



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

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

ESTUDIO TEÓRICO DE INTERACCIONES DE HALOMETANOS
CON RUTENIO Y COMPUESTOS DE RUTENIO
CON ESTRUCTURA TIPO MEDIO SÁNDWICH

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Ana Elizabeth Torres Hernández

TUTOR

Dr. Fernando Colmenares Landín



Año 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado por el Comité Académico para la evaluación del trabajo de tesis de Maestría:

PRESIDENTE: Dr. Carlos Amador Bedolla

VOCAL: Dr. Francisco Miguel Castro Martínez

VOCAL: Dra. Rubicelia Vargas Fosada

VOCAL: Dr. Ronan Marie Le Lagadec

SECRETARIO: Dr. Fernando Cortés Guzmán

AGRADECIMIENTOS

Por su invaluable apoyo agradezco a mi *Alma Mater* UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO y especialmente al Posgrado en Ciencias Químicas.

Al CONACYT por contribuir a mi formación profesional a través del otorgamiento de la beca de Maestría; número de becario: 245467.

Al apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT IN114512-2.

Igualmente quiero hacer un especial reconocimiento al Dr. Fernando Colmenares Landín. Por su constante motivación, perseverante apoyo y guía que me ha otorgado durante la planeación, desarrollo y continuación del presente proyecto.

Al Q.F.B. Oscar Méndez Lucio por su participación en la realización de algunos de los cálculos asociados a las interacciones de los sistemas fluorados.

A los miembros del jurado por sus valiosas sugerencias.

Con estimación a mis amigos y compañeros de la Facultad de Química.

DEDICATORIA

Con cariño y agradecimiento: a mi pequeño Pablo Fernando, a mi esposo, a la abu de Pablito: Luz María Landín, a la tía Angélica, a Mamá, Papá, Vero y toda mi familia.

El presente trabajo se desarrolló en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la supervisión del Dr. Fernando Colmenares Landín.

.

Los resultados de este trabajo se presentaron en los siguientes congresos:

1. 45° Congreso Mexicano de Química, Riviera Maya, Quintana Roo, 18-22 de septiembre del 2010 en el formato de presentación oral en el área de Química Teórica y Computacional.
2. XXXVII Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina QUITEL, Riviera Maya, Quintana Roo, 4-9 de diciembre del 2011 en el formato de presentación en cartel.

ABSTRACT

MCSCF followed by MRMP2 calculations have been performed to analyze the reactions of the fluorocarbon compounds $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n=2-4$) with a bare ruthenium atom. For each interaction, potential energy curves associated with different approaching modes of the reactants were calculated for representative electronic states which emerge from the two low lying asymptotic limits. Electronic states arising from the insertion of the ruthenium into the C-F bond of the hydrogenated fluorocarbon molecules are by far more stable than those obtained from the oxidative addition of the C-H bond to the metallic atom. Channels leading to the α -migration of a second and third H or F atoms to yield the carbene and carbene species were also investigated. A plausible mechanism involving two-reaction steps is suggested for rationalizing the products detected for these reactions through IR rare-gas matrix isolation determinations.

Likewise, the first of these sequential reactions, which involves the halogen abstraction by ruthenium, has been taken as a guide to approach the study of model interactions of sandwich ruthenium compounds with chloroform and carbon tetrachloride.

Keywords: ruthenium; halomethane; free radical; halogen abstraction; ATRA

RESUMEN

Se realizaron cálculos teóricos a nivel MCSCF-MRMP2 para analizar las reacciones de los compuestos fluorocarbonados $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n=2-4$) con un átomo de rutenio. Para cada interacción, se calcularon curvas de energía potencial asociadas a diferentes modos de aproximación de los reactivos para los estados electrónicos representativos que corresponden con el estado basal y los primeros estados excitados de los mismos. Los estados electrónicos correspondientes a la inserción del rutenio en el enlace C-F de las moléculas de fluorocarbonos hidrogenados resultaron ser más estables que aquellas obtenidas a partir de la adición oxidativa del enlace C-H en el átomo metálico. Se investigaron los canales que conducen a la migración alfa de un segundo y tercer átomos de H o F que conducen a las especies carbeno y carbino. Se sugiere un mecanismo que consiste en una reacción en dos pasos secuenciales para explicar los productos detectados para estas reacciones a través de determinaciones mediante espectroscopia IR con gases raros en condiciones de aislamiento matricial.

Asimismo, la primera reacción de los dos pasos secuenciales propuestos para las interacciones antes mencionadas, la abstracción del átomo halógeno por el rutenio, se utilizó como guía para analizar las interacciones modelo de compuestos de rutenio tipo medio sándwich con cloroformo y tetracloruro de carbono.

Palabras clave: rutenio; halometanos; radicales libres; abstracción de halógeno; ATRA

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| OBJETIVOS | 6 |
| CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES | 7 |
| 1.1 Antecedentes de las interacciones de halometanos con metales de transición | 7 |
| 1.2 Antecedentes de la Interacción de halometanos con compuestos de rutenio | 12 |
| CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA | 17 |
| CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 22 |
| 3.1 Ataque del átomo de rutenio a los enlaces C-H y C-F de las moléculas CH _{4-n} F _n (n=2-4) | 22 |
| 3.2 Trayectorias asociadas a los productos carbenos y carbinos | 28 |
| 3.3 Trayectorias de abstracción de halógeno en el tetracloruro de carbono y cloroformo por complejos modelo de rutenio tipo medio sándwich | 36 |
| 3.3.1 Análisis de los perfiles de reacción obtenidos para los mecanismos de abstracción asociativo y disociativo para las reacciones modelo [Ru ^{II} (C ₅ R ₅)(PH ₃) ₂ Cl] + CH _{4-n} Cl _n (n=3,4) | 40 |
| CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS | 47 |
| 4.1 Conclusiones | 47 |

| | |
|--------------------------------|----|
| 4.2 Perspectivas | 49 |
| BIBLIOGRAFÍA | 50 |
| Anexo 1 Geometrías Optimizadas | 54 |

INTRODUCCIÓN

El estudio de la activación de los enlaces C-F y C-Cl por compuestos que contienen átomos de transición resulta de interés, tanto experimental como teórico, debido principalmente a su posible relevancia a nivel catalítico, ya que la activación controlada de estos enlaces pudiera tener un potencial de aplicación importante en diferentes procesos químicos. ^[1-8] En el caso particular del enlace C-F, la síntesis de compuestos que puedan activar este enlace representa un reto adicional, debido a la fuerza que usualmente presenta el mismo en los diferentes compuestos fluorocarbonados. ^[9]

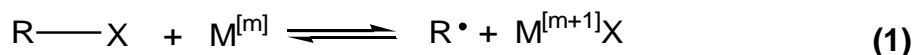
La mayoría de las reacciones en las que ocurre la activación del enlace C-F implican moléculas con un número considerable de átomos. Por ende, las interacciones de pequeñas moléculas; como los halometanos $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n=1-4$) con átomos de transición, representan sistemas relativamente simples en los se puede analizar mediante métodos químico cuánticos algunos de los factores electrónicos que determinan su reactividad. En particular, en lo que se refiere a la competencia entre los canales que conducen a las especies que se forman vía la inserción del metal en el enlace C-H y C-F y la subsecuente migración de los átomos de halógenos hacia el centro metálico para formar compuestos tipo carbenos y carbinos. ^[10,11]

Cho y Andrews investigaron las reacciones que ocurren entre el átomo de rutenio y diferentes halometanos, mediante el uso de espectroscopia de infrarrojo en condiciones de aislamiento matricial. ^[12] De acuerdo con este estudio, para la reacción $\text{Ru} + \text{CH}_3\text{F}$ el análisis de las frecuencias vibracionales sugiere que el producto obtenido corresponde a la inserción del centro metálico en el enlace C-F de la molécula fluorada. Previamente, se ha estudiado teóricamente esta reacción. ^[13] La descripción obtenida de este estudio está de acuerdo con los resultados

experimentales mencionados anteriormente, ya que el producto más estable detectado corresponde con el estado quintuplete que resulta de la adición oxidante del enlace C-F al rutenio. En el presente trabajo se discuten los resultados obtenidos para las interacciones $\text{Ru} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n=2-4$). Cabe mencionar que entre los resultados más interesantes descritos en la referencia [12] para las reacciones del rutenio con fluorometanos, se encuentra la tendencia hacia la formación de carbenos y carbinos como productos principales.

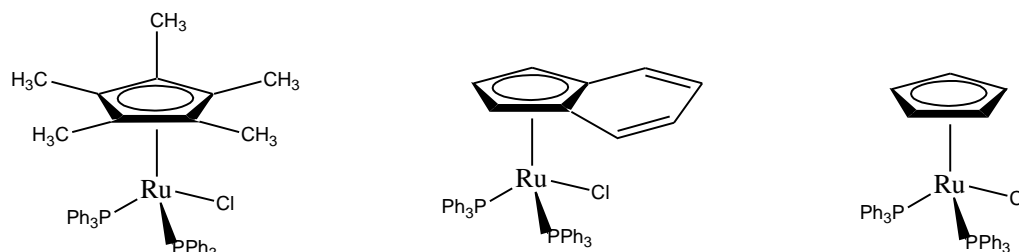
A partir de los resultados obtenidos en el presente estudio para las interacciones de los halometanos fluorados con rutenio se plantea un mecanismo que involucra dos reacciones independientes. Este mecanismo permite explicar los productos detectados para estas reacciones mediante espectroscopia IR en condiciones de aislamiento matricial. Como se menciona detalladamente en la sección de resultados, la primera reacción de este mecanismo implica la formación de especies radicales como consecuencia de la abstracción del átomo halógeno por el rutenio, mientras que la segunda consiste en la formación de especies con alto número de oxidación vía migraciones alfa de los átomos de halógenos hacia el rutenio.

Es interesante resaltar que la reacción de abstracción mencionada anteriormente puede representar un sistema modelo de un tipo de reacciones que pueden jugar un papel relevante en procesos que son de potencial relevancia en catálisis y que se agrupan de forma genérica con el nombre de reacciones de transferencia de átomos vía radicales (ATRA, por sus siglas en inglés).^[14]



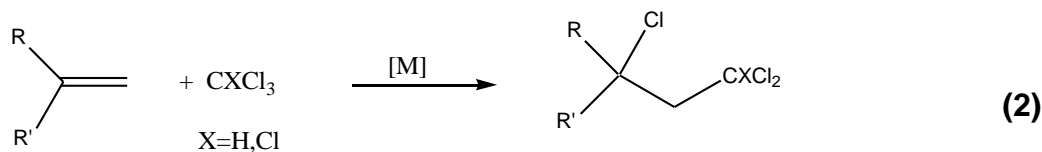
Esquema 1. Reacción de transferencia de átomos vía radicales.

En particular, algunos compuestos de rutenio con estructuras tipo medio sándwich son utilizados como catalizadores en este tipo de reacciones.



Esquema 2. Compuestos de rutenio con estructura medio sándwich utilizados en reacciones de transferencia de átomos vía radicales libres.

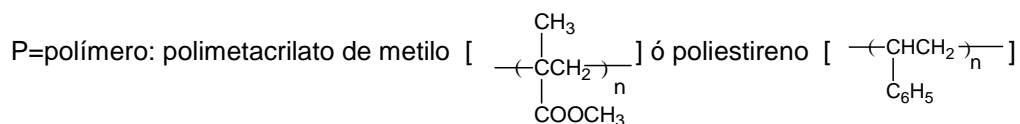
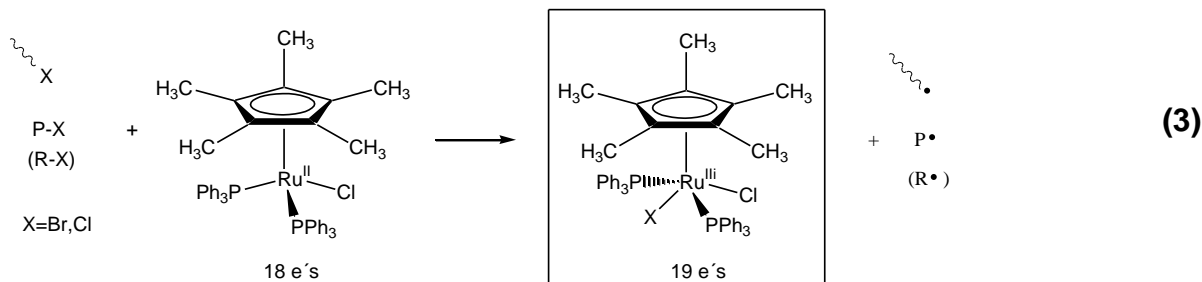
Las reacciones de estos compuestos con cloroformo y tetracloruro de carbono se utilizan frecuentemente para promover la reacción tipo ATRA en alquenos, conocida como la reacción de Kharasch, la cual es utilizada en la adición catalítica de compuestos policlorados a olefinas.^[15]



Esquema 3. Reacción de Kharasch.

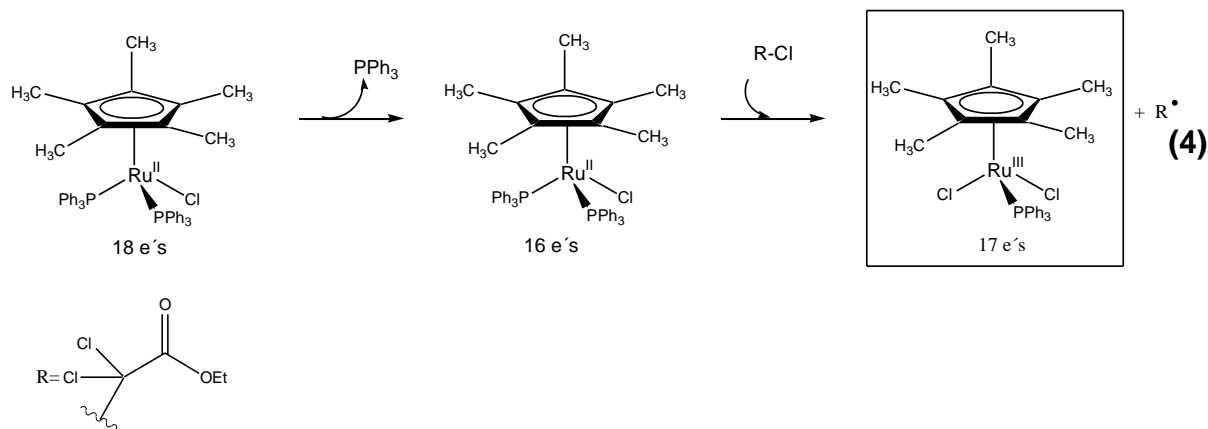
En relación con este tipo de compuestos se ha detectado experimentalmente que la actividad catalítica depende del ligante ciclopentadienilo y de los grupos sustituyentes en el mismo.^[16]

Estos compuestos también participan en reacciones de polimerización por transferencia de átomos vía radicales (ATRP).^[17]



Esquema 4. Reacción de polimerización de estireno y metacrilato de metilo catalizada por $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cp}^*)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$.^[18]

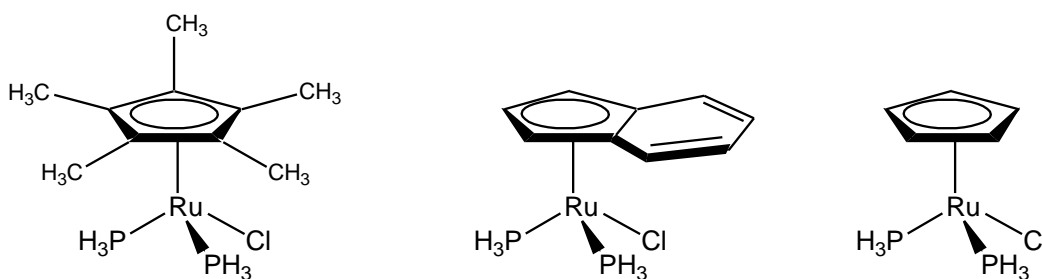
Cabe señalar que aún se desconoce el mecanismo a través del cual este tipo de compuestos llevan a cabo la reacción de radicales libres. No obstante, se han postulado posibles intermediarios, entre los cuales se plantean especies metálicas de 17 o 19 electrones, que pueden resultar de la oxidación del rutenio en el complejo tipo medio sándwich.^[17,18]



Esquema 5. Mecanismo propuesto para la reacción tipo ATRA de tricloroacetato de etilo catalizada por $[\text{Ru}(\text{Cp}^*)\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$.^[18]

Asimismo, recientemente se ha cuestionado la influencia del catalizador en el paso limitante de algunas reacciones de transferencia de átomos vía radicales. ^[18]

Con el propósito de apoyar las investigaciones experimentales mencionadas anteriormente, se realizaron cálculos químico-cuánticos para analizar el efecto de los ligantes ciclopentadienilo, pentametil-ciclopentadienilo e indenilo (esquema 6) presentes en compuestos de rutenio con estructura tipo medio-sándwich, en las reacciones de abstracción de halógeno con las moléculas policloradas CCl_4 y CHCl_3 .



Esquema 6. Compuestos modelo de rutenio con estructura tipo medio-sándwich estudiados en el presente trabajo.

OBJETIVOS

De manera general, el objetivo del presente trabajo de tesis consistió en la realización de un estudio químico cuántico con la finalidad de analizar algunos de los factores electrónicos que determinan la competencia entre las trayectorias de reacción que conducen a los productos detectados experimentalmente para las reacciones $\text{Ru} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n=2-4$). Asimismo, se planteó como un segundo objetivo analizar el efecto de los ligantes en compuestos modelo de rutenio con estructura tipo medio-sándwich en los perfiles de reacción de radicales libres obtenidos para la interacción de estos sistemas modelo con moléculas de clorometanos.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Antecedentes de las interacciones de halometanos con metales de transición

El enlace C-F es uno de los enlaces sencillos más fuertes que se conocen y, por lo tanto, el proceso de ruptura de dicho enlace ha representado un reto en síntesis química.^[19] Aunado a esto, es importante resaltar el interés que tienen los compuestos fluorocarbonados en el contexto de la química farmacéutica y ambiental, ya que cerca del 20% de productos farmacéuticos y 40% de productos agroquímicos presentan enlaces C-F.^[20] En virtud de lo anterior, existe interés, tanto experimental como teórico, en estudiar compuestos de metales de transición y lantánidos que sean capaces de activar este enlace de manera selectiva (en relación a esto último, es importante señalar que la activación de los enlaces C-H, usualmente presentes en los compuestos fluorocarbonados, puede competir con la activación del enlace C-F).^[19]

A pesar que los enlaces C-F en compuestos arílicos son más fuertes que los correspondientes a los compuestos tipo alquilo, la investigación de procesos químicos para la activación de los primeros se ha desarrollado en mayor medida.^[20,21] Entre otros resultados importantes, se ha encontrado que los enlaces C-F tipo arilo o vinílicos pueden reaccionar vía adición oxidante con complejos de metales de transición. En contraste, existen pocos ejemplos de este tipo de reacción con sustratos alifáticos. No obstante, se espera que el estudio de las reacciones de activación catalítica de enlaces C-F alifáticos promovida por metales de transición permita entender los factores que las gobiernan y esto, a su vez, contribuya al diseño y control de procesos de interés potencial, como la conversión selectiva de pequeños fragmentos en productos con una mayor

dimensión, en cuanto al número de átomos, a través de la formación de enlaces C-C.

Mientras que muchas de las reacciones en las cuales se puede llevar a cabo la activación del enlace C-F involucra moléculas conformadas por un gran número de átomos, las interacciones de las moléculas $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n=1-4$) con átomos de transición constituyen modelos relativamente simples, en los cuales se pueden analizar, mediante cálculos químico-cuánticos, los factores electrónicos que pudieran determinar la competencia entre diferentes canales de reacción. En particular, aquellos que conducen a la formación de los productos de abstracción $\text{MF} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$, los productos que emergen de la inserción del átomo metálico en los enlaces C-F y C-H, así como las trayectorias correspondientes a la migración del halógeno hacia el centro metálico para formar carbenos y carbinos.

Dentro de esta línea, se han investigado las reacciones $\text{Pt} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n=1-4$).^[22] De acuerdo con los resultados obtenidos de este estudio, se predicen productos estables para la inserción del átomo metálico en los enlaces C-H y C-F. Sin embargo, la comparación de las barreras energéticas calculadas para los canales que llevan a estos productos de inserción favorece en todos los casos la adición oxidativa del enlace C-H al átomo metálico. A pesar de que estos resultados provienen de un modelo simple, muestran un buen acuerdo con los datos experimentales obtenidos para diferentes reacciones de moléculas de fluorocarbonos con compuestos de platino y son consistentes con la preferencia de tipo cinética hacia la activación del enlace C-H propuesta para estas reacciones.^[21]

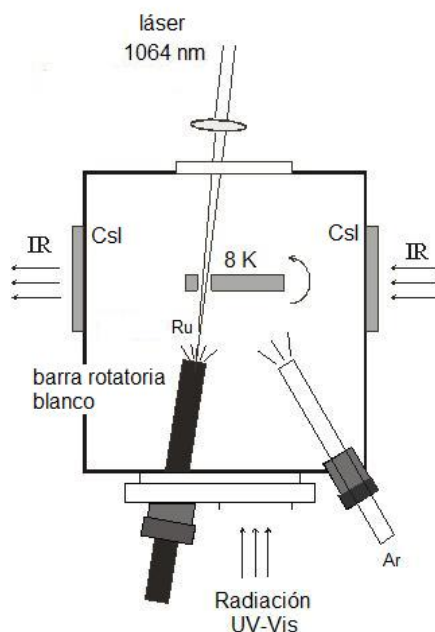
Recientemente, se han publicado resultados de estudios teórico-experimentales sobre interacciones de complejos de iridio con halometanos fluorados en los que se plantea, de manera similar al sistema de platino mencionado anteriormente, la preferencia hacia la activación del enlace C-H, seguida por migraciones alfa del

átomo de flúor para obtener el correspondiente carbeno, a partir del cual se puede producir la eliminación de HF o el producto asociado a la migración del hidruro desde el centro metálico hacia el metilideno. [23]

Un estudio teórico similar se llevó a cabo para investigar la reacción de Ru + CH₃F con la finalidad de analizar la competencia entre los canales de reacción que conducen a la adición oxidante de los enlaces C-H y C-F del fluorometano al centro metálico. [13] Los resultados de este estudio son consistentes con los reportados por Cho y Andrews obtenidos a través del uso de espectroscopía infrarrojo en condiciones de aislamiento matricial. [12] De acuerdo con los resultados experimentales, el producto más estable corresponde a la inserción del rutenio en el enlace C-F de la molécula fluorada. A partir del estudio teórico se propone que este producto puede estar asociado con el estado quintuplete que emerge del estado basal de los reactivos. Asimismo, a diferencia de las reacciones de platino antes mencionadas, para la interacción de rutenio con fluorometano se encuentra que todos los canales de reacción asociados con la inserción del átomo metálico en el enlace C-H son repulsivos y en la mayoría de los casos, exhiben barreras energéticas considerables. [13]

Cho y Andrews han investigado también las reacciones de átomos de rutenio obtenidos mediante ablación láser con los halometanos CH_{4-n}F_n (n=2,4) en condiciones de aislamiento matricial. [12] De acuerdo con lo mencionado en la referencia [12], las diferentes mezclas de reacción se prepararon a partir de átomos de rutenio con los fluorometanos antes mencionados en argón, para ser condensadas posteriormente a 8 K en una cámara de vacío. De manera adicional, para obtener mayor información estructural sobre las especies formadas en la matriz de reacción, estos autores llevaron a cabo estudios fotolíticos mediante aplicación de radiación UV-Vis (240nm < λ < 380nm y λ > 420 nm). [12]

Bajo estado condiciones el argón sólido aísla la mezcla de reacción así como los productos de la fotólisis y los preserva para su análisis espectroscópico a bajas temperaturas (8 K). El espectro de infrarrojo se obtiene después de la co-deposición de la mezcla reaccionante en la ventana fría de muestra y la subsecuente rotación de 90° para hacer incidir sobre ésta el haz de luz infrarroja (esquema 7). [12]



Esquema 7. Dispositivo experimental utilizado por Cho y Andrews para estudiar las interacciones de rutenio con los diferentes fluorometanos. [12]

En el estudio mencionado la asignación de las frecuencias vibracionales de IR para los productos detectados se hizo con ayuda de cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad, a partir de la optimización de geometría de los productos esperados. Los resultados experimentales encontrados para las interacciones de rutenio con fluorometanos se mencionan a continuación. Para la reacción de $\text{Ru} + \text{CF}_4$ se detectó como producto de reacción al carbeno ($\text{F}_2\text{C}=\text{RuF}_2$) y para la interacción $\text{Ru} + \text{CH}_2\text{F}_2$ se detectaron en la distribución de productos las especies carbeno ($\text{H}_2\text{C}=\text{RuF}_2$) y carbino ($\text{HC}\equiv\text{RuHF}_2$). [12]

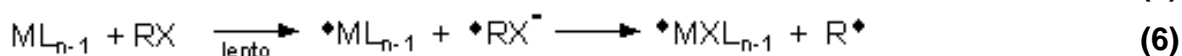
Hasta ahora no ha sido reportado un estudio detallado de las curvas de energía potencial para los estados electrónicos asociados con las reacciones de $\text{Ru} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 2-4$). Por lo tanto se espera que los aspectos discutidos en el presente trabajo para estas interacciones aporten mayor información sobre los factores electrónicos que determinan el patrón de selectividad seguido por las mismas.

Como se discute en la sección de resultados con más detalle, la descripción teórica de estas reacciones implica la consideración de la asíntota asociada con los productos de abstracción del tipo $\text{RuF} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$ ($n = 2-4$), debido principalmente a la cercanía energética que puede tener este canal de radicales libres, con el estado basal de los reactivos para algunas de estas interacciones. Cabe señalar que en el trabajo de Cho y Andrews no se hace mención a ningún aspecto relacionado con esta ruta que conduce a la formación de radicales libres.

Es importante resaltar que para las reacciones de átomos de zirconio con fluorometano se realizó una descripción detallada de la competencia entre los mecanismos de inserción y de radicales libres.^[24] En ese estudio se propone que cuando este tipo de reacciones se lleva a cabo en condiciones de aislamiento matricial, los radicales formados pueden permanecer atrapados en la matriz, debido principalmente al efecto de enjaulamiento del gas inerte, lo que puede facilitar que las especies radicales se combinen entre sí para formar los productos de inserción.^[24]

Asimismo, los mecanismos por radicales libres también han sido propuestos para la adición de ciertos halogenuros de alquilo a complejos metálicos. Para estas interacciones se sugiere una variante del mecanismo (que no es en cadena). Este mecanismo opera vía la formación de un par de radicales que rápidamente se recombinan entre sí para dar el producto de la adición oxidativa antes de que

alguno de ellos pueda escapar de la jaula del disolvente, ^[25] como se muestra a continuación:



Esquema 8. Mecanismo de adición oxidativa vía radicales libres.

Con la finalidad de intentar relacionar los resultados obtenidos para estas interacciones relativamente simples con otros sistemas de mayor interés químico, se ha incluido en el presente estudio el análisis de las asíntotas de radicales libres para el caso de las interacciones de compuestos tipo medio-sándwich de rutenio con cloroformo y tetracloruro de carbono. A continuación, se hace una breve descripción de los trabajos experimentales hechos en esta dirección que motivan el presente estudio.

1.2 Antecedentes de la interacción de halometanos con compuestos de rutenio

Se sabe que diferentes compuestos que contienen metales de transición son capaces de activar el enlace C-Cl a través de trayectorias de reacción nucleofílicas, electrofílicas y de radicales bajo condiciones de reacción moderadas. ^[26]

Las reacciones vía radicales libres son de utilidad para llevar a cabo diversas transformaciones químicas. Durante los últimos años, su estudio ha motivado el desarrollo de nuevos métodos de síntesis para llevar a cabo reacciones vía radicales libres controladas. Así, los avances recientes en catálisis orientados hacia la formación de enlaces C-C a través de reacciones mediadas por radicales

libres le ha dado una nueva dimensión al repertorio de métodos de síntesis disponibles para el control del ensamblaje preciso de pequeñas moléculas orgánicas y de cadenas de polímeros. Actualmente, existen numerosas reacciones de radicales que son quimio- y regioselectivas. Asimismo, se ha sugerido que el conocimiento de las estructuras de los posibles intermediarios radicales puede permitir el desarrollo de reacciones de este tipo que sean estereoselectivas. ^[16]

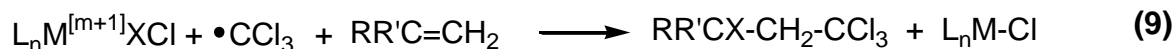
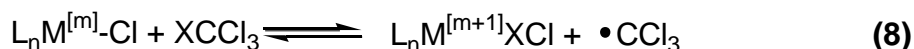
Los compuestos de metales de transición ofrecen una alternativa útil para llevar a cabo transformaciones controladas vía radicales libres. Entre los metales de transición empleados para generar radicales centrados en carbono se encuentran el manganeso, cromo, cobalto y cobre. ^[27,28] Recientemente, las reacciones vía radicales catalizadas por rutenio han surgido como un campo de interés prometedor y valioso, por su potencial de aplicación en síntesis orgánica y química de polímeros. ^[16,29, 30]

Las reacciones de transferencia de átomos comprenden un gran número de procesos de adición de radicales en los cuales los enlaces C-X se adicionan a alquenos, alquinos y otros compuestos insaturados. ^[14,16] La adición de compuestos halogenados a olefinas a través de la transferencia de átomos vía radicales (ATRA, por sus siglas en inglés) catalizada por metales de transición se conoce como reacción de Kharasch. ^[31,32] Esta reacción permite funcionalizar olefinas con un alto nivel de economía atómica. ^[14]

Es interesante mencionar que los compuestos de rutenio han representado los catalizadores más activos para la reacción de Kharasch. La habilidad del rutenio para adquirir diferentes estados de oxidación y geometrías de coordinación, le provee de oportunidades únicas en procesos de catálisis. En particular, el complejo de rutenio $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ fue el primer catalizador activo de rutenio, precursor en las reacciones de transferencia de átomo vía radicales libres. ^[33] El mismo complejo fue utilizado poco después para promover la polimerización

controlada de olefinas. ^[34,35] Cabe mencionar que todas las reacciones de este tipo descritas hasta finales del siglo pasado utilizaban este compuesto como catalizador, sin prácticamente ninguna variación de los ligantes unidos al centro metálico.

A nivel experimental, los estudios cinéticos detallados realizados en reacciones de Kharasch y adiciones relacionadas son escasos. No obstante, a partir de los mismos se ha sugerido que el mecanismo operante en las reacciones de este tipo catalizadas con complejos de rutenio es a través de intermediarios radicales, como se muestra a continuación:



Esquema 9. Mecanismo propuesto para la reacción de Kharasch.

Es importante señalar que no existe todavía consenso en cuanto a la estructura de la especie que resulta de la coordinación de la olefina al intermediario radical, pero se ha propuesto que posiblemente la misma dependa de la naturaleza del complejo metálico. ^[16]

La esfera de coordinación del átomo de rutenio pudiera jugar un papel importante en la modulación de la actividad del catalizador para la activación e inactivación de los pasos involucrados en el mecanismo tipo ATRA. Así, se ha planteado que los ligantes voluminosos pudieran reducir la velocidad de la activación al restringir el acceso al centro metálico. ^[16] Asimismo, dependiendo de sus propiedades electrónicas, los ligantes pueden modular el potencial rédox del par Ru(II)/Ru(III). Por ejemplo, los ligantes donadores σ pudieran facilitar la oxidación, mientras que los ligantes aceptores π tenderían a estabilizar al centro metálico en un bajo estado de oxidación. La consideración de estos aspectos ha llevado al desarrollo

de nuevos complejos de rutenio con un desempeño mejorado en reacciones vía radicales libres. ^[16]

Uno de estos grupos de precursores catalíticos para las reacciones tipo ATRA, desarrollados a inicios de la década pasada, está constituido por los compuestos de rutenio tipo medio sándwich que contienen ligantes ciclopentadienilo, pentametil-ciclopentadienilo o indenilo. De acuerdo a resultados experimentales, los compuestos con ligantes Cp* e indenilo constituyen algunos de los catalizadores más activos para la adición de CCl₄ y CHCl₃ a olefinas (como el estireno), obteniéndose mayores rendimientos de reacción cuando se utiliza el primero de ellos. Asimismo, en la referencia [15] se menciona que las reacciones de Kharasch con cloroformo resultan más difíciles de llevar a cabo que con CCl₄. (En este sentido cabe señalar, no obstante, que el compuesto [Ru^{II}(Cp*)Cl(PPh₃)₂] es capaz de catalizar la adición de CHCl₃ a estireno a temperaturas alrededor de 60°C con un rendimiento de alrededor del 70%, mientras que para la reacción correspondiente con [Ru^{II}(Ind)Cl(PPh₃)₂] el rendimiento resulta de aproximadamente sólo del 2%). ^[15]

Por otro lado, se ha encontrado experimentalmente que la adición de trifenilfosfina a la mezcla de reacción reduce el rendimiento de la misma, por lo que se ha sugerido la pérdida de una fosfina para que ocurra la activación del precursor catalítico. ^[18] Con respecto al efecto de las modificaciones sobre los sustituyentes en las fosfinas utilizadas como ligantes en los compuestos de rutenio tipo medio sándwich, se ha informado que el uso de ligantes como tris(4-metoxifenil)fosfina o tris(4-trifluorometilfenil)fosfina en el compuesto de rutenio con ligante Cp* tiende a disminuir los rendimientos de reacciones tipo Kharasch. Asimismo, se ha determinado que el desempeño de este tipo de catalizadores depende de los sustratos empleados. ^[15]

Resulta importante mencionar que los estudios mecanísticos sobre este tipo de sistemas son escasos, por lo que resulta necesaria una comprensión más profunda de los principios básicos que las rigen para llevar a cabo un diseño racional de nuevos catalizadores.

Así, por ejemplo, recientemente se ha cuestionado la influencia del catalizador de rutenio con estructura tipo medio sándwich pentametilado en el paso limitante de reacciones tipo ATRA con sustratos muy reactivos como el tricloroacetato de etilo. Como un segundo ejemplo sobre la falta de acuerdo en cuanto a los aspectos mecanísticos asociados con este tipo de interacciones, se mencionan los resultados publicados para la reacción de $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cp}^*\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ (0.5%mol) con tricloroacetato de etilo y estireno en tolueno, utilizando magnesio como co-catalizador. De acuerdo con el análisis del espectro UV-Vis, los autores proponen la formación del catalizador activo que corresponde con el complejo de 16 electrones $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cp}^*\text{ClPPh}_3]$ que posteriormente reacciona con el tricloroacetato de etilo llevando a cabo la abstracción de halógeno vía la formación de un compuesto de 17 electrones $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{Cp}^*\text{PPh}_3]$ y el radical $\cdot\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{Et}$.^[18]

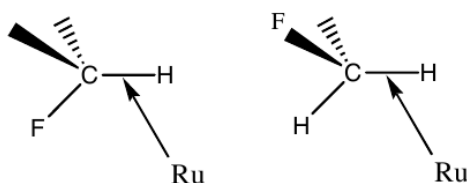
En esta misma dirección, un estudio reciente de Matyjaszewski y colaboradores mostró que el mismo complejo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cp}^*\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ utilizado conjuntamente AIBN (AIBN=azo-bis-iso-butironitrilo) como co-catalizador, es un catalizador eficiente para reacciones de polimerización por transferencia de átomos vía radicales (ATRP por sus siglas en inglés).^[17] En contraste con el complejo propuesto en la referencia [18], en este último estudio se plantea que el complejo reaccionante sufre una oxidación reversible para dar una especie de 19 electrones con fórmula $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cp}^*\text{XCl}(\text{PPh}_3)_2]$ (X=Br,Cl).

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

Para las reacciones investigadas se calcularon las curvas de energía potencial a nivel MCSCF (Multiconfiguration Self-Consistent Field) correspondientes a los estados electrónicos asociados con el estado basal y el primer estado excitado triplete de los reactivos, Ru ($^5F, ^3F; 4d^7 5s^1$) + CH_{4-n}F_n (n=2-4). En particular, se investigaron los canales de reacción que conducen a la adición oxidante de los enlaces C-H y C-F de cada una de las moléculas fluoradas.

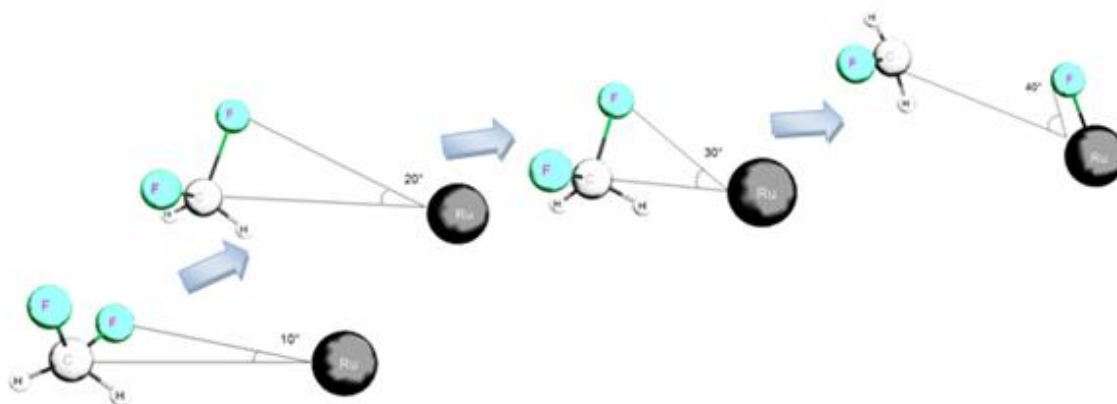
Para la reacción de inserción en el enlace C-H, se analizaron los estados electrónicos que pertenecen a los grupos de simetría C₁ y C_s. La principal diferencia entre estos canales de reacción es el átomo vecino, H o F, contenido en el plano en el que se lleva a cabo la inserción del átomo metálico en el enlace C-H (esquema 10).



Esquema 10

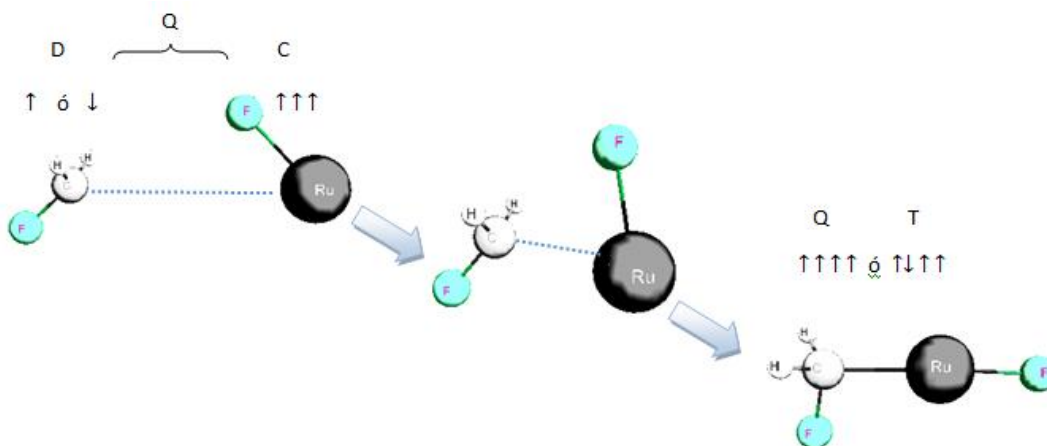
Las curvas de energía potencial pertenecientes a los diferentes estados electrónicos que emergen de este tipo de inserción fueron obtenidas a partir de cálculos de optimización parcial donde se mantuvo fijo el ángulo H-Ru-C y se permitió la relajación de los parámetros geométricos restantes. Este procedimiento se realizó para distintos valores del ángulo H-Ru-C. Las curvas para los estados electrónicos que corresponden a la inserción del átomo metálico en el enlace C-F del halometano fueron construidas de la misma manera, llevando a cabo cálculos

de optimización parcial a determinados valores del ángulo F-Ru-C como se muestra en el esquema 11.



Esquema 11. Inserción del átomo de rutenio en el enlace C-F para formar los productos de abstracción.

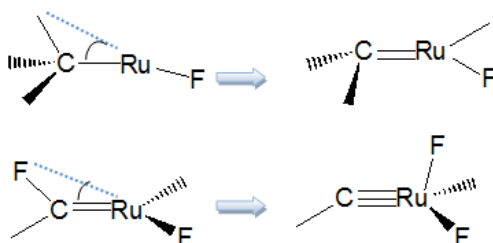
Asimismo se analizó la vía de reacción que conduce de las especies radicales a los productos de inserción para los canales de reacción quintuplete y triplete (esquema 12).



Esquema 12. Aproximación de los fragmentos radicales para formar el producto de inserción.

En una segunda etapa del estudio, se realizaron cálculos para investigar las trayectorias de reacción que conectan a los productos de inserción con las

especies carbeno y carbino correspondientes. Este análisis se llevó a cabo mediante optimizaciones parciales fijando únicamente el ángulo X-Ru-C (donde X = F o H), permitiendo la relajación de los demás parámetros geométricos (ver esquema 13). El procedimiento anterior se llevó a cabo para distintos valores del ángulo X-Ru-C.



Esquema 13. Migración alfa de H o F para formar carbenos y carbinos a partir del intermediario de inserción.

Para todos los estados electrónicos que presentaron mínimos energéticos, se realizaron optimizaciones de geometría a nivel MCSCF, sin restricciones de simetría, en cada uno de los pozos de energía potencial localizados en los diferentes cortes de las superficies de energía potencial investigadas.

Los estados de transición fueron detectados a nivel MCSCF en la cercanía de las barreras energéticas localizadas a partir de las curvas de energía potencial construidas como se describió anteriormente.

Todos los puntos estacionarios (a lo largo de las curvas de energía potencial) fueron caracterizados como mínimos energéticos o estructuras de transición a través del análisis de modos normales de vibración a nivel MCSCF.

Para mejorar la evaluación de la energética de las diferentes reacciones investigadas, se realizaron cálculos de punto simple a nivel MRMP2 (Multireference Second Order Perturbation Theory) en cada uno de los puntos estacionarios detectados.

Los cálculos correspondientes a las interacciones del átomo de rutenio con los diferentes halometanos $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 2-4$) se llevaron a cabo utilizando las bases gaussianas Def2 TZVP para los átomos de carbono y flúor. ^[36] Para el átomo de rutenio se utilizó el mismo tipo de base, Def2 TZVP, en conjunción con el pseudopotencial para describir los 28 electrones de las capas más internas propuesto por Dolg y colaboradores. ^[37] El átomo de hidrógeno fue descrito con el conjunto base estándar 6-31++G. ^[38]

Para estas interacciones, los cálculos MCSCF fueron realizados tomando en cuenta un espacio activo que consistió en 16 electrones en 10 orbitales. La dimensión del espacio activo se mantuvo constante en todos los cálculos realizados a lo largo de las diferentes curvas de energía potencial e incluyeron en todos los casos el orbital s y seis orbitales cartesianos tipo d del rutenio. Para la inserción del átomo metálico en el enlace C-H de los diferentes compuestos halogenados, se incluyeron adicionalmente en el espacio activo la función tipo s del átomo de hidrógeno y dos funciones p del átomo de carbono. Para el caso de la inserción en el enlace C-F, los orbitales activos restantes consistieron de funciones predominantemente p de los átomos de carbono y flúor. En investigaciones previas de sistemas similares, se han definido los espacios activos de manera semejante, encontrándose que los mismos permiten la suficiente flexibilidad para describir los procesos de formación y rompimiento de enlaces a lo largo de los diferentes cortes de las superficies de energía potencial investigadas. ^[13, 39]

Los cálculos MRMP2 se realizaron considerando el mismo espacio activo utilizado a nivel MCSCF. Todos los cálculos se realizaron utilizando el programa GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System). ^[40]

Para los sistemas de rutenio tipo medio sándwich se optimizaron las estructuras a nivel DFT-B3LYP. Para los átomos de carbono e hidrógeno se emplearon las

bases 6-31G*. ^[38] En lo que respecta a los átomos de cloro, fósforo y rutenio, se utilizaron las bases y los pseudopotenciales LANL2DZ. ^[41,42] Este nivel de cálculo ha sido utilizado en el estudio de sistemas semejantes. ^[43,44, 45] Cabe mencionar que la elección del funcional de intercambio y correlación y las bases gaussianas empleadas se llevó a cabo tratando de alcanzar un equilibrio entre el nivel de descripción de los sistemas investigados y los requerimientos computacionales. Todas las estructuras fueron caracterizadas como mínimos energéticos o estados de transición mediante análisis de modos normales de vibración. Estos cálculos se llevaron a cabo utilizando el programa Gaussian 09. ^[46]

Se realizaron cálculos de coordenada intrínseca de reacción (IRC por sus siglas en inglés) con el algoritmo de González-Schlegel para verificar la conectividad de los mínimos energéticos y los estados de transición. ^[47,48]

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Ataque del átomo de rutenio a los enlaces C-H y C-F de las moléculas

CH_{4-n}F_n (n=2-4)

En la figura 3.1 (A y B) se muestran las curvas correspondientes a la inserción del átomo de rutenio al enlace C-H de las moléculas fluoradas. Como se puede apreciar en esta figura, la mayoría de las curvas exhiben barreras energéticas mayores a 20 kcal/mol y los mínimos energéticos se localizan por encima de la energía del estado basal de los reactivos.

Tabla 1 Energías calculadas a nivel MCSCF-MRMP2 (kcal/mol) para los estados electrónicos que emergen de la inserción del átomo de rutenio en el enlace C-H de las moléculas CH_{4-n}F_n (n=2,3).^a

| | estado | Barrera energética | Mínimo energético |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|-------------------|
| Ru + CH ₂ F ₂ | ³ A (C ₁) | 36.6 | -14.6 |
| Ru + CHF ₃ | ⁵ A' (C _s) | 30.8 | -3.2 |

^a Las energías son relativas al estado basal del límite de disociación correspondiente.

En la tabla 1 se presentan las energías MCSCF-MRMP2 para los estados que exhiben un carácter atractivo a este nivel de cálculo. El estado electrónico ⁵A' que emerge del estado basal de los reactivos Ru + CHF₃ exhibe un mínimo poco profundo de 3.2 kcal/mol debajo de la energía del estado basal de referencia. No obstante, se debe vencer una barrera energética cercana a 31 kcal/mol para que se lleve a cabo la formación del producto de la adición oxidativa del enlace C-H, del halometano trifluorado, en el átomo de rutenio.

Para la reacción de $\text{Ru} + \text{CH}_2\text{F}_2$, el canal de baja multiplicidad ^3A conduce a un producto de inserción estable, pero a través de una barrera energética de 36.6 kcal/mol. Así, los resultados obtenidos a este nivel apuntan en la dirección de que la inserción del átomo de rutenio en el enlace C-H de las moléculas fluoradas no es favorable.

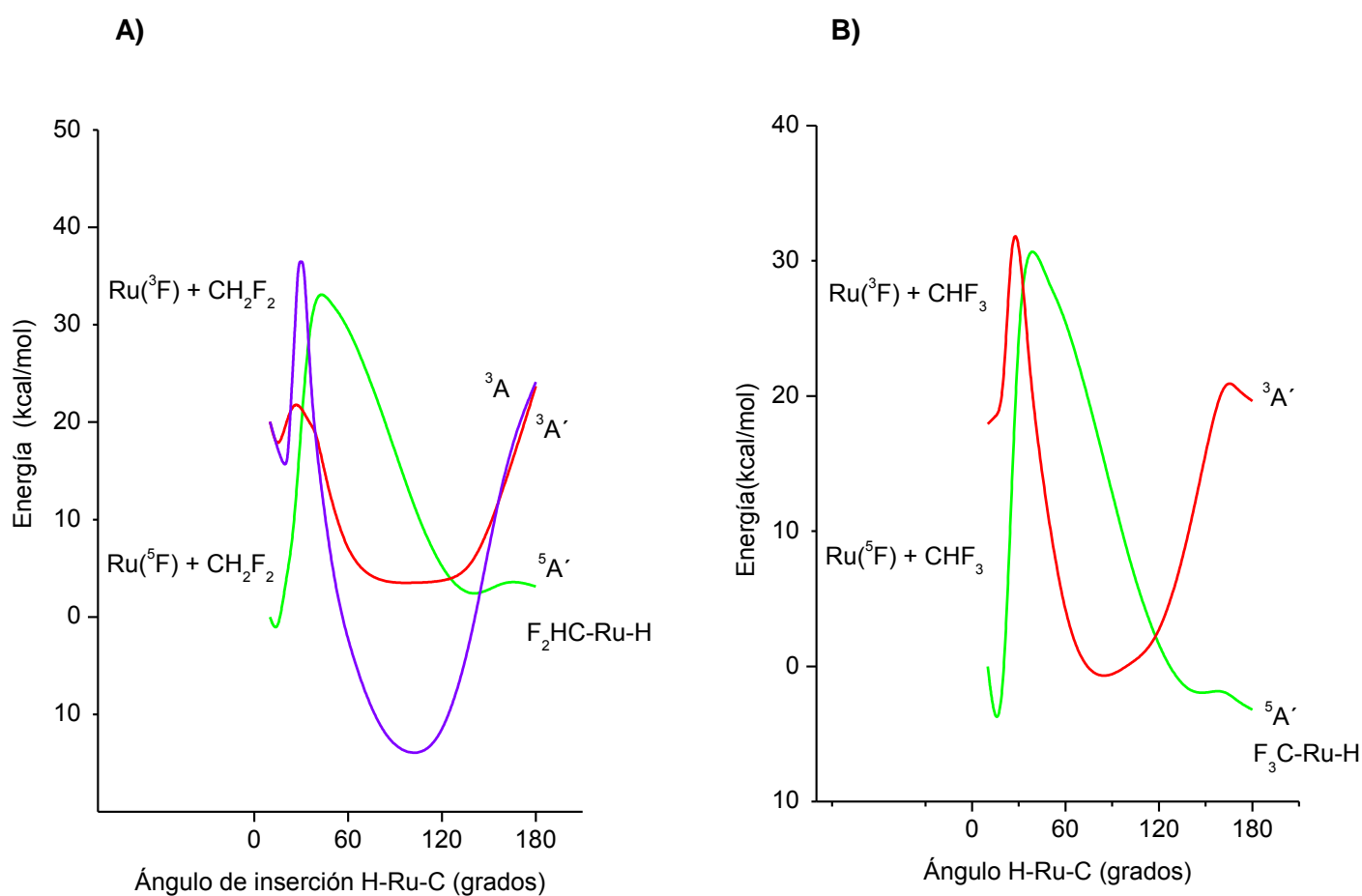


Figura 3.1 Inserción del átomo de rutenio en el enlace C-H de las moléculas CH_2F_2 (A) y CHF_3 (B).

El esquema de reacción obtenido para la inserción del átomo metálico en el enlace C-F de los halometanos investigados es diferente al anteriormente descrito para la inserción en el enlace C-H. Para ninguna de estas interacciones fue posible detectar las barreras que separan a los reactivos de los productos de inserción. Cabe mencionar, en esta dirección que se intentó localizar las estructuras de transición antes mencionadas, mediante cálculos a diferentes niveles de teoría, tales como MCSCF, HF-MP2, DFT (B3LYP/LANL2DZ, M06/DEF2TZVP), utilizando el algoritmo de búsqueda de estados de transición STQN (Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton).

Como se muestra en la figura 3.2, para todas las interacciones de rutenio con las moléculas de fluorometanos investigadas, la asíntota asociada con las especies radicales $\text{Ru-F} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$ ($n = 2-4$), formados a partir de la abstracción del átomo de flúor por el centro metálico, aparece antes de que se alcance el punto máximo correspondiente a la barrera de la adición oxidativa del enlace C-F en el átomo de rutenio. Cabe señalar que esto pudo haber impedido la determinación de los valores de esta barrera, dada la naturaleza variacional del método MCSCF utilizado para llevar a cabo el estudio teórico. Los cálculos de prueba realizados para intentar determinar estas barreras sugieren que en todos los casos las mismas pudieran ubicarse a una energía mayor a la de los reactivos.

Por lo mencionado anteriormente, se esperaría una preferencia de las interacciones investigadas hacia la abstracción del átomo de flúor con la consecuente formación de radicales libres.

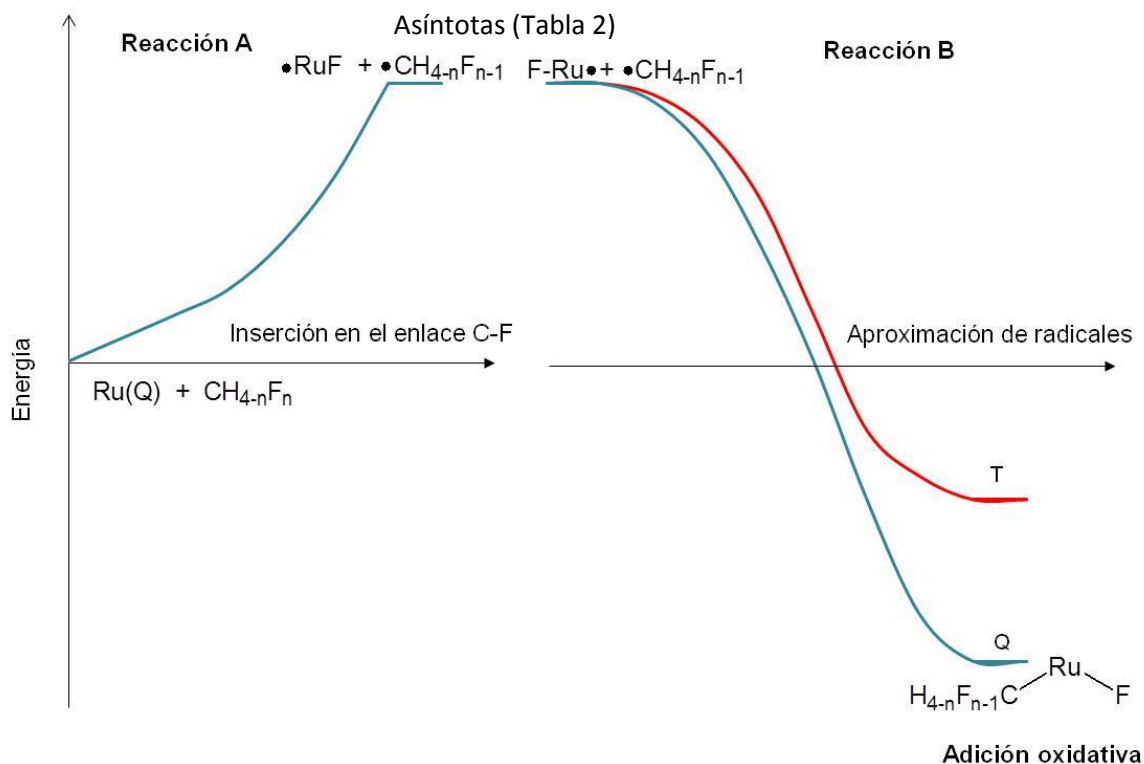


Figura 3.2 Esquema global de dos reacciones propuesto: reacción A) abstracción de flúor y B) aproximación de las especies de abstracción para generar los productos de inserción.

En la tabla 2 se muestran los valores de energía relativa determinados para las asíntotas correspondientes a los productos de abstracción del átomo de flúor. De acuerdo a esta tabla, las asíntotas correspondientes a las reacciones de rutenio con CH₂F₂ y CF₄ son energéticamente accesibles para los estados quintuplete y triplete, lo que sugiere una preferencia hacia la formación de estos productos. Para la reacción Ru + CHF₃ la formación de radicales libres sería menos viable debido a que este límite asintótico se localiza a una energía mayor (aproximadamente 40 kcal/mol).

Tabla 2. Energías a nivel MCSCF-MRMP2 (kcal/mol) para los estados electrónicos correspondientes a los productos de radicales libres.

| Ru+CH _{4-n} F _n | Asíntota ·RuF+ ·CH ₂ F | Asíntota ·RuF+ ·CHF ₂ | Asíntota ·RuF+ ·CF ₃ |
|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| ⁵ A | 22.0 | 39.6 | 15.2 |
| ³ A | 19.8 | 39.9 | 16.7 |
| ¹ A | 43.4 | 86.9 | 79.4 |

Así, si estas interacciones ocurren en fase gas a bajas presiones se predice para las mismas un esquema de reacción de radicales libres con la consecuente posibilidad de formación de algunas otras especies radicales. Sin embargo, los resultados obtenidos por Cho y Andrews en condiciones de aislamiento matricial para estas interacciones muestran una tendencia importante de las mismas hacia la formación de especies carbeno y carbino, los cuales no pueden ser explicados fácilmente en términos de especies radicales. [12]

La formación de estas especies pudiera estar asociada a un mecanismo que implica la formación del producto de adición oxidativa de rutenio con diferentes halometanos y subsecuentes migraciones de los átomos de hidrógeno o flúor hacia el centro metálico para formar compuestos metilideno y metilidino.

Soorkia y colaboradores han hecho una descripción detallada de la competencia entre los mecanismos de inserción y de radicales libres en relación a la reacción de átomos de zirconio con fluorometano. [24] De acuerdo con estos autores, para las reacciones bajo condiciones de aislamiento matricial, el enjaulamiento dentro de la matriz puede prevenir que las especies radicales asociadas con la abstracción del átomo de halógeno por el centro metálico se alejen entre sí. Bajo estas condiciones, se podría esperar, que se lleve a cabo una nueva reacción que

conduzca a la formación del intermediario correspondiente a la adición oxidante del enlace C-F (de los fluorometanos) en el metal.

En la figura 3.2 se muestra una representación del esquema general de reacción propuesto para las interacciones estudiadas, los correspondientes valores para las asíntotas de radicales se presentan en la tabla 2 y los mínimos de inserción en el enlace C-F se muestran en la segunda columna de las tablas 3-5.

En esta figura (lado derecho) se muestran las curvas que pertenecen a los estados electrónicos quintuplete y triplete para la aproximación de las especies de abstracción $\text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1} + \text{Ru-F}$ (productos de la primera reacción $\text{Ru} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$) como función de la distancia Ru-C. Todas estas gráficas exhiben una tendencia a llevarse a cabo sin barrera energética y conducen a los intermediarios de inserción del átomo metálico en el enlace C-F de las moléculas fluoradas. De acuerdo con los valores mostrados en la tabla 2, las energías de las asíntotas correspondientes a los estados quintuplete y triplete son prácticamente las mismas. Esto se puede explicar considerando que estas asíntotas difieren sólo en la multiplicidad resultante de la aproximación de los fragmentos generados en la primera reacción; es decir, que se aproximen fragmentos radicales con el mismo espín o espines opuestos (ver esquema 12).

Por tanto, el intermediario de adición oxidativa se puede alcanzar a partir de los estados quintupletes y tripletes de las especies de radicales debido a que permanecen atrapadas en la matriz una vez que se han formado en la reacción que procede a partir de los reactivos en su estado basal. En este sentido, una segunda reacción en la que participen los estados electrónicos quintuplete y triplete de las especies de abstracción $\text{Ru-F} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$ ($n = 2,4$) puede llevarse a cabo y, por ende, se puede dar una explicación plausible en términos de estas dos reacciones secuenciales para la formación de las especies con enlaces dobles y

triples detectadas para estas interacciones en condiciones de aislamiento matricial.

Como se muestra en la tabla 2, las asíntotas para los estados singuletes se localizan a energías mucho mayores que las correspondientes a los estados quintuplete y triplete anteriormente mencionadas, por lo que no se esperaría que el intermediario de inserción sea alcanzado a partir de los canales de baja multiplicidad.

3.2 Trayectorias asociadas a los productos carbenos y carbinos

Los perfiles energéticos para las reacciones investigadas se muestran en las figuras 3.3-3.5. Es importante notar, que por lo discutido en la sección anterior, para estas interacciones se consideran como reactivos a las especies de abstracción. Por conveniencia, los valores de energía son relativos, en cada caso, a la energía de los reactivos originales en su estado basal, $Ru + CH_{4-n}F_n$ ($n = 2-4$). En las tablas 3-5 están contenidas las energías calculadas para todos los puntos estacionarios detectados; los parámetros geométricos de las especies más estables se incluyen en el anexo 1.

Como se discutió en la sección anterior, para todas las reacciones estudiadas los productos de inserción pueden ser alcanzados a través de los estados electrónicos (degenerados) quintuplete y triplete de los reactivos.

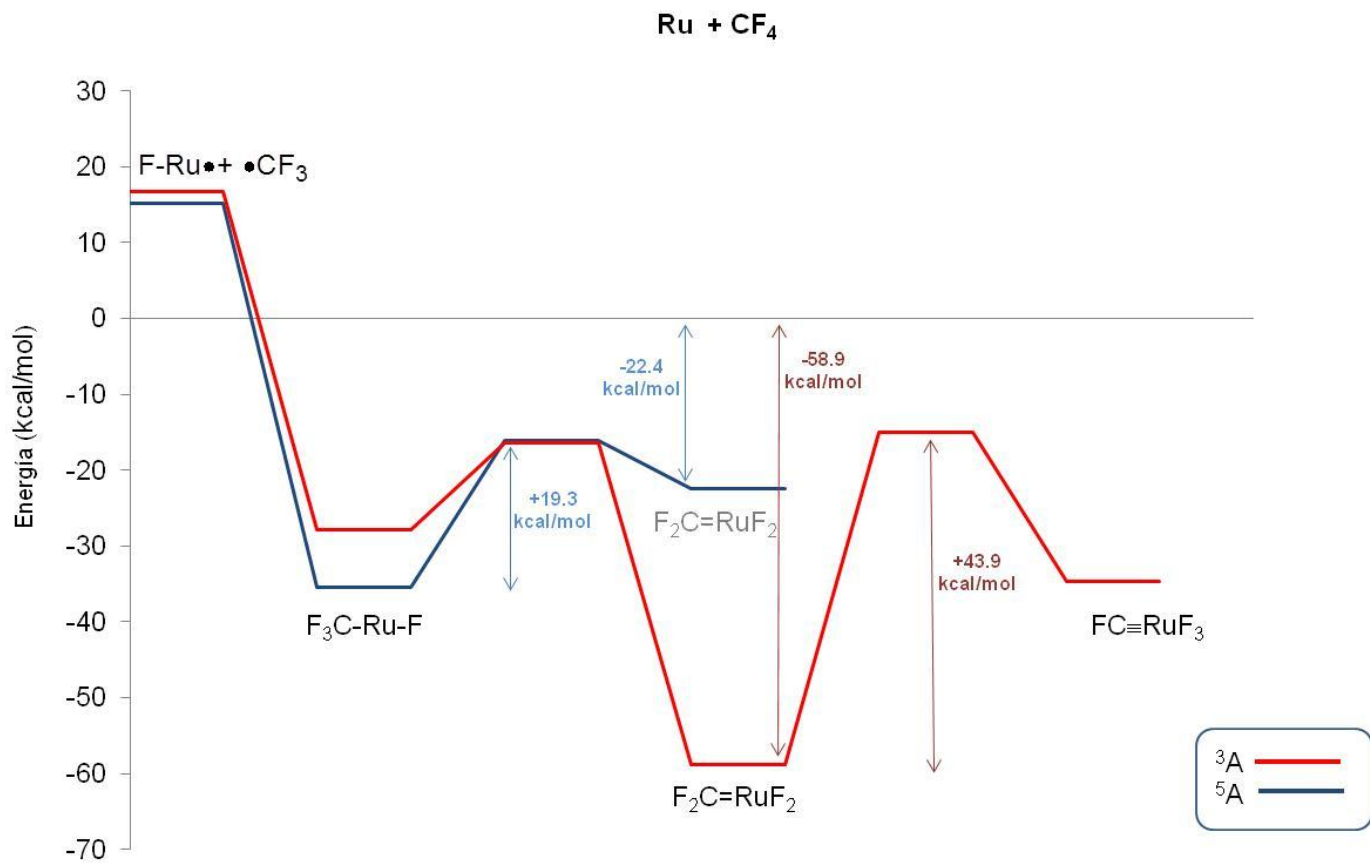


Figura 3.3 Perfiles energéticos para la interacción Ru + CF₄. Trayectorias que conducen a la formación de los productos carbenos y carbinos.

Tabla 3. Energías MCSCF-MRMP2 (kcal/mol) de los puntos estacionarios para la interacción Ru + CF₄.

| estado | F ₃ C-Ru-F | Ts ₁ | F ₂ C=RuF ₂ | Ts ₂ | FC≡RuF ₃ |
|----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------|
| ⁵ A | -35.4 | -16.1 | -22.4 | | |
| ³ A | -27.9 | -16.4 | -58.9 | -15.0 | -34.7 |

La descripción de la reacción $\text{Ru} + \text{CF}_4$ resulta relativamente sencilla, en virtud de que en este caso no existen canales de reacción asociados con la activación del enlace C-H. Para esta interacción el canal de alta multiplicidad que evoluciona de las especies radicales puede explicar la formación de carbeno $\text{F}_2\text{C}=\text{RuF}_2$ detectado experimentalmente, ya que el compuesto doblemente enlazado puede ser alcanzado a partir del intermediario de la adición oxidativa vía la migración de un átomo de flúor hacia el centro metálico, venciendo la barrera energética de 19.3 kcal/mol que separa al intermediario de inserción de la estructura carbeno. Esta estructura se encuentra 22.4 kcal/mol por debajo de los reactivos (figura 3.3). Para la trayectoria de reacción de alta multiplicidad no se detectó ninguna estructura estable asociada con la especie carbino.

Es interesante mencionar que dentro del mecanismo global de dos reacciones propuesto en este trabajo, la reacción que conduce a los radicales libres y una segunda reacción que permite alcanzar los productos carbeno y carbino a partir del intermediario de adición oxidante, el producto más estable para la segunda reacción se alcanza a partir del canal triplete. Esta especie se encuentra 58.9 kcal/mol por debajo del estado basal de los reactivos originales (figura 3.3).

Aunque el estado triplete de la especie carbino es estable (-34.7 kcal/mol) la barrera energética que separa esta especie del carbeno es de aproximadamente 44 kcal/mol, por lo que se sugiere que factores de tipo cinético pueden impedir que se alcance el producto carbino (figura 3.3). Estos resultados están de acuerdo la asignación de frecuencias vibracionales hecha por Cho y Andrews para esta reacción, ya que ellos detectan como producto para la misma la especie carbeno.

[12]

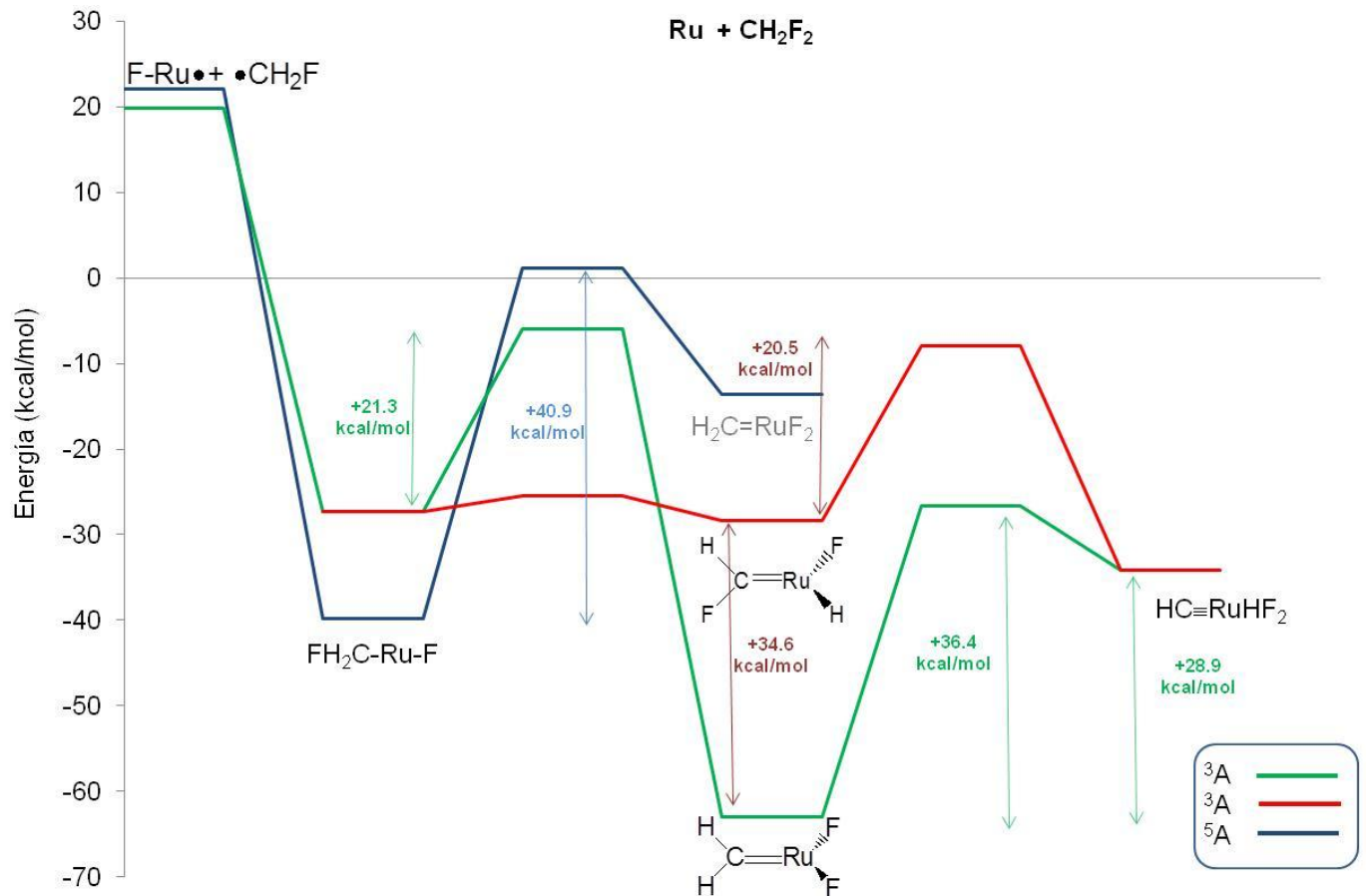


Figura 3.4 Perfiles energéticos para la interacción $\text{Ru} + \text{CH}_2\text{F}_2$.

Tabla 4. Energías MCSCF-MRMP2 (kcal/mol) para los puntos estacionarios de la reacción $\text{Ru} + \text{CH}_2\text{F}_2$.

| estado | $\text{H}_2\text{FC-Ru-F}$ | Ts_1 | $\text{H}_2\text{C=RuF}_2$ | Ts_1' | HFC=RuFH | Ts_2 | Ts_2' | $\text{HC}\equiv\text{RuF}_2\text{H}$ |
|--------------|----------------------------|---------------|----------------------------|----------------|-------------------|---------------|----------------|---------------------------------------|
| ^5A | -39.8 | 1.1 | -13.6 | | | | | |
| ^3A | -27.2 | -5.9 | -63.0 | -25.5 | -28.4 | -26.6 | -8.0 | -34.1 |

La reacción $\text{Ru} + \text{CH}_2\text{F}_2$ exhibe diferencias importantes en relación a la reacción anterior. Para esta interacción, el canal quintuplete que conduce a la formación del carbeno $\text{H}_2\text{C-Ru=F}_2$ a partir del intermediario de la adición oxidante $\text{H}_2\text{FC-Ru-F}$, presenta una barrera energética de 40.9 kcal/mol, lo que sugiere que es improbable que la reacción ocurra a través de este estado de alta multiplicidad (figura 3.4). Cabe señalar que los productos detectados para esta reacción por asignación vibracional son las especies carbeno y carbino.

Como se aprecia en la figura 3.4, el canal de reacción triplete que evoluciona de las especies radicales permite alcanzar la estructura carbeno $\text{H}_2\text{C-Ru=F}_2$ para la cual se predice una alta estabilidad (se localiza 63 kcal/mol por debajo del estado basal de los reactivos originales, ver tabla 4). Esta vía implica vencer una barrera energética de sólo 21.3 kcal/mol, por lo que se sugiere que esta trayectoria pudiera estar asociada con el producto carbeno $\text{H}_2\text{C-Ru=F}_2$ detectado experimentalmente para esta interacción.^[12] No obstante, este canal de reacción no permite explicar satisfactoriamente la presencia de la especie carbino en la distribución de productos informada en la referencia [12] para esta reacción, ya que la barrera energética que separa al carbeno del carbino $\text{HC}\equiv\text{RuF}_2\text{H}$ (Ts_2 en tabla 4) tiene un valor de 36.4 kcal/mol (ver figura 3.4). Así, la reacción a través de este canal implicaría alcanzar un producto de menor estabilidad que el compuesto de partida (aproximadamente en 29 kcal/mol, figura 3.4) a través de una canal que exhibe una barrera energética alta.

El canal de reacción que conduce del intermediario de inserción $\text{H}_2\text{FC-Ru-F}$ al carbeno HFC-RuHF (isómero del discutido anteriormente) vía migración de un átomo de hidrógeno hacia el rutenio ocurre prácticamente sin barrera energética (Ts_1' en tabla 4). De manera interesante, esta migración se lleva a cabo gracias a la inserción del centro metálico en el enlace C-H del fragmento fluorado.

Es importante resaltar que es sólo una vez que se ha llevado a cabo la activación del enlace C-F para formar la especie insertada $\text{H}_2\text{FC-Ru-F}$ que el rutenio es capaz de activar el enlace C-H (como se discutió anteriormente, para ninguna de las interacciones investigadas se detectaron canales atractivos para la activación de este enlace). En este sentido, se propone que la formación del intermediario carbeno HFC=RuHF , el cual es mucho menos estable que el carbeno $\text{H}_2\text{C-Ru=F}_2$ (en 34.6 kcal/mol, ver figura 3.4) ocurre vía la activación intramolecular del enlace C-H. La trayectoria asociada con esta activación intramolecular es energéticamente favorable para alcanzar la especie carbino, ya que la barrera energética que separa a las estructuras HFC=RuHF y $\text{H-C}\equiv\text{RuF}_3$ (Ts_2' en tabla 4) es de sólo 20.5 kcal/mol (ver figura 3.4).

Así, se propone que los productos carbeno y carbino detectados experimentalmente para esta reacción emergen de dos trayectorias diferentes. El carbeno más estable $\text{H}_2\text{C-Ru=F}_2$, que corresponde con el detectado experimentalmente, se alcanza a partir del intermediario de inserción $\text{H}_2\text{FC-Ru-F}$ mediante la migración del segundo átomo de flúor hacia el centro metálico. El producto carbino se alcanza como consecuencia de la activación intramolecular del enlace C-H de la especie insertada $\text{H}_2\text{FC-Ru-F}$, la cual conduce al carbeno isómero trans HFC=RuHF y al producto $\text{HC}\equiv\text{RuF}_3$.

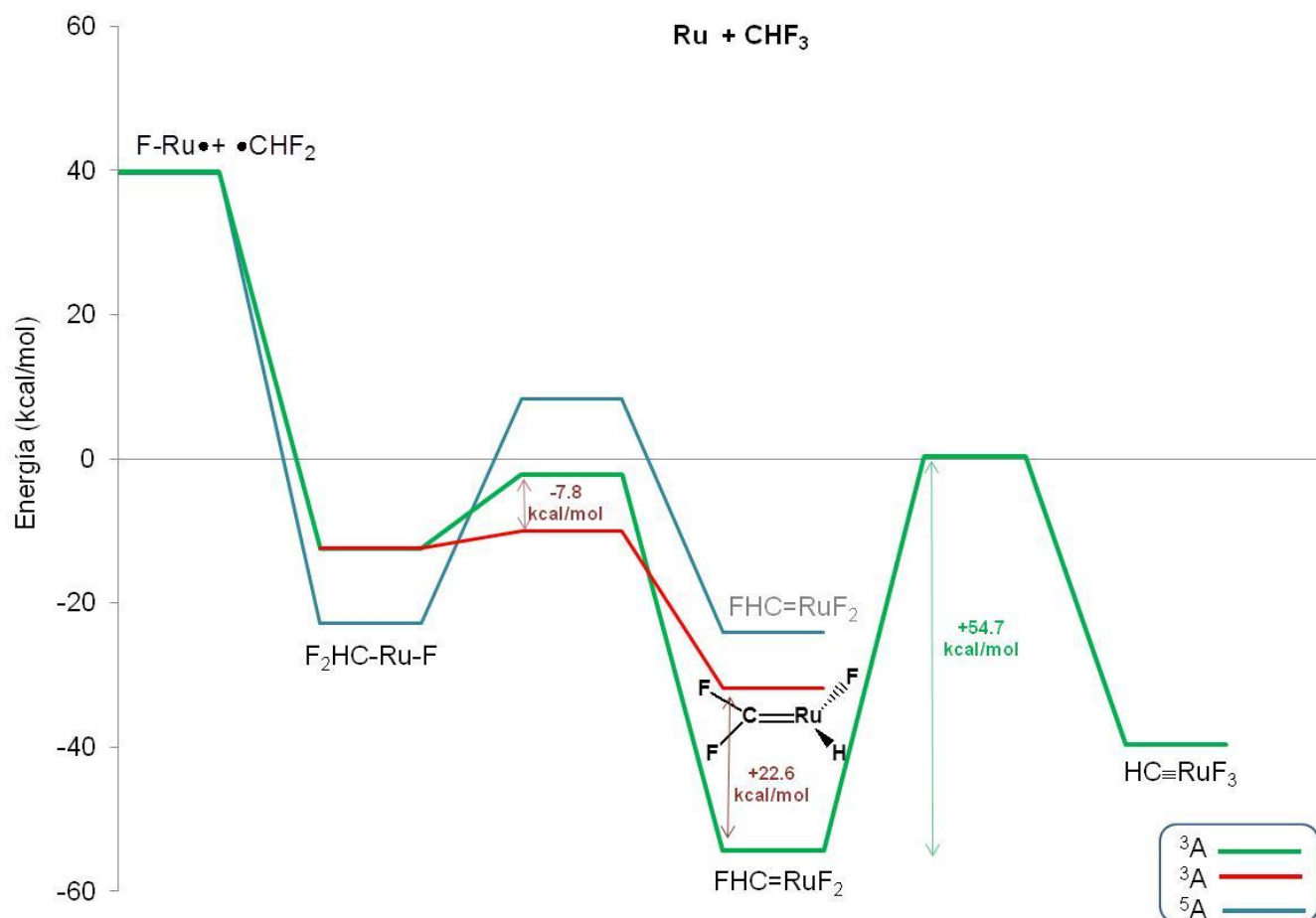


Figura 3.5 Perfiles energéticos para la reacción Ru + CHF₃

Tabla 5. Energías MCSCF-MRMP2 (kcal/mol) para los puntos estacionarios detectados para la reacción Ru + CHF₃.

| estado | HF ₂ C-Ru-F | Ts ₁ | HFC=RuF ₂ | Ts ₁ ' | F ₂ C=RuFH | Ts ₂ | CH≡RuF ₃ |
|----------------|------------------------|-----------------|----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|---------------------|
| ⁵ A | -22.8 | 8.3 | -24.1 | | | | |
| ³ A | -12.4 | -2.2 | -54.4 | -10.0 | -31.8 | 0.4 | -39.7 |

La reacción $\text{Ru} + \text{CHF}_3$ exhibe un perfil semejante al discutido previamente para la interacción de rutenio con CH_2F_2 . El producto más estable estaría asociado con la migración de un átomo de flúor en la especie insertada $\text{HF}_2\text{C-Ru-F}$ para alcanzar la estructura carbeno HFC=RF_2 (tabla 5). De acuerdo con los resultados obtenidos para esta interacción la barrera energética que separa a la especie carbeno HFC=RF_2 del carbino $\text{HC}\equiv\text{RF}_3$ es de 54.7 kcal/mol (figura 3.5), cabe mencionar que dicho valor es mayor que para las reacciones presentadas anteriormente.

El carbeno isómero $\text{F}_2\text{C=RuFH}$ que resulta de la activación intramolecular del enlace C-H es menos estable (en 22.6 kcal/mol, ver figura 3.5) que el carbeno HFC=RuF_2 . Es interesante mencionar que, a diferencia de la reacción anterior, no se detectaron canales viables para la formación del carbino $\text{CF}\equiv\text{RuHF}_2$ a partir del carbeno $\text{F}_2\text{C=RuFH}$.

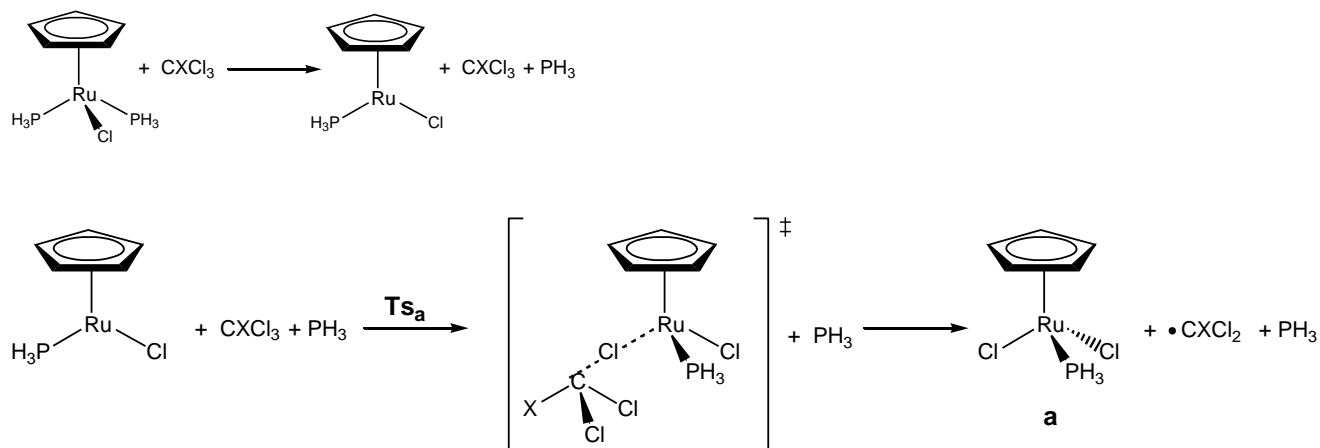
No obstante lo anterior, de acuerdo con los valores mostrados en la tabla 2, las asíntotas asociadas con la formación de las especies radicales $\cdot\text{RuF} + \cdot\text{CHF}_2$ para los dos canales de mayor multiplicidad, quintuplete y triplete, se encuentran a poco más de 39 kcal/mol por encima de la energía correspondiente al estado basal de los reactivos. Así, parece poco viable que esta interacción pueda proceder debido al costo energético asociado con la primera reacción del proceso global (para las reacciones de rutenio con CH_2F_2 y CF_4 los valores calculados para el estado quintuplete de las especies asociadas con estas asíntotas son 22 y 15.2 kcal/mol, respectivamente). Resulta interesante mencionar que en los resultados publicados por Cho y Andrews para las reacciones de rutenio con los halometanos $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$, la única interacción para la que no se informan resultados experimentales es la correspondiente a la especie trifluorada CHF_3 .^[12]

3.3 Trayectorias de abstracción de halógeno en el tetracloruro de carbono y cloroformo por complejos modelo de rutenio tipo medio sándwich

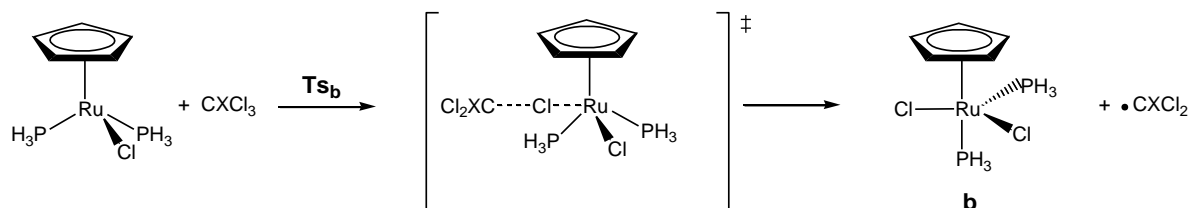
Se realizó el estudio de la reacción de los compuestos modelo de rutenio con estructura tipo medio sándwich $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{PH}_3)_2\text{Cl}]$ (donde $\text{C}_5\text{R}_5 = \text{Cp}$; ciclopentadienilo= $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, **Cp***; pentametilciclopentadienilo= $\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_{15}$ ó **Ind**; indenilo= $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$) con las moléculas de CCl_4 y CHCl_3 . En el presente trabajo se consideró el ligante PH_3 , con la finalidad de alcanzar resultados preliminares que pudieran arrojar información sobre la viabilidad del estudio, así como para poder analizar comparativamente en estudios posteriores, el efecto de ligantes de mayores dimensiones, como los ligantes trifenilfosfina característicos de este tipo de compuestos, sobre las trayectorias investigadas.

Para las interacciones mencionadas anteriormente se analizaron teóricamente los perfiles de reacción correspondientes a los dos mecanismos que han sido propuestos a nivel experimental para reacciones de abstracción de este tipo. ^[16,18] Uno de estos mecanismos consiste en la abstracción disociativa; mediante el mismo, se plantea que se lleva a cabo primeramente la disociación de una de las fosfinas presentes en el compuesto de rutenio para generar un sitio de coordinación vacante y, posteriormente, la abstracción del halógeno vía la formación de intermediarios de 17 electrones, de acuerdo con el esquema 14.a. El segundo mecanismo corresponde a la abstracción asociativa que procede a través de la formación de especies de 19 electrones (esquema 14.b). Como se muestran en los esquemas asociados a estos mecanismos, en ambos casos se generan especies radicales libres.

a) Abstracción de halógeno disociativa



b) Abstracción de halógeno asociativa



Esquema 14. Mecanismos propuestos para las interacciones $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{PH}_3)_2\text{Cl}] + \text{CXCl}_3$ ($\text{X} = \text{H, Cl}$)

Inicialmente, se analizó la influencia de los sustituyentes en el ligante ciclopentadienilo sobre la energía de la asíntota de abstracción de las dos vías investigadas.

De acuerdo con los resultados mostrados en la figura 3.6 los valores de energía para las asíntotas de abstracción correspondientes a los intermediarios asociados a los dos mecanismos investigados, presentan una variación máxima de tan sólo 5 kcal/mol con respecto a los diferentes sustituyentes en el grupo ciclopentadienilo.

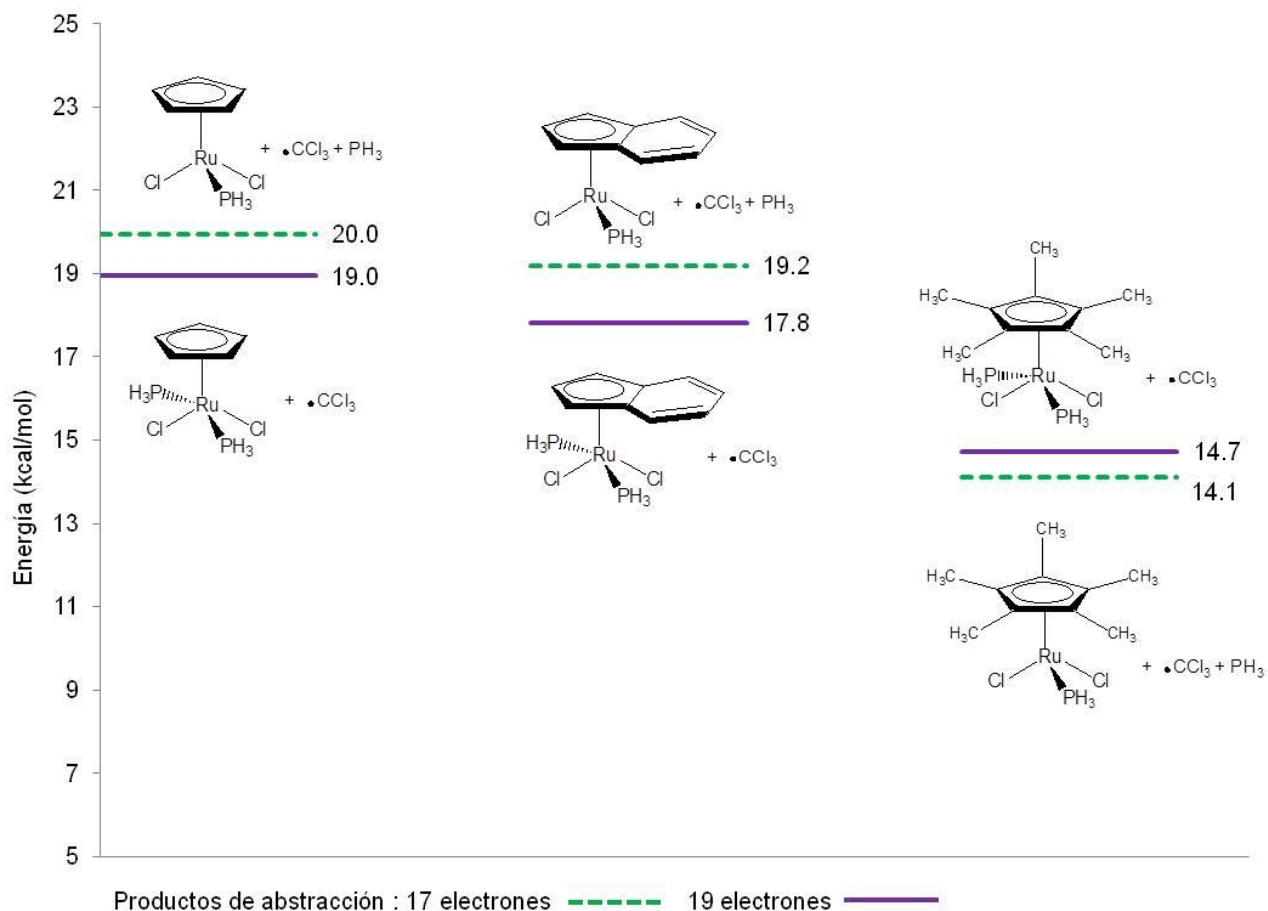


Figura 3.6 Influencia de los sustituyentes del ligante ciclopentadienilo sobre las asíntotas de abstracción vía la formación de especies de 17 y de 19 electrones.

No obstante, es interesante notar que la estabilidad de los dos posibles intermediarios disminuye ligeramente en función de los sustituyentes en el ligante ciclopentadienilo de acuerdo con el orden $Cp^* > Ind > Cp$. Así, el ligante η^5 -pentametilciclopentadienilo muestra un mayor efecto estabilizante en los productos de abstracción. Como se aprecia en esta figura la estabilidad de las especies de 17 y 19 electrones es similar en todos los casos.

Para las interacciones de los compuestos de rutenio con CHCl_3 se encontraron resultados similares a los anteriormente discutidos para las reacciones con CCl_4 (figura 3.7). No obstante, es importante mencionar que los productos correspondientes a las reacciones con CCl_4 exhiben una mayor estabilidad que los asociados a las asíntotas de las interacciones con cloroformo. Esta tendencia podría estar vinculada a la mayor estabilidad del radical $\cdot\text{CCl}_3$ asociado a la reacción con CCl_4 , en comparación con el $\cdot\text{CHCl}_2$ producto de la reacción con cloroformo.

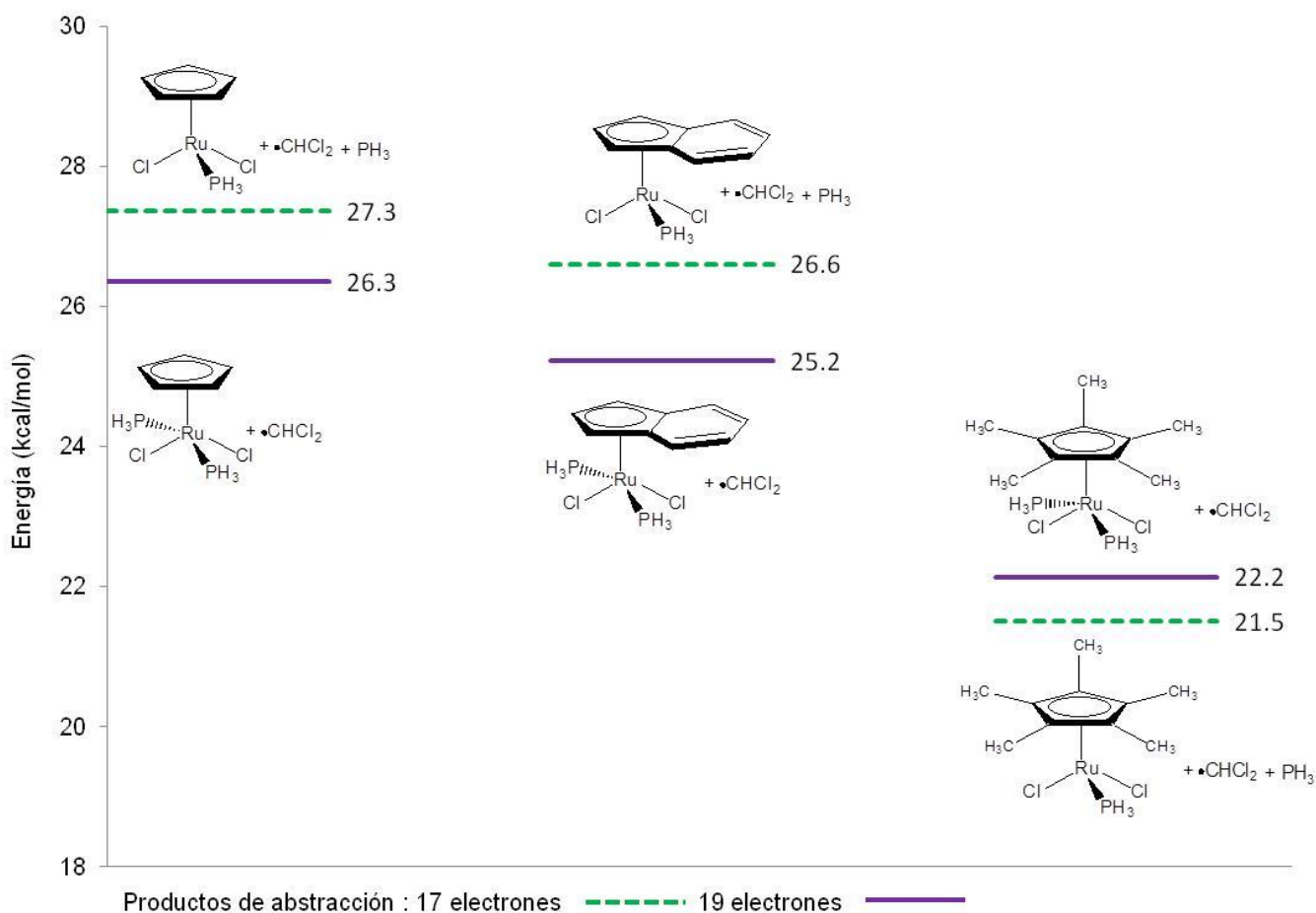


Figura 3.7 Influencia del reactivo halometano CHCl_3 sobre las asíntotas de abstracción.

Mientras que las diferencias energéticas entre las asíntotas correspondientes a las reacciones con CHCl_3 y CCl_4 varían muy poco con respecto a los distintos sustituyentes en el ligante ciclopentadienilo (por ejemplo, la diferencia entre la asíntota más estable y la menos estable del mecanismo disociativo con cloroformo es de 5.8 kcal/mol), es interesante mencionar que las tendencias que exhiben las mismas podrían reflejar, sólo en lo que a la estabilidad se refiere, el hecho de que las reacciones entre complejos de rutenio de este tipo con cloroformo se llevan a cabo con mayor dificultad que las reacciones correspondientes con tetracloruro de carbono. ^[15]

3.3.1 Análisis de los perfiles de reacción obtenidos para los mecanismos de abstracción asociativo y disociativo para las reacciones modelo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{PH}_3)_2\text{Cl}] + \text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ (n=3,4)

De acuerdo con los perfiles energéticos mostrados en la figura 3.8 para las reacciones modelo investigadas, el proceso de abstracción disociativo ocurre en dos pasos. El primero consiste en la disociación de una fosfina del compuesto metálico. De acuerdo con los datos mostrados en la tabla 6, la energía de disociación calculada para el complejo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cp}^*)(\text{PH}_3)_2\text{Cl}]$ es de 13.4 kcal/mol por encima del estado basal de los reactivos. Para las especies restantes la energía de disociación es ligeramente mayor. El segundo paso de este proceso consiste en la abstracción del halógeno por el intermediario de 16 electrones $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{R}_5)\text{PH}_3\text{Cl}]$ para formar el producto de abstracción de 17 electrones $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{R}_5)\text{PH}_3\text{Cl}_2]$.

Para el mecanismo disociativo, la segunda etapa del proceso implica barreras energéticas similares para las interacciones de los tres compuestos (valores T_{sa}

de la tabla 6). Como se aprecia en la figura 3.8 el proceso global sería endotérmico para los tres casos.

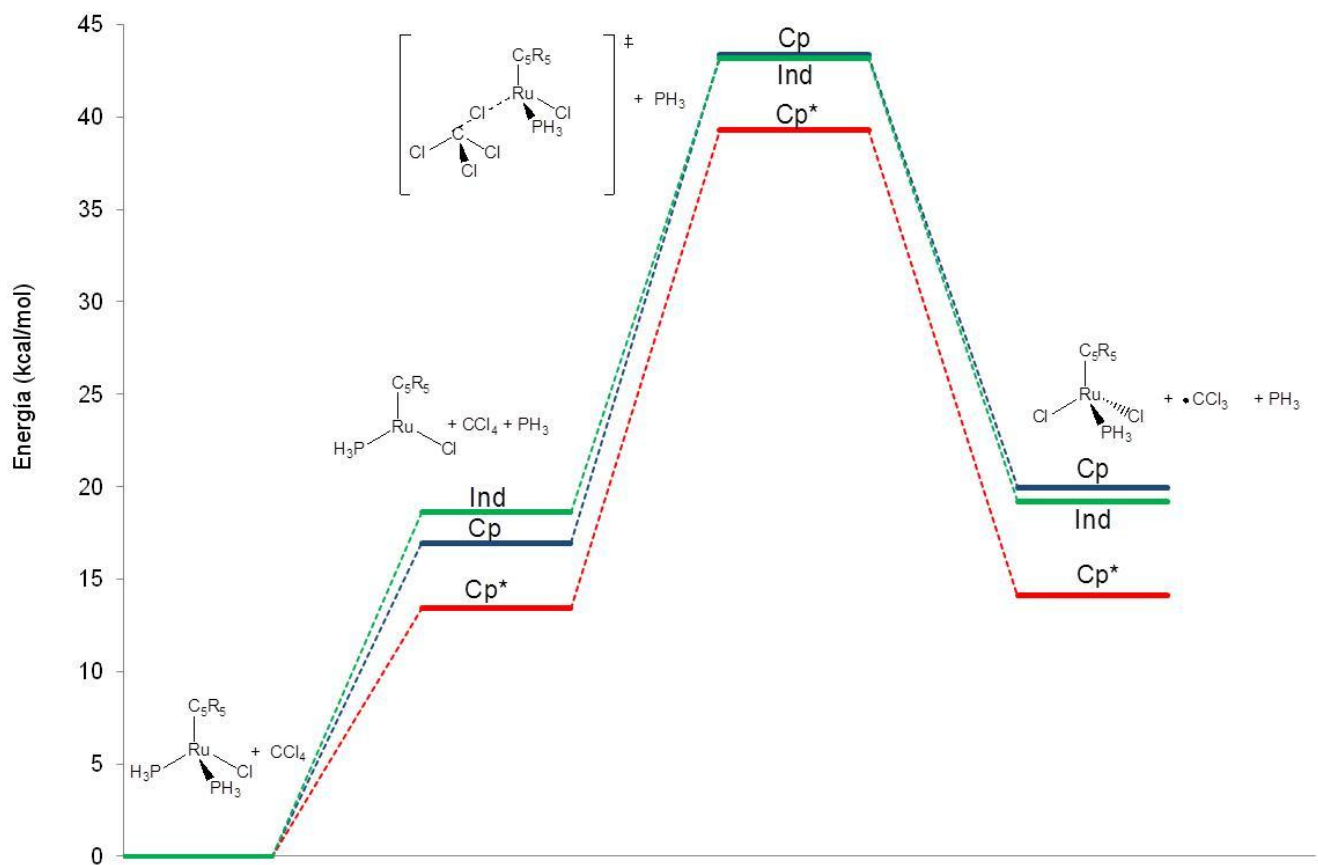


Figura 3.8 Perfiles energéticos para la ruta de abstracción (vía intermediarios de 17 electrones) de las interacciones $[Ru^{II}(C_5R_5)(PH_3)_2Cl] + CCl_4$.

Tabla 6. Análisis comparativo de las barreras energéticas (kcal/mol) para las interacciones $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{PH}_3)_2\text{Cl}] + \text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ (n=3,4)

| Reactivos | | CCl_4 | | CHCl_3 | |
|------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| C_5R_5 | $E_{\text{dis}(\text{PH}_3)}$ | T_{S_a} | T_{S_b} | T_{S_a} | T_{S_b} |
| Cp* | 13.4 | 25.9 | 24.5 | 21.5 | 34.0 |
| Ind | 18.6 | 24.6 | 31.9 | 23.6 | 48.0 |
| Cp | 16.9 | 26.5 | 33.7 | 17.4 | 38.9 |

T_{S_a} : barrera de abstracción del proceso disociativo (una vez que se ha disociado la fosfina).
 T_{S_b} : barrera de abstracción del mecanismo asociativo.

Como se muestra en la figura 3.9, el mecanismo asociativo de abstracción de cloro ocurre en un solo paso y exhibe un carácter endotérmico para las tres reacciones investigadas. De acuerdo con la información presentada en la tabla 6, la barrera energética para la reacción con el compuesto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cp}^*)(\text{PH}_3)_2\text{Cl}]$ es menor que las calculadas para los compuestos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Ind})(\text{PH}_3)_2\text{Cl}]$ y $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cp})(\text{PH}_3)_2\text{Cl}]$. Es interesante resaltar, que la barrera asociada con el ligante metilado Cp* tiene aproximadamente el mismo valor que las discutidas anteriormente en relación a la segunda etapa del mecanismo disociativo. Por lo expuesto anteriormente, no es posible sugerir para esta reacción una preferencia de tipo cinético por alguno de los mecanismos investigados.

Sin embargo, los valores en la tabla 6 para las interacciones con los compuestos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cp})(\text{PH}_3)_2\text{Cl}]$ y $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Ind})(\text{PH}_3)_2\text{Cl}]$ sugieren una preferencia cinética hacia la formación de intermediarios de 17 electrones a través de la trayectoria de reacción en dos pasos.

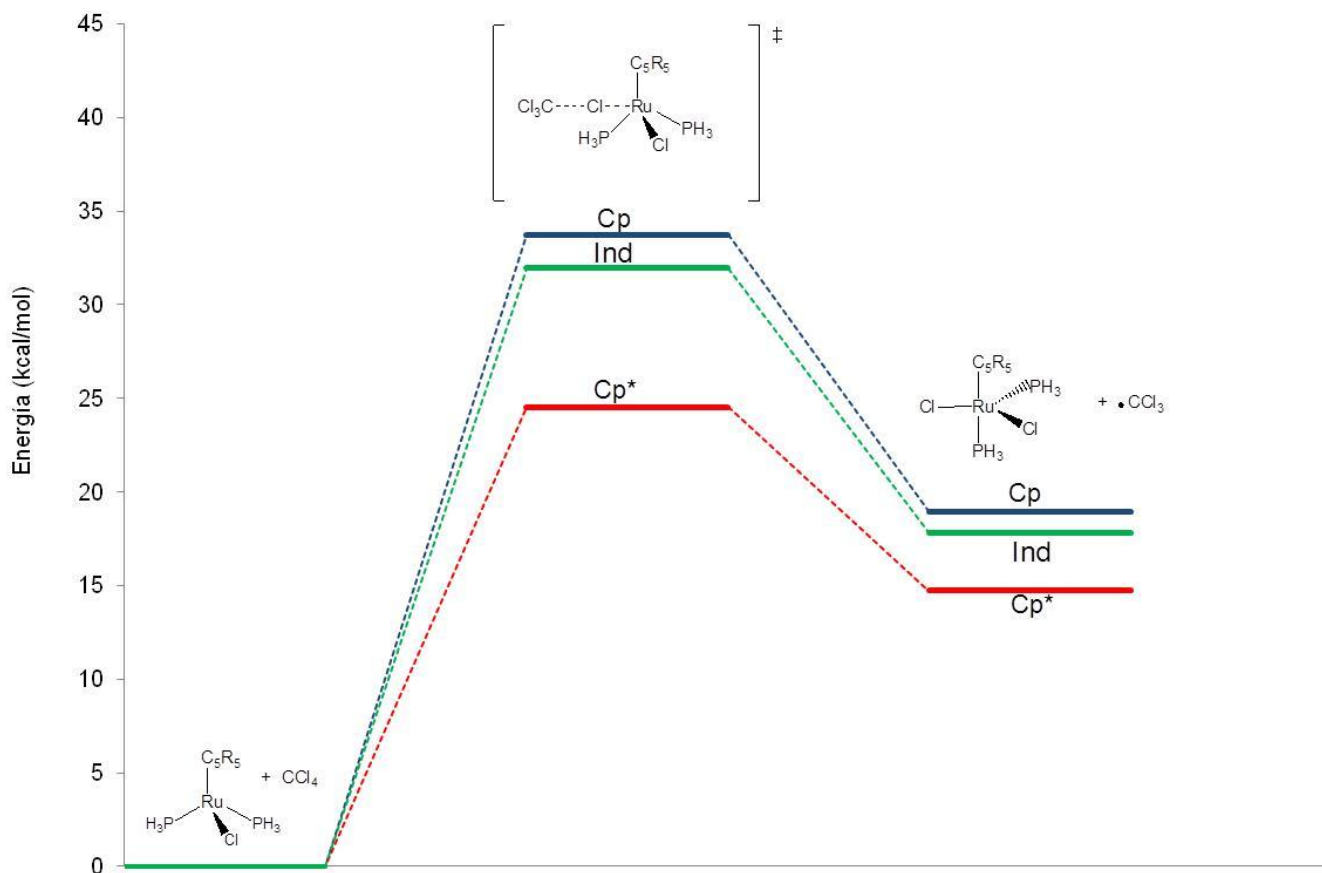


Figura 3.9 Perfiles energéticos de la vía de abstracción asociativa para las reacciones $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{PH}_3)_2\text{Cl}] + \text{CCl}_4$.

De acuerdo con la figura 3.10 y la tabla 6, para las reacciones correspondientes con cloroformo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{PH}_3)_2\text{Cl}] + \text{CHCl}_3$, las barreras de abstracción disociativas son menores en relación con las discutidas previamente para las reacciones análogas con CCl_4 . Estas tendencias sugieren que, de acuerdo con este mecanismo, la menor conversión y rendimientos que se detectan en este tipo de reacciones para el caso del CHCl_3 , respecto a las reacciones con CCl_4 ,^[15] no tendría un origen de tipo cinético y, posiblemente, pudiera estar relacionada con la primera etapa del proceso, i.e la disociación de la fosfina y la estabilidad relativa de los radicales generados como productos de la abstracción.

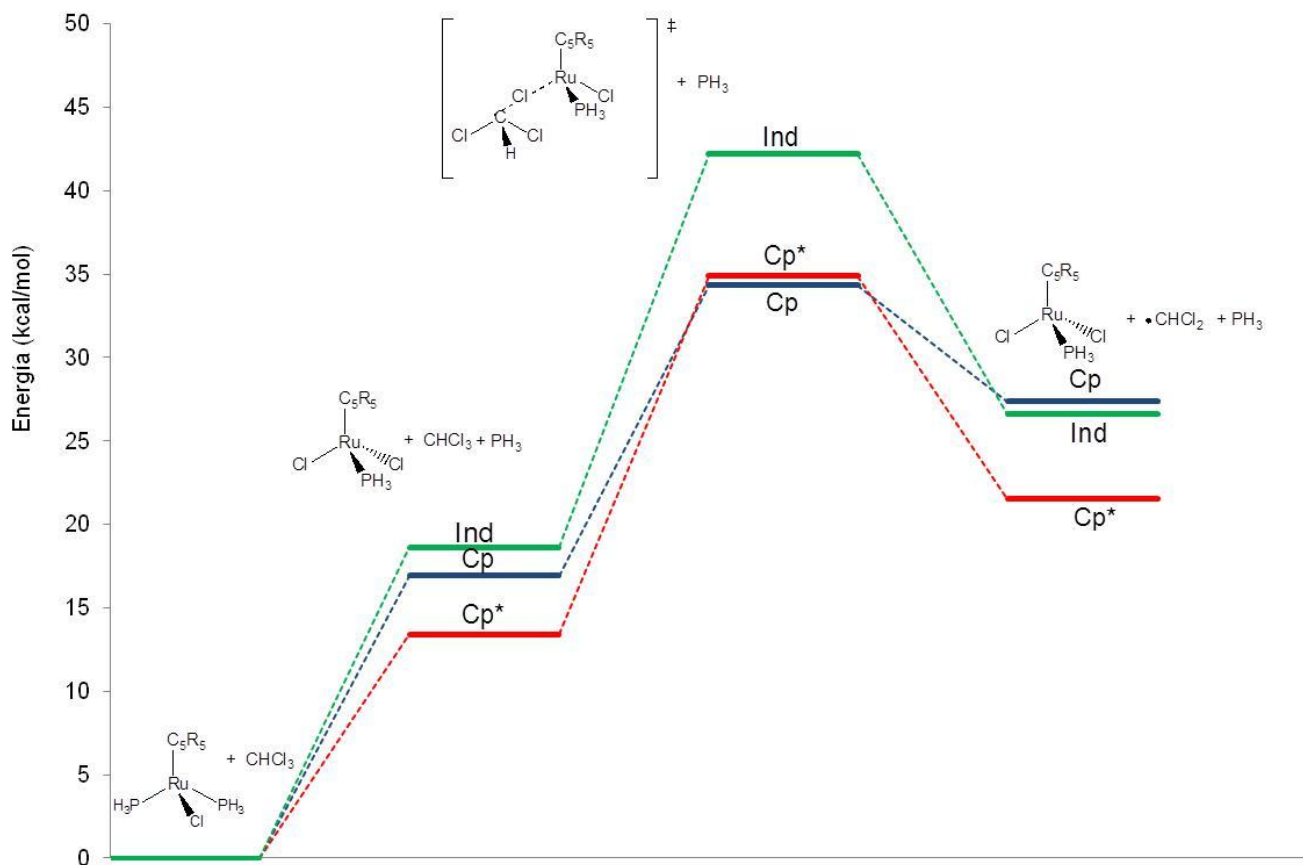


Figura 3.10 Perfiles energéticos de la ruta de abstracción disociativa para las interacciones $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{PH}_3)_2\text{Cl}] + \text{CHCl}_3$.

Para las interacciones investigadas las barreras energéticas asociadas con la abstracción del halógeno del CHCl_3 a través del mecanismo asociativo son mayores que las correspondientes al mecanismo disociativo, lo que sugiere una preferencia cinética por el canal disociativo (figura 3.11).

Del análisis comparativo de las barreras energéticas calculadas para el mecanismo asociativo de las interacciones con CHCl_3 , el valor menor se obtiene con el ligante Cp^* , lo que pudiera estar de acuerdo con la mayor actividad

catalítica que exhiben algunos compuestos de rutenio similares que contienen este ligante (Cp*) cuando reaccionan con cloroformo. [15]

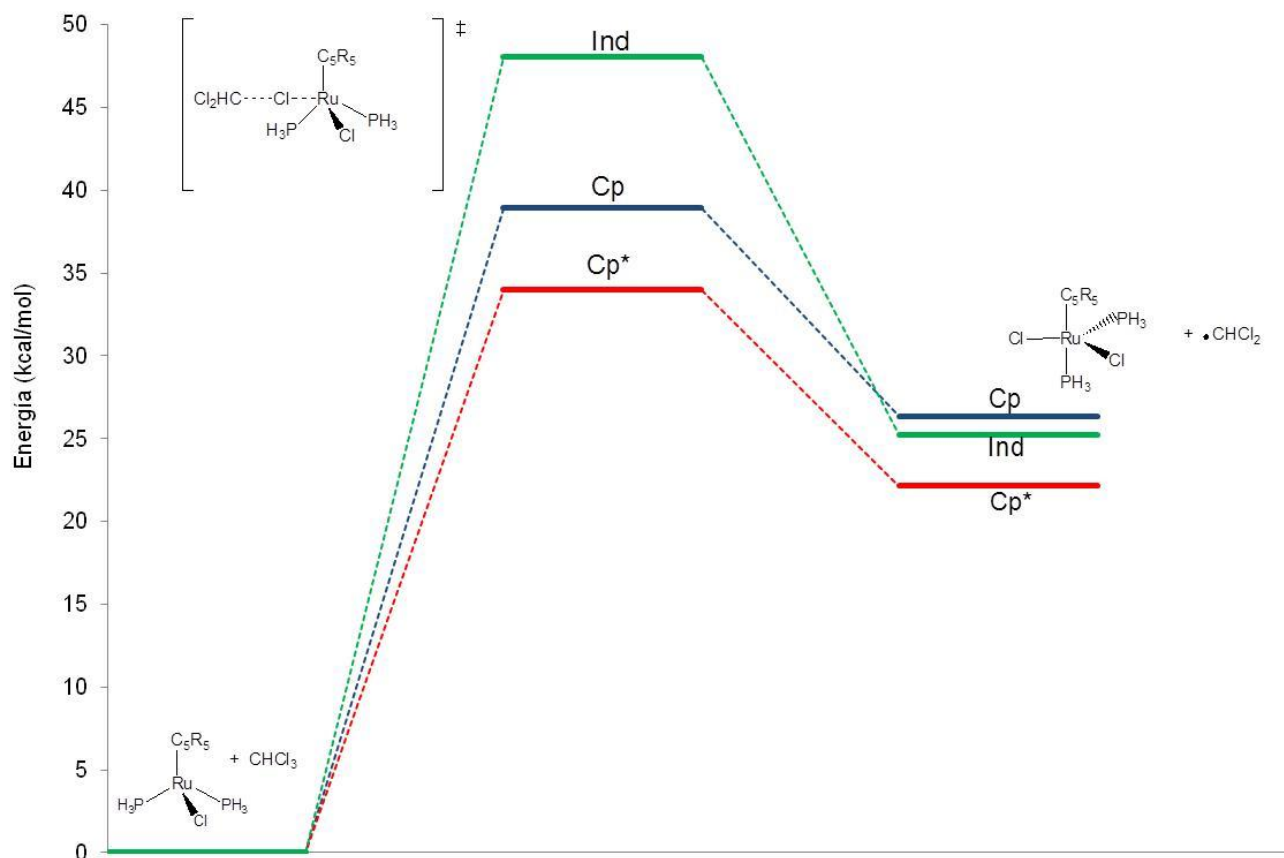


Figura 3.11 Perfiles energéticos de la vía de abstracción asociativa para las reacciones $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{PH}_3)_2\text{Cl}] + \text{CHCl}_3$.

Es importante mencionar que las barreras correspondientes a la trayectoria asociativa con cloroformo son mayores que las calculadas para las interacciones correspondientes con tetracloruro de carbono. De acuerdo con este mecanismo, esto podría sugerir que factores de tipo cinético (posiblemente de manera conjunta con la menor estabilidad del radical $\cdot\text{CHCl}_2$) pueden jugar un papel importante en la baja reactividad que exhiben algunos compuestos de rutenio con cloroformo (de

hecho, en algunas reacciones tipo Kharasch se utiliza cloroformo como disolvente).^[15]

En el contexto de lo discutido anteriormente es importante mencionar que al analizar los perfiles de reacción correspondientes a la trayectoria disociativa debe considerarse el costo energético adicional relacionado con la disociación de la fosfina del compuesto de rutenio en una primera etapa. Asimismo, los valores calculados de las barreras energéticas sugieren una preferencia cinética hacia el mecanismo disociativo (excepto en el caso de la reacción de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cp}^*)(\text{PH}_3)_2\text{Cl}]$ con la molécula de CCl_4 , para la cual se obtuvieron barreras similares para los dos mecanismos investigados).

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

4.1 Conclusiones

Con base en los objetivos planteados para esta investigación se enuncian las siguientes conclusiones:

Se realizó un estudio teórico de los perfiles de reacción para las interacciones de $\text{Ru} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n=2-4$) y se analizaron algunos de los factores electrónicos que pudieran determinar las trayectorias de reacción que conducen a los productos detectados a nivel experimental.

De acuerdo con el estudio realizado, las reacciones de los fluorometanos investigados con rutenio conducen a la formación de las especies radicales de abstracción $\text{RuF} + \cdot\text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$. La inserción del átomo de rutenio en el enlace C-H resultó repulsiva en todos los casos.

Se propuso un esquema global de dos reacciones para explicar las distribuciones de productos detectadas para estas interacciones en condiciones de aislamiento matricial. En cada caso, la primera reacción conduce a la formación de los productos de abstracción antes mencionados. La segunda reacción consiste en la recombinación de estas especies radicales para formar los productos de multiplicidad quintuplete y triplete asociados a la inserción del centro metálico en el enlace C-F de las moléculas halogenadas.

Para la reacción $\text{Ru} + \text{CF}_4$, la migración de un segundo átomo de flúor a partir de la estructura insertada $\text{F}_3\text{C-Ru-F}$ permite explicar la obtención del producto

carbena $F_2C=RuF_2$ detectado experimentalmente para esta reacción. Un proceso similar conduce a la obtención del carbena $H_2C=RuF_2$ para la reacción $Ru + CH_2F_2$. Para esta última reacción, la formación del carbino se explicaría en términos de una activación intramolecular del enlace C-H en la especie insertada $H_2FC-Ru-F$ para formar el carbena isómero $HFC=RuHF$. La migración del segundo halógeno hacia el centro metálico permite alcanzar la especie carbino, presente en la distribución de productos para esta reacción.

Se predice que la reacción $Ru + CHF_3$ no procedería en condiciones de aislamiento matricial (criogénicas) debido a la diferencia energética entre los reactivos y la asíntota de abstracción $RuF + \cdot CHF_2$.

En lo que respecta al estudio de la interacción de compuestos tipo medio sándwich de rutenio con las moléculas de cloroformo y tetracloruro de carbono, la comparación de los perfiles de reacción obtenidos para los mecanismos de reacción asociativo y disociativo sugiere una preferencia cinética hacia el segundo de estos mecanismos, excepto para la interacción $[Ru^{II}(Cp^*)(PH_3)_2Cl] + CCl_4$, para la cual se obtienen barreras similares para los dos mecanismos investigados.

Asimismo, con base en las tendencias detectadas para las barreras energéticas correspondientes a la abstracción disociativa se propone que la menor conversión y rendimiento que se observa para las reacciones de este tipo con $CHCl_3$, respecto a las reacciones con CCl_4 , no tendría un origen de tipo cinético y, posiblemente, pudiera atribuirse a la estabilidad relativa de los radicales generados como productos de la abstracción.

4.2 Perspectivas

Se propone realizar un estudio tomando como referencia las trayectorias de reacción detectadas en las interacciones simples de clorometanos con un átomo de rutenio que conducen a la formación de especies carbenos y carbinos, como guía para explorar las reacciones modelo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{PH}_3)_2\text{Cl}] + \text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ ($n=3,4$) y en reacciones tipo Kharasch y ATRA $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}] + \text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ ($n=3,4$).

Asimismo, se plantea la realización de un estudio químico cuántico para determinar los canales de reacción asociados con la abstracción del halógeno en los sistemas de rutenio utilizados en reacciones tipo Kharasch y ATRA $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}] + \text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ ($n=3,4$) (donde $\text{R}=\text{Cp}$; ciclopentadienilo= $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, Cp^* ; pentametil-ciclopentadienilo= $\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_{15}$ ó **Ind**; indenilo= $\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$).

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Kiplinger, J. L.; Richmond, T. G.; Osterberg, C. E. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373.
- (2) Su, M.; Chu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10178.
- (3) Chen, Q.; Freiser, B. S. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3343.
- (4) Bosque, R.; Clot, E.; Fantacci, S.; Maseras, F.; Eisenstein, O.; Perutz, R. N.; Renkema, K. B.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12634.
- (5) Jakt, M.; Johannissen, L.; Rzepa, H. S.; Widdowson, D. A.; Wilhelm, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2002**, 576.
- (6) Gerard, H.; Davidson, E. R.; Eisenstein, O. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 533.
- (7) Reinhold, M.; McGrady, J. E.; Perutz, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5268.
- (8) Torrens, H. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1957.
- (9) Saunders, G.C. *Angew. Chem. Int. Ed. En.* **1996**, *35*, 2615.
- (10) de Jong G. Th.; Bickelhaupt, F. M. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9685.
- (11) Smurnyi, E. D.; Gloriov, I. P.; Ustynyuk, Y. A. *Russ. J. Phys. Chem.* **2003**, *77*, 1699.
- (12) H.-G. Cho and L. Andrews, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2537.
- (13) Colmenares, F.; *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 1513.
- (14) Muñoz-Molina J. M.; Belderrain T. R.; Pérez P. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3155.
- (15) Severin K. *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 217.

- (16) Delaude L.; Demonceau A.; Noels A. F. *Topics Organomet. Chem.* **2004**, *11*, 155.
- (17) Plichta A.; Li W.; Matyjaszewski K. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2330.
- (18) Fernández-Zúmel M.A.; Thommes K.; Kiefer G.; Sienkiewicz A.; Pierzchala K.; Severin K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11601.
- (19) Clot E. ; Eisenstein O.; Jasim N.; Macgregor S. A.; Mcgrady J.E.; Perutz R. N. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 333.
- (20) Müller K. ; Faeh C.; Diederich F. *Science* **2007**, *317*, 1881.
- (21) Gossage R.A.; van Koten G. *Topics in Organometallic Chemistry* Murai S., Berlín: *Springer-Verlag* **1999**, *3*, 3.
- (22) Colmenares F.; Torrens, H. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10587.
- (23) Choi J.; Wang D.Y.; Kundu S.; Choliy Y; Emge T. J.; Krogh-Jespersen K.; Goldman A.S. *Science*, **2011**, *332*, 1545.
- (24) Soorkia S.; Pothier C.; Metsdagh J.M.; Soep B. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5655.
- (25) Crabtree R.H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals* Hoboken, N.J: *John Wiley*, **2005**, 166.
- (26) Grushin V.V.; Alper H. *Topics in Organometallic Chemistry* Murai S., Berlín: *Springer-Verlag* **1999**, *3*, 195.
- (27) Renaud P.; Sibi M. P. *Radicals in organic synthesis* Weinheim: *Wiley-VCH* **2001**, *1*, 2.
- (28) Curran D.P.; Porter N.A.; Giese B. *Stereochemistry in radical reactions* Weinheim: *Wiley-VCH*, **1996**, 1.
- (29) Ouchi M.; Terashima T.; Sawamoto M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963.

- (30) Matyjaszewski K.; Xia J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- (31) Kharasch M. S.; Jensen E. V.; Urry W. H. *Science*, **1945**, *102*, 128.
- (32) Kharasch M. S.; Jensen E. V.; Urry W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1626.
- (33) Bland W.; Davis R.; Durrant J.L. A. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 397.
- (34) Kato M.; Kamigaito M.; Sawamoto M.; Higashimura T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- (35) Kamigaito, M.; Ando T.; Sawamoto M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689.
- (36) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- (37) Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chem. Acc.* **1990**, *77*, 123.
- (38) Hehre W.J.; Ditchfield R.; Pople J.A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- (39) Bernabé E.; Méndez O.; Colmenares F. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 188.
- (40) Schmidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- (41) Dunning T. H. Jr.; Hay P. J. *Methods of Electronic Structure Theory* H. F. Schaefer III: *PLENUM PRESS*, **1977**, 2.
- (42) Hay P. J.; Wadt W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- (43) Liu P.; Xu X.; Dong X.; Keitz B. K.; Herbert M. B.; Grubbs R. H.; Houk K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1464.
- (44) Strassner T.; Taige M.A. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 848.

- (45) Kar-Yan V.; Guo Z.; Kwok-Wai M.; Choi M.; Wing-Yiu Y.; Jie-Sheng H.; Chi-Ming C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7588.
- (46) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- (47) Gonzalez C.; Schlegel H.B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
- (48) Gonzalez C.; Schlegel H.B. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5853.
- (49) Fernández I; Hermatschweiler R.; Breher F.; Pregosin P.S.; Veiros L. F.; Calhorda M.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6386.

Anexo 1 Geometrías optimizadas

Tabla A.1 Parámetros geométricos (grados y Å) correspondientes los estados electrónicos de más baja energía detectados para los productos de inserción.

| | estado | \angle F-Ru-C | distancia de enlace | | |
|------------------------|----------------|-----------------|---------------------|------|------|
| | | | Ru-F | Ru-C | C-F |
| H ₂ FC-Ru-F | ⁵ A | 178.7 | 1.97 | 2.20 | 1.46 |
| H ₂ FC-Ru-F | ³ A | 116.4 | 1.95 | 2.05 | 1.07 |
| HF ₂ C-Ru-F | ⁵ A | 178.9 | 1.96 | 2.23 | 1.41 |
| HF ₂ C-Ru-F | ³ A | 102.7 | 1.91 | 2.05 | 1.40 |
| F ₃ C-Ru-F | ⁵ A | 179.0 | 1.94 | 2.25 | 1.37 |
| F ₃ C-Ru-F | ³ A | 102.3 | 1.93 | 2.04 | 1.35 |

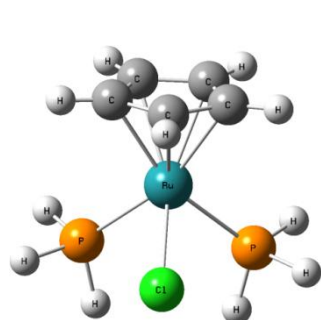
Tabla A.2 Parámetros geométricos (grados y Å) correspondientes a los estados electrónicos de más baja energía detectados para los productos carbenos.

| | estado | \angle F-Ru-C | distancia de enlace | |
|-----------------------------------|----------------|-----------------|---------------------|------|
| | | | Ru-F | Ru-C |
| H ₂ C=RuF ₂ | ⁵ A | 102.3 | 2.00 | 2.35 |
| H ₂ C=RuF ₂ | ³ A | 101.9 | 1.92 | 1.88 |
| HFC=RuFH | ³ A | 123.2 | 1.96 | 1.86 |
| HFC=RuF ₂ | ⁵ A | 139.28 | 1.97 | 2.45 |
| HFC=RuF ₂ | ³ A | 101.8 | 1.91 | 1.86 |
| F ₂ C=RuFH | ³ A | 126.8 | 1.96 | 1.87 |
| F ₂ C=RuF ₂ | ⁵ A | 118.5 | 1.96 | 2.68 |
| F ₂ C=RuF ₂ | ³ A | 101 | 1.91 | 1.86 |

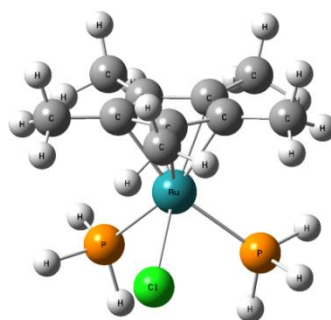
Tabla A.3 Parámetros geométricos (grados y Å) correspondientes al estado electrónico de más baja energía detectado para los productos carbinos.

| | estado | $\angle F-Ru-C$ | distancia de enlace | |
|--------------------|--------|-----------------|---------------------|------|
| | | | Ru-F | Ru-C |
| $CH\equiv Ru-HF_2$ | 3A | 101.0 | 1.90 | 1.80 |
| $CH\equiv Ru-F_3$ | 3A | 91.9 | 1.93 | 1.85 |
| $CF\equiv Ru-F_3$ | 3A | 87.5 | 1.88 | 2.23 |

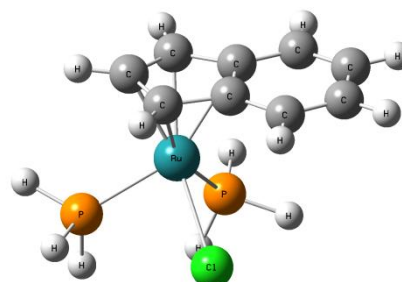
Tabla A.4 Parámetros geométricos (grados y Å) obtenidos a nivel (B3LYP/LANL2DZ) para los compuestos modelo de rutenio tipo medio sándwich estudiados.



(A.4.1)



(A.4.2)



(A.4.3)

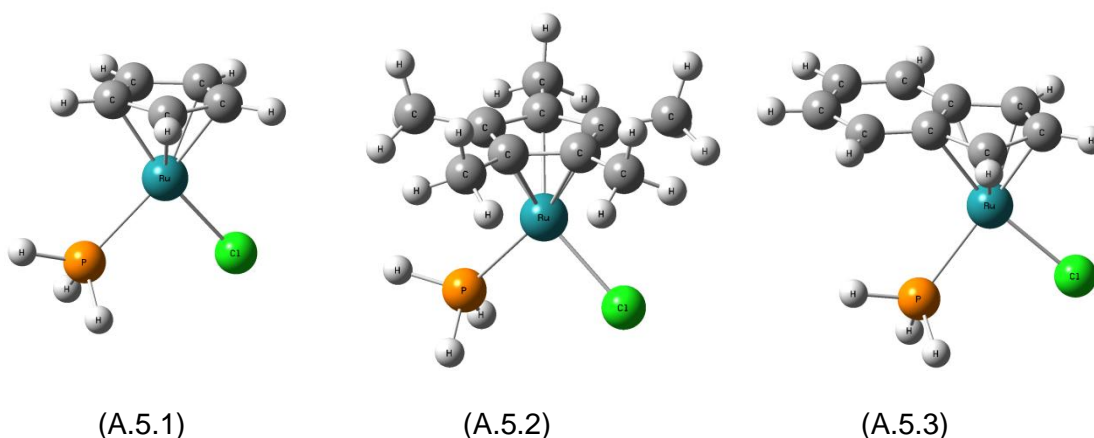
| | distancia de enlace | | | | |
|--------------------------|---------------------|------|-------|------------------|------------------|
| | Ru-Ct | Ru-P | Ru-Cl | $\theta(PH_3)^1$ | $\theta(PH_3)^2$ |
| A.4.1 $RuCp(PH_3)_2Cl$ | 1.87 | 2.39 | 2.51 | 81.1 | 78.5 |
| A.4.2 $RuCp^*(PH_3)_2Cl$ | 1.84 | 2.42 | 2.55 | 80.4 | 76.1 |
| A.4.3 $RuInd(PH_3)_2Cl$ | 1.96 | 2.40 | 2.53 | 76.5 | 75.8 |

Ct=centroide del ligante tipo ciclopentadienilo, θ ángulo de Tolman

Cabe señalar que, con respecto a las geometrías optimizadas a nivel B3LYP/LANL2DZ para las especies reaccionantes de rutenio, se obtuvo un buen acuerdo entre los parámetros geométricos calculados para el reactivo $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PH}_3)_2\text{Cl}$ con respecto a los determinados experimentalmente para este tipo de compuestos. Por ejemplo; la distancia de enlace rutenio-centroide del ligante pentametil-ciclopentadienilo calculada (Tabla A.4., $\text{Ru-Ct}=1.84 \text{ \AA}$) muestra un valor muy cercano al reportado ($\text{Ru-Ct} = 1.85 \text{ \AA}$) en la referencia [49].

A) Mecanismo de abstracción disociativo

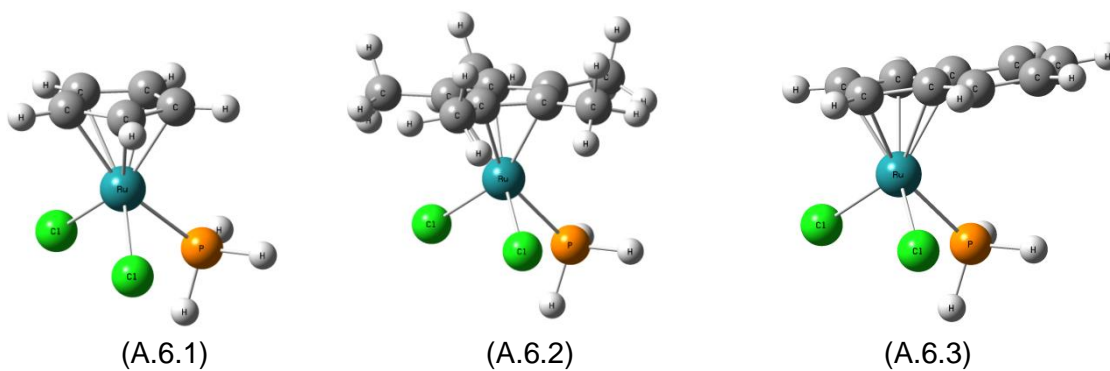
Tabla A.5 Parámetros geométricos (grados y \AA) obtenidos a nivel (B3LYP/LANL2DZ) para los compuestos de rutenio producto de la disociación de fosfina.



| | distancia de enlace | | | |
|---|---------------------|------|-------|-----------------------|
| | Ru-Ct | Ru-P | Ru-Cl | $\theta(\text{PH}_3)$ |
| A.5.1 RuCpPH_3Cl | 1.80 | 2.46 | 2.42 | 80.7 |
| A.5.2 $\text{RuCp}^*\text{PH}_3\text{Cl}$ | 1.79 | 2.47 | 2.45 | 77.8 |
| A.5.3 $\text{RuIndPH}_3\text{Cl}$ | 1.91 | 2.46 | 2.42 | 80.0 |

Ct=centroide del ligante tipo ciclopentadienilo, θ ángulo de Tolman, $\text{PH}_3 \theta = 87.4^\circ$

Tabla A.6 Parámetros geométricos (grados y Å) para los compuestos de rutenio tipo medio sándwich (de 17 electrones) producto de la abstracción de halógeno.

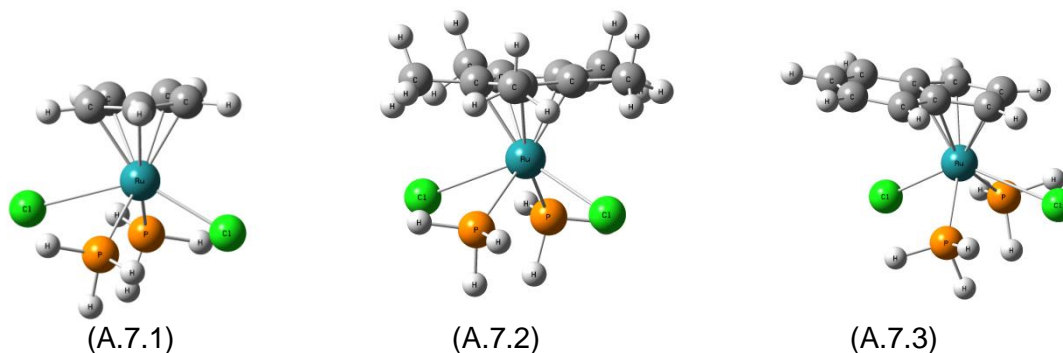


| | distancia de enlace | | | |
|---|---------------------|------|-------|-----------------------|
| | Ru-Ct | Ru-P | Ru-Cl | $\theta(\text{PH}_3)$ |
| A.6.1 $\text{RuCpPH}_3\text{Cl}_2$ | 1.90 | 2.41 | 2.44 | 79.9 |
| A.6.2 $\text{RuCp}^*\text{PH}_3\text{Cl}_2$ | 1.90 | 2.44 | 2.47 | 80.1 |
| A.6.3 $\text{RuIndPH}_3\text{Cl}_2$ | 1.99 | 2.44 | 2.46 | 79.4 |

Ct=centroide del ligante tipo ciclopentadienilo, θ ángulo de Tolman

B) Mecanismo de abstracción asociativo

Tabla A.7 Parámetros geométricos (grados y Å) para las especies de rutenio de 19 electrones.



| | distancia de enlace | | | | $\theta(\text{PH}_3)$ |
|--|---------------------|------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| | Ru-Ct | Ru-P | Ru-Cl ¹ | Ru-Cl ² | |
| A.7.1 RuCp(PH ₃) ₂ Cl ₂ | 1.90 | 2.45 | 2.51 | 2.96 | 78.0 |
| A.7.2 RuCp*(PH ₃) ₂ Cl ₂ | 1.89 | 2.47 | 2.56 | 2.98 | 78.0 |
| A.7.3 RuInd(PH ₃) ₂ Cl ₂ | 2.02 | 2.40 | 2.50 | 2.96 | 78.0 |

Ct=centroide del ligante tipo ciclopentadienilo, θ ángulo de Tolman