análisis de las superficies de energía potencial correspondientes con el estado basal y los primeros estados excitados del sistema RuN_2 , estudiar la estabilidad de la molécula RuN_2 y el debilitamiento del enlace N-N dentro de la misma, en términos de la geometría de coordinación, la configuración electrónica y la multiplicidad de espín.

- En particular, se propone el análisis de aquellos estados del sistema RuN_2 que están relacionados con los estados electrónicos del centro metálico que presentan una configuración tipo d máxima (todos los electrones de valencia en orbitales de la capa d del rutenio).

El interés en este último punto surge a partir de los resultados previamente publicados para el sistema Ru-H_2^+ ; para esta molécula, se encuentra que la estabilización de los estados de baja multiplicidad pertenecientes a la simetría C_{2v} está determinada, debido a la existencia de cruces evitados por simetría, por los canales de reacción que provienen del estado $\text{Ru}(d^8s^0) + \text{H}_2(1\Sigma_g^+)$. Es decir, los estados electrónicos que hacen posible la disociación de la molécula de hidrógeno presentan una ocupación de valencia tipo d máxima. La disociación ocurre a través de un proceso de transferencia de carga del orbital $d^2_{g^+}$ (doblemente ocupado) del centro metálico hacia el orbital σ^* de la molécula de hidrógeno.

En ese sentido se plantea como hipótesis de trabajo que los estados electrónicos del centro metálico que presentan una mayor capacidad para capturar a la molécula de N_2 y debilitar el enlace de la misma presentan una ocupación de valencia tipo d máxima.

Este trabajo consta de las siguientes secciones: el capítulo 1 consiste de un breve resumen de los estudios teóricos y experimentales para los sistemas M-N_2 (donde M representa un metal de transición). En el capítulo 2 se describe la metodología utilizada para esta investigación, mientras que en el capítulo 3 se discuten los resultados obtenidos de este estudio para los diferentes estados moleculares del sistema Ru-N_2 , en los modos de coordinación terminal y lateral. Finalmente se presentan las conclusiones que se obtuvieron de esta investigación.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

Estudios teóricos y experimentales sobre la interacción M-N₂

El estudio de la conversión de nitrógeno molecular en amoníaco u otros compuestos nitrogenados por sistemas biológicos o químicos es de gran importancia tanto desde el punto de vista de la investigación básica como por su aplicación a nivel industrial.²

La producción industrial de NH₃ a partir de N₂ y H₂ en estado gaseoso (proceso Haber-Bosch) se ha efectuado desde hace más de 80 años, mediante el uso de catalizadores basados en hierro y condiciones drásticas de temperatura y presión. Recientemente, se ha desarrollado un catalizador de rutenio sobre grafito (proceso Kellogg) mediante el cual se logra la conversión de N₂ y H₂ en NH₃ en condiciones de operación medias (70-105 bar, 350-470 °C).²

Desde el punto de vista biológico, la conversión de N₂ en NH₃, proceso conocido como fijación de nitrógeno, se lleva a cabo mediante la acción de bacterias, que se encuentran en las raíces de cierto tipo de plantas, que contienen a la enzima nitrogenasa. Es interesante mencionar que en dicha enzima se verifica el proceso de fijación a condiciones ambientales, lo que representa una gran diferencia respecto a los procesos industriales arriba mencionados. Esta enzima contienen un cofactor, llamado FeMoco, cuya estructura ha sido determinada recientemente.^{5a} De acuerdo con las

investigaciones experimentales, todo parece indicar que es en este cofactor donde se lleva a cabo el proceso de fijación de nitrógeno.⁵ Se ha encontrado que este sitio contiene fragmentos cúbicos de Fe_4S_4 y Fe_3MoS_3 (figura 1.1). Recientemente, se han descubierto enzimas que también presentan la capacidad para reducir el N_2 en NH_3 que contienen vanadio en lugar de molibdeno, o solo átomos de hierro.¹²

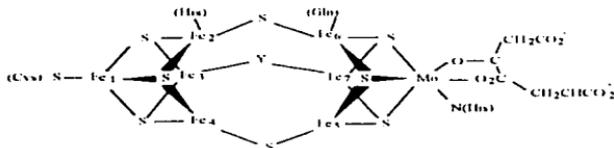


Figura 1.1 Estructura del FeMo-co. Estudios realizados recientemente consideran que Y es un tercer átomo de azufre.¹³

En este sentido, el desarrollo de sistemas químicos de N_2 que puedan convertir a la molécula de N_2 en un compuesto nitrogenado bajo condiciones medias de reacción, es un tema de gran importancia y actualidad dentro de la química.

En particular, numerosos grupos de investigación experimental se han enfocado hacia la síntesis, caracterización y estudios de las propiedades catalíticas de compuestos que contienen constituyentes semejantes a los que se encuentran en los catalizadores que se utilizan a nivel industrial o en el sitio activo de las diferentes nitrogenasas^{2,7-10}. Así, se ha estudiado la síntesis y la reactividad que presentan una gran variedad de compuestos dinitrogenados que contienen metales de transición.

Dos descubrimientos pioneros asociados con la fijación química de N_2 usando compuestos de metales de transición son la separación del primer complejo de dinitrógeno, $(Ru(NH_3)_5(N_2))^{2+}$ (1965)³, y la formación de NH_3 a partir de N_2 , con complejos del tipo $[M(N_2)_2(P)_4]$ ($M=W, Mo$; P : fosfinas terciarias), por tratamiento con ácido sulfúrico en metanol a temperatura ambiente. (1975).⁴ Con base en estas investigaciones, se han podido desarrollar diversas síntesis de complejos de N_2 y actualmente se encuentran publicados en la literatura compuestos que contienen N_2 como ligante, para casi todos los metales de transición. En la figura 1.2 se presentan diferentes modos de coordinación de la molécula de dinitrógeno.

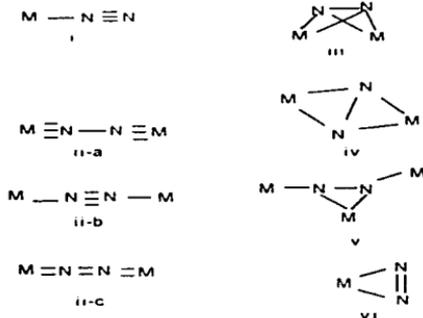


Figura 1.2 Modos de enlace de N_2 en complejos mononucleares y polinucleares ²

El modo terminal (end-on i) es el más común. Existen muchos complejos caracterizados de este tipo, es interesante notar que en la mayor parte de estos compuestos la distancia de enlace N-N es esencialmente la

misma (alrededor de 1.12 \AA). Por otra parte, no se han caracterizado complejos mononucleares que presenten una coordinación lateral (side-on vi), aunque la coordinación equivalente (iii,iv) ha sido reportada en compuestos de Ti, Zr y Sm.¹¹

Se han realizado estudios teóricos con complejos de metales de transición (Ni^{12-15} , V^{16-18} , Fe^{18-22} , Mo^{23} , Ti^{23} , Y^{24} , $\text{Zr}^{11, 24}$, $\text{Co}^{14,22,25}$, W^{23} , Ta^{11} , Rh^{26} , Cu^{27} y Ru^{28-30}) con la finalidad de determinar la estructura más estable para estos complejos, así como el debilitamiento del enlace N-N. En general, de estos estudios se desprende que para la mayoría de los sistemas considerados es más estable el modo de coordinación terminal.

Diferentes autores^{14,19,21,23,24,30} coinciden que la coordinación de una molécula de nitrógeno a un centro metálico para el modo de coordinación terminal, se describe cualitativamente mediante el esquema de Dewar^{17a}-Chatt-Duncanson^{17b} (DCD). Este esquema consiste en un sistema sinérgico σ de enlace y π -retrodonante (figura 1.3a); la donación σ al metal es predominantemente del átomo de nitrógeno directamente enlazado con el centro metálico (figura 1.3b), mientras que la retrodonación del metal es hacia un orbital π^* , el cual está deslocalizado en ambos átomos de nitrógeno (figura 1.3c).

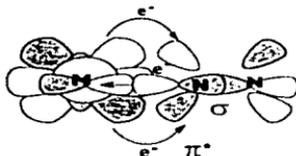


Figura 1.3a. Esquema DCD consistente de un sistema sinérgico σ de enlace y π -retrodonante

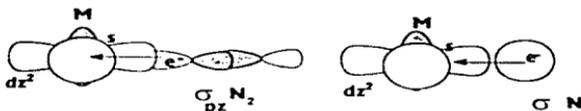


Figura 1.3b. La donación σ al metal es predominantemente del átomo de nitrógeno directamente enlazado al metal

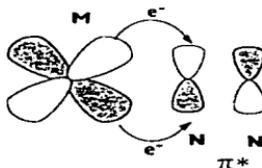


Figura 1.3c. La retrodonación del metal es hacia un orbital π^* , el cual está deslocalizado en ambos átomos de nitrógeno

No obstante, como se presentará más adelante, se encuentran reseñados en la literatura estudios teóricos que atribuyen la estabilidad del enlace M-N a una donación tipo σ principalmente, además de que en el debilitamiento del enlace N-N, la hibridación del orbital $d\sigma$ metálico juega un papel muy importante^{13,22}

Re *et al.*¹⁶ llevaron a cabo cálculos Ab initio RHF-CI sobre los complejos $[\text{H}_3(\text{NH}_3)_2\text{VN}_2\text{V}(\text{NH}_3)_2\text{H}_3]$, $[\text{H}_3(\text{NH}_3)_2\text{VN}_2\text{V}(\text{NH}_3)_2\text{H}_3]^+$ y $[\text{H}_3(\text{NH}_3)_2\text{VN}_2\text{V}(\text{NH}_3)_2\text{H}_3]^2$. A partir de los resultados de OM y el análisis de población de Mulliken encuentran que en lo que respecta a la interacción metal-dinitrógeno la donación σ participa de forma predominante con respecto a la retrodonación π .

Veillard *et al.*²² estudiaron la interacción de los ligantes N_2 y CO con los metales de transición Fe, Co y Ni a través de cálculos ab-initio LCAO-MO-SCF. De acuerdo con sus resultados concluyen que los efectos de hibridación de los orbitales tipo σ , tanto del metal como del ligante, son fundamentales para la descripción del enlace.

Deeth y Langford¹⁸ realizaron cálculos mediante el método Extended Huckel (EHMO) para los sistemas modelo $\text{trans-}[\text{V}(\text{PH}_3)_4(\text{N}_2)_2]$, $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_4\text{H}(\text{N}_2)]^+$ y $[\text{Fe}(\text{PH}_3)_4(\text{N}_2)]$; para estos complejos encontraron que el enlace M-N es principalmente de tipo σ mientras que el enlace N-N es predominantemente de tipo π . Es interesante mencionar que estos autores no encuentran una correlación sinérgica entre los tipos de enlace σ y π , a la vez

que los datos vibracionales del IR de estos compuestos no concuerdan con las predicciones del esquema DCD. Por otra parte, para los sistemas $[\text{Ru}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ y $[\text{Os}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ se encuentra una mejor concordancia entre las predicciones del esquema DCD y los datos experimentales vibracionales del IR. Para estos complejos, un incremento en la interacción M-N está asociado con un decremento en el enlace N-N.

Yamabe *et al.*,²⁹ utilizando el método semiempírico CNDO, analizaron la naturaleza del enlace en los complejos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]$, $\text{CoH}(\text{PH}_3)(\text{N}_2)$ y $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}_2(\text{N}_2)$ y de sus resultados concluyen que el efecto de donación tipo σ es la interacción más importante en la formación del enlace metal-nitrogeno, mientras que el efecto de retrocoordinación tipo π es responsable del debilitamiento del enlace en la molécula de N_2 .

El esquema DCD ha sido de utilidad dentro de esta área, porque de alguna manera ha proporcionado la idea de transferencia de carga, ya sea del ligante hacia el metal o del metal hacia el ligante. Sin embargo, no se puede describir la interacción metal-ligante sólo en términos de este esquema, ya que es necesaria una mayor información acerca de la estructura electrónica. Como se menciona más adelante, se ha encontrado que en el estudio de la interacción de pequeñas moléculas con átomos metálicos es importante considerar diferentes estados electrónicos para explicar la reactividad en estos sistemas.⁴¹

En general, el estudio de la interacción de un solo átomo de un metal de transición con moléculas simples, como el nitrógeno molecular, se vuelve interesante al considerar a dicha interacción como uno de los procesos más sencillos en el que puede participar el centro metálico, a la vez que resulta ser una buena aproximación para la comprensión de sistemas más complicados.^{11,10}

Esto se ha visto influido en buena medida por la aparición de poderosas herramientas para el estudio experimental de este tipo de interacción como son la espectroscopia de aislamiento matricial¹⁰ y la espectrometría de rayo iónico¹¹. Esta última técnica se utiliza para analizar las reacciones iónicas en fase gaseosa, mientras que en la técnica de aislamiento matricial se emplean sólidos (matrices) de gases nobles a muy bajas temperaturas (4.2 - 40 K), para estabilizar cantidades relativamente grandes (10^6 - 10^7) de especies químicas reactivas por un periodo de tiempo largo. En esta técnica los diferentes estados electrónicos de los átomos metálicos se alcanzan por excitación fotoquímica, permitiendo así el análisis de la reactividad.¹⁰

La aplicación de estas técnicas al estudio de la interacción $M \cdot H_2$ (donde M representa a un metal de transición) ha proporcionado pruebas de que el conocimiento de la estructura electrónica (esto es, el conocimiento de la ocupación de los orbitales y sus características espaciales y de simetría) juega un papel central en el entendimiento y predicción de la reactividad en este tipo de sistemas.¹¹

También se ha señalado la importancia que tienen los diferentes estados electrónicos del centro metálico en la reactividad química. Por ejemplo, se encuentran estudios de átomos de Fe con una variedad de moléculas simples como son C_2H_4 , CO, y O_2 . Se ha observado ausencia de reactividad entre las moléculas de CO y O_2 con el estado basal de Fe ($3d^64s^2$); en cambio, para los estados excitados de Fe con configuración $3d^74s^1$ se llevan a cabo fuertes interacciones químicas con estas moléculas. De hecho la interacción de enlace más fuerte está asociada con el estado excitado ($^1F, d^7s^1$) del átomo de Fe en la molécula de $FeCO$ ¹¹

Desde el punto de vista teórico diferentes investigadores han abordado el estudio de estos sistemas, lo que ha permitido en algunos casos, una relación más estrecha entre las investigaciones teóricas y experimentales dentro de esta área.

Por ejemplo, Sánchez-Zamora *et al.* ²⁷ mediante la realización de cálculos SCF-CI para el sistema Cu- N_2 , encontraron que el átomo de Cu en el estado 2P o 2D puede capturar a la molécula de N_2 en el modo de coordinación terminal, provocando un ligero relajamiento de la distancia N-N. A partir de un estudio previo ³¹ realizado por estos mismos autores para el sistema Cu- H_2 se había encontrado que estos mismos estados del Cu ($^2P, ^2D$) pueden capturar y activar la molécula de H_2 .

Con esta información se pudo explicar los resultados experimentales obtenidos por Ozin *et al.* ³¹, mediante la técnica de aislamiento matricial. Estos autores estudiaron sistemas del tipo $M + H_2$ y observaron que en las

reacciones de $\text{Cu} + \text{H}_2$, la barrera de activación para esta reacción es mayor cuando ésta se lleva a cabo en matrices de N_2 que sobre matrices de Kr. De acuerdo a las investigaciones de Sánchez-Zamora *et al.* este comportamiento se puede explicar si se considera que en ambos procesos, $\text{Cu} + \text{N}_2$ y $\text{Cu} + \text{H}_2$ participan los mismos estados electrónicos lo que crea un patrón de competencia para estas reacciones.

Dentro de esta línea de investigación, Siegbahn y colaboradores¹¹ realizaron cálculos ab-initio para la interacción $\text{Fe} + \text{N}_2$. Estos autores encuentran, para el modo de coordinación terminal, que el estado de menor energía del sistema FeN_2 ($^1\Sigma^+$) está determinado por el requerimiento de una ocupación doble en los orbitales moleculares que contienen las hibridaciones $4s-3d_z^2$ y $4s+3d_z^2$. Asimismo, para el estado de menor energía 3B_1 , correspondiente al modo de coordinación lateral, encuentran contribuciones tipo π al enlace $\text{Fe}-\text{N}_2$, las cuales favorecen una mayor relajación de la distancia N-N, en relación con el estado lineal antes mencionado. De acuerdo con estos investigadores, el sistema FeN_2 es más estable en el modo de coordinación lineal.

En lo que respecta a la interacción simple $\text{Ru} + \text{N}_2$, no se encontraron resultados experimentales publicados en la literatura.

CAPITULO 2

METODOLOGIA

METODO DE CALCULO.

Para el desarrollo de la presente investigación se realizaron cálculos ab-initio tipo Hartree-Fock, dentro de la aproximación de pseudopotenciales que incluyen efectos relativistas, con inclusión de la correlación electrónica tanto a nivel variacional como perturbativo mediante el uso de la secuencia de programas PSHF-CIPSI³⁶.

Los cálculos SCF se realizaron mediante el programa PSHF, utilizando la aproximación de pseudopotenciales, dentro del formalismo desarrollado por Durand y Barthelat.³⁴ Para cada estado electrónico considerado los orbitales moleculares óptimos utilizados en el tratamiento de la correlación electrónica se determinaron con el algoritmo GMC³⁶, a partir de los orbitales correspondientes a los fragmentos libres en su estado basal, Ru (5F , d^7s^1) + N₂ ($^1\Sigma^+_g$)

Para el átomo de rutenio se utilizaron los AREP's (Average Relativistic Effective Potentials) desarrollados por LaJohn *et al.*,³⁴ para el caso en el que solamente las subcapas 4d y 5s son incluidas en el espacio de valencia. Para este átomo se consideró la base gaussiana (3s,3p,4d) previamente optimizada por los mismos autores, contraída a una base tipo triple zeta (3s,3p,3d)

Para los átomos de nitrógeno se utilizó el AREP incluido en el programa PSHF,⁴⁵ así como la base gaussiana (5s,5p) optimizada por Pacios *et al.*,³⁵ contraída a una base tipo triple zeta (3s,3p)

Los efectos de la correlación electrónica se incluyeron a nivel variacional y perturbativo mediante el programa CIPSI.³⁶ Para cada estado considerado este programa diagonaliza el hamiltoniano utilizando un procedimiento de interacción de configuraciones (IC); a partir de esta función multideterminantal se obtiene un extenso espacio de configuraciones, por aplicación de la corrección a segundo orden a través del esquema de perturbaciones de Rayleigh-Schrodinger.

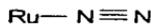
Para los diferentes estados electrónicos considerados de las simetrías C_{2v} y C_{1v} , la dimensión del espacio variacional osciló entre 300 y 330 determinantes, mientras que para la corrección perturbativa se obtuvieron espacios cercanos a los trece millones de configuraciones. En los mínimos de las superficies de energía potencial se consideró un mayor tratamiento de la correlación electrónica, a través de la realización de cálculos para los que el espacio variacional osciló entre los 1000 y 1050 determinantes, mientras que para la corrección perturbativa se obtuvieron espacios cercanos a 34 millones de configuraciones.

En una primera etapa, se consideró el proceso de acercamiento de una molécula de nitrógeno a un átomo de rutenio, para diferentes estados electrónicos correspondientes a los modos de coordinación terminal (figura

2.1) y lateral (figura 2.2), manteniendo constante la distancia N-N en el valor de equilibrio de la molécula aislada (2.07 u.a)³⁸. En una etapa posterior, se consideró, para los mismos estados, el estudio de la relajación de la distancia N-N. Para los estados correspondientes a la simetría $C_{\infty v}$, se optimizó la distancia N-N para cada distancia Ru-N, mientras que para los estados pertenecientes al grupo puntual C_{2v} , se optimizó la distancia Ru-N para cada ángulo N-Ru-N considerado.

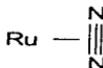
En particular, se analizó el comportamiento de aquellos estados que se correlacionan con el estado basal, $Ru (^1F, d^7s^1) + N_2 (^1\Sigma_g^+)$, y con los dos primeros estados excitados, $Ru (^1F, d^7s^1) + N_2 (^1\Sigma_g^+)$ y $Ru (^1F, d^8) + N_2 (^1\Sigma_g^+)$, de los fragmentos separados.

figura 2.1



simetría $C_{\infty v}$
coordinación terminal

figura 2.2



simetría C_{2v}
coordinación lateral

CAPITULO 3

RESULTADOS3.1 *Modo de coordinación terminal*Estado quintuplete $^5\Sigma$

En la figura 3.1 se presenta la curva de energía potencial para el estado $^5\Sigma$ del sistema RuN_2 que se correlaciona con el estado basal $\text{Ru} (^5F, d^7s^1) + \text{N}_2 (^1\Sigma_g^+)$ de los fragmentos libres. Esta gráfica muestra la existencia de un mínimo relativo, para una distancia aproximada Ru-N_2 de 2.0 Å.

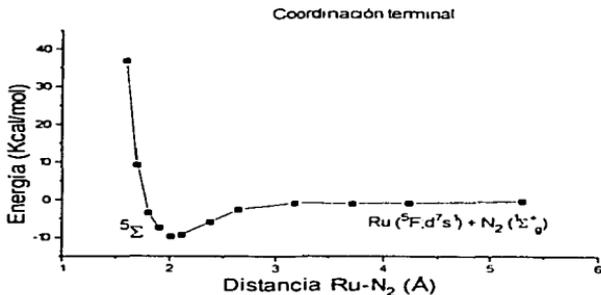


Figura 3.1. Curva de energía potencial para el estado quintuplete $^5\Sigma$ de la simetría $C_{\infty v}$. La distancia N-N se mantiene constante en el valor de equilibrio de la molécula aislada (1.095 Å). Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en el estado basal.

A partir de este mínimo, se permitió la relajación de la distancia N-N, para diferentes distancias Ru-N1 (donde N1 es el átomo de nitrógeno vecino al centro metálico para esta simetría), encontrándose un mínimo de 9.667 kcal/mol con respecto a la energía correspondiente a los fragmentos libres, para una distancia Ru-N1 de 2.01 Å y una distancia N1-N2 de 1.153 Å. Para este mínimo, la contribución dominante a la función de onda multideterminantal con un coeficiente variacional de 0.945 (ecuación 1) presenta una configuración electrónica para el espacio de valencia, $\psi_{11} = 11\sigma^2 12\sigma^2 13\sigma^2 5\pi^2 6\pi^2 7\pi^2 8\pi^2 2\delta^1 3\delta^1 14\sigma^1 15\sigma^1$, con base en el orden creciente de energías orbitales proveniente de la aproximación Hartree-Fock (PSHF). La contribución más importante para los orbitales 11 σ , 12 σ , 13 σ , 5 π y 7 π proviene de los orbitales de la molécula de nitrógeno (no obstante, el orbital 12 σ contiene una pequeña contribución de la función tipo d_{z^2} del centro metálico), mientras que los orbitales 6 π , 8 π , 2 δ y 3 δ presentan una fuerte contribución de los orbitales tipo d del átomo de rutenio (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}^2 y $d_{x^2-y^2}$, respectivamente), los orbitales 14 σ y 15 σ presentan una contribución importante de las funciones tipo s y d_{z^2} del rutenio, así como una contribución de las funciones tipo s del nitrógeno. De acuerdo con el análisis de orbitales moleculares obtenido a nivel SCF, los orbitales 12 σ , 14 σ y 15 σ contienen las interacciones metal-ligante más importantes en lo que respecta al estado $^5\Sigma$.

En la ecuación 1, se muestran las contribuciones más importantes para la función de onda multideterminantal asociada al estado Ru-N₂ ($^5\Sigma$).

$$\Psi(^5\Sigma) = 0.945\psi_{11} + -0.054\psi_{12} + -0.053\psi_{13} + \dots \quad (1)$$

La configuración ψ_{12} se caracteriza por tener doblemente ocupado el orbital que contiene la interacción entre los orbitales p_x y d_{xz} del rutenio con el orbital π_x^* del nitrógeno molecular. De manera análoga, ψ_{13} posee una configuración electrónica para la cual se encuentra doblemente ocupado el orbital molecular que contiene la interacción de las funciones tipo p_x y d_{xz} del átomo de rutenio con el orbital π_x^* del nitrógeno. Así, de acuerdo con los coeficientes asociados a la función de onda multideterminantal, se desprende que no es significativa la participación de la retrocoordinación π en la estabilización del enlace Ru-N₂ para este estado.

Para el estado $^5\Sigma$ del sistema Ru-N₂, entonces, las interacciones metal-ligante más importantes involucran la participación de las funciones tipo s , p_z y d_z^2 del rutenio con las funciones tipo s de los átomos de nitrógeno, (en particular, con el orbital σ de antienlace de la molécula de nitrógeno, como se muestra en la figura 3.2). Estos resultados concuerdan con aquellos obtenidos por Siegbahn y colaboradores¹¹ en su estudio de la interacción Fe + N₂.

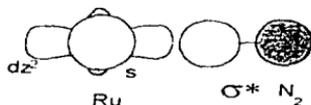


Figura 3.2 Las interacciones metal-ligante más importantes involucran la participación de las funciones tipo s , p_z y d_z^2 del rutenio con las funciones tipo s de los átomos de nitrógeno, en particular, con el orbital σ de antienlace de la molécula de nitrógeno

Triplettes ${}^3\Sigma$

Se obtuvieron las curvas de energía potencial correspondientes a los estados triplettes ${}^3\Sigma$ que correlacionan con los estados $\text{Ru} ({}^3F; d^7s^1) + \text{N}_2 ({}^1\Sigma_g^+)$ y $\text{Ru} ({}^3F; d^8) + \text{N}_2 ({}^1\Sigma_g^+)$ de los fragmentos separados.

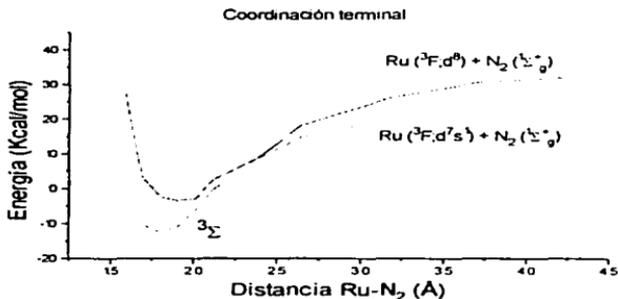


Figura 33. Curvas de energía potencial para los estados triplete ${}^3\Sigma$ de la simetría C_{∞} , considerados en esta investigación. La distancia N-N se mantiene en el valor de equilibrio de la molécula aislada de 1.095 Å.

Se puede observar en esta figura la existencia de un cruce evitado por simetría entre la curva correspondiente al estado triplete ${}^3\Sigma$ que se correlaciona con el estado $\text{Ru} ({}^3F; d^8) + \text{N}_2 ({}^1\Sigma_g^+)$ de los fragmentos separados y la curva que proviene con el estado $\text{Ru} ({}^3F; d^7s^1) + \text{N}_2 ({}^1\Sigma_g^+)$. La

consideración de este cruce, que ocurre para una distancia Ru-N₂ de aproximadamente de 2.3 Å, conduce a la formación de dos mínimos relativos para el proceso de captura. A partir del mínimo más profundo (localizado a la distancia Ru-N₂ de 1.79 Å), se permitió la relajación del enlace N-N para diferentes distancias Ru-N1, obteniéndose el mínimo asociado con la superficie de energía potencial del estado ¹Σ que se correlaciona con el estado Ru (1F, d⁷s¹) + N₂ (1Σ⁺_g), para una distancia Ru-N1 de 1.79 Å y una distancia N1-N2 de 1.14 Å, con una energía relativa de aproximadamente 13.33 kcal/mol, con respecto a la energía de los fragmentos libres en su estado basal.

Como consecuencia del cruce evitado por simetría, la función de onda que describe al sistema en la región del mínimo (con un coeficiente variacional de ±0.66, como se muestra en la ecuación 2) tiene una contribución dominante de tipo d⁸ en el centro metálico, con una configuración $\psi_{21} = 11\sigma^2 12\sigma^2 13\sigma^2 5\pi^2 6\pi^2 7\pi^2 8\pi^2 2\delta^1 3\delta^1 14\sigma^2$, con base en el orden creciente de energías orbitales proveniente de la aproximación Hartree-Fock para el estado quintuplete descrito en la sección anterior.

En la ecuación 2 se muestran las contribuciones más importantes a la función de onda multideterminantal correspondiente a este estado.

$$\Psi(^3\Sigma) = \pm 0.66\psi_{21} \pm 0.044\psi_{22} \pm 0.043\psi_{23} + \dots \quad (2)$$

Es interesante notar que en la contribución dominante ψ_{21} se encuentra doblemente ocupado el orbital que contiene la interacción entre las funciones tipo s y dz^2 del átomo de rutenio con el orbital molecular tipo σ^* del nitrógeno (ver figura 3.2). Así mismo las configuraciones ψ_{22} y ψ_{23} tienen una ocupación simple en el orbital arriba mencionado. Así del análisis de las contribuciones más importantes a la función de onda para este estado, se desprende que las interacciones tipo σ son responsables de la estabilización asociada con dicho estado. Es interesante mencionar que para este estado no se encuentran configuraciones con coeficientes variacionales importantes que favorezcan una interacción metal-ligante tipo π .

Triplete ${}^3\Delta$

En la figura 3.4 se muestra la curva de energía potencial correspondiente al estado ${}^3\Delta$ del sistema RuN_2 perteneciente a la simetría $C_{\infty v}$, que se correlaciona con el estado $\text{Ru} ({}^3F, d^8) + \text{N}_2 ({}^1\Sigma_g^+)$ de los fragmentos separados. Al igual que para los estados previamente discutidos, para la obtención de esta curva se mantuvo constante la distancia N-N en el valor de equilibrio de la molécula aislada (1.095 Å). Como se aprecia en la figura, para este estado existe un mínimo relativo para una distancia aproximada Ru-N de 1.8 Å.

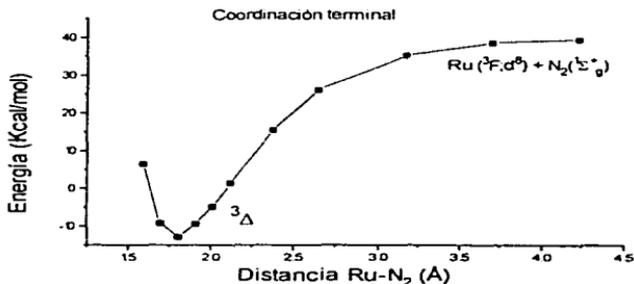


Figura 3.4. Curva de energía potencial para el estado triplete ${}^3\Delta$ de la simetría $C_{\infty v}$. La distancia N-N se mantiene constante en el valor de equilibrio de la molécula aislada (1.095 Å). Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en el estado basal.

A partir de este mínimo relativo, se permitió la relajación de la distancia N-N para diferentes distancias Ru-N1, obteniéndose un mínimo con una energía de 11.411 kcal/mol con respecto a la energía correspondiente a los fragmentos libres en su estado basal, para una distancia Ru-N1 de 1.74 Å y una distancia N1-N2 de 1.2 Å.

En la ecuación 3 se muestran las contribuciones más importantes a la función de onda multideterminantal asociada con este estado.

$$\Psi(^1\Lambda) = 0.939\psi_{31} + 0.059\psi_{32} + -0.045\psi_{33} + 0.045\psi_{34} + \dots \quad (3)$$

Para este mínimo, la contribución dominante ψ_{31} (con un coeficiente variacional de 0.939, de acuerdo con la ecuación 3) tiene una configuración $11\sigma^2 12\sigma^2 13\sigma^2 5\pi^2 6\pi^2 7\pi^2 8\pi^2 2\delta^2 3\delta^1 14\sigma^1$, con base en el orden creciente de energías orbitales proveniente del cálculo Hartree-Fock para el estado quintuplete discutido anteriormente. A diferencia del estado $^3\Sigma$ que se presentó en la sección anterior, para el estado $^1\Lambda$ el orbital 14σ que contiene la interacción de las funciones tipo s y dz^2 del rutenio con el orbital molecular tipo σ^* del nitrógeno se encuentra simplemente ocupado.

Es importante mencionar que las configuraciones ψ_{32} , ψ_{33} y ψ_{34} también se caracterizan por presentar una ocupación simple en el orbital 14σ arriba mencionado, a la vez que presentan una ocupación simple o doble en el orbital que contiene la interacción entre las funciones p_x y d_{xz} del rutenio con el orbital π_x^* del nitrógeno molecular (ψ_{32} y ψ_{34} , respectivamente) y una

ocupación doble en el correspondiente orbital que contiene la interacción entre las funciones tipo p_x y d_{xz} del rutenio con el orbital molecular π_g^* del nitrógeno (configuración ψ_{11}). Así, al igual que para los estados descritos anteriormente, de los coeficientes variacionales asociados con las configuraciones ψ_{12} , ψ_{13} y ψ_{14} se desprende que el canal de retrocoordinación π no juega un papel relevante en la estabilización del estado 1A de la molécula $Ru-N_2$, ni en la relajación de la distancia N-N asociada con el mismo.

**Resultados generales para los estados electrónicos investigados
correspondientes a la simetría C_{2v} .**

En la tabla I se presenta un resumen de las energías relativas correspondientes a los diferentes estados considerados de la simetría C_{2v} , así como las distancias Ru-N1 y N-N asociadas con cada uno de los mismos.

Estado	quintuplete $^5\Sigma$	triplete $^3\Sigma$	triplete $^3\Delta$
Energía (kcal/mol)	-9.66	-13.33	-11.41
distancia Ru-N1 (Å)	2.010	1.799	1.746
distancia N-N (Å)	1.153	1.143	1.206

Tabla I. Energías y distancias Ru-N1 y N-N correspondientes a los diferentes estados investigados de la simetría C_{2v} . Para cada uno de los estados, la energía es relativa a la energía correspondiente a los fragmentos libres en su estado basal.

Como se desprende de esta tabla, los estados de baja multiplicidad son más estables que el estado quintuplete considerado. Asimismo, los estados triplete poseen distancias Ru-N1 menores que el estado $^5\Sigma$, esta tendencia puede explicarse si se considera la configuración tipo d^8 en el centro metálico asociada con los estados $^3\Sigma$ y $^3\Delta$, que permite la formación de enlaces más localizados vía los orbitales tipo d, en relación a la configuración tipo d^8s^1 correspondiente al estado quintuplete $^5\Sigma$, cuya ocupación en el orbital tipo s más deslocalizado, no favorece en la misma medida este tipo de interacciones.

Para esta geometría de coordinación, el estado electrónico $^1\Sigma$ es el que presenta una mayor estabilidad, a la vez que tiene asociada la menor elongación de la distancia N-N (esta última semejante a la obtenida para el estado quintuplete). Es interesante resaltar que el estado $^1\Lambda$ presenta una elongación de la distancia N-N ligeramente mayor aún cuando posee una menor estabilidad que el estado basal $^1\Sigma$. Como ya se ha mencionado, las contribuciones dominantes a las funciones de onda multideterminantales correspondientes a los dos estados triplete poseen configuraciones tipo d^8 en el centro metálico, teniendo como diferencia importante entre ellos únicamente la ocupación del orbital 14σ , este orbital se caracteriza por una interacción enlazante entre las funciones tipo s del metal y el orbital σ^* de la molécula de nitrógeno (con contribución de las funciones tipo d_{z^2} del nitrógeno). Así, de acuerdo con el análisis efectuado, la mayor estabilidad del estado $^1\Sigma$ puede estar relacionada a la ocupación doble de este orbital, a diferencia del estado $^1\Lambda$, para el cual se tiene una ocupación simple en dicho orbital.

3.2 Modo de coordinación lateral

En esta sección se discuten los resultados obtenidos para los estados de la representación irreducible A_2 perteneciente a la simetría C_{2v} , que se correlacionan con el estado basal, $Ru(3F, d^7s^1) + N_2(1\Sigma_g^+)$ y con los dos primeros estados excitados, $Ru(3F; d^7s^1) + N_2(1\Sigma_g^+)$ y $Ru(3F; d^8) + N_2(1\Sigma_g^+)$ de los fragmentos separados.

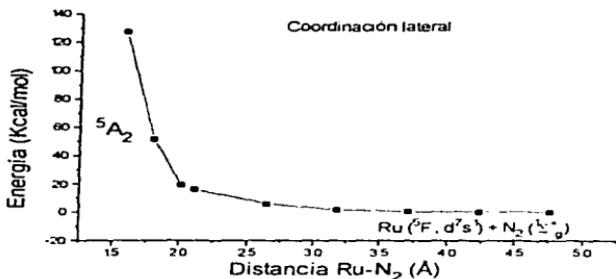


Figura 3.5. Curva de energía potencial para el estado quintuplete de la representación irreducible A_2 de la simetría C_{2v} , que se correlaciona con el estado basal de los fragmentos libres. La distancia N-N se mantiene constante en el valor de equilibrio de la molécula aislada (1.095 Å). Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en el estado basal.

Como se puede apreciar en la figura 3.5, la curva correspondiente al estado 1A_2 que correlaciona con el estado basal, $Ru({}^4F, d^7s^1) + N_2({}^1\Sigma_g^+)$, de los fragmentos separados muestra un carácter repulsivo y por lo tanto, este estado no resulta interesante desde el punto de vista de la captura y debilitamiento del enlace N-N por el átomo de rutenio. Por otra parte, los estados triplete de menor energía del sistema RuN_2 correspondientes a esta simetría muestran un comportamiento de mayor interés (figura 3.6).

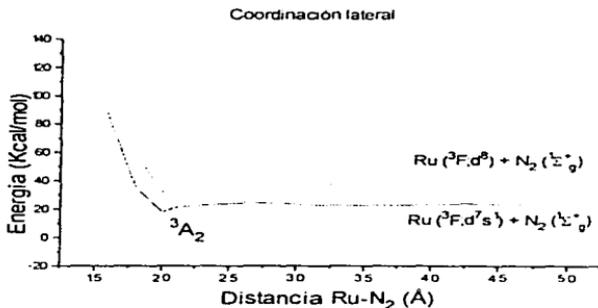


Figura 3.6 Curvas de energía potencial para los dos estados tripletes de menor energía de la representación irreducible A_2 de la simetría C_{2v} . La distancia N-N se mantiene constante en el valor de equilibrio de la molécula aislada (1.095 Å). Se considera como energía de referencia la correspondiente a los fragmentos libres en el estado basal.

En la figura 3.6 se observa la existencia de un cruce evitado por simetría entre la curva correspondiente al estado triplete ${}^3\Lambda_2$ que se correlaciona con el estado $\text{Ru} ({}^1F, d^7s^1) + \text{N}_2 ({}^1\Sigma^+_g)$ y el estado triplete que proviene del estado de mayor energía, de los fragmentos separados $\text{Ru} ({}^1F, d^8) + \text{N}_2 ({}^1\Sigma^+_g)$. La consideración de este cruce, que ocurre para una distancia Ru-N_2 de aproximadamente de 2.4 Å, conduce a la formación de dos mínimos relativos para el proceso de captura. Para el mínimo más profundo, la distancia Ru-N_2 es de 2.01 Å y tiene una energía relativa por arriba de la energía correspondiente a los fragmentos libres en su estado basal.

La relajación de la distancia N-N a partir del ángulo correspondiente a este mínimo relativo conduce a la formación de un pozo energético más profundo, para un ángulo de 34° y una distancia Ru-N de 1.98 Å, con una distancia N-N de 1.21 Å y una energía relativa de 6.49 kcal/mol, con respecto a la energía correspondiente a los fragmentos libres en su estado basal.

En la ecuación 4 se muestran las contribuciones más importantes a la función de onda multideterminantal correspondiente a este estado en la región de este pozo energético.

$$\Psi({}^3\Lambda_2) = 0.941\psi_{41} + 0.09\psi_{42} + 0.078\psi_{43} + \dots \quad (4)$$

Como consecuencia del cruce evitado arriba mencionado, la función de onda que describe al sistema en la región de este mínimo relativo presenta una contribución dominante de tipo d^8 , con una configuración

$\psi_{41} = 11a_1^2 6b_2^2 12a_1^2 13a_1^2 5b_1^2 7b_2^2 14a_1^2 2a_2^2 15a_1^1$ con respecto al orden creciente de energías orbitales asociado con el estado quintuplete obtenido a nivel SCF para los fragmentos libres. Para este estado de referencia los orbitales moleculares $11a_1$, $6b_2$, $12a_1$, $13a_1$ y $5b_1$ representan a los orbitales σ , σ^* , π_z , π_x y π_y de la molécula de nitrógeno, mientras que los orbitales moleculares $6b_1$, $7b_2$, $14a_1$, $2a_2$ y $15a_1$ presentan contribuciones dominantes de los orbitales atómicos tipo d del rutenio. Se debe mencionar que el orbital $15a_1$ presenta una ocupación simple que contiene la interacción entre las funciones s y d_{z^2} del átomo de rutenio con el orbital σ de la molécula de nitrógeno (aunque a diferencia de los estados correspondientes a la coordinación terminal anteriormente discutidos, para este estado no es significativa esta interacción). Por otra parte, se debe resaltar que las interacciones metal-ligante más importantes asociadas con esta configuración, se encuentran asociadas con los orbitales moleculares doblemente ocupados de RuN_2 que contienen las interacciones entre las funciones metálicas tipo d_{xy} con el orbital π_z^* (y de manera menos importante con el orbital σ^*) del N_2 y las funciones tipo d_{xy} con el orbital π_x^* de la molécula de nitrógeno (Figura 3.7).

Las contribuciones ψ_{42} y ψ_{43} representan configuraciones para las cuales se encuentran doblemente ocupados los orbitales $3a_2$ y $8b_2$, respectivamente. El orbital $3a_2$ de la configuración ψ_{42} contiene la interacción entre el orbital tipo d_{xy} del átomo de rutenio con el orbital π_x^* del nitrógeno molecular, mientras que el orbital $8b_2$ de la configuración ψ_{43} contiene una

interacción importante entre los orbitales tipo p_x y d_{yz} del rutenio con el orbital molecular tipo π_z^* de la molécula de N_2 .

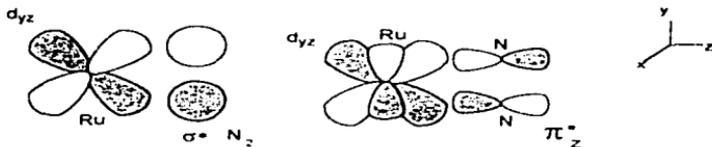


Figura 3.7 Interacción tipo π entre el centro metálico y la molécula de nitrógeno

3.3 Comparación entre los modos de coordinación terminal y lateral.

A partir de los resultados obtenidos para los diferentes estados de la simetrías C_{2v} y C_{2v} considerados en el presente estudio, se encuentran algunos aspectos interesantes que pueden discutirse comparativamente. En primer término, para la geometría terminal, el estado $^3\Sigma$ que se correlaciona con el estado basal de los fragmentos libres es atractivo (tabla I), mientras que el estado 1A_2 correspondiente a la simetría C_{2v} , que se correlaciona con el estado basal de los fragmentos separados es repulsivo (figura 3.5). Como se discute más adelante para los estados de baja multiplicidad, este diferente comportamiento puede atribuirse a la mayor interacción entre las funciones tipo d_{z^2} y s del centro metálico con el orbital tipo σ de la molécula de N_2 para el estado $^3\Sigma$, con relación al estado 1A_2 .

Por otra parte, los tres estados de baja multiplicidad considerados (los estados $^1\Delta$ y $^1\Sigma$ correspondientes a la simetría C_{2v} , y el estado 1A_2 perteneciente a la simetría C_{2v}) presentan un comportamiento atractivo y se caracterizan por tener una ocupación tipo d -máxima en el centro metálico.

La mayor estabilidad encontrada para los estados triplete correspondientes al modo de coordinación terminal con respecto al estado 1A_2 (con relación a la energía de los fragmentos libres en su estado basal) se puede atribuir al hecho de que para los estados $^1\Delta$ y $^1\Sigma$ (al igual que para el estado $^5\Sigma$ discutido previamente), existe una mayor interacción entre las

funciones tipo d_z^2 y s del centro metálico con el orbital σ^* de la molécula de nitrógeno. De hecho, de acuerdo con la presente investigación, el estado basal del sistema RuN_2 corresponde al estado $^1\Sigma$, el cual presenta una ocupación doble en el orbital que contiene la interacción mencionada.

Por otra parte, para el estado basal $^1\Sigma$ se obtiene la menor relajación de la distancia N-N , lo que puede estar relacionado con el hecho de que para este estado ninguna de las contribuciones importantes a la función de onda favorece la retrocoordinación π del metal hacia la molécula de nitrógeno. Para los estados que presentan una mayor relajación de la distancia N-N (los estados $^1\Delta$ y $^1\Lambda_2$) se encuentra una pequeña participación de este canal de retrocoordinación a través de contribuciones poco significativas, pero no despreciables, a las funciones multideterminantales asociadas con estos estados.

Así, la estabilidad del sistema RuN_2 parece estar determinada de manera importante por la interacción tipo σ entre las funciones tipo s y d_z^2 del centro metálico y el orbital σ de la molécula de nitrógeno, mientras que la relajación de la distancia N-N puede estar vinculada primordialmente a la existencia del canal de retrocoordinación π .

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en esta investigación, se encuentra que el estado basal del sistema RuN₂ corresponde con el estado ¹Σ perteneciente al modo de coordinación terminal (simetría C_{∞v}).

Para los estados estudiados, la mayor relajación de la distancia N-N está asociada con el estado ¹A₂ correspondiente al modo de coordinación lateral (simetría C_{2v}). Sin embargo, este estado presenta una energía relativa por encima de la energía de los fragmentos libres en su estado basal.

Todos los estados de baja multiplicitud investigados presentan una contribución dominante a la función de onda determinantal tipo d-maxima. Con esto se corrobora la hipótesis planteada, en el sentido de que los estados que presentan una configuración de máxima ocupación tipo d son los que debilitan en mayor medida el enlace N-N (¹A₂, ¹A) y presentan un mayor potencial energético hacia el proceso de captura del N₂ (¹Σ).

En la descripción de la interacción Ru-N₂ para los diferentes estados considerados, no se encontró una confirmación del mecanismo propuesto por Dewar-Chat-Duncanson, respecto al sinergismo de la donación σ del ligante al metal y la retrocoordinación tipo π del centro metálico hacia los orbitales π* del N₂.

Bibliografía

1. S. Sakaki, Stereochemistry of organometallic and inorganic compounds. "Stereochemical control, bonding and steric rearrangements", Editado por Ivan Bernal, Elsevier (Amsterdam), 1990, 4, 95. (incluyendo las referencias reportadas ahí)
2. M. Hidar y Y. Mizobe *Chem. Rev.*, 1995, 95, 1115 (incluyendo las referencias reportadas ahí)
3. E. Poulain, F. Colmenares, S. Castillo, J. M. Martínez y O. Novaro, *Chem Phys. Letters*, 1992, 189, 378
4. J. Chatt, A. J. Pearson y R. L. Richards, *Nature (London)*, 1975, 253, 39
5. a) H. I. Liu, A. Filippini, N. Gavini, B. K. Burgess, B. Hedman, A. D. Cicco, C. R. Natoli, y K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 2418; b) D. C. Rees, M. K. Chan y J. Kim, *J. Adv. Inorg. Chem.*, 1994, 40, 89; c) J. Kim, D. C. Rees, *Science*, 1992, 257, 1677; d) J. Chen, J. Christiansen, N. Campobasso, J. T. Bolin, R. C. Tittsworth, B. J. Hales, J. J. Rehr, y S. P. Cramer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, 32, 1592.
6. A. D. Allen y C. V. J. Senoff, *Chem. Comm.*, 1965, 621.
7. N. Nageswara Rao *J. Molecular Catalysis*, 1994, 93, 23
8. J. Kubota y K. Aika *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 11293.
9. A. J. L. Pombeiro y R. L. Richards *Coordination Chemistry Reviews*, 1990, 104, 13.
10. S. M. Howdle, M. A. Healy y M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 4804

11. M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, M. Mylvaganam, D. H. McConville y S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2782.
12. S. Sakaki y K. Ohkubo, *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 5655.
13. E.M. Siegbahn y M. R. A. Blomberg, *Chem. Phys.*, **1984**, *87*, 189.
14. R. Hoffman, K. I. Goldberg y D.M. Hoffman, *Chem. Phys.*, **1982**, *21*, 3863.
15. T. Yamabe, K. Hori y Y. Asai, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 3218.
16. N. Re, M. Rosi, A. Sgamellotti, C. Floriani y E. Solari, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4390.
17. N. Re, M. Rosi, A. Sgamellotti y C. Floriani, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3410.
18. R. J. Deeth y S. A. Langford, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, *1*.
19. C. W. Jr. Bauschlicher, I. G. M. Pettersson, E.M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, 2129.
20. E.M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*, 364.
21. A. Zacariás, H. Torrens y M. Castro, *Int. J. of Quantum Chem.*, en prensa.
22. H. Veillard, *Nouveau Journal de Chimie*, **1978**, *2*, 215.
23. R. J. Deeth y C. N. Field, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1943.
24. E.M. Siegbahn, y M. R. A. Blomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6908.
25. G. A. Ozin y A. Vander Voet, *Acc. Chem. Res.*, **1973**, *6*, 313.
26. S. Sakaki, K. Morokuma y K. Ohkubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 2686.
27. M. Sánchez Zamora, O. Novaro y M. E. Ruiz, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 2746.
28. J. N. Murrell y A. Al-Derzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 1425.
29. T. Yamabe, H. Hori, T. Minato y K. Fukui, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2154.
30. M.J. Ondrechen, M. A. Ratner y D. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *107*, 1656.

31. P. A. Hackett, S. A. Mitchell, D. M. Rayner y B. Simard, NATO ASI Series, "Metal-Ligand Interactions Structure and Reactivity", Editado por N. Russo y D. R. Salahub, Kluwer Academic Publishers Netherlands, 1996, C 474, 289
32. J. M. Martínez-Magadán, (Tesis Maestría) "Estudio químico cuántico de la interacción de M (Zn, Ga), M' y M'' con la molécula de hidrógeno" Facultad de Química. UNAM. México, 1992.
33. a) J. C. Barthelat, Ph. Durand y A. Serafini, *Molecular Physics*, 1977, 33, 159 ; b) Ph. Durand y J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta*, 1975, 38, 283
34. L. A. LaJohn, P. A. Christiansen, R. B. Ross, T. Atashroo, y W. C. Ermler *J. Chem. Phys.*, 1987, 87, 2812.
35. L. Fernández Pacios, P. C. Gómez, *Int. J. of Quantum Chem.*, 1994, 49, 820
36. a) B. Huron, J. P. Malrieu y P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, 1973, 58, 5745 b) S. Evangelisti, J. P. Daudey y J. P. Malrieu, *Chem. Phys.*, 1983, 75, 91
- PSHF es una adaptación de pseudopotenciales del programa HONDO, escrito por J. P. Daudey, Lab. de Física Cuántica, Universidad Paul Sabatier Toulouse, Francia.
- GMCP es un programa escrito por R. Carbó, M. Pélissier, J. P. Daudey y J. Rubio.
37. a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951, 18, e79
b) J. Chatt y L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2339
38. R. Ahlrichs y K. Jankowski, *Chem. Phys.*, 1987, 111, 263
39. F. Colmenares-Landín, (Tesis Maestría) "Estudio químico cuántico de la activación de hidrógeno molecular por rutenio." Facultad de Química. UNAM México, 1990.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

✓ BIBLIOGRAFIA 39

40. G. A. Ozin, J. G. McCaffrey y J. M. Parnis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 1072.
41. P. B. Armentrout, *Science*, **1991**, *251*, 175
42. a) B. K. Burgess, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 1377. b) R. R. Eady, *Adv. Inorg. Chem.*, **1991**, *36*, 77. c) R. Eady, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2739.
43. J. Garcia-Prieto, M. E. Ruiz y O. Novaro, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 5635.
44. G. A. Ozin, S. A. Mitchel y J. Garcia-Prieto, *Angew. Chem. Suppl.*, **1982**, 785
45. J. P. Daudey, Manual técnico de la Universidad Paul Sabatier, **1982**