



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA ACTIVACIÓN DE ENLACES C-H, Si-H Y Sn-H
MEDIANTE COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. GUADALUPE CASTRO GONZÁLEZ

DR. FERNANDO COLMENARES LANDÍN
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2019



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA ACTIVACIÓN DE ENLACES C-H,
Si-H Y Sn-H MEDIANTE COMPLEJOS DE METALES DE
TRANSICIÓN**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTORA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. GUADALUPE CASTRO GONZÁLEZ

**DR. FERNANDO COLMENARES LANDÍN
FACULTAD DE QUÍMICA**



Ciudad de México, 2019

Jurado

Presidente

Dr. Carlos Amador Bedolla

Vocal

Dr. Rubén Santamaría Ortiz

Vocal

Dr. Rodolfo Gómez Balderas

Vocal

Dr. Fernando Cortés Guzmán

Secretario

Dr. Tomás Rocha Rinza

Agradecimientos

Concluir esta etapa de mi vida implica un profundo crecimiento personal y académico. Muchas personas han contribuido en esta gran experiencia de diversas formas y siempre estaré profundamente agradecida con cada uno de ellos.

En primera instancia agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme una formación plena a nivel profesional, cultural y humano.

También estoy muy agradecida con mi tutor el Dr. Fernando Colmenares Landín por su contribución a mi desarrollo profesional durante mi doctorado.

Especialmente agradezco a la Dra. Rubicelia Vargas Fosada (parte de mi comité tutor), quien compartió conmigo su experiencia y perspectiva para el desarrollo de este proyecto de investigación. Gracias por brindarme su confianza, tiempo, dedicación, orientación y apoyo durante etapas cruciales; lo cual ha sido invaluable en mi formación académica y personal.

Agradezco al Dr. Tomas Rocha Rinza por su asesoría como miembro de mi comité tutor, sus contribuciones enriquecieron mi trabajo de investigación.

A los miembros de jurado por la dedicación en la revisión de la tesis y sus sugerencias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para mis estudios de posgrado (Número de becario: 288877).

A la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas de la UNAM por su apoyo durante mi permanencia en el programa.

Agradezco el apoyo otorgado mediante el proyecto UNAM-DGAPA-PAPIIT-IN113515 y a DGTIC-UNAM por el acceso al uso de recursos de supercómputo mediante el proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-066.

Agradezco inmensamente a mi pequeño hijo Adrián Mendoza por su amor, motivación, apoyo, tolerancia y alegría. Gracias a ti intento superarme todos los días.

A mi familia, en especial agradezco a mi mamá Guadalupe González y mi hermano Benjamín Castro por creer en mí, darme todo su afecto y paciencia. Su apoyo me ha permitido cumplir mis metas y sueños.

También quiero agradecer la amistad y apoyo incondicional de Oscar Aguilar, Joaquín Flores, Boris Gutiérrez, Aimee Torres y José Jara; quienes me han acompañado en mis buenos y malos momentos, motivándome y confiando en mí.

Con todo mi amor para mi pequeño Adrián la alegría de mi vida.

El presente trabajo se realizó en el edificio F de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Fernando Colmenares Landín.

Los resultados de este trabajo de investigación se presentaron en la modalidad de cartel científico en los siguientes eventos académicos:

- Simposio "Frontiers in Computational Chemistry", Ciudad de México, México, 2016. *Theoretical Study on the C-H y Si-H bond activation in methane and trimethylsilane CpMCO (M=Rh y Co).*
- XV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, Mérida, Yucatán, México, 2016. *Estudio teórico de las reacciones de activación del enlace C-H y Si-H by CpMCO (M=Rh y Co).*
- XVI Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, Puebla, Puebla, México, 2017. *Estudio teórico de la activación de enlaces R-H por los complejos CpMCO (R = C, Si y Sn; M = Co y Rh).*
- XVII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, Monterrey, Nuevo León, México, 2018. *Activación del enlace Si-H mediante CpM(CO)₃ (M=V, Nb y Ta).*

Asimismo, se expusieron los resultados en el siguiente seminario:

- *Activación de enlaces R-H (R=C, Si y Sn) mediante complejos metálicos ciclopentadienil carbonil, UAM-Iztapalapa, Ciudad de México, México, 2018.*

Como producto de esta investigación fue publicado el siguiente artículo:

- G. Castro, F. Colmenares, " Using a non-spin flip model to rationalize the irregular patterns observed in the activation of the C–H and Si–H bonds of small molecules by CpMCO (M = Co, Rh) complexes", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2017**, 19, 25115.

Resumen

Se realizó un estudio teórico a nivel DFT y CASSCF-MRMP2 de las reacciones de activación de los enlaces R-H en las moléculas $\text{RH}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{R} = \text{C}$ y Si) llevadas a cabo por algunos compuestos organometálicos $\text{CpM}(\text{CO})$ ($\text{M} = \text{Co}$ y Rh) y $\text{CpM}'(\text{CO})_3$ ($\text{M}' = \text{V}$, Nb y Ta). Se sabe experimentalmente que para algunas de estas interacciones la multiplicidad de espín asignada a los productos es diferente a la de los reactivos. Por esta razón, en el presente estudio se consideraron los canales de reacción que emergen del estado basal y el primer estado excitado de los reactivos. Asimismo, se discute la viabilidad de utilizar un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales para explicar la formación de los productos de inserción $\text{Cp}(\text{CO})_n\text{H-M-R}(\text{CH}_3)_3$. Este esquema considera la formación y recombinación de las especies radicales $\cdot\text{Cp}(\text{CO})_n\text{H-M} + \cdot\text{R}(\text{CH}_3)_3$.

De acuerdo con los resultados obtenidos, únicamente para la reacción de $\text{CpRhCO} + \text{CH}(\text{CH}_3)_3$ se encontraron canales que vinculan a los reactivos con el producto $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-C}(\text{CH}_3)_3$ vía la adición oxidante del enlace C-H de la molécula al metal. Por otra parte, el esquema de dos reacciones secuenciales permite describir la activación del enlace Sn-H mediante $\text{CpCo}(\text{CO})$ y las reacciones de activación del enlace Si-H llevadas a cabo por los complejos $\text{CpM}(\text{CO})$ ($\text{M} = \text{Co}$, Rh) y $\text{CpV}(\text{CO})_3$. De acuerdo con este esquema, la ausencia de productos para la reacción $\text{CpCo}(\text{CO}) + \text{CH}(\text{CH}_3)_3$ podría estar vinculada con la diferencia energética considerable entre estos reactivos y los fragmentos radicales $\cdot\text{Cp}(\text{CO})\text{CoH} + \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

El esquema de dos reacciones secuenciales de radicales propuesto permite interpretar la formación del producto de inserción singulete para la interacción entre el complejo triplete $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)$ con trimetilsilano, así como la hidrosililación catalítica del eteno asociada al canal triplete que emerge de estos reactivos.

A diferencia de estudios previos, los resultados obtenidos son consistentes con la información experimental disponible para este tipo de interacciones. Asimismo, permiten racionalizar los diversos comportamientos exhibidos por las reacciones investigadas sin considerar interacciones entre estados de diferente multiplicidad de espín.

Abstract

The activation of the R-H bond in the molecules $\text{RH}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{R} = \text{C}, \text{Si}$ y Sn) by organometallics compounds of the type CpMCO ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{V}$) and $\text{CpM}'(\text{CO})_3$ ($\text{M}' = \text{V}, \text{Nb}$ and Ta) has been investigated through DFT and CASSCF-MRMP2 calculations. For some of these interactions the spin multiplicities of the reactants and products are different. Therefore, the channels emerging from the ground state and first-excited state of the reactants were considered in this study. In particular, in the present contribution the viability of applying a two-step reaction scheme is discussed to explain the formation of inserted products $\text{Cp}(\text{CO})_n\text{H-M-R}(\text{CH}_3)_3$ through the formation and recombination of the radical species $\cdot\text{Cp}(\text{CO})_n\text{H-M} + \cdot\text{R}(\text{CH}_3)_3$.

Channels connecting the reactants with the product $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-C}(\text{CH}_3)_3$ through the oxidative addition of the C-H bond to the metallic center were found only for the interaction $\text{CpRhCO} + \text{CH}(\text{CH}_3)_3$. On the other hand, the two-step radical reaction scheme allows to describe Sn-H bond activation by $\text{CpCo}(\text{CO})$ as well as the Si-H activation bond carried out by the complexes $\text{CpM}(\text{CO})$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$) and $\text{CpV}(\text{CO})_3$. According to this scheme, the absence of inserted products in the reaction $\text{CpCo}(\text{CO}) + \text{CH}(\text{CH}_3)_3$ could be associated to the high energy of the radical fragments $\cdot\text{Cp}(\text{CO})\text{CoH} + \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

This scheme also allows to describe both the formation of the singlet inserted product by means of the interaction between triplet complex $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)$ with trimethylsilane, and the catalytic hydrosilylation of ethene associated to the triplet channel which arises from the ground state of the reactants.

In contrast to previous studies, the present results allow to describe the activation reactions mentioned without considering interactions between electronic states of different spin multiplicity. The picture obtained for these interactions is consistent with the available experimental data for this kind of reactions.

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Reacciones de adición oxidante.	3
2.2 Reacciones de activación C-H y Si-H mediante CpRhCO.	4
2.3 Reacciones de activación C-H, Si-H y Sn-H mediante CpCoCO.	5
2.4 Reacciones de activación Si-H mediante CpV(CO) ₃ .	8
2.5 Hidrosililación catalítica por complejos de cobalto.	10
2.6 Modelos teóricos aplicados al estudio de reacciones químicas.	14
3. Marco teórico	18
3.1 Métodos de estructura electrónica aplicados al estudio de complejos de metales de transición.	18
3.2 Método multiconfiguracional de campo autoconsistente (MCSCF).	19
3.3 Teoría de perturbaciones multireferencial.	22
3.4 Teoría de funcionales de la densidad.	24
4. Motivación	27
5. Objetivos	28
6. Hipótesis	29
7. Metodología	30
8. Resultados y Discusión	34
8.1 Reacciones de CpRh(CO) con CH(CH ₃) ₃ y SiH(CH ₃) ₃ .	34
8.2 Reacciones de CpCo(CO) con CH(CH ₃) ₃ , SiH(CH ₃) ₃ y SnH(CH ₃) ₃ .	39
8.3 Activación Si-H por los complejos CpV(CO) ₃ (M=V, Nb y Ta).	49
8.4 Activación Si-H en la hidrosililación catalítica del eteno.	56
9. Conclusiones	63
10. Apéndice	65

10.1 Energía de las especies radicales $\cdot\text{MCpLnH} + \cdot\text{R}(\text{Me})_3$ asociadas a las activaciones R-H (R=C, Si y Sn) mediante complejos metálicos.	65
10.2 Perfil energético a nivel PBE0/def2-TZVP	66
10.3 Artículo publicado	67
11. Referencias	74

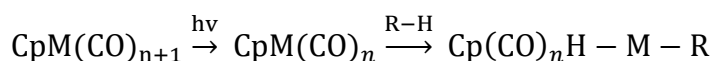
1. Introducción

Recientemente, las reacciones de activación de enlaces químicos de baja reactividad utilizando complejos que contienen metales de transición han sido de gran importancia en procesos químicos de interés en catálisis, materiales y bioinorgánica.¹⁻⁷ Para algunas de estas interacciones la multiplicidad de espín asignada a los productos es diferente de la correspondiente a los reactivos. Esta característica ha sido frecuentemente interpretada como una evidencia que apoya la existencia de cruces e interacciones entre las superficies de potencial de estados electrónicos que poseen diferente multiplicidad.⁸⁻¹⁶ Sin embargo, este tipo de interacciones son significativas sólo en reacciones en las que participan elementos con alto número atómico, debido a que en estos casos los efectos relativistas que dan lugar a las mismas, como el acoplamiento espín-orbita, suelen ser importantes.¹³

Es importante resaltar que este tipo de interacciones suelen ser poco significativas en reacciones en las que participan átomos menos masivos. No obstante, en los últimos años ha existido un aumento importante en la aplicación de modelos que involucran la interacción entre estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín en reacciones de átomos ligeros.^{11-12,14-16} Cabe mencionar que algunos autores han cuestionado la aplicación de este tipo de modelos debido a que presentan discrepancias con las determinaciones experimentales.¹⁰

Un ejemplo de este tipo de interacciones son las activaciones de enlaces como C-H, Si-H y Sn-H mediante complejos de metales de transición.^{8-12,14-16} Como se muestra en la Figura 1, el complejo activo $\text{CpM}(\text{CO})_n$ es obtenido a partir de la ruptura fotolítica de un carbonilo de la especie $\text{CpM}(\text{CO})_{n+1}$. Posteriormente, el complejo metálico del $\text{CpM}(\text{CO})_n$ se inserta en el enlace R-H para generar el producto $\text{Cp}(\text{CO})_n\text{H-M-R}$. Es importante resaltar que algunos de los productos obtenidos de este tipo de reacciones poseen una multiplicidad de espín diferente a la correspondiente a los reactivos en estado basal.^{11-12,14-16}

Figura 1. Activación de enlaces R-H mediante $\text{CpM}(\text{CO})_2$.



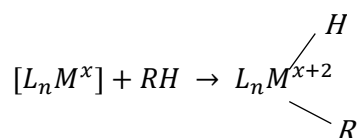
En la presente contribución se analizan desde el punto de vista teórico, a través de métodos de estructura electrónica, algunas reacciones de activación de los enlaces C-H, Si-H y Sn-H mediante complejos $CpML_n$. Asimismo, se aplica un modelo de dos reacciones secuenciales de radicales que permite explicar la diferencia entre la multiplicidad de espín de productos y reactivos, sin considerar la interacción entre estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín.

2. Antecedentes

2.1 Reacciones de adición oxidante

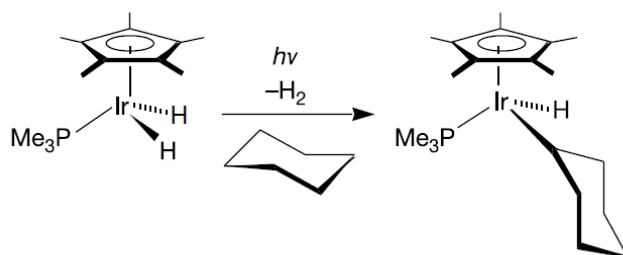
La activación de enlaces mediante reacciones de adición oxidante involucra complejos de baja valencia que poseen metales de transición de la parte final del bloque d, los cuales son ricos en electrones, como Rh, Ir, Fe, Ru, Pt y otros más.¹⁷ En la Figura 2 se representa de forma general una reacción de adición oxidante. Para este tipo de reacciones es importante que el complejo L_nM^x tenga una esfera de coordinación insaturada, por lo cual suele ser poco estable. Por este motivo, el complejo L_nM^x usualmente es generado in situ mediante un precursor sensible a la descomposición térmica o fotoquímica.¹⁷⁻¹⁹

Figura 2. Reacción de adición oxidante.



En la Figura 3 se muestra un precursor típico $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PMe}_3)\text{IrH}_2$, el cual pierde H_2 bajo fotoirradiación y conduce a la formación de la especie $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-}(\text{PMe}_3)\text{Ir}$ correspondiente al complejo L_nM^x , que es susceptible a la reacción adición oxidante.^{17,19}

Figura 3. Adición oxidante en complejos de iridio.¹⁷



2.2 Reacciones de activación C-H y Si-H mediante CpRh(CO)

La activación de enlaces poco reactivos puede llevarse a cabo mediante reacciones de adición oxidante utilizando complejos organometálicos. Estas interacciones suelen ser ampliamente estudiadas porque representan la primera etapa de algunos ciclos catalíticos enfocados en la funcionalización diversos compuestos.¹⁷ Desde esta perspectiva, Bergman analizó la activación de los enlaces C-H y Si-H utilizando complejos ciclo pentadienil carbonil CpM(CO)_n.^{8-9,18} En esta investigación se obtuvo el complejo CpRh(CO) a partir de la descarbonilación fotolítica de CpRh(CO)₂. Como se muestra en la Figura 4, el complejo activo CpRh(CO) reacciona con alcanos (ciclohexano y neopentano) para formar el producto de inserción. La reacción se lleva a cabo en solución de gases nobles, xenón líquido y kriptón líquido a bajas temperaturas. En los estudios teóricos publicados sobre la activación del enlace C-H en metano mediante CpRh(CO) se ha sugerido que esta interacción ocurre a través de un estado de transición concertado (Figura 5), el cual corresponde a la adición oxidante de un solo paso.^{8,10}

Figura 4. Reacciones llevadas a cabo por CpRh(CO).

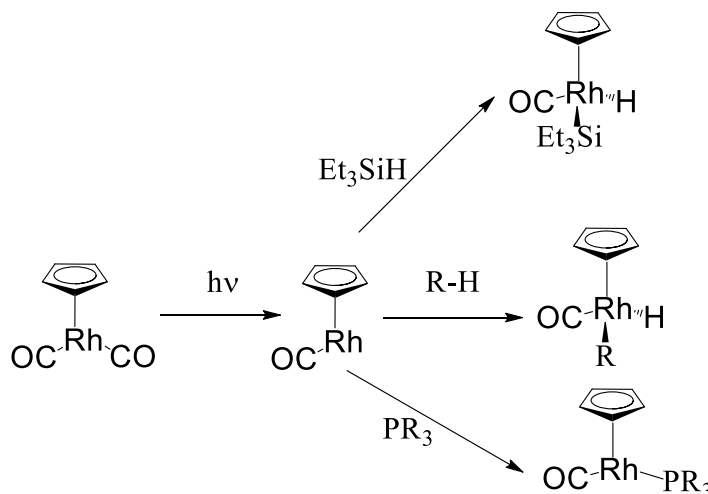
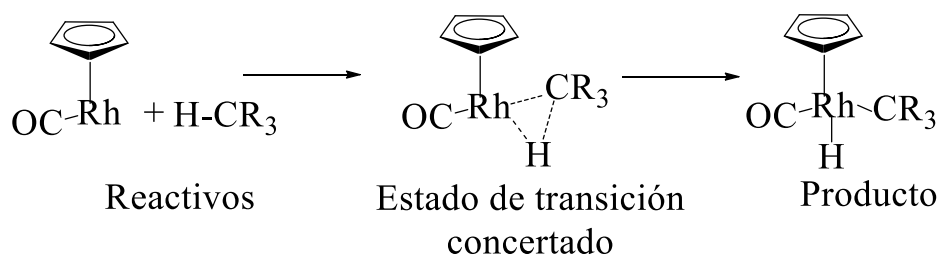


Figura 5. Activación del enlace C-H mediante CpRh(CO) mediante un estado de transición concertado.

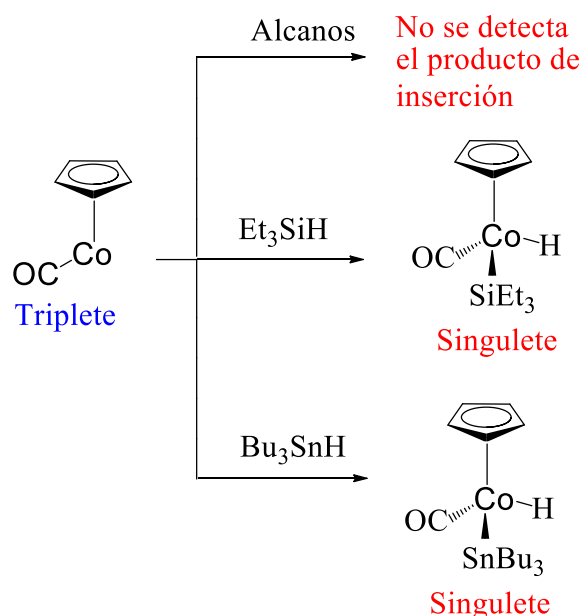


Posteriormente, se investigó experimentalmente la reactividad del complejo $\text{CpRh}(\text{CO})$ en reacciones de activaciones y adición de ligante.¹² Por ejemplo, este complejo activa el enlace Si-H del trietilsilano para generar el producto $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-SiEt}_3$. Aunque no existen trabajos teóricos previos sobre el mecanismo de esta última reacción, se sugiere que ocurre vía un estado de transición concertado semejante a la activación C-H correspondiente.

2.3 Reacciones de activación C-H, Si-H y Sn-H mediante $\text{CpCo}(\text{CO})$

En contraste con la reactividad del complejo $\text{CpRh}(\text{CO})$ mencionada en la sección anterior, el complejo análogo de cobalto $\text{CpCo}(\text{CO})$ es inerte a la reacción con alcanos.⁸ Es interesante notar que los centros metálicos de ambos complejos pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica. Este hecho ha sido motivo de diversos estudios teóricos y experimentales que tienen como objetivo explicar las diferencias de la interacción de alcanos con $\text{CpM}(\text{CO})$ ($\text{M}=\text{Co}$ y Rh). Siegbahn realizó el estudio teórico comparativo sobre la activación del enlace C-H del metano mediante los complejos $\text{CpRh}(\text{CO})$, $\text{CpCo}(\text{CO})$ y $\text{CpIr}(\text{CO})$.¹⁰ Con base en los resultados obtenidos de estas investigaciones, se sugiere que el complejo $\text{CpCo}(\text{CO})$ no activa el enlace C-H de la molécula de metano, debido a que el estado basal de los reactivos es triplete mientras que el producto de adición oxidante $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Co-R}$ es singulete. Así, esta reacción no ocurre porque la formación del producto más estable implicaría la interacción entre estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín.

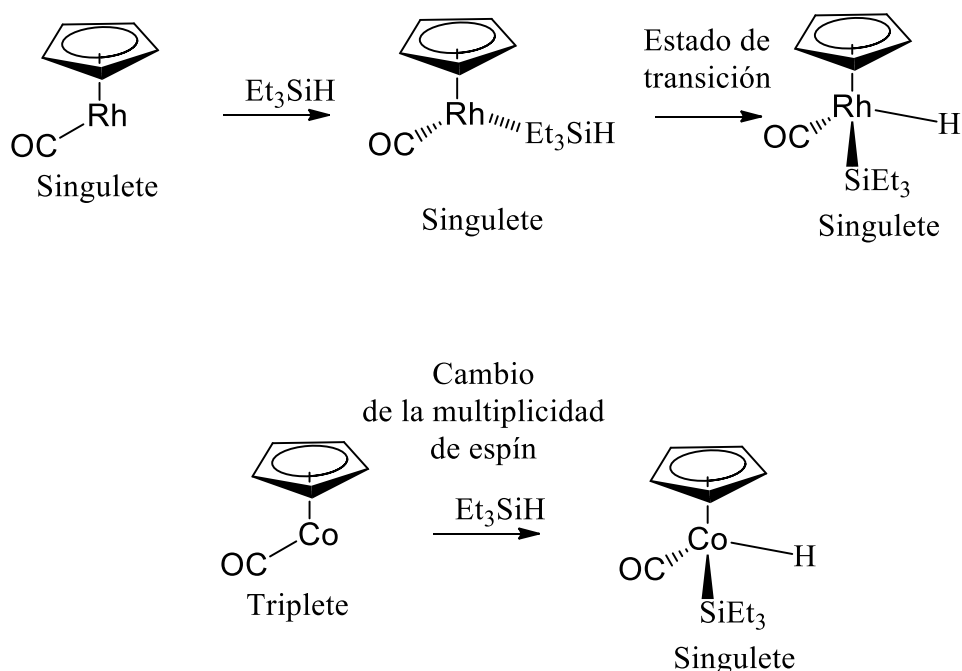
Figura 6. Reacciones llevadas a cabo por $\text{CpCo}(\text{CO})$.



Sin embargo, la reacción de CpCo(CO) con trimetilsilano sí conduce a la formación del producto de inserción. Esta interacción presenta una característica diferente a la correspondiente con el complejo CpRh(CO) mencionada anteriormente. Como se muestra en la Figura 6, el producto de inserción Cp(CO)H-Co-SiEt_3 detectado posee una multiplicidad de espín singulete, mientras que los reactivos poseen multiplicidad de espín triplete. Experimentalmente, se ha sugerido que este hecho es una muestra de la existencia de interacción de estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín.^{12,16} No obstante, este argumento entra en contradicción con la interpretación de la ausencia de reacción de este mismo complejo con alcanos antes mencionado. Asimismo, la interacción de CpCo(CO) con tributilestaño también conduce a la formación de un producto de inserción Cp(CO)H-Co-SnBu_3 con multiplicidad de espín singulete.¹⁵

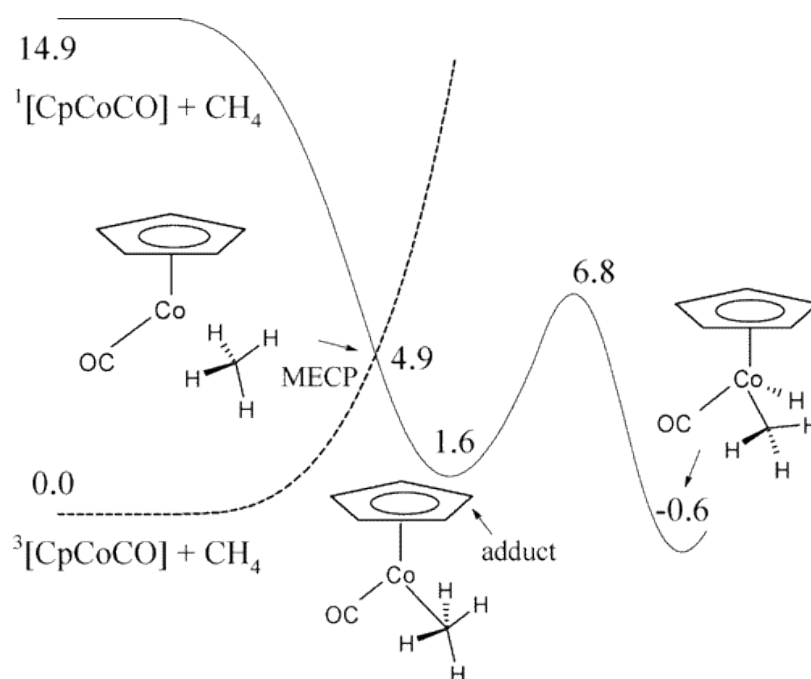
De forma interesante, se encuentra que la reacción de CpCoCO con trietilsilano es dos órdenes de magnitud más rápida que la correspondiente con CpRhCO .¹² Como se muestra en la Figura 7, se ha sugerido que esta diferencia en los tiempos de reacción podría deberse a que el complejo ciclopentadienil carbonil CpRh(CO) en estado basal singulete interacciona con el trietilsilano para formar especies solvatadas tipo aducto $\text{CpRh(CO)}\cdots\text{HSiEt}_3$. Posteriormente, esta interacción continua a través del canal singulete y al superar el estado de transición conduce al producto Cp(CO)H-Rh-SiEt_3 , lo cual aumenta el tiempo de reacción. Por otro lado, el complejo CpCo(CO) triplete no forman algún aducto con el trimetilsilano. Sin embargo, el canal triplete que emerge de reactivos ($\text{CpCo(CO)} + \text{HSiEt}_3$) interacciona con el canal singulete, lo cual permite la formación directa del producto de inserción Cp(CO)H-Co-SiEt_3 .¹² Es importante mencionar, que no se han publicado estudios teóricos que apoyen este argumento.

Figura 7. Activación del enlace Si-H mediante complejos con multiplicidad de espín triplete y singulete.



La interacción de CpCo(CO) con metano ha sido analizada por Carreón-Macedo y Harvey (Figura 8).²⁰ De acuerdo con los autores, la reacción de adición oxidante se lleva a cabo a través de la interacción del canal triplete, correspondiente al estado basal de los reactivos, y el canal singlete, el cual conduce a la formación del producto de inserción. Aunque la barrera asociada al estado de transición que se localiza 6.8 kcal/mol por encima de los reactivos en estado basal y es accesible energéticamente, se propone que el producto de inserción que se encuentra 0.6 kcal/mol por debajo de los reactivos no se detecta experimentalmente porque el proceso podría ser reversible, debido a la naturaleza termoneutral y endoérgica de la reacción.

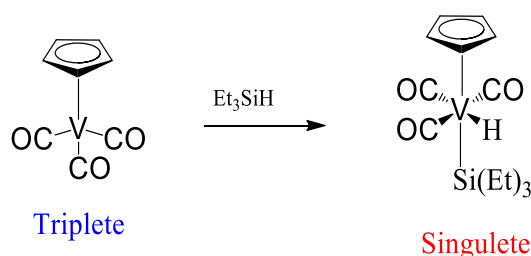
Figura 8. Perfil energético BP86 asociado a la reacción $\text{CH}_4 + \text{CpCo(CO)}$, la energía se expresa en kcal/mol.²⁰



2. 4 Reacciones de activación del enlace Si-H con $\text{CpV}(\text{CO})_3$

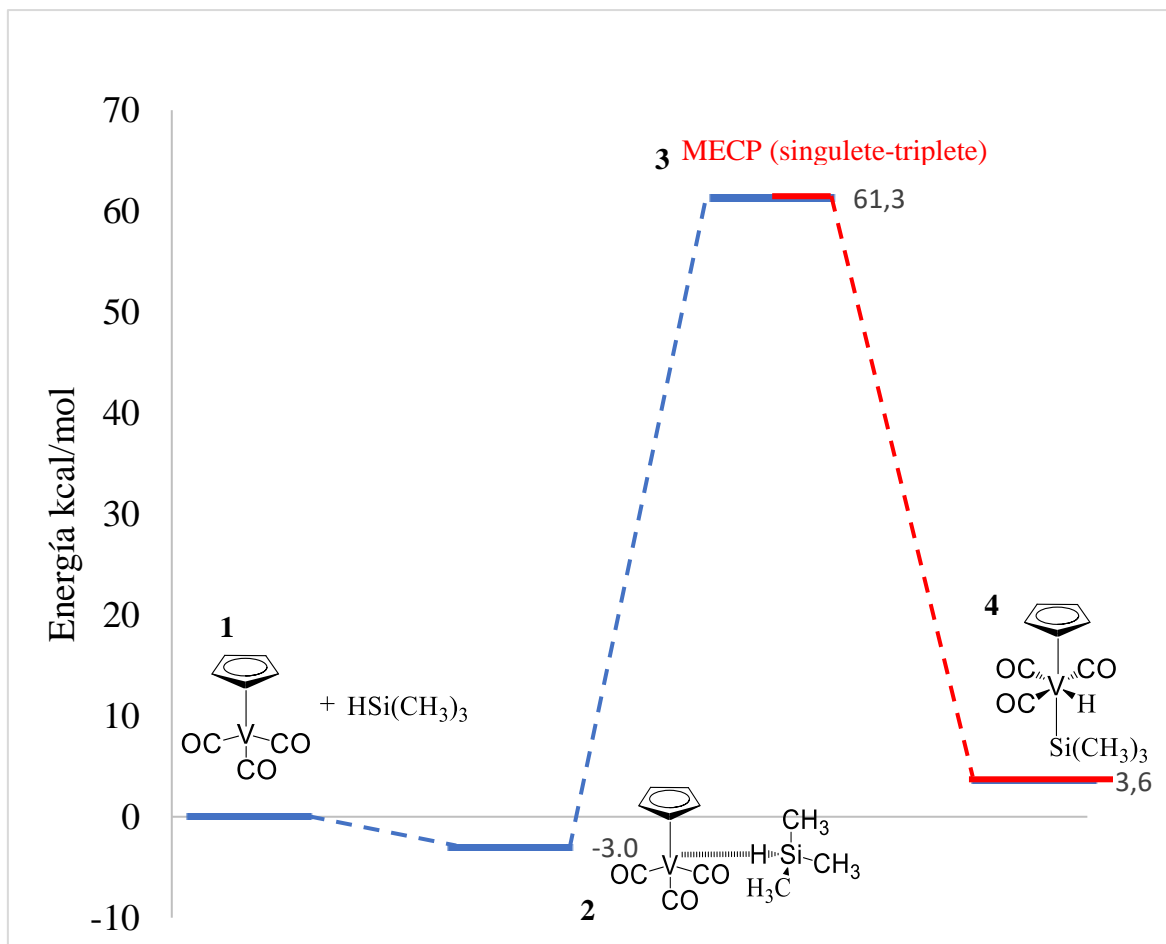
Como se comentó en las secciones 2.1, las reacciones de oxidante suelen involucrar complejos que contienen átomos metálicos ricos en electrones como los complejos $\text{CpRh}(\text{CO})$ y $\text{CpCo}(\text{CO})$. Sin embargo, se ha encontrado que complejos de metales de la primera parte de la serie de transición pueden activar el enlace Si-H. Este hecho es interesante, ya que estos complejos son deficientes de electrones tipo d y suelen tener altos números de coordinación, lo cual suele ser desfavorable para llevar a cabo este tipo de interacciones. Además, el complejo $\text{CpV}(\text{CO})_3$, generado por fotólisis a partir de $\text{CpV}(\text{CO})_4$, en presencia de trimetilsilano, conduce a la formación del producto de adición oxidante $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{H-V}(\text{SiEt}_3)$.¹¹ Es importante resaltar que para esta reacción la multiplicidad de espín del producto de inserción es singulete, mientras los reactivos poseen una multiplicidad triplete (Figura 9).

Figura 9. Activación Si-H mediante ciclopentadienil carbonil vanadio.



Shinh-Hao Su et al. han analizado teóricamente la activación del enlace Si-H del trimetilsilano mediante complejos $\text{CpM}(\text{CO})_4$ ($\text{M}=\text{V}$, Nb y Ta).²¹ En la Figura 10 se presenta el perfil energético asociado a la interacción de trimetilsilano con $\text{CpV}(\text{CO})_4$. La reacción de adición oxidante es llevada a cabo por el complejo activo $\text{CpV}(\text{CO})_3$ en estado basal triplete (**1**). Posteriormente se debe pasar una barrera de más de 60 kcal/mol la cual corresponde al punto de cruce entre el canal singulete y triplete (**3**), para finalizar en el producto de inserción singulete $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{H-V-SiMe}_3$ (**4**).

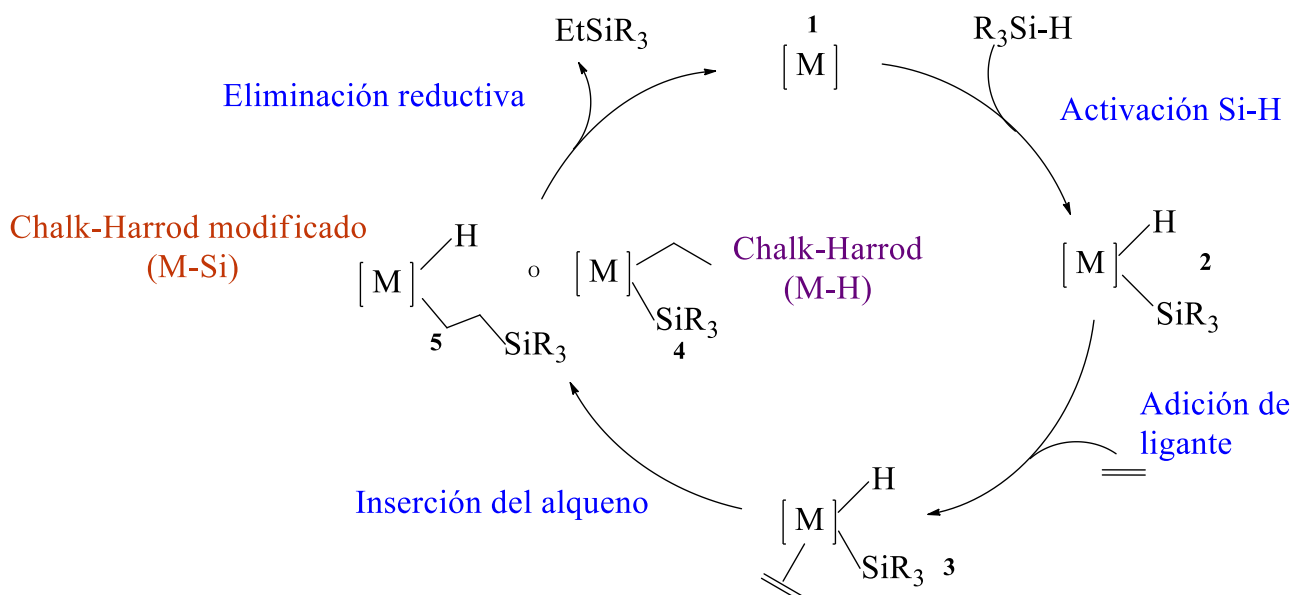
Para las interacciones correspondientes a los complejos $\text{CpNb}(\text{CO})_3$ y $\text{CpTa}(\text{CO})_3$ la multiplicidad de espín de los reactivos y los productos es la misma. No obstante, de acuerdo con los resultados mostrados para estas interacciones en la referencia 21, las barreras asociadas a la adición oxidante son de más de 100 kcal/mol. Cabe mencionar que no se ha estudiado experimentalmente la activación del enlace Si-H mediante estos complejos.²¹

Figura 10. Perfil energético de la interacción $\text{HSiMe}_3 + \text{CpV}(\text{CO})_3$ a nivel M06-2x/DEF2-SVPD.²¹

2. 5 Hidrosililación catalítica mediante complejos de cobalto

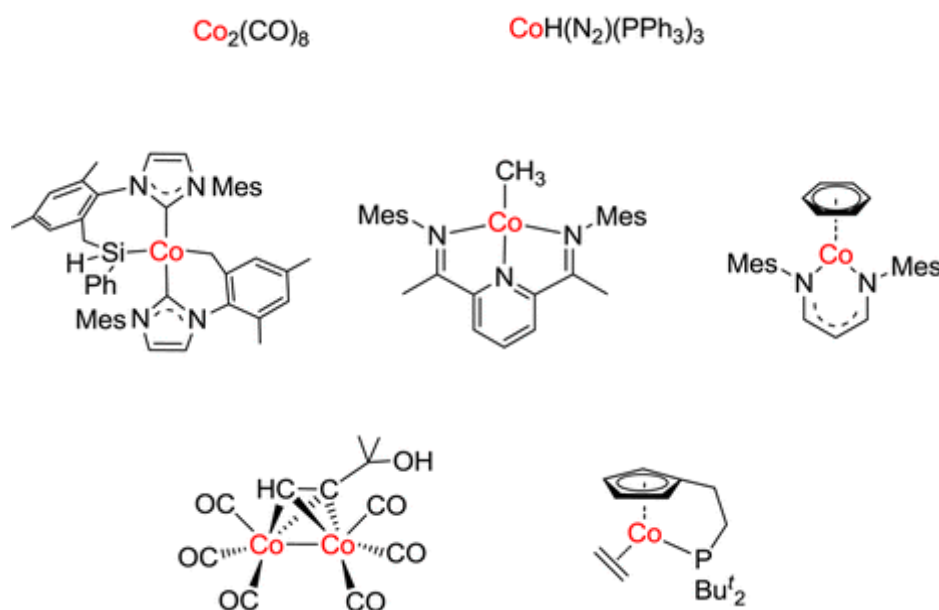
La hidrosililación de alquenos es una reacción catalítica fundamental para la formación de organosilanos de utilidad en la síntesis orgánica, la química de polímeros y en la ciencia de materiales.⁷ Este tipo de interacciones se llevan a cabo mediante catálisis homogénea usando solventes no polares y pueden ser promovidas por complejos de cobalto. Se ha sugerido que la adición oxidante de los hidrosilanos a complejos de metales de transición es un paso clave en el mecanismo de esas transformaciones.^{22,23} Por ejemplo, la hidrosililación de alquenos puede ocurrir siguiendo un mecanismo tipo Chalk-Harrod (Figura 11). La activación del enlace Si-H es la primera etapa de este mecanismo y produce al complejo hidrosilil **2**. Este intermediario experimenta la adición de un ligante alqueno lo cual conduce a la formación del complejo **3**. En el mecanismo Chalk- Harrod, la reacción de inserción del alqueno en el enlace M-H del complejo **3** genera al complejo **4**. Por otro lado, el mecanismo modificado Chalk- Harrod corresponde a la inserción del alqueno en el enlace M-Si con lo cual se obtiene al complejo **5**. Finalmente, el producto de reacción EtSiR_3 es obtenido por eliminación reductiva y se recupera el compuesto **1**.^{23,24}

Figura 11. Mecanismo Chalk-Harrod para la hidrosililación de alquenos.



Desde que Chalk y Harrod realizaron reacciones de hidrosililación de alquenos terminales catalizadas por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, ha existido un amplio interés en este tipo de interacciones catalizadas por complejos de cobalto. De hecho, se han realizado diferentes estudios con la finalidad de diseñar nuevos catalizadores de cobalto que presenten una mayor eficiencia para la hidrosililación de alquenos y alquinos. Algunos de estos compuestos se muestran en la Figura 12.²⁵

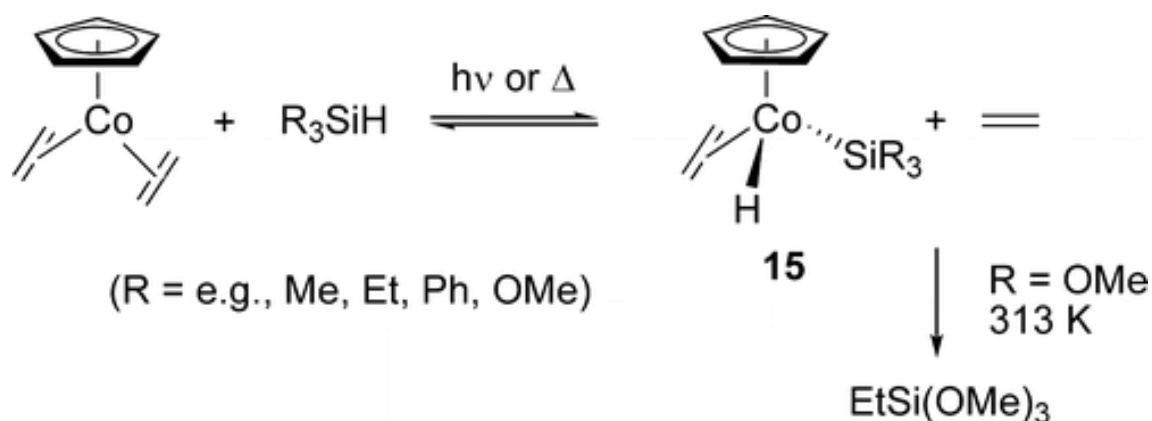
Figura 12. Catalizadores de cobalto utilizados para la hidroxilación catalítica del alquenos y alquinos. Sustituyentes: Metoxilo (MeO), Trifenilfosfina (PPh_3), Mesitilo (Mes), Terbutilo (Bu^t).²⁵



Brookhart y Grand encontraron que el complejo $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ puede catalizar la hidrosililación entre el 1-hexeno y el trietilsilano. El estudio de esta interacción mediante técnicas de resonancia magnética nuclear RMN-H revela un mecanismo semejante al mecanismo modificado Chalk-Harrod.²⁵ Asimismo, Perutz y colaboradores han investigado la reacción térmica y fotoquímica de $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con silanos que conduce a la formación del producto de adición oxidante (Figura 13).²² Para este tipo de interacciones se ha propuesto que

el complejo organometálico de partida CpCoL_2 debe experimentar la disociación de un ligante L para generar el complejo activo CpCoL , el cual participa en la reacción de adición oxidante y en algunos casos en la hidrosililación. La formación de los productos de inserción depende de la naturaleza del sustituyente enlazado al átomo de silicio.

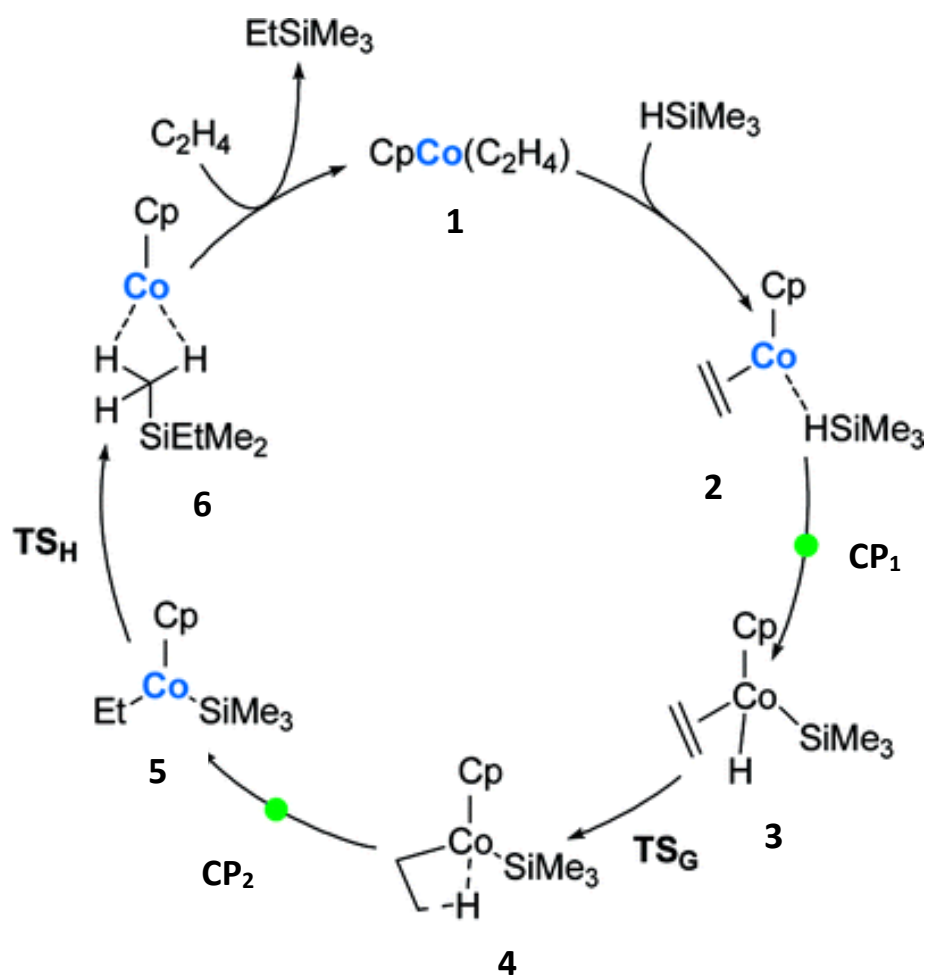
Figura 13. Reacciones de silanos con $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$.²²



Se ha considerado la activación del enlace Si-H como un punto clave para hidrosililación catalítica de alquenos. Por esta razón, los estudios antes mencionados proporcionan un enfoque de utilidad para el diseño de nuevos catalizadores. Desde esta perspectiva, Gandon y colaboradores analizaron teóricamente la hidrosililación de alquenos considerando como sistema modelo la interacción $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4) + \text{HSiMe}_3$.²⁴ Estos autores sugieren que esta transformación sigue un mecanismo del tipo Chalk-Harrod. Asimismo, proponen que las reacciones de adición oxidante y la inserción del alqueno exhiben una reactividad de dos estados que involucra interacciones entre estados electrónicos de multiplicidad de espín triplete y singulete. Como se indica en la Figura 14, la adición del ligante al complejo **1** genera la especie tipo aducto **2**. Posteriormente, la activación del enlace Si-H del aducto **2** triplete involucra la interacción entre las superficies de energía potencial triplete y singulete en el punto **CP1**. Por este motivo, el producto de inserción **3** tiene multiplicidad de espín singulete. Asimismo, a partir del producto de isomerización **4** se lleva a cabo la inserción del alqueno en el enlace Co-H, como se describe en el mecanismo Chalk-Harrod, esta etapa exhibe otro cambio en la multiplicidad de espín que se justifica por el punto de cruce **CP2** entre las superficies de energía potencial triplete y singulete. De tal forma, el producto de inserción del alqueno **5** recobra la multiplicidad de espín triplete del complejo inicial $\text{CpCo}(\text{CO})$. Finalmente, la eliminación reductiva del complejo **5** y la sustitución del ligante en el

compuesto **6** permiten recuperar el complejo **1**, obtener el producto de hidrosililación EtSiMe_3 y reiniciar el ciclo.²⁴

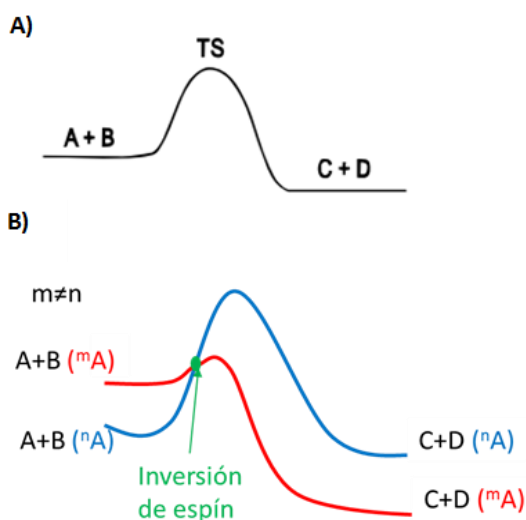
Figura 14. Ciclo catalítico propuesto por Gandon y colaboradores para la hidrosililación de eteno. El cobalto triplete se denota con azul y los puntos de cruce entre estados de distinta multiplicidad de espín se presentan en verde.²⁴



2. 6 Modelos teóricos aplicados al estudio de reacciones químicas

Las reacciones químicas pueden ser analizadas desde el punto de vista computacional analizando las superficies de energía potencial que emergen de los estados de menor energía de los reactivos. Como se muestra en la Figura 15A, en una reacción la multiplicidad de espín se debe conservar por lo cual el análisis de los canales de reacción que emergen del estado basal de los reactivos es de gran importancia.

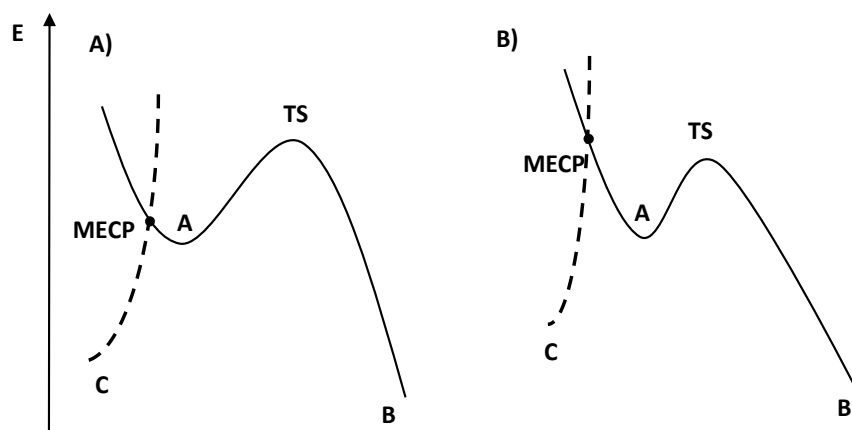
Figura 15. A) Modelo de reacción que obedece el principio de conservación de espín. B) Modelo de reactividad de dos estados (TSR).



Sin embargo, existen reacciones químicas que involucran cambios en el espín electrónico total a largo de una trayectoria de reacción, las cuales suelen ser denominadas reacciones prohibidas por espín.²⁰ El modelo de la reactividad de dos estados (TSR, two state reactivity) se ha aplicado a este tipo de interacciones y considera la existencia de un punto de cruce entre dos curvas de energía potencial de diferente multiplicidad de espín.²⁶ En la Figura 15B se muestra que en ese punto de cruce existe una inversión de espín, provocando que la reacción continúe por un canal de reacción de distinta multiplicidad de espín. Este modelo ha sido utilizado en el estudio de reacciones organometálicas y de interés bioinorgánico.²⁶⁻³⁰ Una extensión de este modelo es la reactividad multiestados (MSR, por sus siglas en inglés) que toma en cuenta diversos estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín, los cuales contribuyen a la formación del producto.³¹

Para analizar reacciones prohibidas por espín, Harvey y colaboradores han aplicado modelos que involucran la interacción de estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín en puntos de cruce de mínima energía (MECP, Minimum energy crossing point).³² Por ejemplo, considerando un intermediario A que pueden seguir dos canales de reacción que compiten entre sí, un canal conserva la multiplicidad de espín y conduce al compuesto B al pasar el estado de transición correspondiente; el canal restante conduce a un MECP y da lugar a la formación del producto C, que tiene un estado de espín diferente del intermediario A. Tomando en cuenta la energía potencial relativa del estado de transición y el MECP, se puede predecir qué canal es más favorable. Si el MECP posee una menor energía que el estado de transición (Figura 16A), entonces el canal prohibido por espín será dominante. Por otro lado, si el estado de transición es más favorecido energéticamente que el MECP, se obtendrá el producto B (Figura 16B).

Figura 16. Competencia entre reacciones permitidas y prohibidas.³²

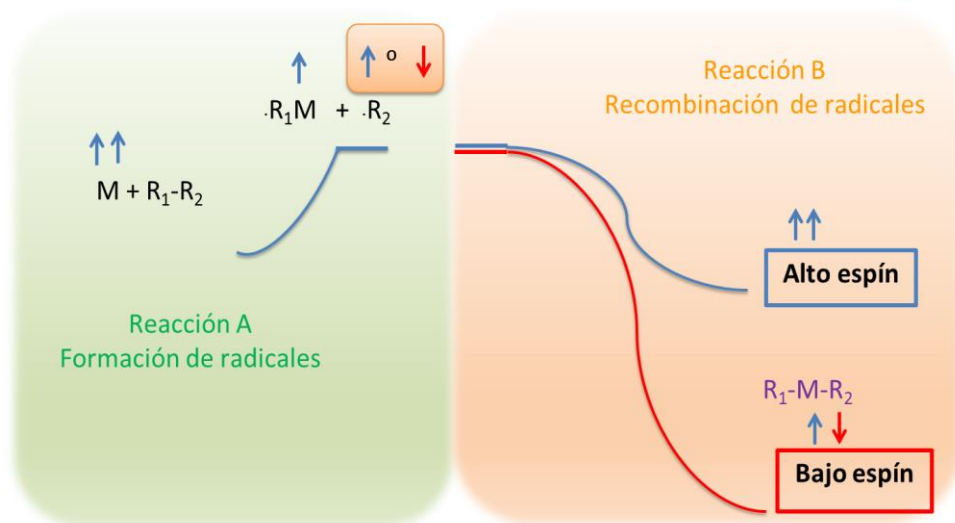


Recientemente, se han realizado estudios experimentales sobre las interacciones de diversos átomos de metales de transición como rutenio, hierro y zirconio con moléculas orgánicas pequeñas, como halometanos y acetonitrilo, en distintos medios de reacción.³³⁻³⁸ Es importante resaltar que las condiciones de reacción son importantes para este tipo de interacciones debido a que en medios confinados, como los impuestos por matrices de gases nobles criogénicas, generalmente los productos corresponden a complejos con un alto estado de oxidación (productos de inserción o carbenos), mientras que para las mismas interacciones en condiciones de menor confinamiento se obtienen productos que se pueden relacionar con la formación de especies radicales.³⁹

En particular Cho y Andrews han investigado mediante espectroscopia infrarroja este tipo de reacciones en condiciones de aislamiento matricial a bajas temperaturas. En la mayoría de las interacciones estudiadas por estos autores, la multiplicidad de espín de los productos detectados difiere a la de los reactivos. Para explicar el cambio de multiplicidad de espín, los autores suponen que en estos sistemas existen cruces entre canales de reacción con multiplicidades de espín distintas, lo cual sustentan con estudios de estabilidad relativa de los productos y reactivos dentro del esquema de la teoría de funcionales de la densidad (DFT).³³⁻³⁷ En esos estudios, los reactivos en su estado basal son vinculados a través de una sola trayectoria de reacción a los productos con distinta multiplicidad de espín. Así, estas trayectorias implican la interacción entre estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín. Estos modelos pueden representar limitaciones al aplicarlos al estudio de interacciones que involucran metales de la primera y segunda serie de transición. Aunque, los efectos espín-orbita pueden desempeñar un papel importante en interacciones que involucran átomos pesados, no se espera que este tipo de efectos relativistas tengan un papel relevante en reacciones de átomos ligeros.

Recientemente se ha aplicado un modelo alternativo de dos reacciones secuenciales de radicales al estudio de las interacciones investigadas experimentalmente por Cho y Andrews. Cabe resaltar que este modelo no considera la interacción entre estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín.³⁹⁻⁴¹ En la Figura 17 se presenta esquemáticamente este modelo para el caso en el que en una primera reacción un átomo metálico M con multiplicidad de espín triplete, abstrae al fragmento R_1 de la molécula R_1-R_2 para generar las especies radicales $\cdot MR_1 + \cdot R_2$. Debido a que las asíntotas triplete y singulete de los fragmentos radicales son degeneradas y sólo varían en el espín de fragmento no metálico, en una segunda reacción los radicales pueden

Figura 17. Esquema de dos reacciones secuenciales de radicales



recombinarse con la misma orientación de espín en cada fragmento para dar lugar al producto de inserción triplete R_1-M-R_2 , o con orientaciones de espín diferentes, lo que conduce al producto de inserción singulete. Finalmente, la migración α de un átomo contenido en R_2 al centro metálico genera las especies tipo carbeno detectadas experimentalmente.³⁹⁻⁴¹

3. Marco teórico

3.1 Métodos de estructura electrónica aplicados al estudio de complejos de metales de transición

El estudio de reacciones que involucran metales de transición ha sido de gran interés debido a sus diversas aplicaciones en procesos sintéticos, catalíticos e industriales.⁴²⁻⁴³ Este tipo de reacciones consisten en una o más reacciones elementales de sustitución de ligante, adición oxidante, eliminación reductiva, inserción migratoria, intercambio de hidrógeno, adición nucleofílica, transferencia β de hidrógeno y metátesis. Se han realizado numerosos estudios teóricos y experimentales con el objetivo de comprender esas transformaciones fundamentales. El progreso alcanzado en la química teórica computacional ha permitido interpretar propiedades físicas y químicas importantes de los compuestos involucrados en este tipo de interacciones. Esta habilidad es especialmente importante en el estudio de sistemas que contienen átomos de transición, en donde los estudios experimentales suelen implicar costos elevados y tratamientos de residuos extensos.

Uno de los retos de los métodos de estructura electrónica es el cálculo de la energía de correlación electrónica. De tal forma, es conveniente reconocer dos tipos de correlación; la correlación electrónica dinámica y la correlación no dinámica o estática. La primera está asociada a un efecto de rango corto mediante el cual los electrones evitan interactuar entre sí con la finalidad de reducir la repulsión electrónica. La correlación no dinámica puede ser de medio o largo alcance; este tipo de correlación es representativa en sistemas que tiene estados electrónicos cercanos entre sí y en estados excitados, que son descritos mediante más de una configuración.⁴⁴

Los sistemas que contienen metales de transición tiene una cantidad importante de estados casi degenerados, debido a que las subcapas d están parcialmente llenas y las subcapas $(n+1)s$ y n se encuentran cercanas en energía. Por este motivo, los efectos de la correlación no dinámica pueden ser representativos para determinar la estructura del estado fundamental, la distribución electrónica y la energía. Asimismo, suelen existir contribuciones importantes de la correlación no dinámica en la ruptura y formación de enlaces, las cuales son de vital importancia

en el estudio de reacciones químicas. Este tipo de efectos pueden ser considerados mediante métodos multiconfiguracionales como: CASSCF (Complete active space self consistent field), RASSCF (Restricted active space self-consistent field), MCSCF (multiconfigurational self consistent field), etc.⁴⁵ Sin embargo, el alto costo computacional de éstos limita su aplicación en sistemas de mayor tamaño.

La teoría de funcionales de la densidad (*density theory funtional*, DFT) es uno de los métodos de estructura electrónica más utilizados. Entre sus ventajas se encuentra la capacidad que tiene para describir diversos sistemas químicos con un bajo costo computacional. Por este motivo, esta teoría ha sido ampliamente aplicada a problemas de interés inorgánico. Sin embargo, presenta algunas limitaciones al describir la energía de sistemas que contengan: capas abiertas, estados electrónicos degenerados y estados excitados.⁴⁴

Por ejemplo, se han empleado distintos funcionales como BPW91,⁴⁶ B3LYP⁴⁷, BLYP⁴⁸⁻⁴⁹ y BP86⁵⁰⁻⁵¹ para estudiar las estructuras de metallocenos de la primera y segunda serie de transición. En la mayoría de los cálculos DFT publicados, la desviación de la distancia de enlace metal-carbono con respecto a la reportada experimentalmente es menor que 0.02 Å.⁴⁵ Sin embargo, las energías calculadas a nivel DFT para los estados electrónicos sextuplete y doblete del Mn(Cp)₂ presenta grandes discrepancias con respecto a los resultados experimentales. Esta característica requiere un tratamiento adecuado de las energías para diferentes estados de espín, las cuales pueden ser descritas apropiadamente por métodos multiconfiguracionales. Pierloot y colaboradores, estudiaron teóricamente entalpía de disociación de algunos metallocenos M(C₅H₅)₂ (M=V, Mn, Fe y Ni) mediante la teoría de funcionales de la densidad y la teoría perturbacional multiconfiguracional.⁴⁵ En estas pruebas se utilizaron los funcionales BP86, PBE0, B3LYP, TPSSh, B97D y M06. Los cálculos realizados con el funcional PBE0⁵³⁻⁵⁴ arrojaron las estructuras más cercanas a las publicadas experimentalmente. Asimismo, el cálculo de la energía de disociación para el Mn(C₅H₅)₂ mediante la teoría de perturbaciones multiconfiguracional (CASPT2 y RASPT2), a partir de las estructuras obtenidas con el funcional PBE0, presentan un error menor al 2%.⁴⁵

3.2 Método multiconfiguracional de campo autoconsistente (MCSCF)

A diferencia de la teoría de Hartree Fock (HF) y la teoría de funcionales de la densidad (DFT), las cuales describen la función de onda con un solo determinante de Slater, las funciones de onda multiconfiguracionales son construidas como una combinación lineal de determinantes, o funciones de configuración de estado CSF's. Cada CSF es una combinación lineal de determinantes adaptada por espín.⁵⁶ La función de onda MCSCF puede ser escrita como:

$$|\Psi\rangle = \sum_m c_m |m\rangle \quad (1)$$

Donde $|\Psi\rangle$ es la función de onda MCSCF, c_m los coeficientes de expansión y $|m\rangle$ las CSF's o determinantes de Slater. Dentro de esta aproximación el hamiltoniano se expresa como:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} h_{ij} \hat{E}_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} (\hat{E}_{ij} \hat{E}_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il}) \quad (2)$$

Donde \hat{E}_{ij} , \hat{E}_{kl} y \hat{E}_{il} son operadores de mono excitación:

$$\hat{E}_{ij} = a_{i\alpha}^\dagger a_{j\alpha} + a_{i\beta}^\dagger a_{j\beta} \quad (3)$$

Los subíndices i, j, k y l corresponden a los orbitales moleculares; α y β representan el espín electrónico; $a_{i\alpha}^\dagger$ y $a_{j\alpha}$ son operadores de creación y aniquilación. La información sobre los orbitales moleculares es contenida completamente dentro de las integrales mono y bi-electrónicas, h_{ij} y g_{ijkl} , respectivamente. Para una función de onda normalizada MCSCF, la energía se obtiene como el valor esperado del hamiltoniano:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i,j} h_{ij} D_{ij} + \sum_{i,j,k,l} g_{ijkl} P_{ijkl} \quad (4)$$

Las matrices de densidad de primer \mathbf{D} y segundo orden \mathbf{P} contienen la información de los coeficientes del método de interacción de configuraciones CI.

En el método MCSCF se optimizan de forma simultánea los coeficientes de los orbitales moleculares y los de la expansión de los CSF's o determinantes. Entonces, la función de onda MCSCF contiene dos parámetros variacionales, los cuales son determinadas mediante rotaciones en un espacio vectorial ortonormalizado. Para la parte orbital, esto corresponde a una transformación unitaria:

$$\boldsymbol{\phi}' = \mathbf{U} \boldsymbol{\phi} = e^{\hat{T}} \boldsymbol{\phi} = (1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \dots) \boldsymbol{\phi} \quad (5)$$

Donde $\boldsymbol{\phi}$ es un vector que contiene los orbitales originales, $\boldsymbol{\phi}'$ es el vector transformado, \mathbf{U} es una matriz unitaria. El efecto de una rotación orbital puede ser obtenida mediante la aplicación de un operador exponencial. De esta manera, el operador antihermitiano \hat{T} se expresa como:

$$\hat{T} = \sum_{i>j} T_{ij} (\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji}) \quad (6)$$

Donde T_{ij} es un elemento de una matriz anti-Hermitiana T lo cual implica que $T_{ij} = -T_{ji}$ y $T_{ii} = 0$.

Los parámetros variacionales de la parte CI de la función de onda podrían ser tomados de la expansión de la función de onda MCSCF considerando los requerimientos de ortonormalidad. Sin embargo, se puede obtener dichos parámetros usando como espacio variacional el complemento ortogonal al estado MCSCF $|0\rangle$. Este espacio variacional es definido como un conjunto de estados $|K\rangle$ expandido en el mismo conjunto base que el estado $|0\rangle$, de tal forma

$$|0\rangle = \sum_m C_m |m\rangle \quad (7)$$

$$|K\rangle = \sum_m C_m^K |m\rangle \quad (8)$$

que satisface la propiedad de $\langle K|L\rangle = \delta_{KL}$. A cada uno de los estados $|K\rangle$ corresponde un parámetro variacional, descrito como la contribución de ese estado a un estado MCSCF $|0\rangle$, lo cual puede ser descrito como una rotación unitaria entre el estado MCSCF y el espacio complementario. El operador que realiza esta rotación es:

$$\hat{S} = \sum_{K \neq 0} S_{K0} (|K\rangle\langle 0| - |0\rangle\langle K|) \quad (9)$$

El correspondiente operador unitario es $e^{\hat{S}}$. Considerando \hat{T} y \hat{S} una variación del estado MCSCF puede representarse como:

$$|0'\rangle = e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} |0\rangle \quad (10)$$

Es importante resaltar que $e^{\hat{T}}$ y $e^{\hat{S}}$ no conmutan. Así, la energía correspondiente se puede expresar como:

$$E(T, S) = \langle 0| e^{-\hat{S}} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} |0\rangle \quad (11)$$

La función de onda estacionaria $|0\rangle$ se obtiene cuando las primeras derivadas a la energía f_{ij}^0 y f_K^0 son iguales a cero.

$$\frac{\partial E}{\partial T_{ij}} = f_{ij}^0; \frac{\partial E}{\partial S_{K0}} = f_K^0 \quad (12)$$

Si i y j pertenecen al mismo subespacio orbital, los parámetros f_{orb}^0 serán redundantes. De este modo se puede encontrar $|0\rangle$ a través de un proceso iterativo.

En los cálculos MCSCF es de vital importancia la selección de la configuración del espacio. Para facilitar la selección de las configuraciones se divide el espacio de los orbitales moleculares (OM) en tres subespacios que contienen los orbitales inactivos, activos y virtuales (o secundarios). En el determinante asociado a la configuración de referencia, los orbitales inactivos se encuentran doblemente ocupados; los orbitales virtuales se encuentran vacíos y los orbitales activos poseen una ocupación simple o doble que se delimita por condiciones de simetría y espín. La expansión CASSCF es obtenida al distribuir de todas las formas posibles a los electrones en el espacio activo.⁵⁶ La elección del espacio activo es de gran importancia y se debe seleccionar de tal forma que la función de onda sea lo suficientemente flexible para representar adecuadamente al sistema y los procesos químicos que se desean estudiar.

3.3 Teoría de perturbaciones multireferencial

Los métodos multiconfiguracionales permiten describir la correlación no dinámica que es de importancia para el estudio de sistemas de capa abierta, disociaciones, estados excitados, etc. Sin embargo, estos métodos no toman en cuenta la correlación dinámica. La teoría de perturbaciones multireferencial (MRPT)⁵⁷⁻⁵⁹ toma en cuenta los dos tipos de correlación. Cabe mencionar que se han desarrollado diferentes enfoques de esta teoría. Uno de éstos es el método perturbacional multireferencial Moller-Plesset (MRMP)⁵⁸ que está basado en la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger. En este método, el hamiltoniano es dividido en el hamiltoniano de orden cero H^0 y la perturbación V :

$$H = H^0 + V \quad (13)$$

Donde

$$H^0 = |\alpha\rangle E_\alpha^{(0)} \langle \alpha| + \sum_k |k\rangle E_k^{(0)} \langle k| + \sum_q |q\rangle E_q^{(0)} \langle q| \quad (14)$$

El estado de referencia CASSCF es $|\alpha\rangle$; $|q\rangle$ corresponde a los estados monodeterminantales que no se encuentran en el espacio activo completo (CAS) y $|k\rangle$ son los estados multideterminantales del CAS que son ortogonales $|\alpha\rangle$. Las energías de orden cero $E_\alpha^{(0)}$, $E_k^{(0)}$ y $E_q^{(0)}$ se expresan como:

$$E_\lambda^{(0)} = \sum_i D_{ii}^{(\lambda)} \varepsilon_i \quad (15)$$

$D_{ii}^{(\lambda)}$ representa a los elementos diagonales monoeléctricos de la matriz de densidad para el estado λ ($\lambda = \alpha, k$ y q). Las energías orbitales ε_i son definidas por:

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | F | \varphi_i \rangle \quad (16)$$

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{kl} D_{kl}^{\alpha} \left[(ij|kl) - \frac{1}{2}(kl|ij) \right] \quad (17)$$

Donde F es el operador de Fock. El conjunto de orbitales canónicos φ_i son obtenidos mediante la diagonalización en bloque de la matriz F_{ij} dentro de los subespacios inactivo, activo y virtual. La energía a primer orden $E_{\alpha}^{(0-1)}$ de $|\alpha\rangle$ se expresa en la ecuación 18 y corresponde a la energía CASSCF de $|\alpha\rangle$.

$$E_{\alpha}^{(0-1)} = \langle \alpha | H^0 | \alpha \rangle + \langle \alpha | V | \alpha \rangle = \langle \alpha | H | \alpha \rangle \quad (18)$$

La energía de $|\alpha\rangle$ a segundo orden $E_{\alpha}^{(0-2)}$ esta dada por

$$E_{\alpha}^{(0-2)} = \langle \alpha | H | \alpha \rangle + E_{\alpha}^{(2)} \quad (19)$$

La corrección de segundo orden para la energía es:

$$E_{\alpha}^{(2)} = - \sum_q \frac{|\langle q | H | \alpha \rangle|^2}{E_q^{(0)} - E_{\alpha}^{(0)}} \quad (20)$$

La teoría de perturbaciones cuasidegenerada con funciones multiconfiguracionales de referencia (MC-QDPT)⁵⁹ es una extensión de MRMP. Una de las ventajas de MC-QDPT es obtener varias soluciones de interés simultáneamente. En esta teoría, un estado promedio CASSCF es construido para establecer funciones de referencia; se construye entonces un hamiltoniano efectivo, el cual es diagonalizado para obtener las energías de interés. Las funciones de referencia en la presente teoría son estados promedio de funciones de onda CASSCF para los estados deseados. El hamiltoniano efectivo a segundo orden se puede expresar como:

$$(K_{eff}^{(0-2)})_{\alpha\beta} = E_{\alpha}^{MCSCF} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \left\{ \sum_I \frac{\langle \alpha | H | I \rangle \langle I | H | \beta \rangle}{E_{\beta}^{(0)} - E_I^{(0)}} + \frac{\langle \beta | H | I \rangle \langle I | H | \alpha \rangle}{E_{\alpha}^{(0)} - E_I^{(0)}} \right\} \quad (21)$$

Donde α y β son funciones de referencia multiconfiguracionales y I es un determinante o CSF.⁴⁸

3.4 Teoría de funcionales de la densidad

Formalmente, la teoría de funcionales de la densidad (DFT) proporciona un enfoque exacto al problema de teoría de estructura electrónica.⁶⁰ Esta teoría está basada en los teoremas de Hohenberg-Kohn (HK), los cuales establecen que existe una relación uno a uno entre el potencial externo, $V_{ext}(\mathbf{r})$, y la densidad electrónica en el estado basal de un sistema. Por lo cual, el valor esperado de cualquier observable es un funcional único de la densidad electrónica. Asimismo, se puede definir un funcional universal para la energía en términos de la densidad, el cual es válido para cualquier potencial externo. Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, la energía electrónica, $E_e[\rho(\mathbf{r})]$, puede ser escrita como un funcional de la densidad electrónica.

$$E_e[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{en}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + Q[\rho(\mathbf{r})] \quad (22)$$

Donde $T[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía cinética de los electrones, $V_{en}[\rho(\mathbf{r})]$ la energía correspondiente a la atracción núcleo electrón, $J[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía clásica asociada a la interacción electrón-electrón y $Q[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía no clásica de interacción electrón-electrón. El segundo y el tercer término en la ecuación 22 son conocidos y pueden ser calculados de acuerdo con las ecuaciones 23 y 24, respectivamente:

$$V_{en}[\rho(\mathbf{r})] = - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (23)$$

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (24)$$

El objetivo de DFT es desarrollar los funcionales aproximados precisos para $T[\rho(\mathbf{r})]$ y $Q[\rho(\mathbf{r})]$. El término de la energía cinética representa la contribución más grande; el funcional correspondiente a la energía cinética debe ser lo más exacto posible. La aproximación más simple a $T[\rho(\mathbf{r})]$, es el modelo de Tomas-Fermi, el cual se conoce desde los años 30 y es exacto para un gas uniforme de electrones. Aunque es posible realizar ligeras mejoras al funcional de energía cinética mediante la introducción de correcciones de gradiente y no localidad, las mejores aproximaciones existentes son aplicables únicamente a sistemas con densidades uniformes (como aleaciones y semiconductores). Por este motivo, no puede describir apropiadamente enlaces químicos. En consecuencia, el diseño de funcionales de la energía

cinética exactos para aplicaciones moleculares es una tarea difícil que aún no se ha logrado satisfactoriamente.

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} \quad (25)$$

Kohn y Sham demostraron que la energía cinética podía ser aproximada exactamente mediante un sólo determinante de Slater que describe un sistema de electrones no interactuantes que tiene la misma densidad que la obtenida a partir de función de onda exacta. El sistema se representa por un determinante que contiene funciones que representan a cada uno de los electrones del sistema (orbitales de Kohn-Sham). De este modo, la energía cinética corresponde a una suma de energías cinéticas individuales y la densidad electrónica a la suma de densidades orbitales. En principio KS-DFT, como DFT, es una teoría exacta. Aunque la introducción de orbitales incrementa el costo de en varios órdenes de magnitud, KS-DFT es ampliamente utilizada en muchas áreas de la física, química y ciencia de materiales. Los orbitales de Kohn-Sham φ_i , son obtenidos mediante el método del campo autoconsistente SCF y se pueden relacionar con la densidad electrónica del estado basal como se muestra en la siguiente expresión:

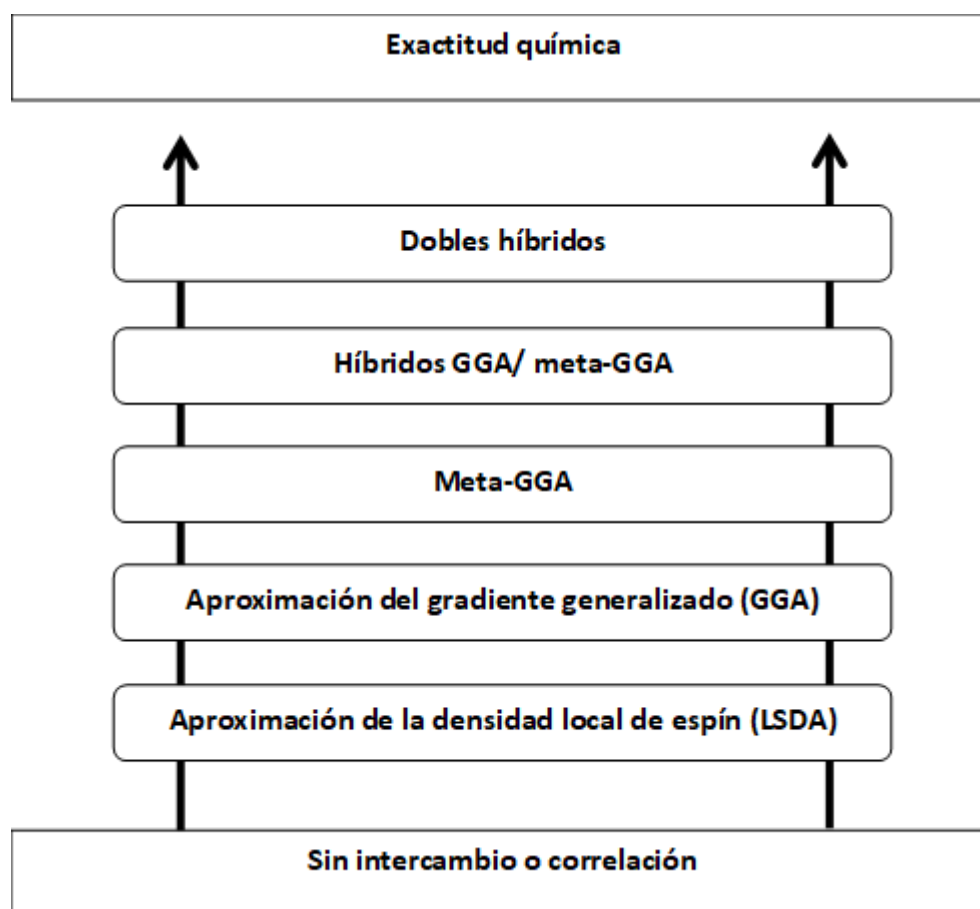
$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^n \sum_s |\varphi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (26)$$

En la ecuación 27 se presenta la expresión para la energía cinética no interactuante $T_S[\rho(\mathbf{r})]$, la cual no es igual a $T[\rho(\mathbf{r})]$. La diferencia entre estos términos se suma a $Q[\rho(\mathbf{r})]$ para definir la energía de intercambio y correlación $Exc[\rho(\mathbf{r})]$.

$$T_S[\{\varphi_i\}] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (27)$$

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\{\varphi_i\}] + Q[\rho(\mathbf{r})] \quad (28)$$

El único termino desconocido en KS-DFT es el funcional de intercambio y correlación, el cual es frecuentemente representado como una suma de los funcionales de intercambio, $E_x[\rho(\mathbf{r})]$ y de correlación, $E_c[\rho(\mathbf{r})]$.

Figura 18. Escalera de Jacob sugerida por John Perdew.⁶⁰

Los funcionales de la densidad no pueden ser mejorados sistemáticamente, lo cual representa una gran dificultad en su desarrollo. Esto significa que satisfacer restricciones más exactas o proporcionar formas funcionales más flexibles no garantiza una mejor descripción de todos los tipos de interacciones. La escalera de Jacob elaborada por John Perdew (Figura 18) es una de las posibles jerarquías propuesta para los funcionales de la densidad. El primer nivel (LSDA) depende únicamente de la densidad electrónica y es exacto para un gas de electrones infinito. Sin embargo, esta aproximación es poco exacta para sistemas moleculares porque poseen densidades electrónicas no homogéneas. Los funcionales GGA pueden describir densidades no homogéneas tomando en cuenta el gradiente de la densidad $\nabla\rho$ para describir el intercambio y la correlación. El tercer nivel (meta-GGA) considera al laplaciano $\nabla^2\rho$ o la densidad de energía cinética. Los funcionales híbridos incluyen una fracción del intercambio Hartree-Fock (HF) que proporciona un determinante Slater formado por los orbitales de Kohn-Sham. Los funcionales doble híbridos consideran la aproximación GGA, el intercambio HF y la corrección perturbativa a segundo orden (MP2).^{44,60}

4. Motivación

En contribuciones previas al presente estudio se ha considerado que distintas reacciones de activación de enlaces poco reactivos mediante complejos de metales de transición, como las mencionadas en el capítulo 2, ocurren a través de la adición oxidante de la molécula orgánica al complejo metálico. Es importante resaltar que en algunas de estas reacciones los reactivos y productos exhiben una multiplicidad de espín diferente. Los modelos teóricos desarrollados para interpretar estas interacciones han involucrado la interacción entre estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín. Sin embargo, la aplicación de estos modelos ha conducido a contradicciones o inconsistencias respecto a los resultados experimentales. La motivación de este proyecto es explorar la aplicación de un esquema de reacción alternativo sin inconsistencias.

5. Objetivos

5. 1 Objetivo General:

Analizar la aplicación de un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales para describir las reacciones de activación de enlaces C-H, Si-H y Sn-H mediante algunos complejos $\text{CpM}(\text{CO})$ ($\text{M}=\text{Co}$ y Rh) y $\text{CpM}'(\text{CO})_3$ ($\text{M}'= \text{V}, \text{Nb}$ y Ta), para explicar la diferencia en la multiplicidad del espín entre los reactivos y productos observada en algunas de las mismas. Asimismo, se estudia la hidrosilación de alquenos considerando la interacción de trimetilsilano con $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)$.

5. 2 Objetivos particulares:

- ✓ Analizar la viabilidad de que la activación de los enlaces C-H, Si-H mediante complejos ciclopentadienil carbonil de cobalto y rodio ($\text{CpCo}(\text{CO})$ y $\text{CpRh}(\text{CO})$), ocurra a través de un mecanismo de adición oxidante o vía un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales.
- ✓ Estudiar comparativamente la activación del enlace Si-H y Sn-H por el complejo $\text{CpCo}(\text{CO})$.
- ✓ Analizar la activación del enlace Si-H por los complejos $\text{CpV}(\text{CO})_3$, $\text{CpNb}(\text{CO})_3$ y $\text{CpTa}(\text{CO})_3$, que contienen metales deficientes en electrones.
- ✓ Aplicar el esquema de dos reacciones secuenciales de radicales al estudio de la activación del enlace Si-H mediante $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)$, la cual resulta de interés para la hidrosilación catalítica del eteno.

6. Hipótesis

El esquema de dos reacciones secuenciales de radicales permite interpretar la diferencia entre la multiplicidad de espín de los reactivos y productos en las activaciones de enlaces C-H, Si-H y Sn-H mediante complejos del tipo CpML_n . Este esquema involucra una primera reacción de abstracción de un átomo de hidrógeno de la molécula orgánica por el complejo metálico, para generar fragmentos radicales $\cdot\text{CpML}_n\text{H} + \cdot\text{R}(\text{CH}_3)_3$. Posteriormente, la reacción de recombinación de las especies radicales permite obtener los productos con la misma o diferente multiplicidad de espín que los reactivos, dependiendo de la orientación de espín que posea el fragmento radical no metálico en la reacción de recombinación.

7. Metodología

En la presente contribución se analizaron la activación de los enlaces R-H (R= C, Si y Sn) mediante diferentes complejos CpM(CO)_n. Las interacciones estudiadas son:

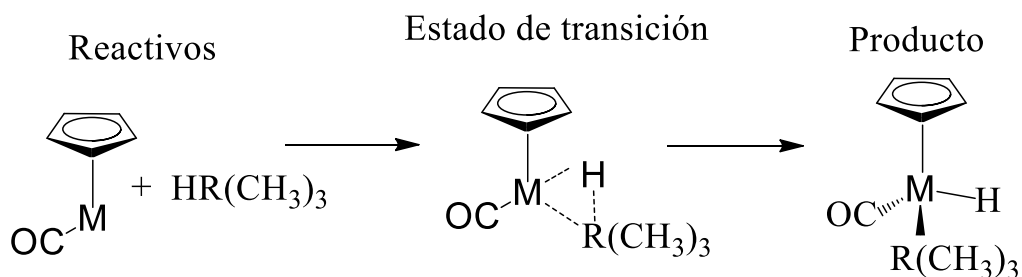
- CpRhCO (**S**) + HC(CH₃)₃ → Cp(CO)H-Rh-C(CH₃)₃ (**S**)
- CpRhCO (**S**) + HSi(CH₃)₃ → Cp(CO)H-Rh-Si(CH₃)₃ (**S**)
- CpCoCO (**T**) + HSn(CH₃)₃ → Cp(CO)H-Co-Sn(CH₃)₃ (**S**)
- CpCoCO (**T**) + HSi(CH₃)₃ → Cp(CO)H-Co-Si(CH₃)₃ (**S**)
- CpCoCO (**T**) + HC(CH₃)₃ → Cp(CO)H-Co-C(CH₃)₃ (**S**)
- CpV(CO)₃ (**T**) + HSi(CH₃)₃ → Cp(CO)₃H-V-Si(CH₃)₃ (**S**)
- CpNb(CO)₃ (**S**) + HSi(CH₃)₃ → Cp(CO)₃H-Nb-Si(CH₃)₃ (**S**)
- CpTa(CO)₃ (**S**) + HSi(CH₃)₃ → Cp(CO)₃H-Ta-Si(CH₃)₃ (**S**)

La multiplicidad de espín de las especies involucradas en estado basal se denota con **S** para el singulete y **T** para el triplete.

Para cada interacción, se analizaron los canales de reacción que emergen del estado basal y del primer estado excitado de los reactivos. Asimismo, se exploraron dos posibilidades para llevar a cabo la activación de los enlaces R-H:

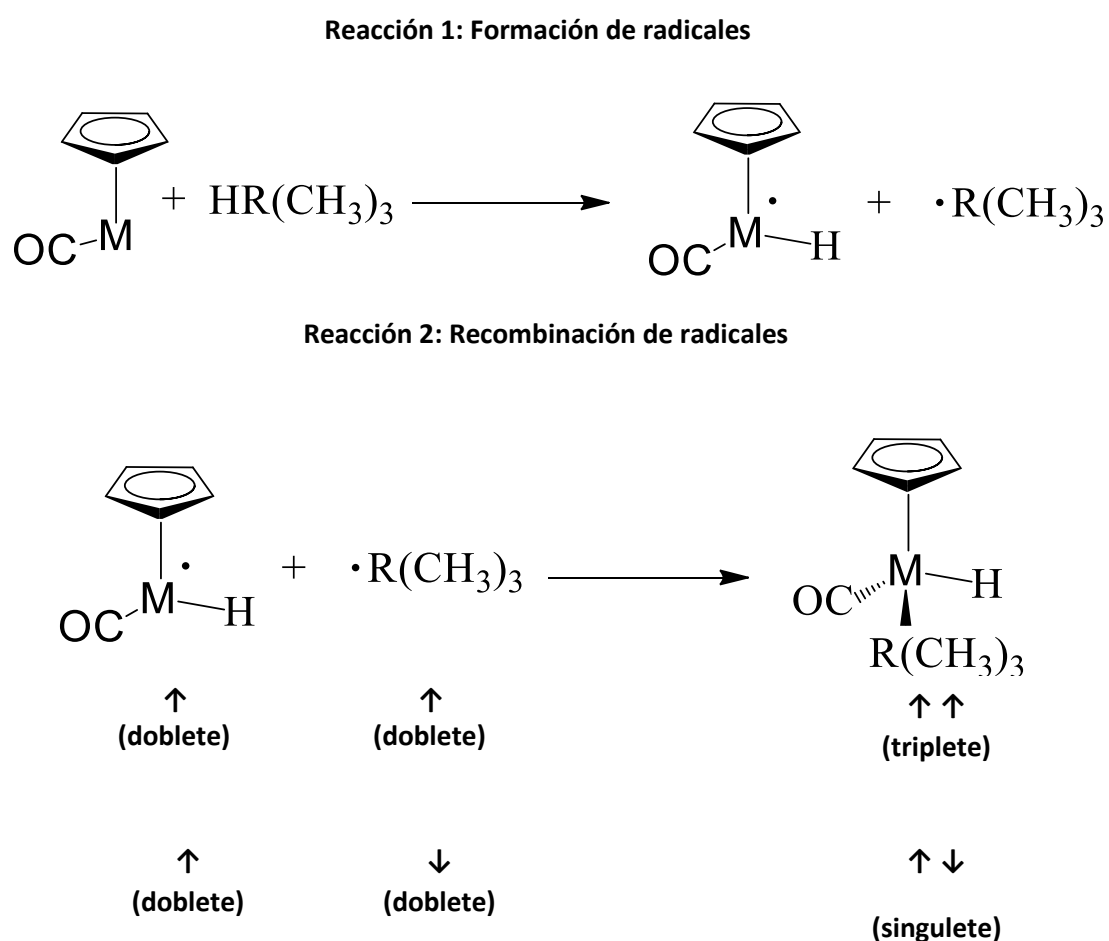
- La adición oxidante del átomo metálico al enlace R-H. Para cada interacción se realizó la búsqueda de un estado de transición concertado que conecte a los productos con los reactivos a través de los canales triplete y singulete de menor energía (Figura 19).

Figura 19. Adición oxidante en complejos metálicos ciclopentadienil carbonil



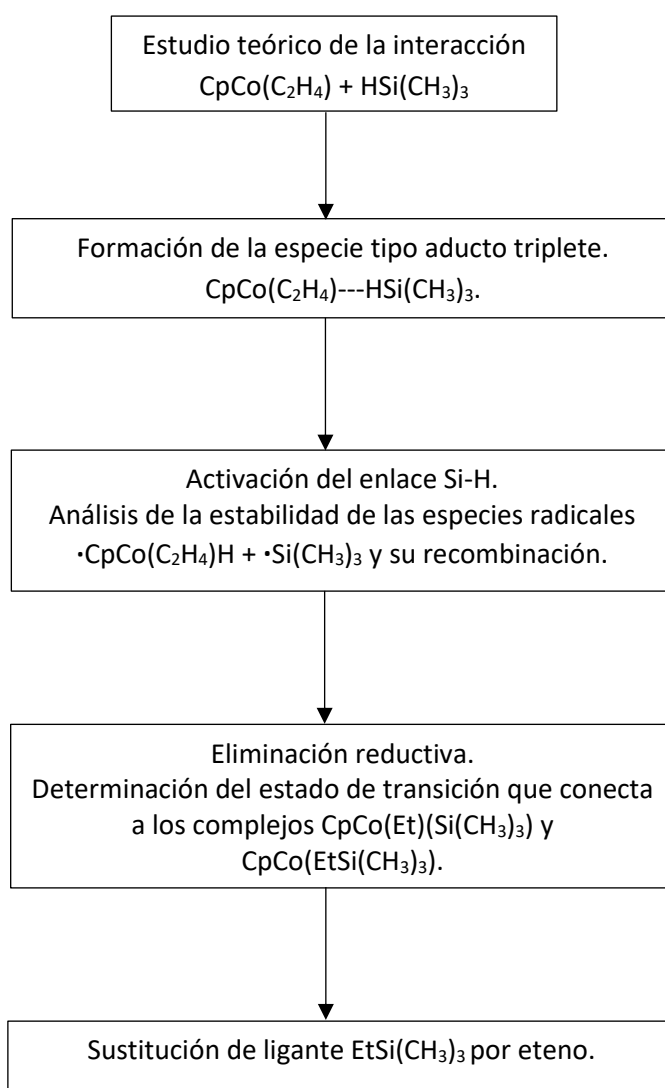
- El esquema de dos reacciones secuenciales de radicales. Como se muestra en la Figura 20, el átomo metálico abstrae al H para generar los radicales $\cdot\text{CpM}(\text{CO})_n\text{H} + \cdot\text{R}(\text{CH}_3)_3$, los cuales pueden reaccionar entre sí para obtener el producto de inserción con multiplicidad de espín triplete o singulete.

Figura 20. Esquema de dos reacciones secuenciales de radicales en la activación de enlaces R-H mediante complejos metálicos ciclopentadienil carbonil.



Adicionalmente, se estudió una alternativa al ciclo catalítico sugerido por Gandon y colaboradores²⁴ para la activación del enlace Si-H en la hidrosililación catalítica del eteno. Como sistema modelo se eligió la interacción de la especie activa $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)$ con trimetilsilano. En la Figura 21 se presentan las etapas a analizadas en la presente contribución.

Figura 21. Metodología utilizada para el estudio de la hidrosililación de alquenos considerando la reacción $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4) + \text{HSi}(\text{CH}_3)_3$.



El estudio de la eliminación reductiva y la sustitución de ligante en la hidrosililación catalítica de eteno han sido analizadas en estudios previos a nivel DFT y no exhiben diferencias en la multiplicidad de espín entre productos y reactivos, por lo cual únicamente fueron estudiadas a nivel PBE0/def2-TZVP.

Para las interacciones restantes se exploró la superficie de energía potencial mediante cálculos de estructura electrónica a nivel DFT- PBE0/def2-TZVP. Los puntos estacionarios detectados fueron caracterizados como mínimos energéticos o estados de transición mediante análisis de frecuencia al mismo nivel de cálculo. Asimismo, la conectividad entre los puntos estacionarios se verificó mediante cálculos IRC. Adicionalmente, a partir de las geometrías obtenidas para los

puntos estacionarios a nivel PBE0/def2-TZVP se realizaron cálculos de energía de punto simple CASSCF-MRMP2/def2-TZVP.

Para la aplicación del esquema de dos reacciones secuenciales se calculó la energía relativa CASSCF-MRMP2/def2-TZVP de las asíntotas de radicales $\cdot\text{CpML}_n\text{H} + \cdot\text{R}(\text{CH}_3)_3$ correspondientes a los estados triplete y singlete, tomando en cuenta las geometrías obtenidas a nivel PBE0/def2-TZVP. Posteriormente, se calcularon las curvas de energía potencial para la recombinación de los fragmentos radicales que conduce a los productos de inserción singlete $\text{CpL}_n\text{H-M-R}(\text{CH}_3)_3$. Estas curvas se obtuvieron mediante cálculos de optimización parcial de geometría a nivel PBE0, a diferentes distancias fijas M-R (de 15 Å a 2 Å) de los fragmentos $\cdot\text{CpML}_n\text{H} + \cdot\text{R}(\text{CH}_3)_3$. Asimismo, se calculó la energía CASSCF-MRMP2/def2-TZVP para cada uno de los puntos correspondientes a las curvas de energía potencial asociadas a la recombinación de los radicales.

Los cálculos de punto simple CASSCF se realizaron con un espacio activo que considera 10 electrones en 7 orbitales activos. Este espacio genera en cada caso alrededor de 200 funciones de configuración de estado (CSF's). Para describir las reacciones de activación y funcionalización estudiadas, el espacio activo considera los orbitales tipo s y d del metal correspondiente y orbitales tipo s y p de los átomos de carbono, silicio y estaño, dependiendo de la interacción estudiada. El orbital no metálico que determina la multiplicidad de espín de la asíntota triplete o singlete de las especies radicales fue incluido en todos los casos en el espacio activo. Los orbitales activos utilizados para la etapa CASSCF fueron usados como espacio activo para los cálculos MRMP2.

Para todos los átomos se consideraron las bases gaussianas def2-TZVP desarrolladas por Weigend y Ahlrichs.⁶¹⁻⁶³ Adicionalmente, para los átomos de rodio, estaño, niobio y tántalo se utilizaron los pseudopotenciales desarrollados por Dolg.⁶⁴⁻⁶⁶

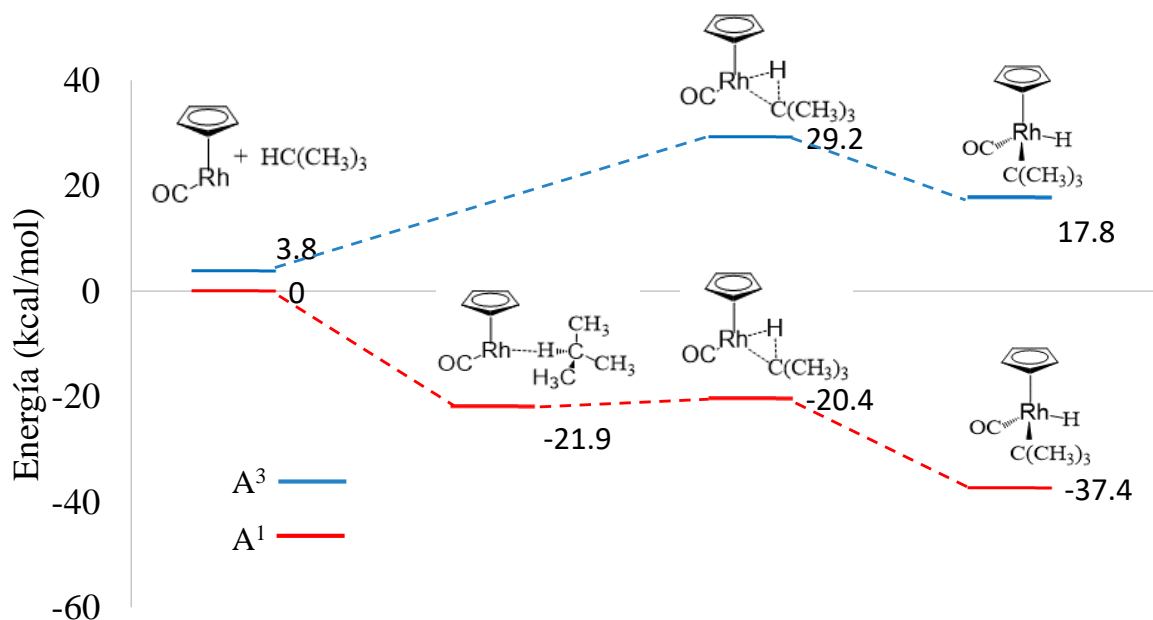
Los cálculos DFT-PBE0 y CASSCF-MRMP2 se realizaron utilizando los códigos Gaussian 09 y GAMESS, respectivamente.⁶⁷⁻⁶⁸

8. Resultados y Discusión

8.1 Reacciones de CpRh(CO) con CH(CH₃)₃ y SiH(CH₃)₃

En la Figura 22 se muestra el perfil energético para la adición oxidante del enlace C–H de la molécula CH(CH₃)₃ al complejo CpRh(CO). Los reactivos en estado basal poseen una multiplicidad de espín singulete y el primer estado excitado exhibe una multiplicidad de espín triplete. El canal singulete evoluciona hacia un mínimo energético que se localiza 21.9 kcal/mol por debajo de los reactivos en estado basal. Este mínimo corresponde a un aducto en el que no se observan variaciones importantes en los parámetros geométricos respecto a los reactivos. Posteriormente, este canal conduce a la formación del producto de inserción Cp(CO)H–Rh–C(CH₃)₃, después de superar una pequeña barrera energética de 1.5 kcal/mol. El mínimo energético correspondiente a la estructura insertada se localiza 37.4 kcal/mol por debajo del estado basal de los reactivos.

Aunque los reactivos en estado triplete se encuentran solamente a 3.8 kcal/mol por encima del estado basal singulete, el canal triplete es menos favorecido energéticamente y sólo se localizó un mínimo a 17.8 kcal/mol sobre el estado basal, el cual corresponde a la estructura insertada. Por tanto, el mínimo asociado a la estructura insertada singulete representa al mínimo global. Experimentalmente, se han reportado productos de inserción con multiplicidad singulete para las reacciones de CpRhCO con diferentes alcanos, lo cual coincide con los resultados obtenidos.¹⁵ De las interacciones investigadas en la presente contribución, ésta es la única en la cual se encontraron estados de transición correspondientes a la adición oxidante a través de los canales de reacción singulete y triplete.

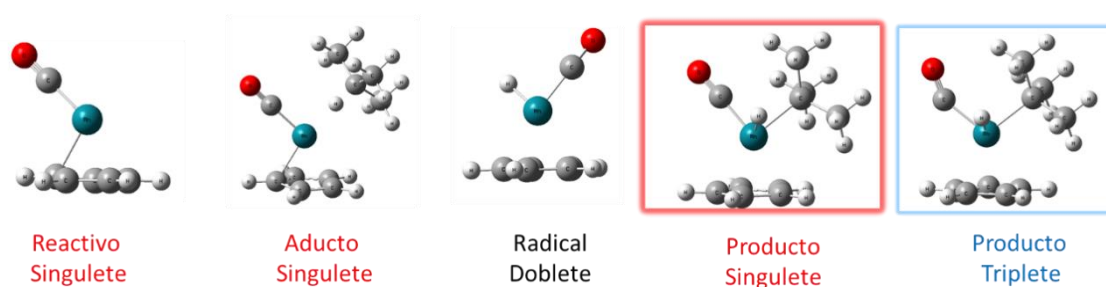
Figura 22. Perfil energético CASSCF-MRMP2 asociados a la interacción $\text{CpRh}(\text{CO}) + \text{HC}(\text{CH}_3)_3$.

Adicionalmente, se analizó si esta interacción puede interpretarse considerando un esquema de dos reacciones secuenciales. Sin embargo, los radicales $\cdot\text{RhCp}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ son inaccesibles energéticamente porque se localizan 46.5 kcal/mol sobre los reactivos en estado basal. Por lo tanto, la formación del producto $\text{Cp}(\text{CO})\text{H}-\text{Rh}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ singulete no puede ocurrir mediante la formación y recombinación de los radicales $\cdot\text{RhCp}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$. De este modo, la activación del enlace C-H mediante CpRhCO debe llevarse a cabo vía la adición oxidante a través del canal singulete.

Tabla 1. Parámetros geométricos correspondientes a los puntos estacionarios de la interacción $\text{CpRh}(\text{CO}) + \text{CH}(\text{CH}_3)_3$, calculados a nivel PBE0/def2-TZVP.

	Reactivo $\text{CpRh}(\text{CO})$ singlete	Aducto singlete	Radical $\cdot\text{CpRh}(\text{CO})\text{H}$ doblete	Producto $\text{Cp}(\text{CO})\text{HRhSi}(\text{CH}_3)_3$ triplete	Producto $\text{Cp}(\text{CO})\text{HRhSi}(\text{CH}_3)_3$ singlete
Ángulo en grados					
Rh-C-O	179.4	179.6	177.2	147.4	177.7
Distancia en Å					
Rh-	-	2.86	-	1.96	2.14
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$					
Rh-CO	1.82	1.82	1.84	2.13	1.82
Rh-H	-	1.85	1.56	1.53	1.54

Figura 23. Estructuras asociadas a la interacción $\text{CpRh}(\text{CO}) + \text{CH}(\text{CH}_3)_3$, calculadas a nivel PBE0/def2-TZVP. El color gris claro corresponde a los hidrógenos, el gris oscuro a los carbonos, el color rojo identifica a los oxígenos y el verde a los átomos de rodio



Como se muestra en la Tabla 1 y en la Figura 23, los parámetros geométricos asociados al enlace Rh-CO en el producto de inserción singlete no presentan cambios con respecto a los reactivos. Sin embargo, el producto triplete presenta una disminución en el ángulo Rh-C-O, así como una elongación en el enlace Rh-CO y la distancia Rh-C(CH₃)₃ es menor que en el producto de inserción singlete. Es importante notar que en las reacciones de activación de enlaces R-H mediante

complejos ciclopentadienil carbonil analizadas en la presente contribución, el único producto de inserción triplete encontrado fue el complejo $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-C}(\text{CH}_3)_3$. Esto podría deberse a que el aumento del número de ligantes en el producto de inserción triplete modifica la interacción del carbonilo y el átomo metálico.

En la Figura 24 se presenta el perfil energético para la interacción del $\text{CpRh}(\text{CO})$ con trimetilsilano. El producto de inserción singulete $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-Si}(\text{CH}_3)_3$ fue localizado 25.9 kcal/mol por debajo de los reactivos en estado basal singulete. Sin embargo, no se detectaron canales de reacción que conecten a los reactivos con el producto de inserción, asociados a la reacción de adición oxidante. El canal que emerge del primer estado excitado triplete de los reactivos únicamente conduce a un mínimo poco profundo, presumiblemente vinculado a una interacción débil entre los reactivos $\text{CpRh}(\text{CO})\cdots\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$.

Figura 24. Perfil energético CASSCF-MRMP2 asociados a la interacción $\text{CpRh}(\text{CO}) + \text{SiH}(\text{CH}_3)_3$.

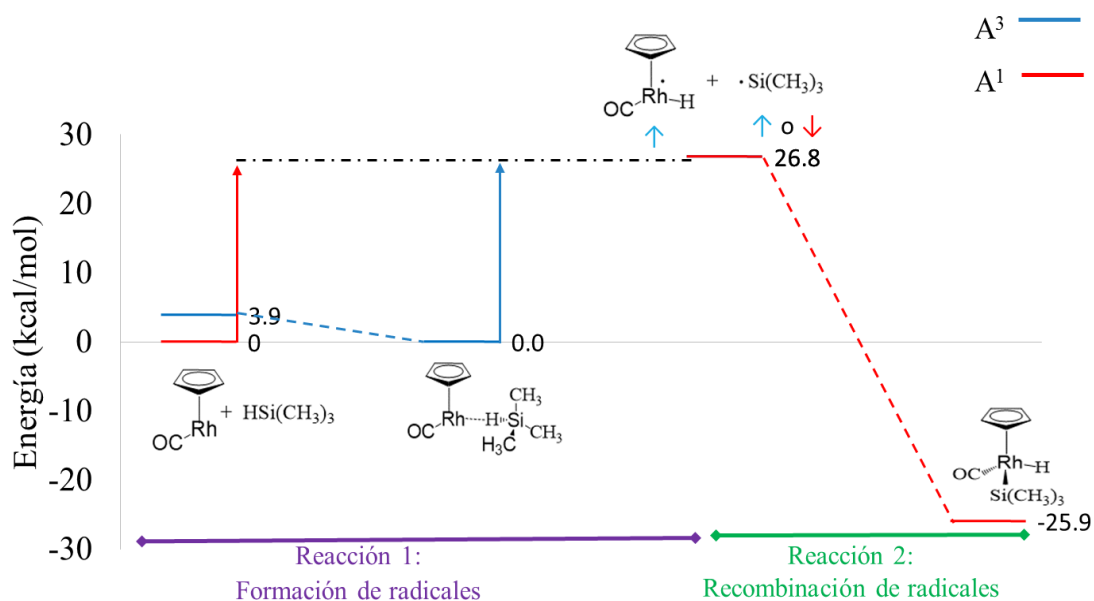


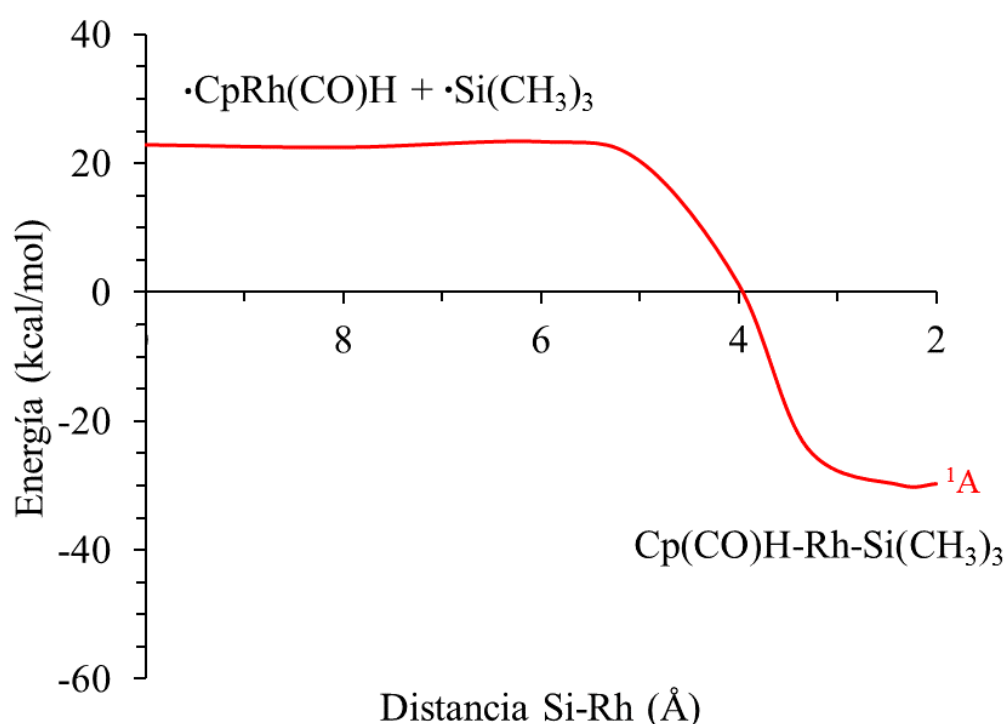
Tabla 2. Principales contribuciones para la configuración dominante de los estados triplete y singlete de las especies radicales, a nivel CASSCF

Ocupación						
·RhCp(CO)H + ·C(CH₃)₃						
¹ A	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↓
³ A	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
	(s + p _x + p _y) _{Rh} +(s) _C	(d _x ² - d _y ²) _{Rh}	(s + p _y - d _x ² + d _y ² - d _{xy} + d _{xz} - d _{yz}) _{Rh} + (s) _H	(d _{yz} - d _x ²) _{Rh}	(s - d _x ² + d _z ² - d _{xy} - d _{xz} + d _{yz}) _{Rh}	(s + p _y + p _z) _C
·RhCp(CO)H + ·Si(CH₃)₃						
¹ A	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↓
³ A	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
	(s + p _x + p _y) _O + (s) _C	(s + p _x + p _z) _O +(s) _C	(d _x ² - d _y ² + d _{xy} + d _{xz} + d _{yz}) _{Rh}	(-d _x ² - d _y ² + d _z ² - d _{xz}) _{Rh}	(s - d _z ² - d _{xz} ² + d _{yz}) _{Rh}	(s + p _z) _{Si}

Esta descripción no es consistente con los resultados obtenidos a partir de las determinaciones experimentales realizadas para este tipo de interacciones. En efecto, para la reacción de CpRh(CO) con trietilsilano se ha detectado la estructura insertada singlete.¹¹ Por esta razón, se investigó la posible formación del producto a través del esquema de dos reacciones secuenciales. Este esquema consiste en la abstracción del átomo de hidrógeno de la molécula orgánica para generar especies radicales. Como se muestra en el perfil de reacción (Figura 24), el fragmento radical metálico doblete ·CpRh(CO)H tiene un electrón desapareado con orientación de espín alfa representado por flecha azul y el radical no metálico doblete ·Si(CH₃)₃ presenta un electrón desapareado que puede tener una orientación de espín alfa o beta que se denota con las flechas azul y roja respectivamente. Esta descripción es consistente con la información de la tabla 2, la cual muestra configuraciones casi idénticas para los estados triplete y singlete de los radicales ·CpRh(CO)H + ·Si(CH₃)₃ y la única variación es la orientación del espín del fragmento no metálico. Además, en la Tabla 1 del apéndice se observa que la energía de ambos estados electrónicos (triplete y singlete) de estos radicales es de 26.8 kcal/mol sobre los reactivos en estado basal singlete. Las características mencionadas permiten que la recombinación de los fragmentos radicales pueda ocurrir a través de los canales de reacción singlete y triplete. Es importante notar que las reacciones involucradas en el esquema de dos reacciones secuenciales siguen el principio de conservación de espín. Mientras la recombinación

de las especies radicales a través del canal singulete conduce a la formación de la especie insertada $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-Si}(\text{CH}_3)_3$ (Figura 25), el canal triplete correspondiente conduce a trayectorias repulsivas que involucran la disociación del enlace Rh-CO. Esto coincide con la elongación del enlace correspondiente en el producto de inserción triplete $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-C}(\text{CH}_3)_3$, encontrado en la activación C-H mediante $\text{CpRh}(\text{CO})$. En estudios previos, el esquema de dos reacciones secuenciales se ha aplicado únicamente para interacciones en las cuales los reactivos y productos tienen una multiplicidad de espín diferente.³⁹⁻⁴¹ Sin embargo, este esquema permite explicar también la formación del producto de inserción $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-Si}(\text{CH}_3)_3$, el cual posee la misma multiplicidad de espín que el estado basal de los reactivos.

Figura 25. Curva de energía potencial para la recombinación de las especies radicales $\text{CpRh}(\text{CO})\text{H} + \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ a nivel CASSCF-MRMP2



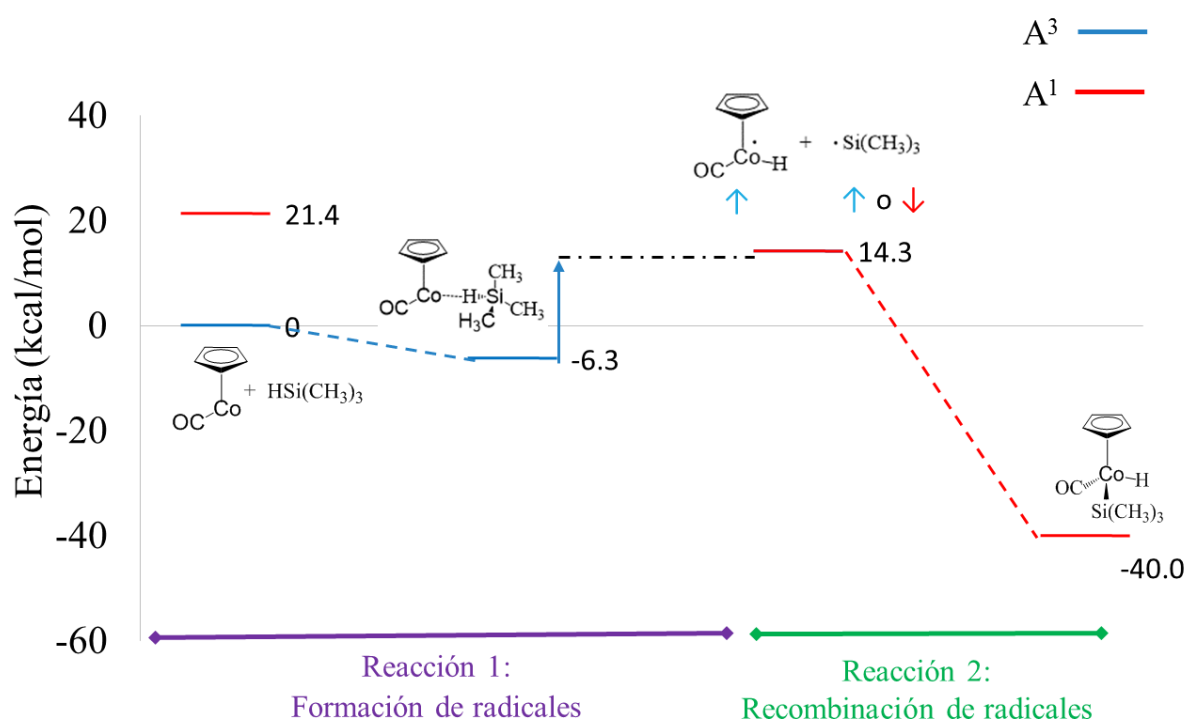
8.2 Reacciones de $\text{CpCo}(\text{CO})$ con $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$, $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ y $\text{SnH}(\text{CH}_3)_3$.

En el presente estudio se exploraron también las trayectorias de reacción asociadas a las activaciones de los enlaces R-H (R=C, Si y Sn) del trimetilmetano, trimetilsilano y trimetilestaño mediante el complejo $\text{CpCo}(\text{CO})$. De forma interesante, los productos $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Co-Si}(\text{CH}_3)_3$ y $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Co-Sn}(\text{CH}_3)_3$ detectados experimentalmente para las reacciones de inserción en los enlaces Si-H y Sn-H poseen una multiplicidad de espín singulete, mientras el estado basal de los

reactivos es triplete.⁵⁻⁸ Por otro lado, se encontró que el complejo CpCo(CO) no activa el enlace C-H en alcanos. Se ha sugerido que esta reacción no ocurre porque el producto de inserción debe poseer una multiplicidad de espín singlete que difiere a la de los reactivos en estado basal triplete. Así, la activación C-H mediante el compuesto CpCo(CO) estaría prohibida por espín y no se lleva a cabo.⁸

De forma semejante a la interacción de trimetilsilano con CpRhCO (Figura 24), para las reacciones de activación del enlace C-H llevadas a cabo por el complejo CpCo(CO) no se detectaron trayectorias que conecten a los reactivos con productos de inserción vía un mecanismo de adición oxidante. Por esta razón, se analizó la posibilidad de aplicar el esquema de dos reacciones secuenciales de radicales a estas interacciones.

Figura 26. Perfil energético CASSCF-MRMP2 asociados a la interacción CpCo(CO) + SiH(CH₃)₃.



En la Figura 26 se muestra el perfil de reacción para la interacción de trimetilsilano con CpCo(CO). Los reactivos en el estado excitado singlete se localizan 21.4 kcal/mol sobre los correspondientes al estado basal triplete. Asimismo, no se encontraron canales de reacción singlete que conduzcan a la formación del producto de inserción Cp(CO)H-Co-Si(CH₃)₃. El canal que emerge de los reactivos en estado basal triplete conduce a la formación del aducto

$\text{CpCo(CO)}\cdots\text{HSi(CH}_3)_3$ que posee una energía relativa de -6.3 kcal/mol con respecto a los reactivos. La abstracción del átomo de hidrógeno del trimetilsilano mediante CpCo(CO) da lugar a la formación de las especies radicales $\cdot\text{CpCo(CO)H} + \cdot\text{Si(CH}_3)_3$, las cuales se encuentran 14.3 kcal/mol por encima de los reactivos en estado basal. Así, la diferencia de energía entre el aducto y las especies radicales es de 20 kcal/mol, por lo que la formación de los fragmentos radicales es energéticamente viable. De forma semejante a las interacciones analizadas para el complejo CpRh(CO) , los estados triplete y singulete de los radicales $\cdot\text{CpCo(CO)H} + \cdot\text{Si(CH}_3)_3$ están degenerados. Asimismo, las configuraciones electrónicas para estos estados solo difieren en la orientación del espín del fragmento no metálico (Tabla 3). Por esta razón, los fragmentos radicales pueden recombinarse en una segunda reacción a través de ambos canales de espín. La reacción de recombinación a través del canal singulete conduce a la formación de un producto de inserción $\text{Cp(CO)H-Co-Si(CH}_3)_3$ el cual se encuentra 40 kcal/mol por debajo de los reactivos en estado basal (Figura 27). Por otra parte, no se detectaron canales de reacción tripletes que conecten a los radicales con algún producto de inserción. Este resultado coincide con los estudios experimentales sobre la reacción de activación del enlace Si-H mediante CpCo(CO) , para la cual se detecta el producto de inserción singulete.¹¹ Es importante resaltar que las reacciones de formación y recombinación de radicales permiten explicar la diferencia entre la multiplicidad de espín de productos y reactivos.

Figura 27. Curva de energía potencial para recombinación de las especies radicales $\text{CpCo(CO)H} + \text{Si(CH}_3)_3$ obtenidas a nivel CASSCF-MRMP2

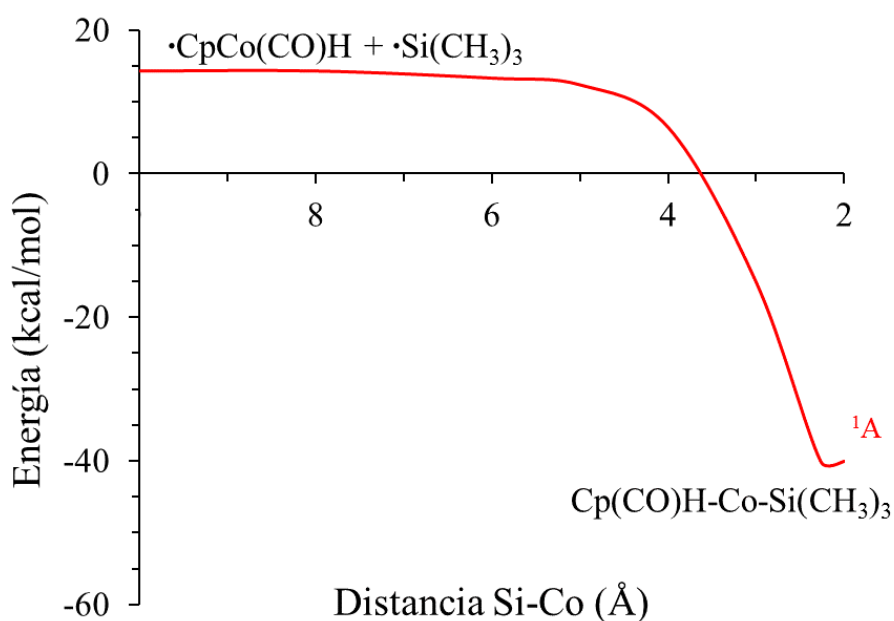


Tabla 3. Principales contribuciones para la configuración dominante de los estados triplete y singlete de las especies radicales $\cdot\text{CpCo}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{R}(\text{CH}_3)_3$.

Ocupación						
$\cdot\text{CpCo}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$						
^1A	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow
^3A	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
	$(p_x)_{\text{Si}} + (p_z + p_x)_{\text{C}}$	$(p_x)_{\text{Si}} + (p_x - p_y)_{\text{C}}$	$(s+d_{xz} - d_{xy} - d_{yz})_{\text{Co}} + (s)_h$	$(d_x^2 - d_y^2 - d_{xy} - d_{xz} + d_{yz})_{\text{Co}}$	$(s+d_z^2 - d_y^2 - d_{xz})_{\text{Co}}$	$(p_z)_{\text{Si}}$
$\cdot\text{CpCo}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$						
^1A	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow
^3A	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
	$(p_x)_{\text{Co}}$	$(p_{y+pz})_{\text{Co}}$	$(d_x^2 - d_y^2 - d_{yz} + d_{xz})_{\text{Co}} + (s)_h$	$(d_z^2 - d_{xz} - d_{xz})_{\text{Co}}$	$(d_z^2 + d_{xz} + d_{yz})_{\text{Co}}$	$(s + p_z)_{\text{Sn}}$
$\cdot\text{CpCo}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$						
^1A	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow
^3A	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
	$(s)_H + (s)_{\text{Ccp}}$	$(d_y^2 - d_z^2 - d_{xz} + d_{yz})_{\text{Co}}$	$(s+p_x)_{\text{Ccp}(20,18,16)}$	$(s+p_y)_{\text{Ccp}(16,14)}$	$(d_z^2 + d_{xz} + d_{yz} + d_{xy} + d_x^2)_{\text{Co}}$	$(s + p_z)_{\text{C}}$

Como se muestra en la Figura 28, la activación del enlace Sn-H por el compuesto $\text{CpCo}(\text{CO})$ presenta un comportamiento semejante a la activación del enlace Si-H. A partir de los reactivos en estado basal triplete emerge un canal que conecta con el aducto $\text{CpCo}(\text{CO})\cdots\text{HSn}(\text{CH}_3)_3$, el cual se encuentra a 14 kcal/mol por debajo de los reactivos en el estado basal. Las especies radicales $\cdot\text{CpCoCOH} + \cdot\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ se localizan 13.4 kcal/mol por encima del estado basal de referencia. De manera análoga a la activación Si-H, los radicales son asequibles energéticamente, por lo cual se pueden unir en una segunda reacción de recombinación. Debido a que los estados triplete y singlete de las especies radicales se encuentran degenerados, la recombinación puede llevarse a cabo a través dos canales de reacción con diferente multiplicidad de espín. Mientras que no se encontraron canales triplete que conduzcan a la formación del producto de inserción, la recombinación de los radicales a través del canal

singlete conduce a la formación del producto $\text{Cp}(\text{CO})\text{H}-\text{Co}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, el cual se localiza 47.3 kcal/mol por debajo de los reactivos (Figura 29).

Figura 28. Perfil energético CASSCF-MRMP2 asociados a la interacción $\text{CpCo}(\text{CO}) + \text{SnH}(\text{CH}_3)_3$.

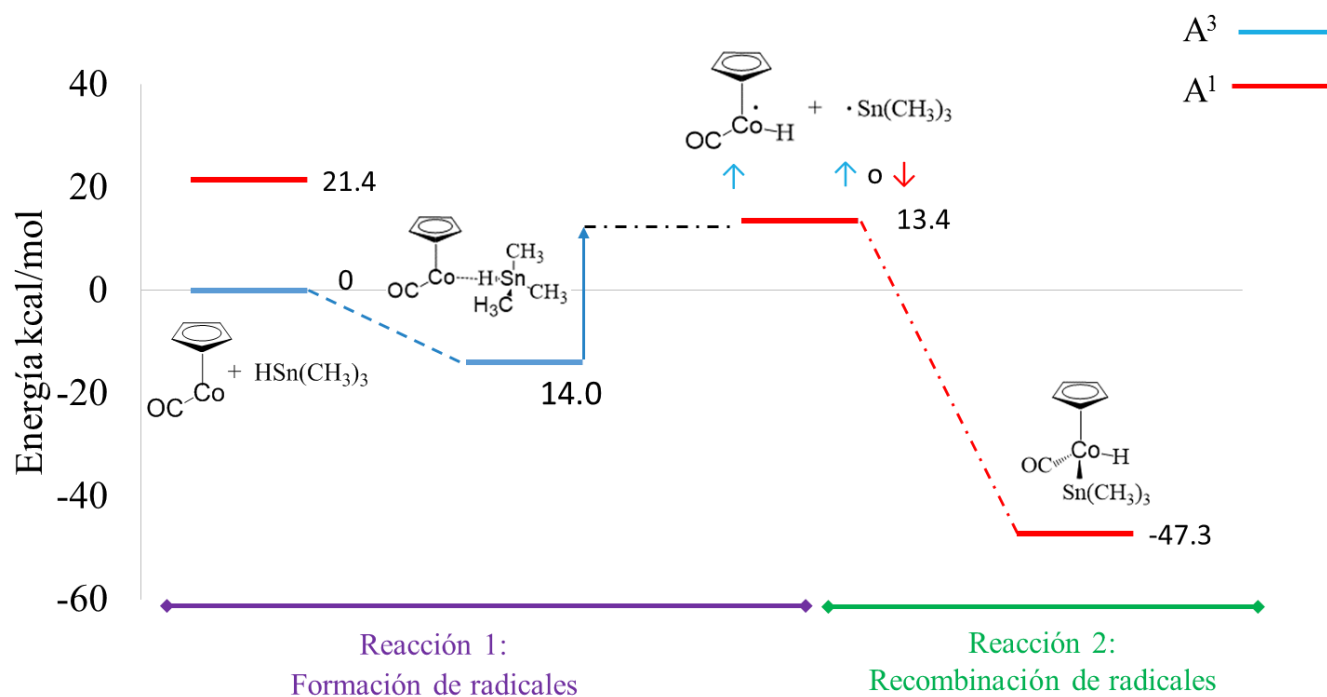
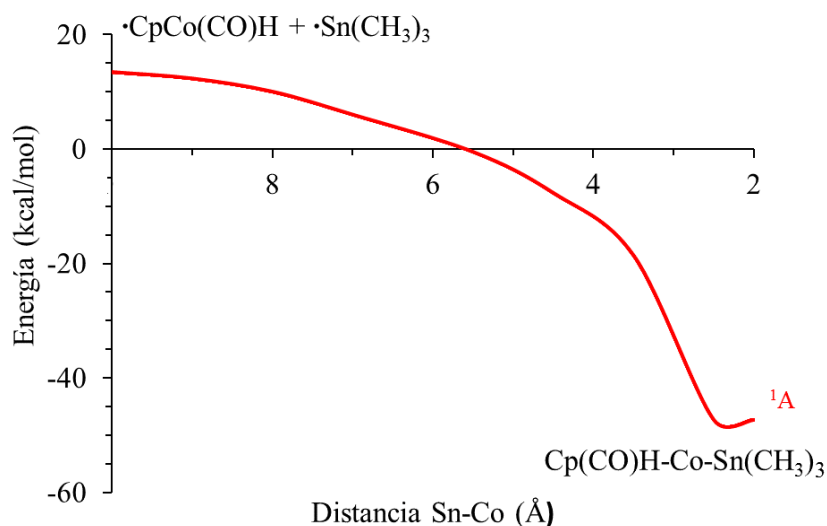


Figura 29. Curva de energía potencial para la recombinación de las especies radicales $\cdot\text{CpCo}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ obtenida a nivel CASSCF-MRMP2.



Así, el esquema propuesto permite predecir productos singulete para las reacciones de trimetilsilano y trimetilestaño con el complejo $\text{CpCo}(\text{CO})$ a partir del estado basal triplete de los reactivos. Estos resultados son paralelos a los obtenidos experimentalmente para las reacciones de este complejo metálico con trietilsilano y tributilestaño, para los cuales los productos de inserción son asignados como estados singulete.^{11,13} En estudios previos se ha sugerido que debe existir una interacción entre los estados triplete y singulete para que pueda ocurrir la reacción de activación Si-H y Sn-H a través del canal singulete.^{11,13,14} El esquema propuesto en la presente contribución permite explicar la diferente multiplicidad de espín entre los reactivos y los productos detectados sin considerar interacciones entre estados de distinta multiplicidad de espín.

Aunque no existen estudios teóricos al respecto, algunos autores han sugerido que los puntos de cruce entre superficies de energía potencial de distinta multiplicidad, denominados cruces de mínima energía (MECPs, por sus siglas en inglés), podrían explicar la diferencia en la multiplicidad de espín entre los reactivos y los productos encontrada para las activaciones de los enlaces Si-H y Sn-H mediante el compuesto $\text{CpCo}(\text{CO})$.¹¹⁻¹⁴ Carreón y colaboradores han analizado teóricamente la reacción de $\text{CpCo}(\text{CO})$ con metano. Estos autores reportan que a partir de los reactivos en estado basal triplete emerge un canal que conduce a un punto de cruce entre las superficies de energía potencial singulete y triplete, que es accesible energéticamente; por tal motivo, de acuerdo con estos investigadores, estos estados electrónicos pueden interactuar entre sí.²⁰ Esto implica que la reacción podría proseguir a través del canal singulete y conducir al producto de inserción $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Co-CH}_3$. Sin embargo, en los estudios experimentales para la activación del enlace C-H en alcanos mediante $\text{CpCo}(\text{CO})$ no se detecta al producto de inserción correspondiente.¹⁵ Adicionalmente, se ha sugerido que esta reacción de activación no se lleva a cabo porque está prohibida por espín.⁸ Estas descripciones muestran que los modelos teóricos aplicados previamente en la descripción de las activaciones de los enlaces C-H, Si-H y Sn-H presentan inconsistencias y limitaciones.

En la presente contribución se investigó también la interacción del trimetilmetano con el complejo $\text{CpCo}(\text{CO})$ (Figura 30). Aunque no se encontraron canales de reacción de multiplicidad triplete o singulete asociados a la reacción de adición oxidante, se encontró un producto de inserción singulete $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Co-C}(\text{CH}_3)_3$. Este producto posee una energía muy cercana a la de los reactivos en estado basal triplete y podría pensarse que su formación es plausible. Sin embargo, en el perfil de reacción para esta interacción se muestra que la formación de las especies radicales $\cdot\text{CpCoCOH} + \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$, no es energéticamente viable. A partir de los reactivos

en el estado basal triplete emerge un canal de reacción que conecta con un aducto que se localiza 22.2 kcal/mol por debajo de los reactivos. Por otra parte, las asíntotas correspondientes a las especies radicales $\cdot\text{CpCoCOH} + \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$, poseen una energía de 58.2 kcal/mol con respecto a los reactivos en estado basal. Así, los fragmentos radicales son inaccesibles energéticamente debido a se requieren un poco más 80 kcal/mol para alcanzarlos a partir del aducto formado al inicio de la reacción. Como se observa en Figura 31, la recombinación de los radicales a través del canal singlete conduce a la formación del producto de inserción singlete; no obstante, la formación de este producto no se lleva a cabo porque la reacción de formación de radicales es inaccesible. Esta descripción es consistente con las observaciones experimentales para este tipo de reacciones, ya que no se han detectado productos para la reacción de alcanos con este complejo.¹⁵

Figura 30. Perfil energético CASSCF-MRMP2 asociados a la interacción $\text{CpCo}(\text{CO}) + \text{CH}(\text{CH}_3)_3$.

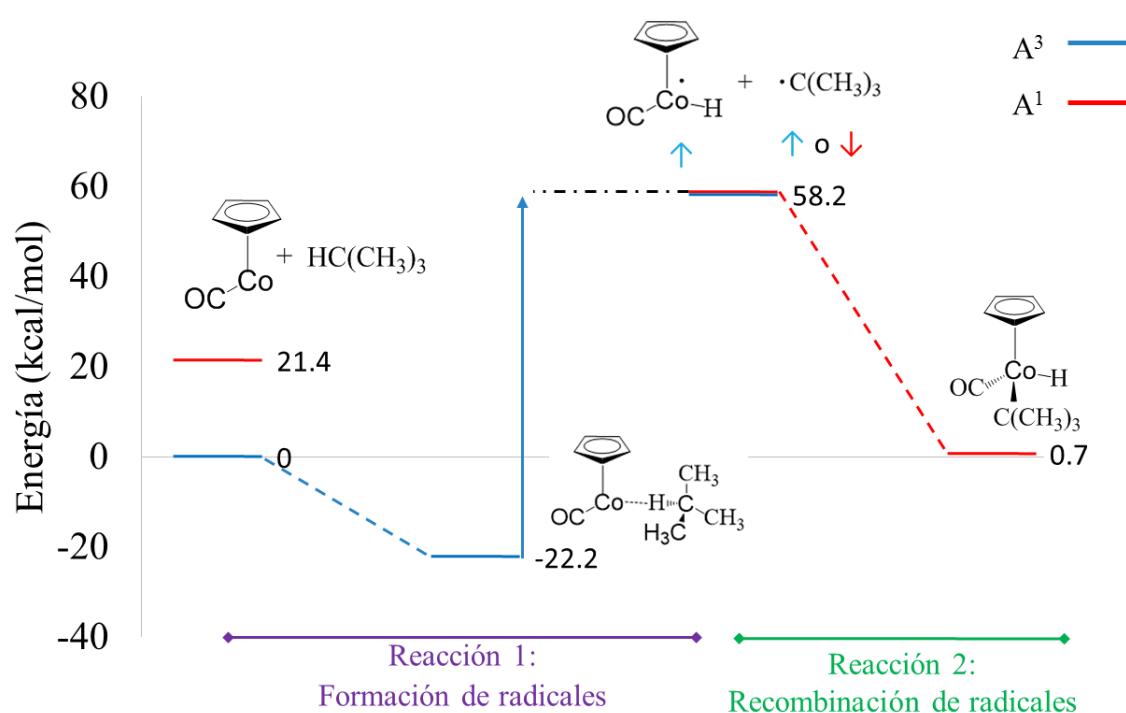
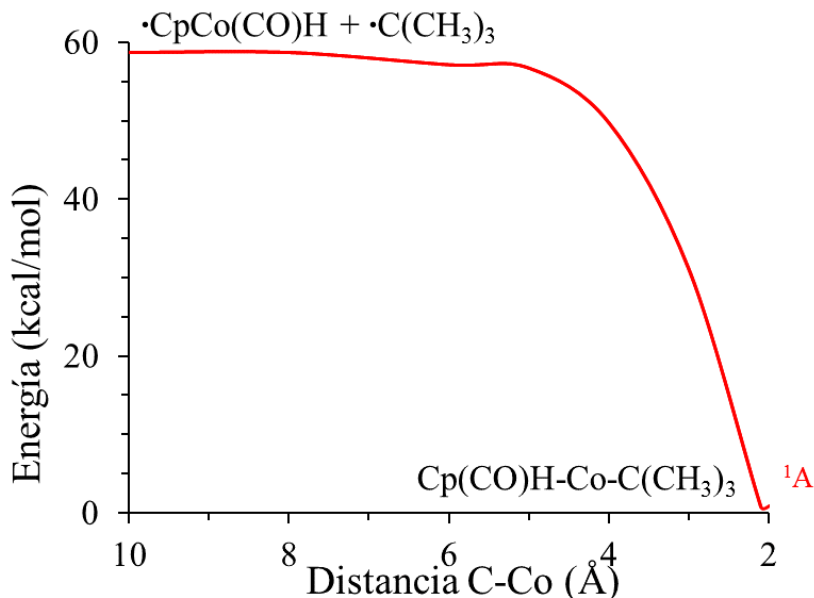


Figura 31. Curva de energía potencial para recombinación de las especies radicales CpCo(CO)H + Si(CH₃)₃ a nivel CASSCF-MRMP2.



Es importante notar que las moléculas RH(CH₃)₃ contienen átomos trisustituidos del grupo 14. Las asíntotas de las especies radicales asociadas a las activaciones de los enlaces Si-H y Sn-H mediante CpCo(CO) son considerablemente más favorecidas que la correspondiente a la activación del enlace C-H. Asimismo, las estructuras de las especies involucradas para estas interacciones presentan ciertas variaciones. En la Tabla 4 y la Figura 32 se muestran comparativamente las estructuras de las especies tipo aducto y de los productos de inserción correspondientes a las interacciones de trimetilmetano, trimetilsilano y trimetilestano con CpCo(CO). Para las especies tipo aducto el ángulo Co-H-R es lineal cuando R es el átomo de carbono y disminuye gradualmente para silicio y estaño, lo cual coincide con una ligera elongación del enlace Sn-H del trimetilestano. Además, en las especies radicales R(CH₃)₃ tiende a disminuir su estructura plana de acuerdo al orden C(CH₃)₃ > Si(CH₃)₃ > Sn(CH₃)₃, lo cual se refleja en una disminución en el ángulo C-R-C, el cual obedece la misma tendencia (Figura 33).

Tabla 4. Parámetros geométricos para los aductos y algunos reactivos asociados a las activaciones R-H mediante CpCo(CO) (R=C, Si y Sn), calculados a nivel PBE0/def2-TZVP.

	HC(CH ₃) ₃	HSi(CH ₃) ₃	HSn(CH ₃) ₃	Cp(CO)Co-- HC(CH ₃) ₃ Triplete	Cp(CO)Co-- HSi(CH ₃) ₃ Triplete	Cp(CO)Co-- HSn(CH ₃) ₃ Triplete
Distancia en Å						
R-CH ₃	1.52	1.87	2.14	1.52	1.87	2.15
R-H1	1.1	1.49	1.72	1.1	1.52	1.78
Co-H	-	-	-	2.46	1.97	1.82
Co-C((CH ₃) ₃)	-	-	-	3.56	3.38	3.17
Ángulo en grados						
(Co-H1-R)	-	-	-	179.9	151.6	123.2

Figura 32. Estructura de las especies tipo aducto asociadas a las activaciones C-H, Si-H y Sn-H mediante CpCo(CO), calculadas a nivel PBE0/def2-TZVP. El color gris claro denota a los átomos de hidrógeno, el gris oscuro a los carbonos, el rojo a los oxígenos y el azul a los átomos de cobalto.

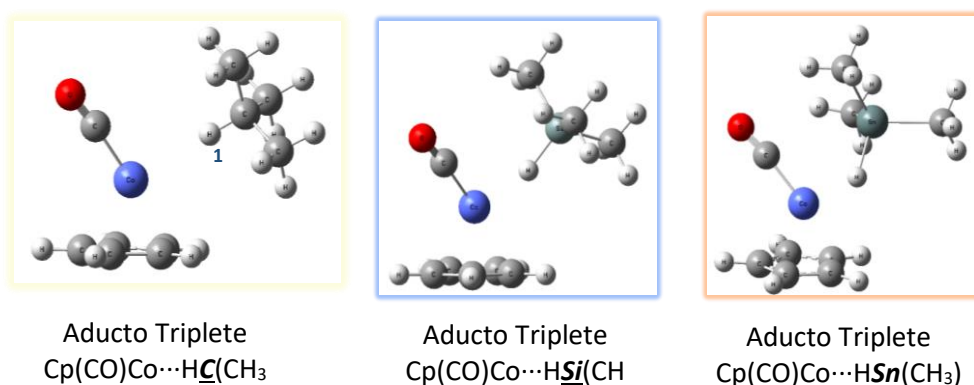


Figura 33. Estructuras calculadas a nivel PBE0/def2-TZVP, para las especies $C(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_3$ y $Sn(CH_3)_3$.

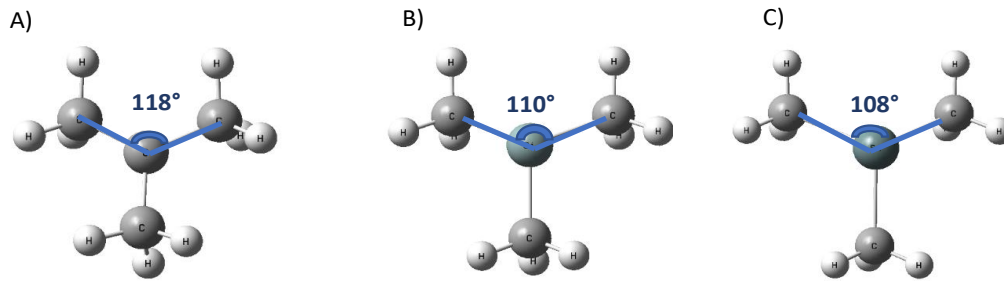


Tabla 5. Parámetros geométricos algunos puntos estacionarios asociados a las activaciones R-H mediante $CpCo(CO)$ ($R=C, Si$ y Sn), calculados a nivel PBE0/def2-TZVP.

	$CpCo(CO)$ triplete	$Cp(CO)CoH$ doblete	$Cp(CO)HCoC(CH_3)_3$ singulete	$Cp(CO)HCoSi(CH_3)_3$ singulete	$Cp(CO)HCoSn(C$ singulete
Distancia en Å					
Co- $R(CH_3)_3$	-	-	2.04	2.27	2.51
Co-CO	1.78	1.74	1.71	1.71	1.71
Co-H	-	1.48	1.44	1.46	1.46
R-H			2.31	2.09	2.45
Ángulo en grados					
(Co-C-O)	175	176.8	177.3	178.9	178

Como se muestra en la Tabla 5, la estructura de los productos de inserción exhibe un aumento en la distancia Co-R conforme R desciende en el grupo. Los parámetros estructurales asociados al enlace cobalto-carbonilo no presentan variaciones importantes con respecto al reactivo CpCo(CO). Asimismo, la distancia Co-H es ligeramente menor en el radical Cp(CO)CoH que en los productos de inserción Cp(CO)HCoR(CH₃)₃. Por otro lado, las energías relativas de los productos de inserción Cp(CO)HCoSi(CH₃)₃ y Cp(CO)HCoSn(CH₃)₃ son considerablemente menores que la correspondiente al compuesto Cp(CO)HCoC(CH₃)₃.

De acuerdo con los resultados discutidos anteriormente, el esquema de dos reacciones secuenciales de radicales permite interpretar las activaciones de los enlaces C–H, Si–H y Sn–H. Asimismo, explica la ausencia de productos para la reacción de activación del enlace C–H mediante CpCo(CO). Es importante notar que de acuerdo con este esquema, la reacción de formación de radicales no se lleva a cabo si estas especies no son energéticamente accesibles. Por tal motivo, la energía requerida para obtener las especies $\cdot\text{CpCoCOH} + \cdot\text{R}(\text{CH}_3)_3$ es de gran importancia. Asimismo, la reacción de recombinación de los radicales puede ocurrir mediante el canal singulete o triplete, permitiendo la formación de un producto con multiplicidad de espín diferente a la de los reactivos en estado basal. Los modelos previamente aplicados a este tipo de interacciones justifican la diferencia en la multiplicidad de espín considerando una sola etapa de reacción que involucra la inversión del espín en el MECP.¹¹⁻¹³ A diferencia de estos modelos, en el esquema de dos reacciones secuenciales se obedece el principio de conservación de espín. La aplicación de este esquema a las reacciones de activación mencionadas permite obtener descripciones consistentes con los resultados experimentales sobre las mismas.^{11,13,15}

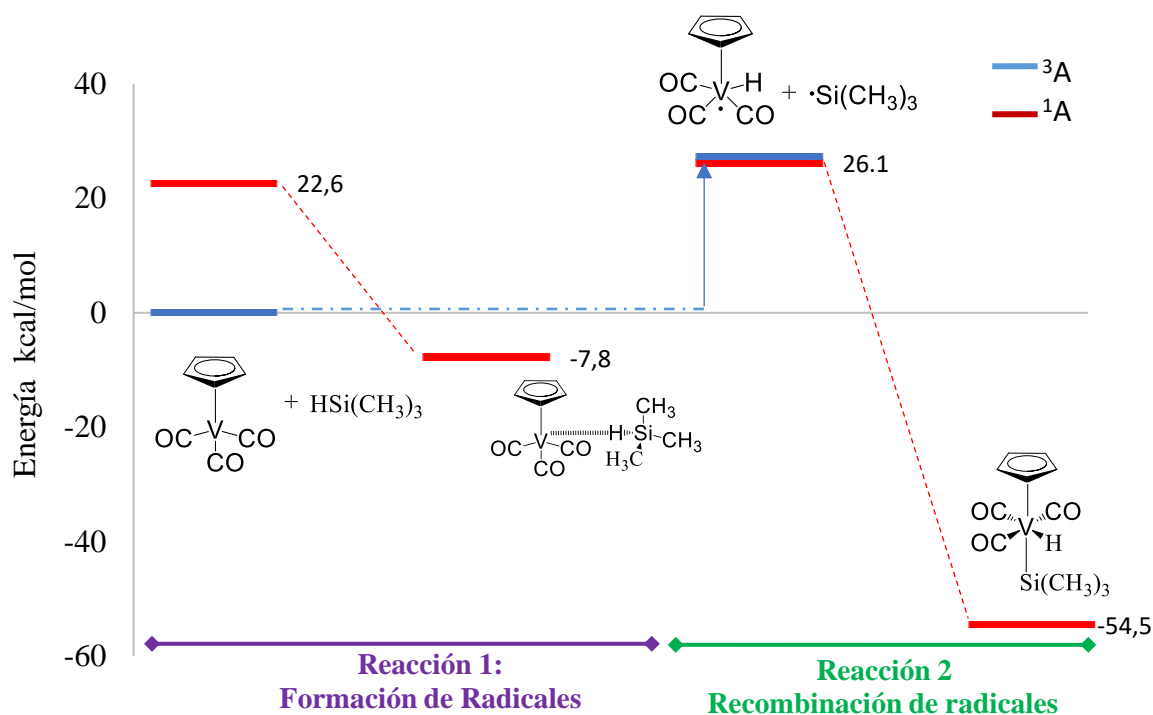
8.3 Activación del enlace Si-H por los complejos CpM(CO)₃ (M=V, Nb y Ta)

Se estudió la activación del enlace Si–H mediante CpV(CO)₃, CpNb(CO)₃ y CpTa(CO)₃. Estos complejos poseen un mayor número de ligantes carbonilos respecto a los compuestos que participan en las interacciones discutidas anteriormente y contienen metales deficientes en electrones. Usualmente, las reacciones de adición oxidante involucran complejos con átomos metálicos ricos en electrones. Sin embargo, se ha encontrado experimentalmente que el átomo de vanadio del complejo CpV(CO)₃ se inserta en el enlace Si–H del trietilsilano para generar el producto de inserción singulete. Cabe mencionar que la multiplicidad de espín de este producto es diferente a la correspondiente a los reactivos en el estado basal.¹⁰

En la Figura 34 se presenta el perfil de reacción para la interacción del trimetilsilano con $\text{CpV}(\text{CO})_3$. El estado singulete de los reactivos se localiza 22.6 kcal/mol sobre el estado basal triplete. El canal singulete conduce a la formación de un aducto $\text{CpV}(\text{CO})_3\text{---HSi}(\text{CH}_3)_3$, el cual posee una energía relativa de 7.8 kcal/mol con respecto a los reactivos en estado basal. No se encontraron canales singulete que conecten al aducto con el producto de inserción. Sin embargo, de forma semejante a las reacciones de los complejos monocarbonílicos $\text{CpCo}(\text{CO})$ discutidas anteriormente, los resultados para esta interacción se pueden interpretar en términos de un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales. En una primera reacción, el complejo de vanadio abstrae al átomo de hidrógeno del trimetilsilano para generar los radicales $\cdot\text{CpV}(\text{CO})_3\text{H}$ y $\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, que poseen una energía relativa de 26.1 kcal/mol (Tabla A. 2 del apéndice), con respecto a los reactivos en el estado basal. Las configuraciones de los estados triplete y singulete varían únicamente en el espín del fragmento no metálico (Tabla 6). La diferencia energética de 0.9 kcal/mol entre los estados triplete y singulete de los radicales se debe a las expansiones limitadas de los espacios multiconfiguracionales empleados para realizar los cálculos.

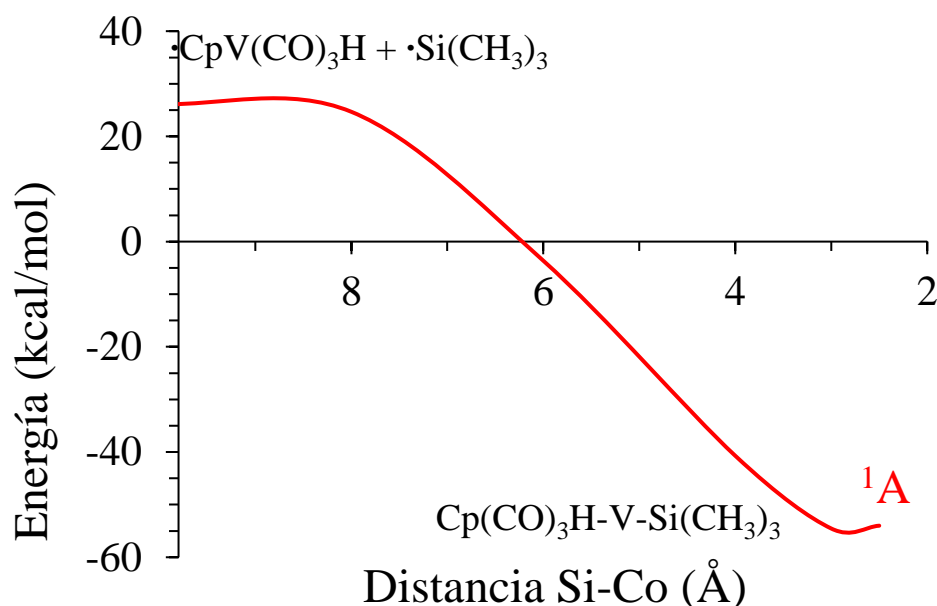
Tabla 6. Principales contribuciones para la configuración dominante de los estados triplete y singulete de las especies radicales $\cdot\text{CpV}(\text{CO})_3\text{H}$ y $\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Ocupación						
$\cdot\text{VCp}(\text{CO})_3\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$						
^1A	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow
^3A	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
	$(p_x+p_y)_V$	$(p_z+p_y)_V$	$(d_z^2 + d_{xy})_V$	$(d_{yz})_V$	$(d_x^2 - d_y^2 + d_{xz})_V$	$(s+p_z)_{\text{Si}}$

Figura 34. Perfil energético CASSCF-MRMP2 asociados a la interacción $\text{CpV}(\text{CO})_3 + \text{SiH}(\text{CH}_3)_3$.

Las especies radicales $\cdot\text{CpV}(\text{CO})_3\text{H}$ y $\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ se pueden recombinar en una segunda reacción a través del canal singlete para dar lugar a la formación del producto de inserción $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{H}-\text{V}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (Figura 35). Este complejo se encuentra 54.5 kcal/mol por debajo de los reactivos. En estudios realizados previamente para esta interacción se sugiere la existencia de una barrera de más de 60 kcal/mol asociada a la reacción de adición oxidante a través de la trayectoria que resulta de la interacción entre los canales triplete y singlete.²¹ De acuerdo con el esquema de reacción de dos reacciones secuenciales de radicales propuesto en la presente contribución, el proceso vía radicales es energéticamente viable, lo cual es consistente con los resultados experimentales mencionados anteriormente para esta interacción. Asimismo, este esquema permite interpretar el cambio en la multiplicidad de espín sin recurrir a modelos que involucran la interacción entre estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín.

Figura 35. Curva de energía potencial para recombinación de las especies radicales $\cdot\text{Cp}(\text{CO})_3\text{VH} + \cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ a nivel CASSCF-MRMP2

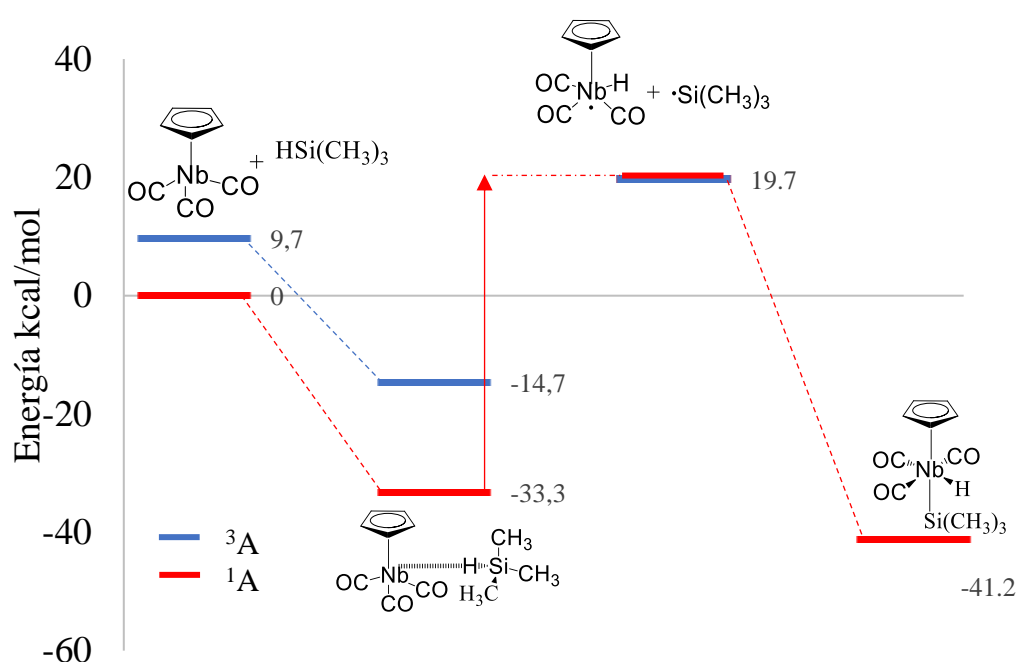


La activación del enlace Si-H mediante los complejos $\text{CpNb}(\text{CO})_3$ y $\text{CpTa}(\text{CO})_3$ no ha sido estudiada experimentalmente. No obstante, el estudio de este tipo de interacciones permite analizar algunos factores de interés en comparación con la interacción del complejo $\text{CpV}(\text{CO})_3$ mencionada anteriormente.

En la Figura 36 se presenta el perfil de reacción para la interacción del complejo de niobio con trimetilsilano. Para esta interacción el estado basal de los reactivos y el producto de inserción poseen multiplicidad singulete. El primer estado excitado triplete de los reactivos se encuentra 9.7 kcal/mol sobre el estado basal. El canal triplete que emerge de los reactivos sólo conduce a la formación de un aducto que tiene una energía cercana al estado basal de los reactivos. Por otro lado, el canal singulete conecta con el aducto $\text{CpNb}(\text{CO})_3\text{---HSi}(\text{CH}_3)_3$, que se localiza 33.3 kcal/mol por debajo de los reactivos. Para esta interacción las especies radicales $\cdot\text{CpNb}(\text{CO})_3\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ se encuentran 19.7 kcal/mol sobre los reactivos en estado basal. La recombinación de éstos a través del canal singulete conduce a la formación del producto de inserción $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{H-Nb-Si}(\text{CH}_3)_3$, que posee una energía relativa de -41.2 kcal/mol con respecto a los reactivos. Sin embargo, la formación de los radicales a partir del aducto requiere de 53 kcal/mol, por lo tanto,

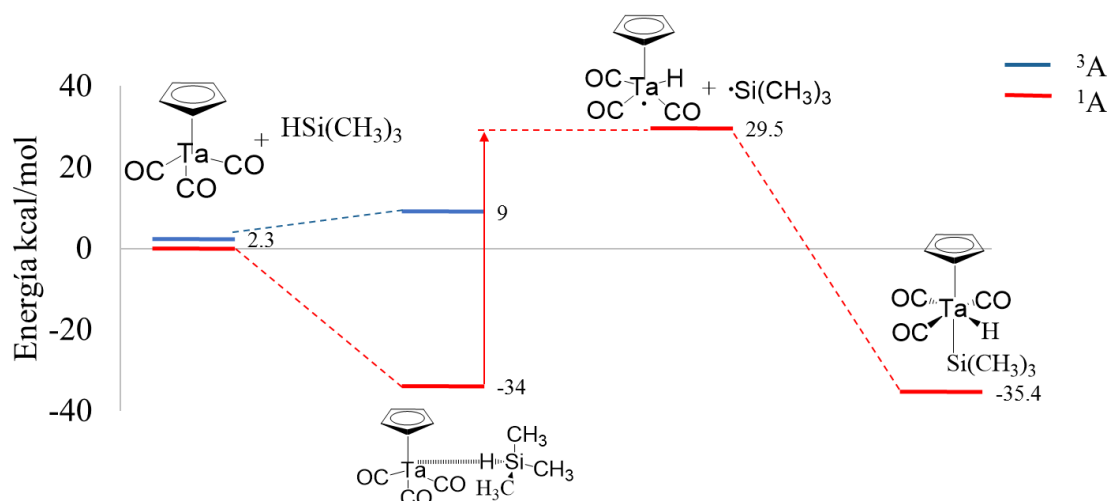
es energéticamente inaccesible. En consecuencia, el producto esperado para esta interacción es el aducto singulete.

Figura 36. Perfil energético CASSCF-MRMP2 asociados a la interacción $\text{CpNb}(\text{CO})_3 + \text{SiH}(\text{CH}_3)_3$.



Para la interacción de $\text{CpTa}(\text{CO})_3$ con trimetilsilano se encontró el estado excitado triplete a sólo 2.3 kcal/mol del estado basal singulete. Como se muestra en la Figura 37, el canal singulete que emerge de los reactivos conduce a la formación de un aducto estable $\text{CpTa}(\text{CO})_3 \cdots \text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ que posee una energía de -34 kcal/mol. Para alcanzar la asíntota de las especies radicales a partir de este aducto se requieren más de 60 kcal/mol, por lo que esta reacción es inaccesible. Así, se predice sólo la formación del aducto a través de este canal. Por otra parte, la reacción a partir del canal triplete conduce a la formación de un aducto que es menos favorecido energéticamente que el aducto singulete. Por lo tanto, el producto esperado para esta interacción es el aducto singulete.

Figura 37. Perfil energético CASSCF-MRMP2 asociados a la interacción $\text{CpTa}(\text{CO})_3 + \text{SiH}(\text{CH}_3)_3$.



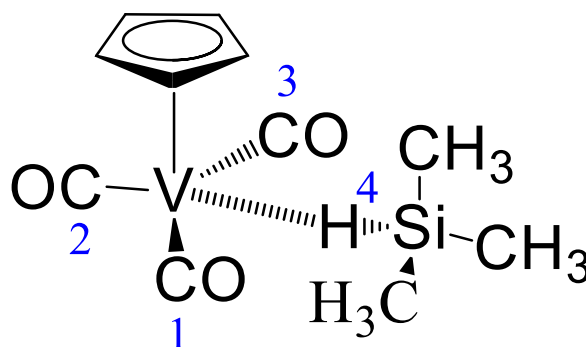
En la Tabla 7 y Figura 38 se observa que las estructuras de los aductos triplete presentan diferencias importantes con respecto a los aductos singulete. Por ejemplo, las distancias Si-H y los ángulos entre los carbonilos son mayores en los aductos triplete que en los correspondientes aductos singulete. Asimismo, las distancias M-H en los aductos triplete son menores que para las estructuras singulete. En general, la estructura del aducto singulete de niobio presenta diferencias apreciables con respecto a la estructura triplete. Por otra parte, los correspondientes aductos de tántalo presentan sólo ligeras diferencias estructurales. En lo que respecta a los aspectos energéticos que se desprenden de los perfiles de reacción analizados, para las interacciones de los complejos de niobio y tántalo se encontraron aductos singulete considerablemente más estables en relación a los obtenidos para la activación del enlace Si-H mediante el complejo de vanadio. De acuerdo con este estudio, la estabilidad de los aductos influye de manera importante en la viabilidad de que el proceso para la obtención de estructuras insertadas ocurra vía la formación y recombinación de especies radicales debido a que en la medida en que exhiben una mayor estabilidad, aumenta la energía requerida para alcanzar las especies radicales a partir de éstos. Este comportamiento es diferente al observado en las activaciones Si-H mediante complejos que contienen centros metálicos ricos en electrones como $\text{CpCo}(\text{CO})$ y $\text{CpRh}(\text{CO})$, para las cuales no se encontraron especies singulete tipo aducto estables

que influyeran de forma desfavorable en la reacción de abstracción del átomo de hidrógeno por el complejo metálico. En este sentido, es interesante resaltar que los aductos triplete asociados a los complejos de rodio y cobalto no presentan distorsiones representativas en su estructura con respecto a la correspondiente a los reactivos.

Tabla 7. Parámetros geométricos calculados a nivel PBE0/def2-TZVP para los aductos asociados a las activaciones Si-H mediante $\text{CpV}(\text{CO})_3$, (calculados a nivel PBE0/DEF2-TZVP).

$\text{CpM}(\text{CO})_3\text{---HSi}(\text{CH}_3)_3$	Aducto Singlete M= V	Aducto Singlete M= Nb	Aducto Singlete M= Ta	Aducto Triplete M= Nb	Aducto Triplete M= Ta
Distancia en Å					
M-R(CH ₃) ₃	3.09	3.62	3.08	3.04	2.93
M-CO ₂	1.89	2.13	2.05	2.06	2.07
M-H ₄	1.78	2.12	1.88	1.87	1.84
Si-H ₄	1.54	1.50	1.59	1.58	2.64
Ángulo en grados					
CO ₂ -CO ₁ -CO ₃	90.8	83.9	89.2	101.5	103.3
M-H ₁ -Si	135.8	174.7	124.9	122.5	114.8

Figura 38. Esquema del aducto $\text{CpV}(\text{CO})_3\text{---HSi}(\text{CH}_3)_3$ que refiere a los fragmentos CO₁, CO₂, CO₃ y H₄.



8.4 Activación Si-H en la hidrosililación catalítica del eteno.

Perutz y colaboradores investigaron experimentalmente la activación del enlace Si-H del trimetilsilano mediante del complejo $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)$ que conduce al producto de inserción $\text{Cp}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H-Co-Si}(\text{CH}_3)_3$. Se ha sugerido que este producto posee una multiplicidad de espín singlete, la cual difiere de la multiplicidad triplete correspondiente al estado basal de los reactivos.²²

En la presente contribución se analiza la interacción del complejo $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)$ con trimetilsilano en términos de un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales. Se propuso utilizar este esquema en virtud a que el estado excitado singlete de menor energía de los reactivos se localiza a más de 40 kcal/mol sobre el estado basal triplete, por lo que es energéticamente inaccesible. Como se muestra en el perfil energético de la Figura 39, la reacción a partir de los reactivos en estado basal triplete evoluciona a un aducto que posee una energía de -2.5 kcal/mol. No se detectó ninguna trayectoria que permita unir a este aducto con el producto de inserción $\text{Cp}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H-Co-Si}(\text{CH}_3)_3$. No obstante, las especies radicales que se obtienen a partir de la abstracción de hidrógeno del trimetilsilano $\cdot\eta^1\text{-CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$ y $\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ se localizan 27.8 kcal/mol por encima de los reactivos. De acuerdo con la información que se presenta en la Tabla 8, los estados triplete y singlete de las especies radicales poseen la misma configuración electrónica y varían sólo en la orientación del espín del fragmento no metálico, por lo que ambos estados son degenerados. Así, una vez formadas las especies radicales, puede llevarse a cabo la recombinación de las mismas en una segunda reacción a través de ambos canales de espín. La recombinación mediante el canal singlete conduce a la formación del producto de inserción $\eta^1\text{-CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$, el cual se encuentra 1.5 kcal/mol por debajo de los reactivos (Figura 40). La isomerización de este intermediario para formar el complejo $\eta^2\text{-CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$ ocurre prácticamente sin barrera energética. El producto $\eta^2\text{-CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$ es 26 kcal/mol más estable que los reactivos, por lo que el proceso global es energéticamente favorable. Esta descripción es consistente con los resultados experimentales publicados por Perutz sobre la activación Si-H mediante $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)$.²² A diferencia de los modelos propuestos por otros autores²⁴, el esquema de dos reacciones secuenciales de radicales permite explicar el cambio de la multiplicidad de espín entre los reactivos y el producto, sin considerar interacciones entre estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín.

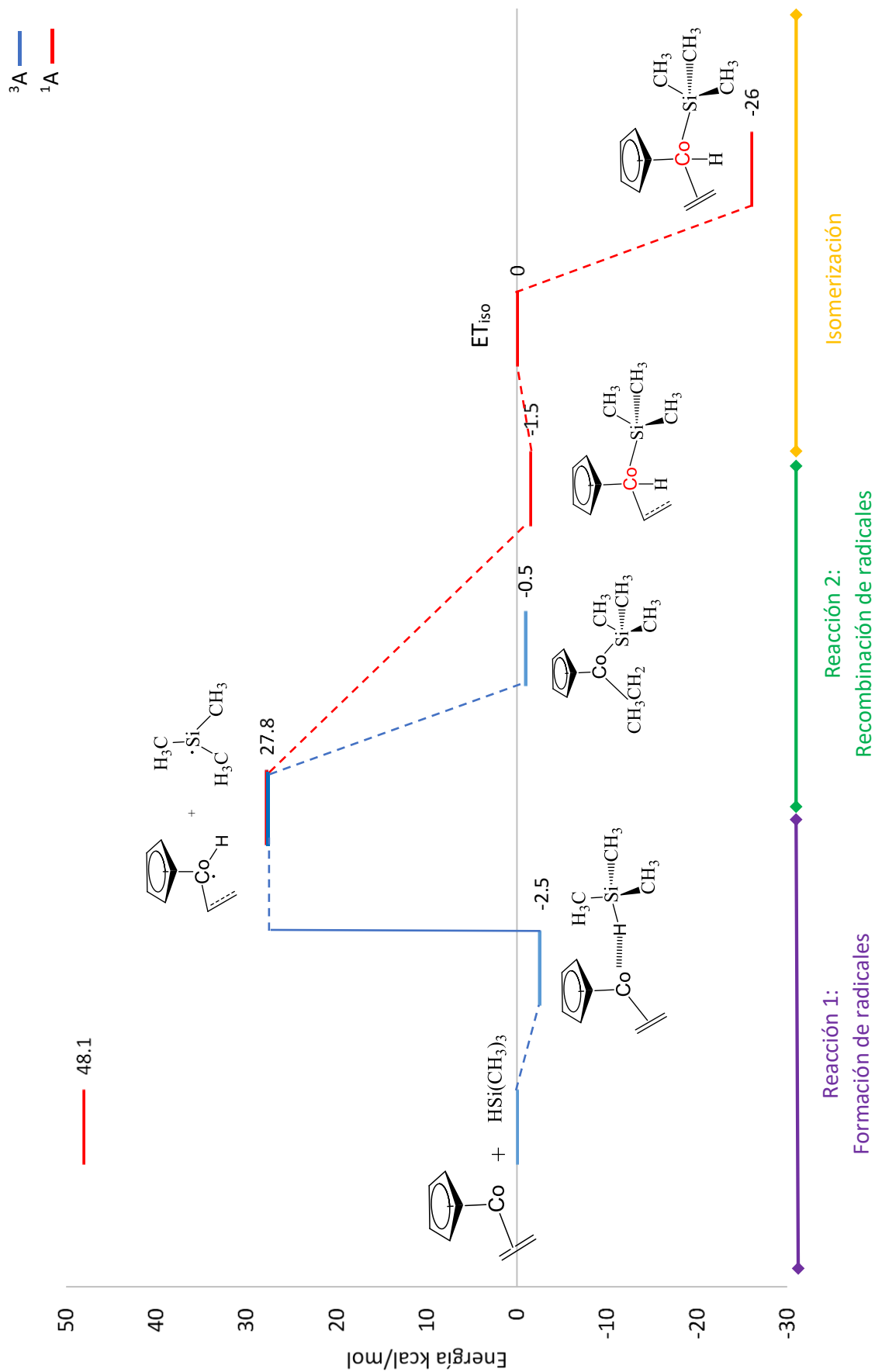
Figura 39. Perfil energético CASSCF-MRMP2 asociado a la interacción $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4) + \text{HSi}(\text{CH}_3)_3$.

Tabla 8. Principales contribuciones para la configuración dominante de los estados triplete y singlete de las especies radicales $\cdot\eta^1\text{-CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Coeficientes		Ocupación					
		$\cdot\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$					
^1A	0.97	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow
^3A	0.97	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
		$(p_x+p_y)_{\text{Co}}$	$(d_z^2 + d_{xz})_{\text{Co}}$	$(d_{yz})_{\text{Co}}$	$(d_{xy})_{\text{Co}}$	$(d_x^2 - d_y^2 + d_z^2)_{\text{Co}}$	$(s+p_y)_{\text{Si}}$

Figura 40. Curva de energía potencial singlete para la recombinación de las especies radicales $\cdot\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ a nivel CASSCF-MRMP2. Se definen los átomos H1, C2 y C3.

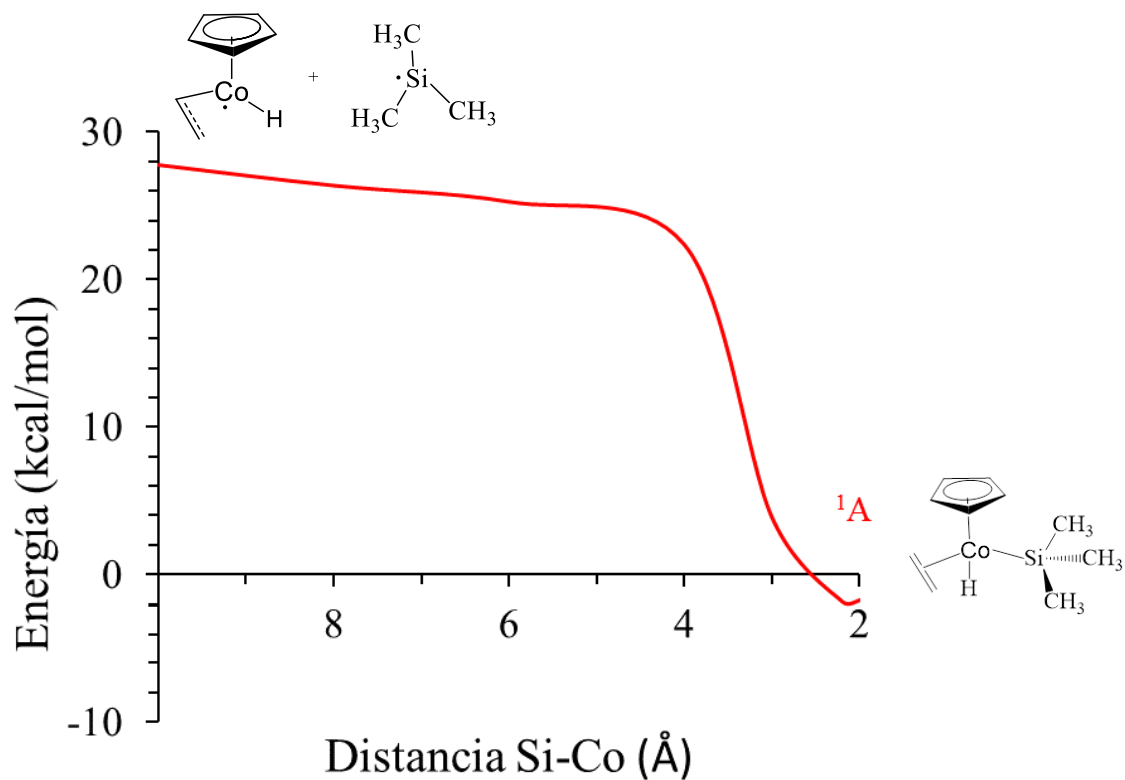
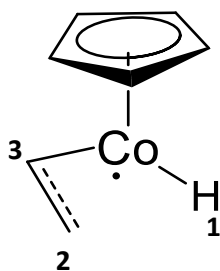


Tabla 9. Parámetros geométricos para el radical metálico y los productos de inserción singlete asociados a las activaciones Si-H mediante CpCo(C₂H₄), calculados a nivel PBE0/def2-TZVP.

	$\cdot\eta^1\text{-Cp(C}_2\text{H}_4\text{)CoH}$ doblete	$\eta^1\text{-Cp(C}_2\text{H}_4\text{)HCoSi(CH}_3\text{)}_3$ singlete	$\eta^2\text{-Cp(C}_2\text{H}_4\text{)HCoSi(CH}_3\text{)}_3$ singlete
Distancia en Å			
Co-Si(CH ₃) ₃	-	2.27	2.3
Co-C2	2.11	2.08	2
Co-C3	1.91	1.92	2
Co-H1	1.65	1.61	1.47
Si-H1		2.77	1.8
C2-H1	1.2	1.21	2.34
Ángulo en grados			
Co-C3-C2	76	74.1	69.2

Figura 41. Representación esquemática del radical metálico $\cdot\eta^1\text{-Cp(C}_2\text{H}_4\text{)CoH}$. Se refieren a los átomos H1, C2 y C3.



Es importante mencionar que existen diferencias estructurales entre los productos de inserción singlete $\eta^1\text{-Cp(C}_2\text{H}_4\text{)HCoSi(CH}_3\text{)}_3$ y $\eta^2\text{-Cp(C}_2\text{H}_4\text{)HCoSi(CH}_3\text{)}_3$. De acuerdo con la información que se muestra en la Tabla 9 y la Figura 41, el complejo $\eta^1\text{-Cp(C}_2\text{H}_4\text{)HCoSi(CH}_3\text{)}_3$ presenta una distancia C2-H1 semejante a la calculada para la distancia correspondiente en el radical $\eta^1\text{-Cp(C}_2\text{H}_4\text{)CoH}$. Los parámetros estructurales asociados al átomo de hidrógeno también presentan diferencias relevantes en ambos productos de inserción. En particular, la distancia C2-H1 es menor en el complejo de inserción hapto-1 en relación al complejo hapto-2. Esto podría estar relacionado con los valores menores calculados para las distancias Co-H1 y Si-H1 en el complejo $\eta^2\text{-Cp(C}_2\text{H}_4\text{)HCoSi(CH}_3\text{)}_3$.

En estudios previos se ha analizado teóricamente el mecanismo de reacción para la hidrosililación del eteno considerando como modelo la interacción de $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)$ con trimetilsilano. En estas investigaciones, se ha propuesto que esta interacción sigue una reactividad de dos estados; en consecuencia, se asume que en los MECPs existen interacciones entre los estados triplete y singulete.²⁴ Como se muestra en la Figura 42, la reacción de los radicales $\cdot\eta^1\text{-CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$ y $\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ a través del canal triplete conduce a la formación del complejo $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$. De acuerdo con los resultados obtenidos en la presente contribución, durante la recombinación de los radicales a través del canal triplete la inserción del eteno en el enlace Co-H y la adición del ligante $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ocurren de manera concertada y no secuencialmente, como se ha propuesto en investigaciones previas.^{23,24} Como se presenta en la Tabla 10, al disminuir la distancia C2-H1 se presenta una elongación de la distancia Co-H1, provocando que la inserción del eteno al enlace Co-H y la adición del ligante $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ocurran simultáneamente. Por otro lado, no se detectaron trayectorias de reacción para la formación del complejo de inserción triplete $\text{Cp}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H-Co}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$, asociado a la adición oxidante del enlace Si-H al $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)$. Interesantemente, en las reacciones de activación R-H mediante $\text{CpCo}(\text{CO})$ tampoco se encontraron productos de inserción triplete.

Figura 42. Curva de energía potencial triplete para la recombinación de las especies radicales $\cdot\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ a nivel CASSCF-MRMP2.

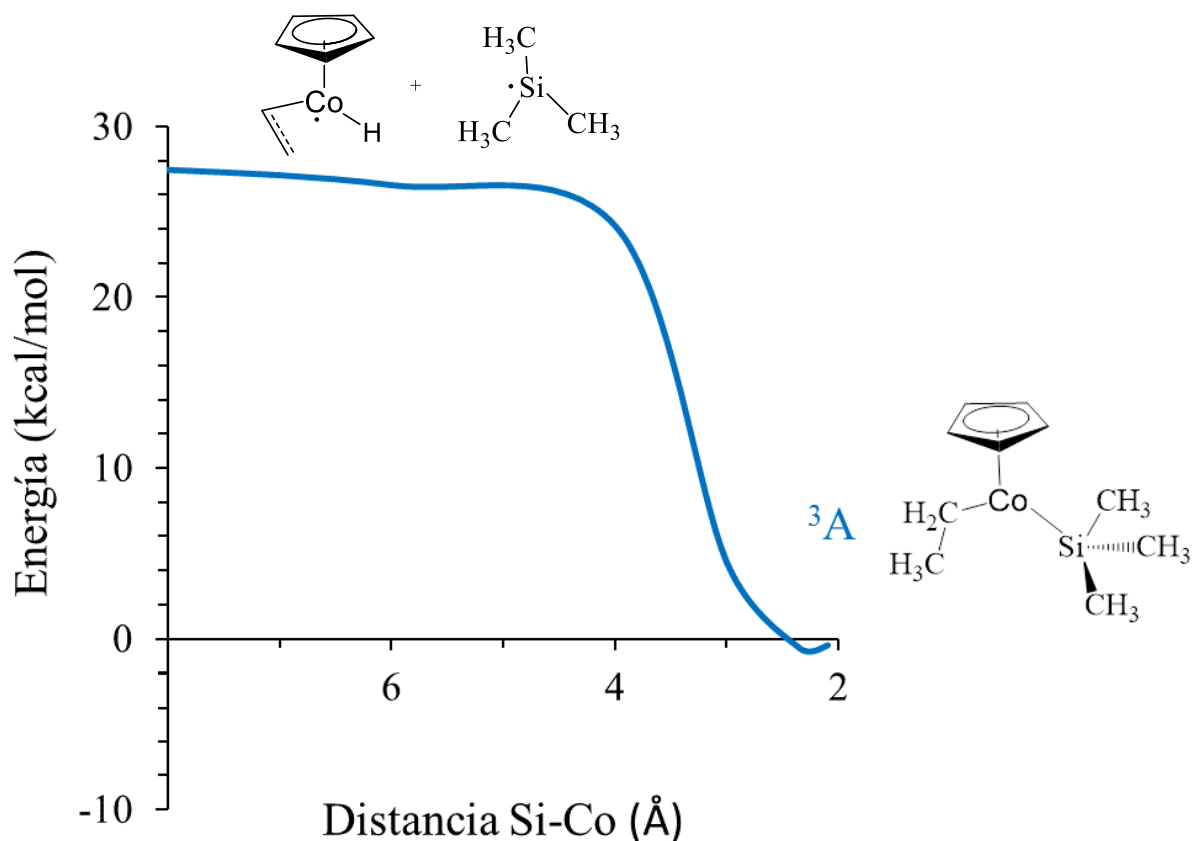


Tabla 10. Parámetros geométricos asociadas a la recombinación de las especies radicales $\cdot\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, calculados a nivel PBE0/def2-TZVP.

Distancia Co-Si	Distancia C2-H1	Distancia Co-H1
8	1.20	1.65
6	1.20	1.65
4	1.20	1.65
3.5	1.17	1.71
3	1.09	3.15
2.3	1.09	3.16

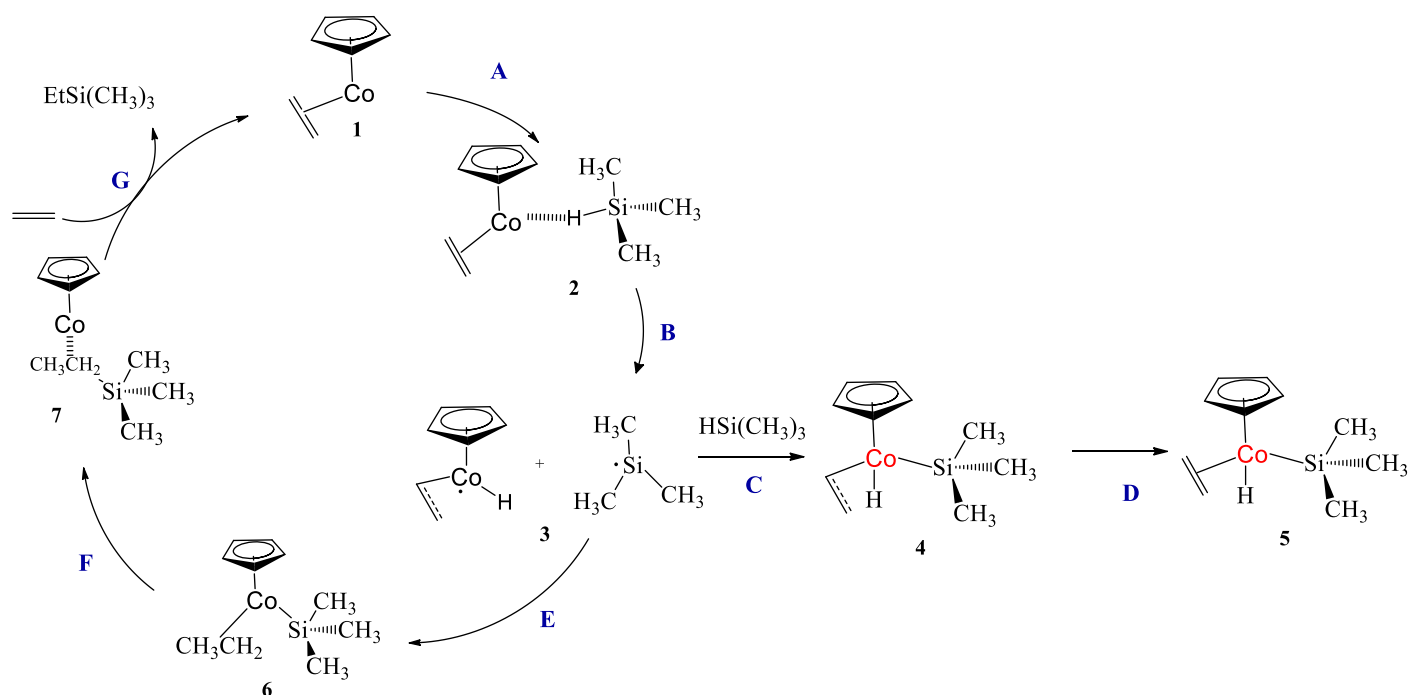
Gandon y colaboradores han planteado un ciclo catalítico para la hidrosililación del eteno a partir de la interacción del complejo $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)$ con trimetilsilano. Para obtener el producto singlete $\eta^2\text{-Cp}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{HCoSi}(\text{CH}_3)_3$ y el complejo triplete $\text{Cp}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CoSi}(\text{CH}_3)_3$, los autores considera dos MECPs que presentan interacciones entre estados triplete y singlete.²⁴

En la Figura 43 se presenta la aplicación del esquema de dos reacciones secuenciales a la hidrosililación catalítica de eteno. Este ciclo catalítico no considera interacciones entre estados de distinta multiplicidad de espín. En la etapa **B** se ejemplifica la activación del enlace Si-H que se lleva a cabo mediante la formación de radicales $\cdot\eta^1\text{-CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}$ y $\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**3**). A partir de éstos pueden emerger el canal triplete que conduce a la hidrosililación del eteno y el canal singlete que da lugar a la formación de los complejos de inserción **4** y **5**. Asimismo, la inserción del eteno en el enlace Co-H, análoga al mecanismo Chalk-Harrod, ocurre en la etapa **E** por la recombinación de los radicales a través del canal triplete. De acuerdo con los resultados presentados en la referencia 24, la eliminación reductiva ocurre a través del canal triplete y conecta al complejo **6** y **7**. En esta etapa se realiza el acoplamiento C-Si y tiene una barrera energética de 5.6 kcal/mol. Posteriormente, la sustitución del ligante se lleva a cabo sin una barrera energética. Así, las trayectorias de reacción asociadas a estos procesos son accesibles energéticamente, lo que permite recuperar el complejo **1** y reiniciar el ciclo.²⁴ En la presente contribución se calcularon las etapas **F** y **G** a nivel PBE0/def2-TZVP, el perfil de reacción correspondiente se presenta en la Figura A.9 del apéndice. La barrera calculada para la eliminación reductiva (etapa **F**) es de 3.7 kcal/mol. Los productos de la sustitución de ligante (etapa **G**) se localizan 34.5 kcal/mol por debajo del producto de eliminación reductiva **7**. Por lo

tanto, los resultados obtenidos para las dos últimas etapas de la hidrosililación del eteno utilizando el funcional PBE0 presentan las mismas tendencias que las reportadas previamente en la referencia 24.

La descripción de la hidrosililación catalítica del eteno utilizando el modelo de reactividad de dos estados considera 6 etapas de reacción y dos MECP.²⁴ Con la aplicación del esquema de dos reacciones secuenciales se contemplan sólo 5 etapas de reacción, en las cuales se obedece el principio de conservación de espín. Asimismo, la reacción de recombinación a través del canal triplete conduce a la hidrosililación catalítica del eteno mientras que el canal singlete conecta con la formación del producto de inserción hapto-2 (5).

Figura 43. Ciclo propuesto para la hidrosililación catalítica del eteno en la interacción $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4) + \text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ a través del canal triplete (etapas A, B, E, F y G). El Co en rojo corresponde a los complejos singlete asociados a la formación del producto de inserción (etapas C y D).



9. Conclusiones

En la presente contribución se estudió teóricamente a nivel PBE0 y CASSCF-MRMP2 la activación de los enlaces C-H, Si-H y Sn-H de las moléculas trimetilmetano, trimetilsilano y trimetilestaño por complejos metálicos del tipo CpML_n . Las reacciones de trimetilsilano con los complejos $\text{CpM}(\text{CO})_n$ ($M=\text{Co}$ y V) y la activación Sn-H llevada a cabo por el complejo $\text{CpCo}(\text{CO})$ pueden interpretarse mediante un esquema de dos reacciones sucesivas que implica la formación y recombinación de las especies radicales $\cdot\text{CpM}(\text{CO})_n\text{H}$ y $\cdot\text{R}(\text{CH}_3)_3$. En todos los casos, las asíntotas singlete y triplete investigadas para las especies radicales son degeneradas y sólo varían en el espín del fragmento no metálico. Por tanto, la recombinación de los fragmentos radicales puede llevarse a cabo a partir de ambos canales de multiplicidad de espín. Para estas interacciones, el estado basal de los reactivos posee una multiplicidad de espín triplete y las especies radicales son accesibles energéticamente. Es importante resaltar que únicamente se encontraron canales singlete para la recombinación de las especies radicales. Éstos conducen a la formación de los productos de inserción $\text{Cp}(\text{CO})_n\text{HM}(\text{R}(\text{CH}_3)_3)$ observados experimentalmente. Esto permite explicar la diferencia en la multiplicidad de espín de los reactivos y productos. Asimismo, se sugiere que la reacción de $\text{CpCo}(\text{CO})$ con trimetilmetano no conduce a la formación del producto de inserción porque las especies radicales $\cdot\text{CpCo}(\text{CO})\text{H}$ y $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ son energéticamente inaccesibles.

Con base en los resultados obtenidos de este estudio, se sugiere que la reacción de activación del enlace C-H del trimetilmetano mediante CpRhCO ocurre a través de la inserción del complejo metálico en el enlace C-H de la molécula orgánica siguiendo un mecanismo de adición oxidativa. Para la activación del enlace Si-H por $\text{CpRh}(\text{CO})$ no se encontraron trayectorias de reacción asociadas a la reacción oxidante. No obstante, la formación del producto de inserción $\text{Cp}(\text{CO})_n\text{HRh}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ se puede explicar en términos del esquema de dos reacciones secuenciales de radicales.

De acuerdo con la investigación realizada, las interacciones de la molécula de trimetilsilano con los complejos de niobio y tántalo conduce a la formación de aductos singlete

considerablemente estables. La estabilidad de estos aductos influye desfavorablemente en la viabilidad de que el proceso para formar especies insertadas ocurra vía dos reacciones secuenciales, al incrementar la energía requerida para alcanzar las asíntotas de radicales correspondientes. Las especies radicales $\cdot\text{CpM}(\text{CO})_3\text{H}$ y $\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{M}=\text{Nb}$ y Ta) son energéticamente inaccesibles por lo cual se predice que la activación del enlace Si-H no ocurre a partir de estos complejos.

El esquema propuesto describe la interacción $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4) + \text{HSi}(\text{CH}_3)_3$, la cual conduce a la formación del complejo singulete $\eta^2\text{-Cp}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{HCo}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$. Asimismo, permite proponer un ciclo para la hidrosililación catalítica del eteno en términos de intermediarios que poseen la misma multiplicidad de espín.

Los resultados obtenidos para las interacciones analizadas son consistentes con las observaciones experimentales. De este modo, el esquema de dos reacciones secuenciales permite explicar la diferencia en la multiplicidad de espín de productos y reactivos, sin considerar interacciones entre estados electrónicos de distinta multiplicidad de espín.

10. Apéndice

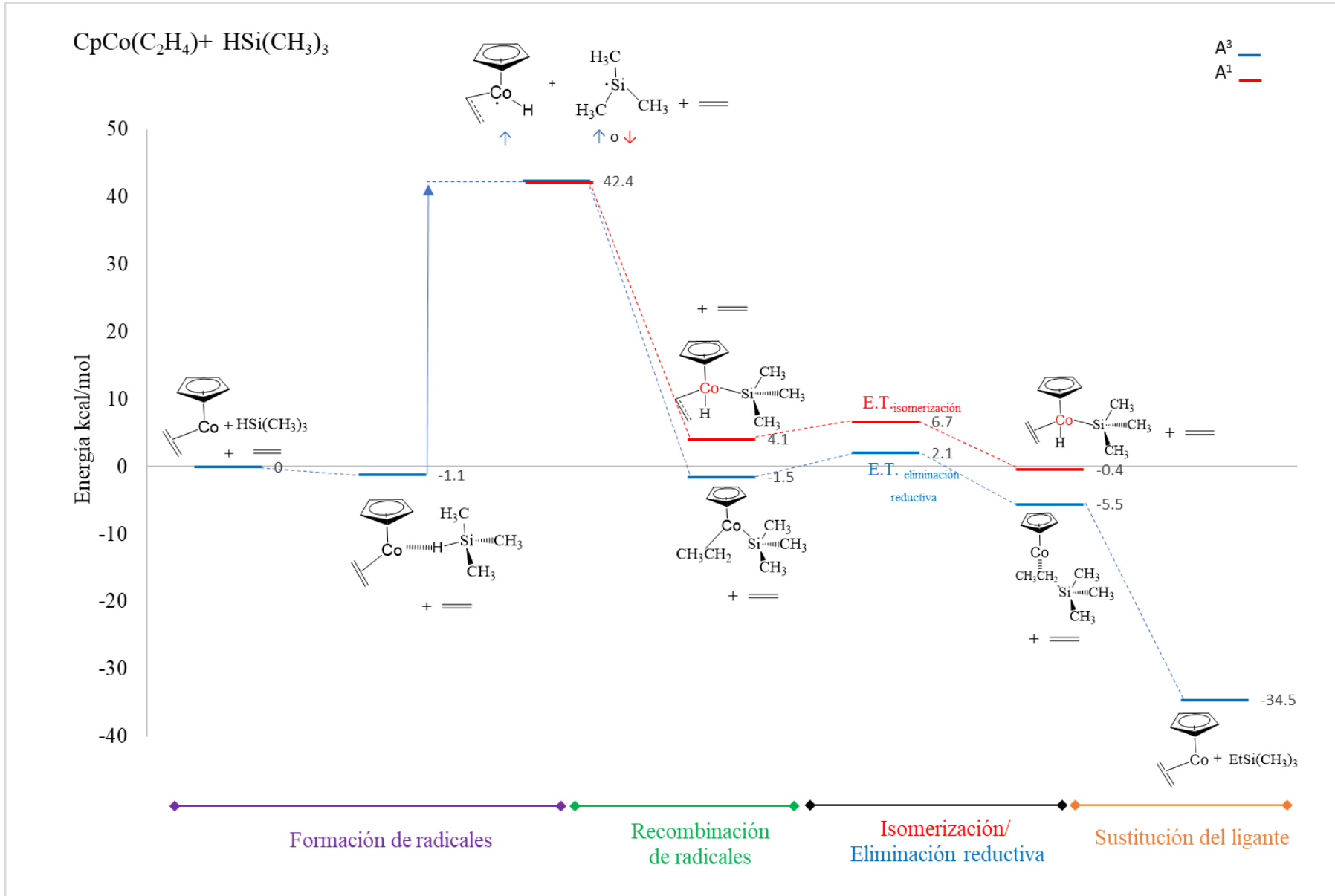
10.1 Energía de las especies radicales $\cdot\text{MCpL}_n\text{H} + \cdot\text{R}(\text{Me})_3$ asociadas a las activaciones R-H (R=C, Si y Sn) mediante complejos metálicos.

Tabla A.1. Energía CASSCF-MRMP2 para las asíntotas de las especies radicales $\cdot\text{MCp}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{R}(\text{Me})_3$. Las energías se presentan en kcal/mol y son relativas al estado basal de los reactivos

$\cdot\text{MCp}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{R}(\text{Me})_3$	$\cdot\text{CoCp}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{C}(\text{Me})_3$	$\cdot\text{CoCp}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{Me})_3$	$\cdot\text{CoCp}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{Sn}(\text{Me})_3$	$\cdot\text{RhCp}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{C}(\text{Me})_3$	$\cdot\text{RhCp}(\text{CO})\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{Me})_3$
^1A	58.7	14.3	13.4	46.5	26.8
^3A	58.2	14.3	13.4	46.5	26.8

Tabla A.2. Energía CASSCF-MRMP2 para las asíntotas de las especies radicales $\cdot\text{MCpL}_n\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{Me})_3$. Las energías se presentan en kcal/mol y son relativas al estado basal de los reactivos

$\cdot\text{MCpL}_n\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{Me})_3$	$\cdot\text{VCp}(\text{CO})_3\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{Me})_3$	$\cdot\text{NbCp}(\text{CO})_3\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{Me})_3$	$\cdot\text{TaCp}(\text{CO})_3\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{Me})_3$	$\cdot\text{CoCp}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H} + \cdot\text{Si}(\text{Me})_3$
^1A	26.1	19.7	29.6	27.8
^3A	25.2	19.7	29.6	27.8

10.2 Perfil energético a nivel PBEO/def2-TZVP.Figura A.1. Perfil energético de la interacción $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4) + \text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ a nivel PBEO/def2-TZVP.

10. 3 Artículo publicado.



PCCP

PAPER



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2017, 19, 25115

Using a non-spin flip model to rationalize the irregular patterns observed in the activation of the C–H and Si–H bonds of small molecules by CpMCO (M = Co, Rh) complexes†

Guadalupe Castro and Fernando Colmenares *

The activation of the C–H and Si–H bonds of $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ molecules by organometallic compounds CpMCO (M = Co, Rh) has been investigated through DFT and CASSCF-MRMP2 calculations. In particular, we have analyzed the pathways joining the lowest-lying triplet and singlet states of the reactants with the products arising from the insertion of the metal atom into the C–H or Si–H bonds of the organic molecules. Channels connecting the reactants with the inserted structure $\text{Cp}(\text{CO})\text{H}-\text{M}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ through the oxidative addition of the C–H bond of the organic molecule to the metal fragment were found only for the reaction $\text{CpRhCO} + \text{CH}(\text{CH}_3)_3$. However, inserted structures could also be obtained for the interactions of $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ with CpCoCO and CpRhCO by two sequential reactions involving the formation and rebounding of the radical fragments $\text{Cp}(\text{CO})\text{H}-\text{M} + \text{Si}(\text{CH}_3)_3$. According to this two-step reaction scheme, the complex CpCoCO is unable to activate the C–H bond of the $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ molecule due to the high energy at which the radical fragments $\text{Cp}(\text{CO})\text{H}-\text{M} + \text{C}(\text{CH}_3)_3$ are located. The picture attained for these interactions is consistent with the available experimental data for this kind of reaction and allows rationalization of the differences in the reactivity patterns determined for them without using spin-flip models, as has been proposed in previous studies.

Received 14th July 2017,
Accepted 21st August 2017

DOI: 10.1039/c7cp04767c

rsc.li/pccp

Introduction

The reactions of small alkane and silane molecules with the organometallic compounds CpMCO (M = Co, Rh, Ir) have been the topic of several experimental and theoretical investigations.^{1–10} Experimentally, most of these studies have been focused on determining the ability of these complexes to activate the C–H or Si–H bonds of small substrate molecules. Whereas the rhodium and iridium compounds readily activate the C–H bond of different alkanes, similar reactions with the corresponding cobalt complex do not take place.^{1–3} For the reactions of these complexes with methane, Siegbahn proposed that this dissimilar pattern is a consequence of the different spin multiplicities of the reactants and products for the cobalt reaction, for which an intersystem crossing must occur in order to attain the singlet lowest-lying C–H inserted structure $\text{Cp}(\text{CO})\text{H}-\text{Co}-\text{CH}_3$ from the triplet ground state of the reactants.⁴ However, it is known that similar reactions of CpCoCO with silane molecules proceed readily. For example, the Si–H bond activation of the

triethylsilane molecule by the triplet $\text{CpCo}(\text{CO})$ compound is very fast, with the activated singlet product appearing at a rate of $k = 4.5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. In fact, this reaction occurs several orders of magnitude faster than the reaction of triethylsilane with the singlet complex CpRhCO (although it has been suggested that this uncommon trend could be related to solvent effects that affect more importantly the singlet electronic states than the triplet ones, it has not been possible to draw conclusions in this direction).^{2,3}

The addition of alkanes to CpCoCO has also been analyzed by Carreón-Macedo and Harvey by invoking the interaction between the potential energy surfaces belonging to the lowest-lying triplet and singlet electronic states emerging from the reactants.⁵ According to these authors, oxidative addition to C–H bonds may take place, but due to the thermoneutral and endoergic nature of the addition reaction, the products are not detected because they are likely to undergo the reverse process under most conditions.

Previously, we have modelled theoretically the interactions of different transition metal atoms with small molecules, such as acetonitrile and halomethanes.^{11–14} We aimed to rationalize the results emerging from IR-matrix isolation determinations in which these species are involved. As for the cobalt reactions mentioned before, an important feature of these kinds of

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, 04510, Mexico. E-mail: colmen@unam.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available: Geometrical parameters for the located stationary points. See DOI: 10.1039/c7cp04767c

reactions is the change in the state of spin between the reactants and the observed products.^{15–27} In order to explain this change in the spin-multiplicity, we proposed a two-step reaction scheme consisting of the formation and recombination of radical species. For instance, for the reaction $\text{Ru}(\text{F}) + \text{CH}_2\text{F}_2$, it was proposed that the radical fragments Ru-F and CH_2F are yielded in a first reaction from the ground state of the reactants.¹¹ Then, as these fragments remain trapped in the matrix, they can recombine themselves in a second reaction to yield the observed inserted structures $\text{F-Ru-CH}_2\text{F}$ and $\text{F}_2\text{Ru=CH}_2$.¹⁵ The key point of this scheme is that the radical asymptotes that vary only in the spin of the non-metal fragment are degenerate (in the above example, the quintuplet and triplet asymptotes $\text{Ru-F} + \text{CH}_2\text{F}$). Thus, the rebounding-radical reaction can take place along both multiplicity channels. In general, the low-spin multiplicity channel leads to the metal-inserted products experimentally determined for these reactions.

In the present contribution, the interactions of the trimethylmethane and trimethylsilane molecules with CpCoCO and CpRhCO were investigated. In particular, we analyzed the viability of using a similar two-step reaction scheme to explain the differences in the reactions patterns observed in C–H and Si–H activation reactions involving these organometallic compounds. As discussed later, the global picture emerging from this study is consistent with the available experimental data. It allows rationalization of many important aspects of these kinds of reactions without invoking interactions between electronic states of different spin multiplicities, as has been proposed in previous studies.^{3–5}

Computational details

For all the investigated interactions DFT-PBE0/DEF2-TZVP calculations without symmetry restrictions were performed to search the pathways joining the lowest lying triplet and singlet electronic states of the reactants with the inserted structures arising from the oxidative addition of the C–H or Si–H bond of the organic molecules to the metal fragment. However, viable paths for the insertion of the metal atom into these bonds were located only for the reaction of the trimethylsilane molecule with CpRhCO . The stationary points for this reaction were characterized as energy minima or transition states through frequency analysis calculations. Likewise, the connectivity among them was verified by IRC calculations. The energy of each of these stationary points was upgraded at the CASSCF-MRMP2 level of theory.

We explored the viability of describing the remaining interactions in terms of two sequential reactions involving the formation and rebounding of the radical species $\bullet\text{Mcp}(\text{CO})\text{H} + \bullet\text{C}(\text{CH}_3)_3$ or $\bullet\text{Mcp}(\text{CO})\text{H} + \bullet\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. CASSCF-MRMP2 calculations were performed to locate the lowest-lying triplet and singlet radical asymptotes that vary only in the spin of the non-metal fragment. Likewise, potential energy curves for the recombination of the radical fragments to yield the inserted structures $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-M-C}(\text{CH}_3)_3$ or $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-M-Si}(\text{CH}_3)_3$ were obtained from DFT partial geometry optimization calculations at different fixed M–C or M–Si distances (with no additional symmetry restrictions).

For consistency, all the points belonging to these curves were reevaluated at the CASSCF-MRMP2 level of theory.

Cobalt and all the representative atoms were taken into account using the all-electron DEF2-TZVP Gaussian basis set developed by Weigend and Ahlrichs.^{28–30} For rhodium, the corresponding DEF2-TZVP basis sets in conjunction with the pseudopotentials proposed by Dolg *et al.* were employed.^{31–33}

An active space (10,7) expanding near 200 Configuration State Functions (CSF's) was used to describe the different regions of the potential energy surfaces investigated at the CASSCF level. For all the calculations, the active space included the d- or s-metallic type molecular orbitals as well as some s- and p-dominant functions of the carbon or silicon atoms interacting with the metal fragment. For the energy calculations of the above mentioned radical asymptotes, the non-metal orbital determining the triplet or singlet multiplicity of the radical fragments was also included in the active space.

The same CASSCF active orbitals were used as the active space for the MRMP2 calculations.

All the calculations were performed employing the quantum chemistry codes GAMESS and GAUSSIAN 09.^{34,35}

Results and discussion

Reactions of CpRhCO with $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$

Fig. 1 shows the energy profiles for the channels emerging from the lowest lying singlet and triplet electronic states of the reactants $\text{CpRhCO} + \text{CH}(\text{CH}_3)_3$. According to the data provided in Table 1, the triplet state lies 3.8 kcal mol^{−1} above the singlet ground state of the separated fragments. The reaction along the low multiplicity channel evolves to a stable adduct located 21.9 kcal mol^{−1} below the ground state reference. Geometrical parameters for the structure corresponding to this adduct are provided in the ESI.† These parameters exhibit only small variations when compared to those corresponding to the isolated reactants (though the calculated distance for the C–H bond of the tertiary carbon of the organic molecule is slightly longer than the corresponding value of 1.09 Å for the isolated molecule). Once the adduct is formed, the oxidative addition product $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-C}(\text{CH}_3)_3$ can be obtained through an almost barrier-less pathway. The potential well for the inserted structure is located 37.4 kcal mol^{−1} below the ground state of the reactants. The oxidative addition channel emerging from the triplet electronic state of the separated fragments evolves to an inserted structure which is located 17.8 kcal mol^{−1} above the ground state reference. This product can be reached only after surmounting an energy barrier of 29.2 kcal mol^{−1} (no stable adduct at the early stage of the reaction was found for this interaction). Hence, the potential well detected for the singlet inserted structure corresponds to the global energy minimum for this reaction and the low multiplicity channel represents the most favorable pathway for attaining the oxidative addition product.

The picture obtained for the similar reaction $\text{CpRhCO} + \text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ is markedly different. According to data provided in Table 1, a potential well belonging to the singlet product

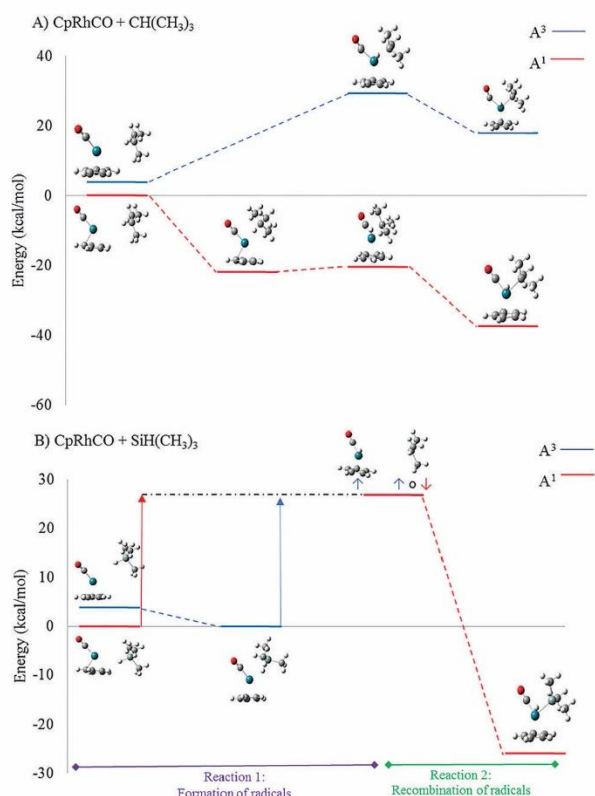


Fig. 1 CASSCF-MRMP2 energies for the stationary points detected for the interactions of $\text{CpRhCO} + \text{RH}(\text{CH}_3)_3$.

$\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-Si}(\text{CH}_3)_3$ was located $25.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ below the ground state reference. However, pathways connecting the singlet ground state of the reactants with the inserted structure through the oxidative addition of the Si-H bond of the organic molecule to the metal fragment were not found. The channel emerging from the triplet excited state of the reactants does not evolve to inserted species; for this channel only a slight potential well corresponding to a weak interaction between the fragments $\text{CpRhCO} \cdots \text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ was detected.

The lack of pathways connecting the reactants with the product $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-Si}(\text{CH}_3)_3$ seems to be inconsistent with the experimental data available for similar interactions of small silane compounds with the CpRhCO complex. For instance, an inserted structure assigned as singlet is observed for the reaction of the triethylsilane molecule with the rhodium complex.²

For this reason, we investigated the viability of using a two-step reaction scheme to link the reactants with the metal-inserted product.

According to the data in Table 2, the energy value for the singlet asymptote corresponding to the radical fragments $\bullet\text{RhCp}(\text{CO})\text{H} + \bullet\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ lies $26.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ above the ground state reference. As this is a relatively small value, it seems viable that this asymptote could be obtained from the reactants in a first reaction. Once the radical species are formed, they can recombine themselves in a second reaction to yield the inserted structure $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-Si}(\text{CH}_3)_3$ (see Fig. 1).

The potential energy curve for the recombination of the radical fragments is plotted in Fig. 2. Thus, in the absence of pathways connecting the reactants with the inserted-metal product through an oxidative addition mechanism, a radical scheme involving the formation and rebounding of the fragments $\bullet\text{RhCp}(\text{CO})\text{H} + \bullet\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ could explain the singlet inserted product observed in similar interactions.

Reactions of CpCoCO with $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$

Stable singlet inserted structures $\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Co-R}(\text{CH}_3)_3$ were also detected for the interactions of CpCoCO with $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ and $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$. However, pathways for the oxidative addition of the C-H or Si-H bonds of the organic molecules to the metal fragment were not found. Hence, as for the reaction of CpRhCO

Table 2 CASSCF-MRMP2 energies (kcal mol^{-1}) for the radical asymptotes $\bullet\text{MCp}(\text{CO})\text{H} + \bullet\text{R}(\text{CH}_3)_3$. Energies are relative to the ground state of the reactants

Electronic state	$\bullet\text{CoCp}(\text{CO})\text{H} + \bullet\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\bullet\text{CoCp}(\text{CO})\text{H} + \bullet\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\bullet\text{RhCp}(\text{CO})\text{H} + \bullet\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\bullet\text{RhCp}(\text{CO})\text{H} + \bullet\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
^1A	58.7	14.3	46.5	26.8
^3A	58.2	14.3	46.5	26.8

Table 1 MCSCF-MRMP2 energies for the stationary points detected for the interactions $\text{CpM}(\text{CO}) + \text{HR}(\text{Me})_3$. Energies (kcal mol^{-1}) are relative to the ground state of the reactants

	$\text{CpCo}(\text{CO}) + \text{HC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CpCoCo} \cdots \text{HC}(\text{CH}_3)_3$	TS	$\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Co-C}(\text{CH}_3)_3$
^1A	21.4	53.4	—	0.6
^3A	0	-22.2	—	—
	$\text{CpCo}(\text{CO}) + \text{HSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CpCoCo} \cdots \text{HSi}(\text{CH}_3)_3$	TS	$\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Co-Si}(\text{CH}_3)_3$
^1A	21.4	—	—	-40
^3A	0	-6.2	—	—
	$\text{CpRh}(\text{CO}) + \text{HC}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CpCORh} \cdots \text{HC}(\text{CH}_3)_3$	TS	$\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-C}(\text{CH}_3)_3$
^1A	0	-21.9	-20.4	-37.4
^3A	3.8	—	29.2	17.8
	$\text{CpRh}(\text{CO}) + \text{HSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CpCORh} \cdots \text{HSi}(\text{CH}_3)_3$	TS	$\text{Cp}(\text{CO})\text{H-Rh-Si}(\text{CH}_3)_3$
^1A	0	—	—	-25.9
^3A	3.8	0.0	—	—

Paper

PCCP

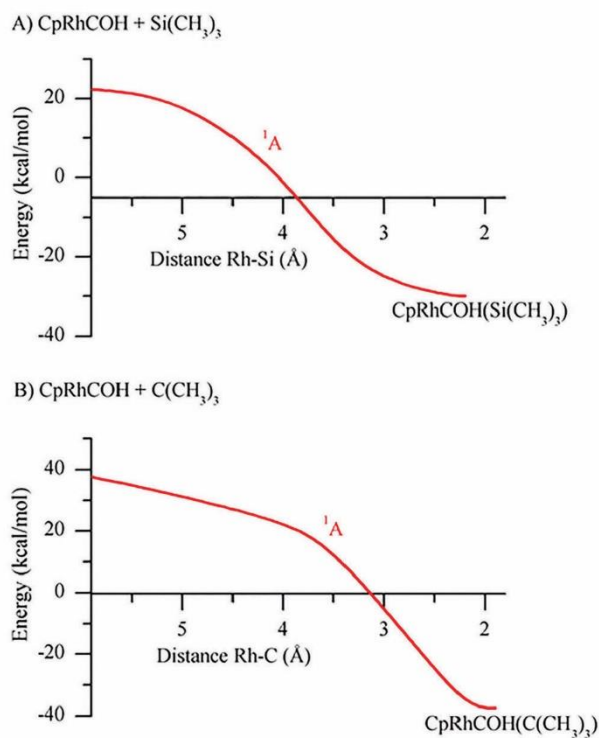


Fig. 2 Energy plots for the recombination of the radicals $\bullet\text{RhCp}(\text{CO})\text{H} + \bullet\text{R}(\text{CH}_3)_3$.

with $\text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ discussed before, we explored the viability of describing these interactions in terms of two sequential radical reactions.

As seen in Fig. 3, the reaction channel emerging from the triplet ground state of the reactants $\text{CpCoCO} + \text{SiH}(\text{CH}_3)_3$ firstly evolves to an adduct $\text{CpCo}(\text{CO}) \cdot \text{HSi}(\text{CH}_3)_3$ which is located $6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ below the ground state of the reactants (Table 1). In accord with the data provided in Table 2, the energy of the asymptote corresponding to the radical species $\bullet\text{CoCp}(\text{CO})\text{H} + \bullet\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ is located only $14.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ above the ground state reference. Therefore, it is viable that these radical fragments could be obtained from the adduct (the total energy required is $20.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Once formed, the radical fragments can recombine themselves in a second reaction. Table 3 shows the valence occupation of the triplet and singlet electronic states of the degenerate asymptotes $\bullet\text{CoCp}(\text{CO})\text{H} + \bullet\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ that vary only in the spin of the non-metallic fragment. The rebounding reaction can take place through both multiplicity channels without involving any change in the electronic configuration of the metal fragment (see Fig. 3). No stable inserted structures were located for the triplet channel evolving from the radical fragments. However, the low-multiplicity path leads to a deeper potential well lying 40 kcal mol^{-1} below the ground state reference (Fig. 4). This energy minimum corresponds to the inserted species $\text{Cp}(\text{CO})\text{H}-\text{Co}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. It is worth mentioning that the picture obtained for this interaction by using the two-step reaction scheme could allow rationalization of the singlet spin assignment made for the similar reaction of this complex

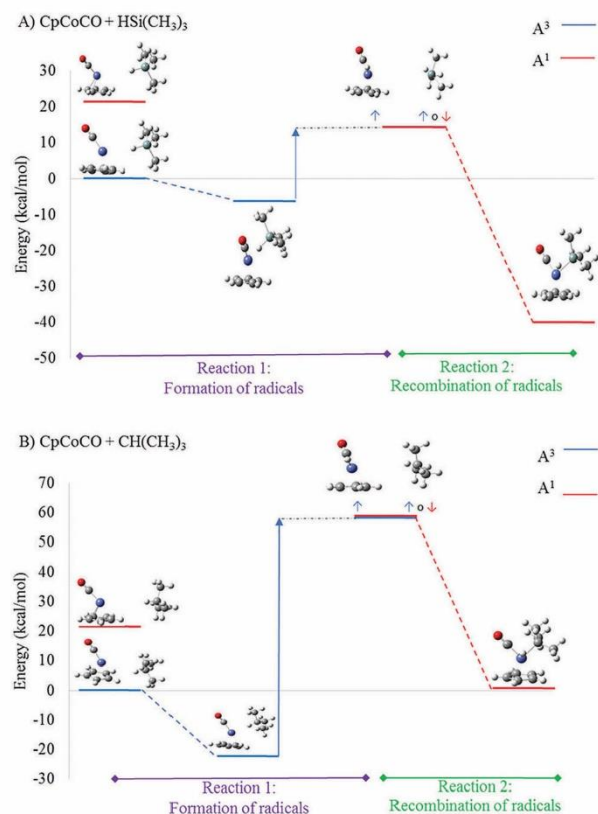


Fig. 3 CASSCF-MRMP2 energies for the stationary points detected for the interactions of $\text{CpCoCO} + \text{RH}(\text{CH}_3)_3$.

with triethylsilane without invoking interactions between electronic states of different spin-multiplicities.

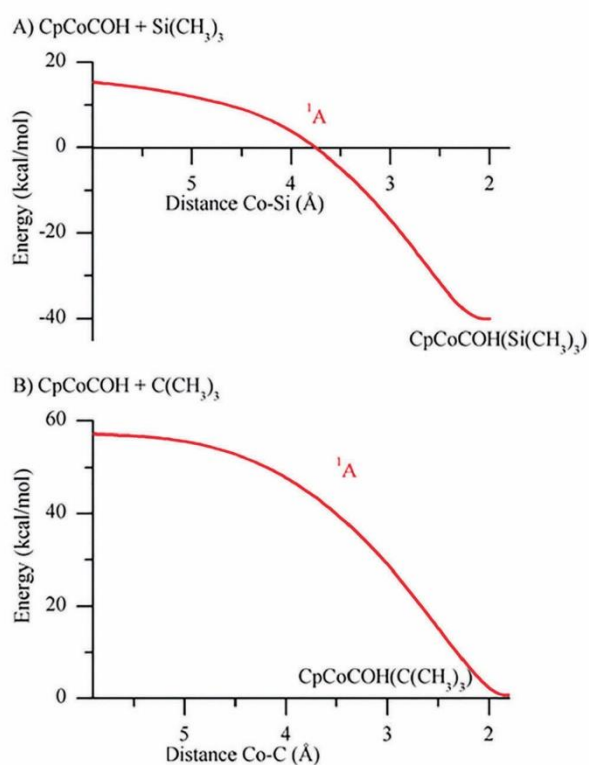
The energy profile shown in Fig. 3 for the reaction $\text{CpCoCO} + \text{CH}(\text{CH}_3)_3$ is similar to that previously discussed for the trimethylsilane reaction (as mentioned before, no pathway was found for the oxidative addition of the C-H bond of the trimethylmethane molecule to the metal compound). For this reaction, the channel emerging from the triplet ground state of the reactants evolves to an adduct $\text{CpCo}(\text{CO}) \cdot \text{HC}(\text{CH}_3)_3$ which lies $21.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ below the ground state reference (no stable adducts were detected for the channel correlated with the singlet excited state of the separated fragments, which is consistent with the fact that coordinated alkyl-CpCo(CO) singlet complexes are not observed).³

However, for this interaction the asymptote involving the radical species $\bullet\text{CoCp}(\text{CO})\text{H} + \bullet\text{C}(\text{CH}_3)_3$ is located $58.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ above the ground state reference. Therefore, it is not expected that the inserted structure $\text{Cp}(\text{CO})\text{H}-\text{Co}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ could be obtained as the global product of two sequential radical reactions, since the energy required to obtain the radical fragments from the adduct is about $79.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. This is consistent with the experimental determinations made on the reactions of this complex with small alkanes, for which no metal-inserted products have been detected.

In our opinion, the global picture obtained for the investigated interactions using a model consisting of two sequential

Table 3 Outermost electronic configuration of the CASSCF-MRMP2 main contributions to the triplet and singlet electronic states for the radical species

	Coefficient	Occupation					
*RhCp(CO)H + *C(CH₃)₃							
¹ A	0.97	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↓
³ A	0.97	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
		(p _x + p _y) _{Rh}	(d _{x² - d_{y²)_{Rh}}}	(d _{xy} - d _{yz}) _{Rh} + (s) _H	(d _{yz}) _{Rh}	(d _{xz} + d _{yz}) _{Rh}	(s + p _y) _C
*RhCp(CO)H + *Si(CH₃)₃							
⁵ A	0.97	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↓
³ A	0.97	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
		(s) _O + (s) _C	(p _z) _O + (p _z) _C	(d _{xy} + d _{xz} + d _{yz}) _{Rh}	(d _{x² - y² + d_{z²)_{Rh}}}	(d _{z² + d_{xz})_{Rh}}	(s + p _z) _{Si}
*CoCp(CO)H + *Si(CH₃)₃							
¹ A	0.94	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↓
³ A	0.94	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
		(p _x) _{Si} + (p _z) _C	(p _y) _{Si} - (p _y) _C	(s) _H - (d _{xy}) _{Co}	(d _{z² + d_{xz} + d_{yz})_{Co}}	(d _{x² - d_{y²)_{Co}}}	(p _z) _{Si}
*CoCp(CO)H + *C(CH₃)₃							
¹ A	0.98	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↓
³ A	0.97	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
		(s) _H + (s) _C	(d _{xz} + d _{yz}) _{Co}	(d _{x² - d_{y²)_{Co}}}	(d _{z²)_{Co}}	(d _{yz} + d _{xy}) _{Co}	(s + p _z) _C

Fig. 4 Energy plots for the recombination of the radicals *CoCp(CO)H + *R(CH₃)₃.

radical reactions fits better the available experimental data than those proposed in previous contributions.³⁻⁵ Whereas the reaction CpRhCO + CH(CH₃)₃ leads to the inserted structure through the oxidative addition of the organic molecule to the metal fragment, the remaining interactions follow a two-step reaction scheme involving the formation and rebounding of radical species. Likewise, the proposed scheme allows rationalization of the different spin-multiplicities between the reactants and the products for the reaction CpCoCO + HSi(CH₃)₃ as well as

the lack of products for the reaction of this complex with trimethylmethane.

It is important pointing out that this scheme does not involve interactions between electronic states of different spin-multiplicities. Instead, the singlet multiplicity of the products is explained in terms of the degeneracy of the triplet and singlet radical fragments that vary only in the spin of the non-metallic fragment (Table 3). Subsequently, the rebounding of the fragments can take place through both multiplicity channels without any change in the electronic configuration of the metal fragment. Thus, the proposed two-step reaction scheme allows us to overcome the most important shortcoming of the spin-flip models, such as the two-state or multi-state reactivity models, when they are used for describing interactions in which only non-massive atoms participate.³⁶⁻³⁸ Both models invoke interactions between potential energy surfaces belonging to electronic states of different spin-multiplicities. Whereas spin-orbit effects leading to these kinds of interactions could play an important role in the description of chemical reactions involving heavy atoms, such as those belonging to the third-transition, lanthanide or actinide series, it is unlikely that they are relevant to the reactions consisting of lighter atoms. Thus, when spin-flip models are used to describe the last systems they can lead to limited or erroneous descriptions in which essential aspects of the investigated chemical processes might be missed or masked (for instance, the possibility that a reaction takes place *via* radical species rather than through an oxidative addition mechanism).

Likewise, the features found for the investigated interactions do not match the interpretation in terms of tunneling quantum effects. In particular, energy barriers for the insertion of the metal-fragment into the C-H bond of the organic molecule were not found for most of the interactions. In this sense, the two-step reaction scheme involving the formation and recombination of radical species seems to be the only way to yield the observed products and not a bypass pathway arising from tunneling effects. Likewise, the fact that in some cases the products exhibit a different spin multiplicity regarding the reactants could not be explained in terms of a tunneling description without invoking spin-orbit effects. As discussed

before, it is unlikely that these kinds of relativistic effects are relevant for the investigated reactions.

According to the description obtained for these interactions, the relative energy of the radical fragments could play an important role in determining the occurrence of the inserted species. Presumably, the energy of the radical fragments could also be relevant for determining the mechanism through which these products are obtained. All the stationary points shown in Fig. 1 for the reaction $\text{CpRhCO} + \text{CH}(\text{CH}_3)_3$ lie below the radical asymptotic limit $\text{CpRh}(\text{H})\text{CO} + \text{C}(\text{CH}_3)_3$, which is located $46.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ above the ground state reference (Table 2). This surely favors that this reaction takes place through a spin-conserved oxidative-addition mechanism. On the other hand, for the reactions of trimethylsilane with both the cobalt and rhodium complexes the energy values for the corresponding radical species are significantly lower. This, in turn, could favor the occurrence of two sequential reactions involving the formation and recombination of the radical species.

It is known that the reactions of triethylsilane with CpCoCO and CpRhCO exhibit a different kinetic behavior, the first being several orders of magnitude faster than the second one.² Although not conclusive, as we have not modelled the effect of the solvent in the investigated reactions, our results suggest that this different behavior could be related to the relative energy of the corresponding radical asymptotes for these reactions. As shown in Table 2, the energy of the fragments $\text{CpCo}(\text{H})\text{CO} + \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ is lower than the corresponding value for the $\text{CpRh}(\text{H})\text{CO} + \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ radical species. Hence, given that no energy barrier was detected for either of the recombination reactions shown in Fig. 2 and 4, it could be expected that the two-step reaction process would be more favorable for the interaction $\text{CpCo}(\text{H})\text{CO} + \text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

In accordance with this interpretation, the stabilization of the metal fragment by solvation effects should increase the energy required to obtain the radical asymptotes. This is consistent with the solvation scheme proposed in ref. 2 for explaining the different kinetic behavior observed for the above-mentioned reactions, since the CpRhCO complex interacts with the triethylsilane solvent in the singlet electronic state, whereas the triplet ground state of the cobalt complex does not.

Conclusions

The C–H and Si–H bond activation triggered by CpMCO ($\text{M} = \text{Co}$ and Rh) has been theoretically studied in the trimethyl-methane and silane-molecules through DFT and CASSCF-MRMP2 calculations. The reaction $\text{CpRhCO} + \text{CH}(\text{CH}_3)_3$ is described properly through an oxidative addition mechanism leading to the insertion of the metal fragment into the C–H bond of the organic molecule. The remaining interactions can be explained in terms of a two-step reaction scheme involving the formation and recombination of radical species. This scheme allows rationalization of the products observed for these interactions without invoking interactions between electronic states of different spin-multiplicities, as has been proposed by other authors.

Conflicts of interest

There are no conflicts of interest to declare.

Acknowledgements

This research was supported by the Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA-IN113515). We would like to thank DGCTIC-UNAM for the use of the Miztli supercomputer. G. Castro gratefully acknowledges CONACYT for her graduate scholarship (288877).

References

- 1 E. P. Wasserman, C. B. Moore and R. G. Bergman, *Science*, 1992, **255**, 315–318.
- 2 J. P. Lomont, S. C. Nguyen and C. B. Harris, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 1634–1642.
- 3 P. T. Snee, C. K. Payne, K. T. Kotz, H. Yang and C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 2255–2264.
- 4 P. E. M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 1487–1496.
- 5 J.-L. Carreón-Macedo and J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5789–5797.
- 6 A. A. Bengali, R. G. Bergman and C. B. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3879–3880.
- 7 D. G. Musaev and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 799–805.
- 8 J. B. Asbury, H. N. Ghosh, J. S. Yeston, R. G. Bergman and T. Lian, *Organometallics*, 1998, **17**, 3417–3419.
- 9 E. S. Xavier, W. R. Rocha and W. B. De Almeida, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **430**, 160–166.
- 10 J. P. Lomont, S. C. Nguyen, J. P. Schlegel, M. C. Zoerb, A. D. Hill and C. B. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 3120–3126.
- 11 A. E. Torres, O. Méndez and F. Colmenares, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 11607–11613.
- 12 A. E. Torres, G. Castro, R. Pablo-Pedro and F. Colmenares, *J. Comput. Chem.*, 2014, **35**, 883–890.
- 13 I. Flores, A. E. Torres and F. Colmenares, *ChemistrySelect*, 2017, **2**, 3216–3222.
- 14 G. Castro, R. Pablo-Pedro and F. Colmenares, *Mol. Phys.*, 2017, **115**, 2405–2410.
- 15 H. G. Cho and L. Andrews, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 2537–2549.
- 16 H.-G. Cho and L. Andrews, *Dalton Trans.*, 2009, 5858–5866.
- 17 X. Liu, X. Wang, Q. Wang and L. Andrews, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 9823–9832.
- 18 H.-G. Cho and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 5997–6006.
- 19 H.-G. Cho, J. T. Lyon and L. Andrews, *Organometallics*, 2008, **27**, 5241–5251.
- 20 H.-G. Cho, L. Andrews, B. Vlasisavljevich and L. Gagliardi, *Organometallics*, 2009, **28**, 5623–5632.
- 21 H.-G. Cho and L. Andrews, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 5478–5489.
- 22 H.-G. Cho, J. T. Lyon and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 11880–11887.

- 23 H.-G. Cho and L. Andrews, *Organometallics*, 2009, **28**, 1358–1368.
- 24 H.-G. Cho and L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 10485–10492.
- 25 X. Liu, X. Wang, Q. Wang and L. Andrews, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 7415–7424.
- 26 H.-G. Cho and L. Andrews, *Organometallics*, 2010, **29**, 2211–2222.
- 27 H.-G. Cho and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 8056–8068.
- 28 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 29 K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li and T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47**, 1045–1052.
- 30 D. Feller, *J. Comput. Chem.*, 1996, **17**, 1571–1586.
- 31 M. Dolg, H. Stoll, A. Savin and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, 1989, **75**, 173–194.
- 32 M. Kaupp, P. V. Schleyer, H. Stoll and H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 1360–1366.
- 33 D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**, 123–141.
- 34 M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347–1363.
- 35 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- 36 D. Schröder, S. Shaik and H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 139–145.
- 37 P. Gütllich, Y. Garcia and H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 419–427.
- 38 R. Poli and J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 1–8.

Referencias

1. S. P. de Visser, D. Kumar, S. Cohen, R. Shacham y S. Shaik, *Journal American Chemical Society*, 2004, 126, 8362.
2. J. Estephane, E. Groppo, J. G. Vitillo, A. Damin, D. Gianolio, C. Lamberti, S. Bordiga, E. A. Quadrelli, J. M. Basset, G. Kervern, L. Emsley, G. Pintacuda y A. Zecchina, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114, 4451.
3. D. Usharani, D. Janardanan, C. Li y S. Shaik, *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46, 2, 471.
4. S. Liu, S. Srinivasan, J. Tao, M. C. Grady, M. Soroush y M. Rappe, *The Journal of Chemical Physics A*, 2014, 118, 9310.
5. E. F. V. Leitao, E. Ventura, M. A. F. de Souza, J. M. Riveros y S. A. do Monte, *ChemistryOpen*, 2017, 6, 360.
6. H. L. C. Feltham, M. G. Cowan, J. A. Kitchen, G. N. L. Jameson, S. Brooker, *Supramolecular Chemistry*, 2018, 30,4, 296.
7. J. V. Obligacion y P. J. Chirik, *Nature Reviews Chemistry*, 2018, 2, 15.
8. P. Wasserman, C. B. Moore y R. G. Bergman, *Science*, 1992, 255, 315.
9. A. Bengali, R. G. Bergman y C. B. Moore, *Journal American Chemical Society*, 1995, 117, 38.
10. P. E. M. Siegbahn, *Journal American Chemical Society*, 1996, 118, 1487.
11. P. T. Snee, H. Yang, K. T. Kotz, C. K. Payne y C. B. Harris, *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103, 10426.
12. P. T. Snee, C. K. Payne, K. T. Kotz, H. Yang y C. B. Harris, *Journal American Chemical Society*, 2001, 123, 2255.
13. G. Castro, A.E. Torres, F. Colmenares, *Chemical Physics Letters*, 2011, 504, 113.
14. J. P. Lomont, S. C. Nguyen, J. P. Schlegel, M. C. Zoerb, A. D. Hill y C. B. Harris, *Journal American Chemical Society*, 2012, 134, 3120.
15. J. P. Lomont, S. C. Nguyen, C. B. Harris, *Organometallics*, 2012, 31, 3947.
16. J. P. Lomont, S. C. Nguyen, C. B. Harris, *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47, 1634.
17. J. A. Labinger y J. E. Bercaw, *Nature*, 2002, 417, 507.
18. A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *Journal American Chemical Society*, 1982, 104, 352.
19. J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *Journal American Chemical Society*, 1982, 104, 3723.
20. J.L. Carreón-Macedo y J. N. Harvey, *Journal American Chemical Society*, 2004, 126, 5789.
21. S.H. Su y M.D. Su, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18, 16396.
22. K. A. M. Ampt, S.B. Duckett y R.N. Perutz, *Dalton Transactions*, 2007, 2993.
23. A. Chalk y J.F. Harrod, *Journal American Chemical Society*, 1965, 87, 16.
24. V. Gandon, N. Agenet, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *Journal American Chemical Society*, 2009, 131, 3007.
25. Jian Sun y Liang Deng, *ACS Catalysis*, 2016, 6, 290.
26. D. Schröder, S. Shaik y H. Schwarz, *Accounts of Chemical Research*, 2000, 33, 139.
27. S. Shaik, H. Hirao y D. Kumar, *Natural Product Reports*, 2007, 24, 533.
28. C. T. Saouma y J. M. Mayer, *Chemical Science*, 2014, 5, 21.
29. Y. Sun, H. Tang, K. Chen, L. Hu, J. Yao, S. Shaik y H. Chen, *Journal American Chemical Society*, 2016, 138, 3715.
30. L. Hu y H. Chen, *Journal American Chemical Society*, 2017, 139, 15564.
31. S. Shaik, *International Journal of Mass Spectrometry*, 2013, 354, 5.
32. J. N. Harvey, *WIREs Computational Molecular Science*, 2014, 4, 1.

33. H.G. Cho y L. Andrews, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008,2537.
34. H.G. Cho y L. Andrews, *Dalton Transactions*, 2009, 5858.
35. X. Liu, X. Wang, Q. Wang y L. Andrews, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15, 9823.
36. H.G. Cho y L. Andrews, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114,5997.
37. H.G. Cho, J. T. Lyon y L. Andrews, *Organometallics*, 2008,27, 5241.
38. S. Soorkia, C. Pothier, J.M. Mestdagh, y B. Soep, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010,114, 5655.
39. A. E. Torres, O. Méndez and F. Colmenares, *RSC Advances*, 2013, 3,11607.
40. A. E. Torres, G. Castro, R. Pablo-Pedro y F. Colmenares, *Journal of Computational Chemistry*, 2014, 35, 883.
41. G. Castro, R. Pablo-Pedro y F. Colmenares, *Molecular Physics*, 2017,115, 2405.
42. C. L. Ford, Y. J. Park, E. M. Matson, Z. Gordon y A. R. Fout, *Science*, 2016, 354 (6313), 741.
43. Q. Guo, L. Ren, P. Kumar, V. J. Cybulskis, K. A. Mkhoyan, M. E. Davis y M. Tsapatsis, *Angewandte Chemie*, 2018, 130, 5020.
44. K. P. Kepp, *Coordination Chemistry Reviews*,2013,257, 196.
45. Q. M. Phung, S. Vancoillie y K. Pierloot, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2012, 8, 883.
46. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Physical Review B*, 1988, 37, 785.
47. A.D. Becke, *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98, 5648.
48. A. D. Becke, *Physical Review*, 1988, 38, 3098.
49. C. Lee, W. Yang, y R. G. Parr, *Physical Review*, 1987, 837, 785.
50. J. P. Perdew, *Physical Review B*, 1986, 33(12), 8822.
51. J.P. Perdew, *Physical Review B*, 1986, 34, 7046.
52. A. Haaland, T. Helgaker, P. Jørgensen, *ChemPhysChem* 2006, 7, 245.
53. J. P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B*, 1992, 45, 13244–13249.
54. M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *The Journal of Chemical Physics*,1999, 110, 5029.
55. C. Adamo, V. Barone, *The Journal of Chemical Physics*,1999, 110, 6158.
56. B.O. Ross. R.Lindh, P.A.Mailmqvist, V.Veryazov y P.O Widmark, *Multiconfigurational Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, 2016.
57. H. Nakano, *The Journal of Chemical Physics*,1993, 99, 10, 15.
58. H. Nakano, N. Otsuka y K. Hirao, *Recent Advances in Multireference Methods*, 1999, 131.
59. H. A. Wittek, Y.K. Choe, J.P. Finley, K. Hirao, *Journal of Computational Chemistry*, 2002, 23, 957.
60. N. Mardirossian y M. Head-Gordon, *Molecular Physics*, 2017, 115,19, 2315.
61. F. Weigend y R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7, 3297.
62. K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li y T. L. Windus, *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2007, 47, 1045.
63. D. Feller, *Journal of Computational Chemistry*, 1996, 17, 1571.
64. M. Dolg, H. Stoll, A. Savin y H. Preuss, *Theoretica Chimica Acta*,1989, 75, 173.
65. M. Kaupp, P. V. Schleyer, H. Stoll y H. Preuss, *The Journal of Chemical Physics*, 1991, 94, 1360.
66. D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll y H. Preuss, *Theoretica Chimica Acta*, 1990, 77, 123.
67. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis y J. A. Montgomery, *Journal of Computational Chemistry*, 1993, 14, 1347–1363.
68. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, L.

Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, E. Gid, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman y D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.