



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Estudio teórico de las  
interacciones  $M^+ + CH_3F$  ( $M = Ge,$   
 $As, Se, Sb, Pt, Bi$ )**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

**PRESENTA**

**Oscar Méndez Lucio**



**México, D.F.**

**2010**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

<b>PRESIDENTE</b>	<b>María del Pilar Rius de la Pola</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Luis Alberto Vicente Hinstroza</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>Fernando Colmenares Landín</b>
<b>1er. SUPLENTE</b>	<b>Carlos Cosio Castañeda</b>
<b>2° SUPLENTE</b>	<b>Carlos Octavio Olvera Bermudez</b>

### **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química,  
Departamento de Física y Química Teórica**

### **ASESOR DEL TEMA**

**Dr. Fernando Colmenares Landín**

---

### **SUSTENTANTE**

**Oscar Méndez Lucio**

---

*“Me imagino así: un grupo de estudiantes de todas las edades sumadas en una sola, la edad de la plena aptitud intelectual, formando una personalidad real a fuerza de solidaridad y de conciencia en su misión y que, recurriendo a toda la fuente de cultura, brote de donde brotare, con tal de que la linfa sea pura y diáfana, se propusiera adquirir los medios de nacionalizar la ciencia, de mexicanizar el saber.”*

*“Los fundadores de la Universidad de antaño decían: “la verdad está definida, enseñadla;” nosotros decimos a los universitarios de hoy: “la verdad se va definiendo, buscadla.”*

Justo Sierra

Discurso Inaugural de la Universidad Nacional Autónoma de México

*A mamá y papá*

*Gracias por ser los mejores padres que pude haber tenido, por su amor y apoyo incondicional en todo momento y por siempre alentarme a alcanzar mis sueños, los amo.*

*A Odette*

*Gracias por estar siempre a mi lado, te quiero mucho hermanita*

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional de México, especialmente a la Facultad de Química, por haberme brindado la oportunidad y las herramientas para formarme profesionalmente y crecer como ser humano. Siempre llevaré una parte tuya en mi corazón.

Agradezco a todos aquellos profesores que brindaron un poco de su tiempo y pusieron su dedicación en instruirme, no sólo en el ámbito académico, sino también en aspectos de la vida diaria.

Quiero agradecer especialmente al Dr. Fernando Colmenares Landín por todo el tiempo y empeño que ha dedicado a mi formación y a este trabajo escrito. Espero que el final de este trabajo escrito sea tan sólo el principio de una larga amistad.

A todos mis amigos, especialmente a Kweilan, Dulce, Pablo y Ray por todos los momentos que hemos vivido juntos, desde fracasos hasta aventuras.

**ÍNDICE**

<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>Capítulo 2. ANTECEDENTES</b> .....	<b>5</b>
<b>Capítulo 3. MECÁNICA CUÁNTICA</b> .....	<b>12</b>
3.1 Ecuación de Schroedinger .....	12
3.2 Aproximación de BornOppenheimer .....	14
3.3 Aproximación del electrón independiente .....	16
3.4 Principio de exclusión de Pauli .....	18
3.5 Teorema variacional y método HartreeFock .....	19
3.6 Métodos post HartreeFock.....	24
<b>Capítulo 4. METODOLOGÍA</b> .....	<b>26</b>
4.1 Cálculo de las curvas de energía potencial .....	26
4.2 Funciones de base y pseudopotenciales .....	29
<b>Capítulo 5. RESULTADOS</b> .....	<b>31</b>
5.1 Reacción $\text{As}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ .....	31
5.2 Reacciones $\text{Sb}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ y $\text{Bi}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ .....	42
5.3 Reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ .....	54
5.4 Reacción $\text{Se}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ .....	58
5.5 Reacción $\text{Pt}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ .....	62
<b>Capítulo 6. CONCLUSIONES</b> .....	<b>67</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>70</b>

## RESUMEN

Se llevó a cabo un estudio químico-cuántico de la activación de los enlaces C-H y C-F de la molécula de fluorometano por los iones  $\text{Ge}^+$ ,  $\text{As}^+$ ,  $\text{Se}^+$ ,  $\text{Sb}^+$ ,  $\text{Pt}^+$  y  $\text{Bi}^+$ . Se calcularon las curvas de energía potencial a nivel CASSCF-MRMP2 para los estados electrónicos de menor energía de los reactivos asociados con la inserción de cada uno de los cationes en los enlaces C-H y C-F de la molécula de  $\text{CH}_3\text{F}$ . Con excepción de la reacción  $\text{Pt}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ , los resultados obtenidos en el presente trabajo están de acuerdo con la información experimental publicada para las reacciones investigadas: para la reacción con  $\text{As}^+$  se determinaron canales viables para la eliminación de HF, mientras que para las reacciones correspondientes con los iones  $\text{Sb}^+$  y  $\text{Bi}^+$ , se detectaron canales favorables que conducen a los productos de adición detectados experimentalmente. Con respecto a la interacción con  $\text{Ge}^+$ , se detectó el canal de reacción que conduce a la abstracción del átomo de flúor por este catión. Asimismo el estudio realizado permite explicar la ausencia de productos para la reacción  $\text{Se}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ .



## Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo de tesis se estudiaron desde el punto de vista teórico las interacciones moleculares que se establecen entre algunos cationes atómicos con la molécula de fluorometano. Estas interacciones resultan de interés, tanto a nivel experimental como teórico, porque representan sistemas relativamente simples en los que se pueden analizar los factores que determinan la competencia entre los canales de reacción que conducen a los diferentes productos detectados experimentalmente para estas reacciones. En particular, cabe mencionar que dentro del área de la activación de moléculas fluoradas por sistemas que contienen átomos representativos o de transición es de gran importancia conocer los factores que determinan la competencia entre la activación de los enlaces C-H y C-F, en virtud de la aplicación potencial que puede tener en diferentes procesos la activación controlada de los enlaces C-F presentes en estos compuestos [1].

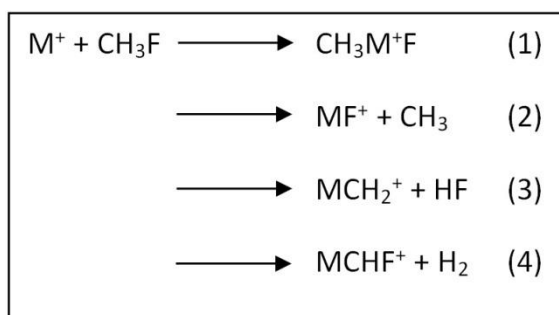
La aplicación de técnicas basadas en la espectrometría de masas ha permitido estudiar las interacciones entre cationes de diferentes elementos con pequeñas moléculas, como la molécula de  $\text{CH}_3\text{F}$  [2-4]. Fundamentalmente, de este tipo de estudios se ha obtenido información sobre los productos que resultan de estas interacciones, así como sobre la cinética que siguen las mismas. Mientras que esta información permite esbozar aspectos relativos a los mecanismos que obedecen estas reacciones, también plantea interrogantes sobre otros aspectos que no pueden explicarse a partir de la información experimental disponible a partir de las técnicas mencionadas. Uno

particularmente notorio es el relacionado con la falta de regularidad o periodicidad que exhiben estas reacciones en cuanto a los productos obtenidos.

Recientemente, Bohme y colaboradores publicaron resultados para la reacción de fluorometano con 46 cationes atómicos obtenidos mediante la técnica de espectrometría de masas [2]. En este estudio se determinaron los productos para la reacción de CH<sub>3</sub>F con los elementos del cuarto periodo, desde K<sup>+</sup> hasta Se<sup>+</sup>, del quinto periodo, desde Rb<sup>+</sup> hasta Te<sup>+</sup>, excluyendo Tc<sup>+</sup> y del sexto periodo, desde Cs<sup>+</sup> hasta Bi<sup>+</sup>. Cabe mencionar que también se han realizado estudios experimentales para las reacciones de cationes atómicos de la serie de los lantánidos con fluoruro de metilo [3].

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos de estas investigaciones, los tipos de reacción que pueden ocurrir entre los diferentes cationes metálicos y la molécula de fluorometano son los siguientes:

Esquema 1.1



Como ya se mencionó anteriormente, es notoria la falta de regularidad o periodicidad que se encuentra experimentalmente para los productos obtenidos de la reacción del  $\text{CH}_3\text{F}$  con los cationes de los diferentes elementos.

Desde el punto de vista teórico, diferentes grupos de investigación han realizado estudios sobre la interacción de la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$  con diferentes átomos y cationes atómicos [1,5-10]. En particular, se ha investigado la interacción de esta molécula con los átomos de transición Ru y Pt [5-6] así como los cationes atómicos  $\text{As}^+$  y  $\text{Bi}^+$  [7],  $\text{Ru}^+$  [8] y  $\text{Pt}^+$  [9]. Mientras que para las especies neutras no ha sido posible contrastar los resultados obtenidos con estudios de naturaleza experimental, para las reacciones en las que participan cationes atómicos se han obtenido resultados que son consistentes con la información experimental proveniente de determinaciones llevadas a cabo mediante espectrometría de masas.

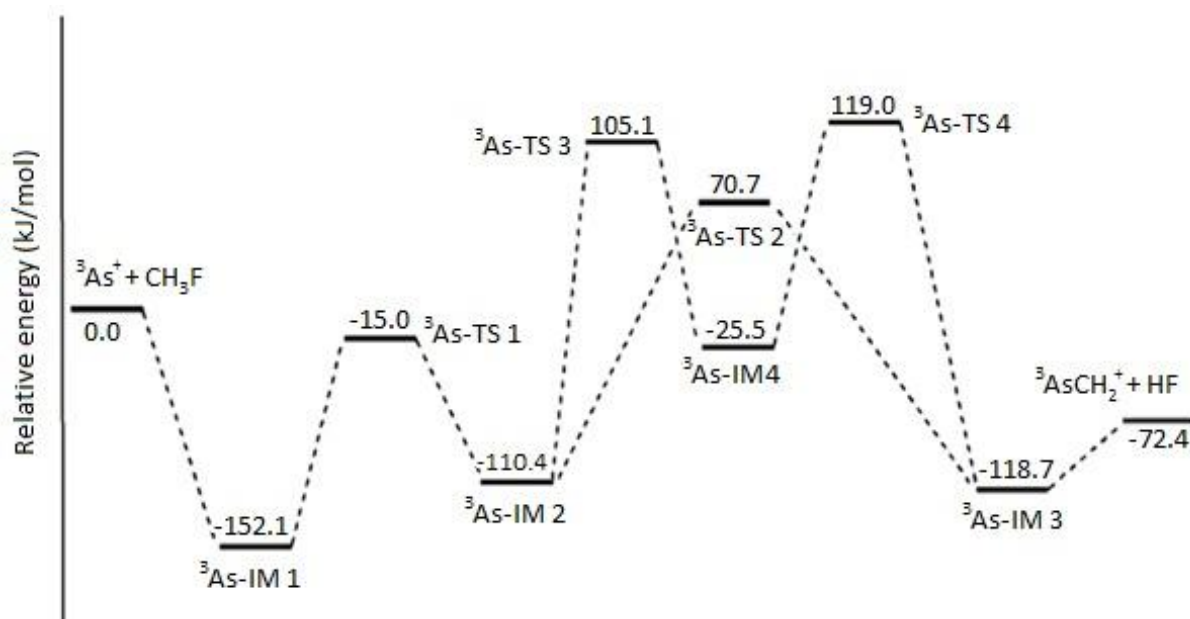
Con la finalidad de analizar los factores que influyen en la falta de regularidad o periodicidad en las reacciones del  $\text{CH}_3\text{F}$  con los cationes de los diferentes elementos, en el presente proyecto se llevó a cabo un estudio teórico de las reacciones  $\text{M}^+ + \text{CH}_3\text{F}$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{As}, \text{Se}, \text{Sb}, \text{Pt}, \text{Bi}$ ). Cabe mencionar que la mayoría de estas interacciones conducen a la obtención de productos diferentes, de acuerdo a las reacciones mostradas en el Esquema 1.1; la única excepción la constituyen las interacciones con  $\text{Sb}^+$  y  $\text{Bi}^+$ , ya que en ambos casos se obtiene el producto de la adición oxidativa [2]. Así, para la interacción de  $\text{CH}_3\text{F}$  con  $\text{Ge}^+$  se detecta experimentalmente los productos de abstracción  $\text{GeF}^+ + \text{CH}_3$ ; para la reacción correspondiente con  $\text{As}^+$  se obtienen los

productos de eliminación  $\text{AsCH}_2^+ + \text{HF}$ . Como ya se mencionó, para los cationes  $\text{Sb}^+$  y  $\text{Bi}^+$ , que se encuentran en el mismo grupo que el arsénico, la reacción con  $\text{CH}_3\text{F}$  conduce a los productos de adición a molécula fluorada  $\text{CH}_3\text{Sb}^+\text{F}$  y  $\text{CH}_3\text{Bi}^+\text{F}$ . Para la interacción correspondiente con  $\text{Se}^+$  no se detecta la formación de productos. La reacción de  $\text{CH}_3\text{F}$  con el catión  $\text{Pt}^+$  es la única reacción de los cationes estudiados experimentalmente que conduce a los productos de la eliminación de hidrógeno,  $\text{PtCHF}^+ + \text{H}_2$ .

El objetivo del presente trabajo consistió en llevar a cabo un estudio teórico para analizar algunos de los factores electrónicos que pudieran ser relevantes para explicar los patrones de reacción que obedecen las interacciones  $\text{M}^+ + \text{CH}_3\text{F}$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{As}, \text{Se}, \text{Sb}, \text{Pt}, \text{Bi}$ ), así como la falta de regularidad que exhiben las mismas en cuanto a los productos detectados experimentalmente, con la finalidad de apoyar y complementar las investigaciones experimentales que se han llevado a cabo recientemente sobre este tipo de reacciones, mediante la técnica de espectrometría de masas.

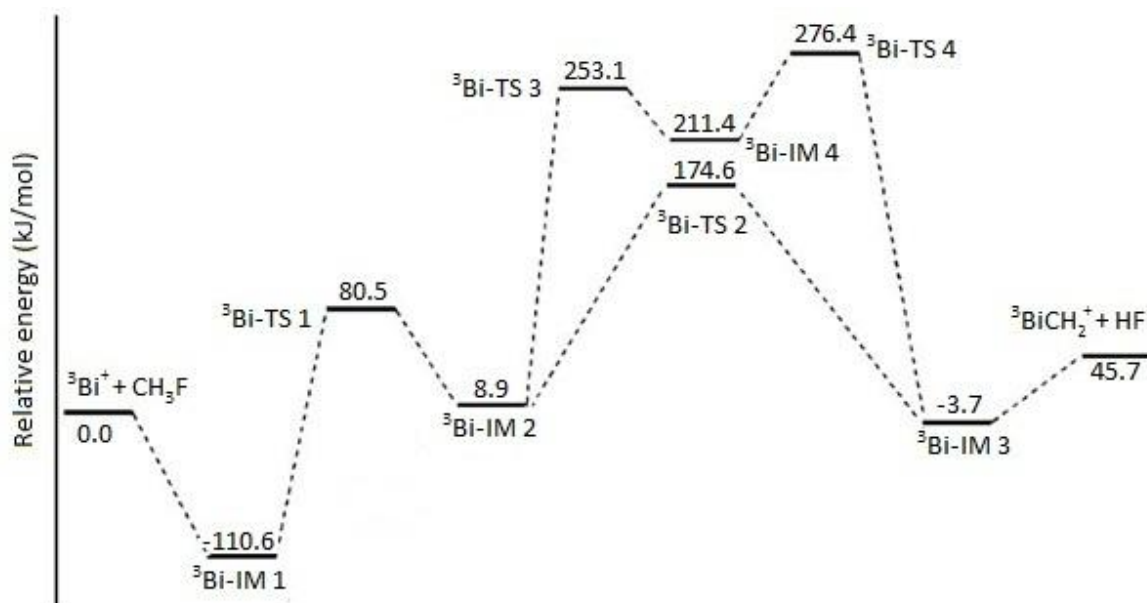
## Capítulo 2. ANTECEDENTES

En los últimos años se han publicado diversos artículos teóricos sobre la interacción entre  $\text{CH}_3\text{F}$  y diferentes cationes atómicos [3-10]. En particular, es importante mencionar el estudio realizado por Li T. H. y colaboradores [7] en el cual estudian las interacciones entre  $\text{As}^+$  y  $\text{Bi}^+$  con  $\text{CH}_3\text{F}$ . En este trabajo los autores realizan un estudio de estas reacciones utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad y encuentran dos canales de reacción por los cuáles el  $\text{As}^+$  reacciona con  $\text{CH}_3\text{F}$  para formar los productos  $\text{AsCH}_2^+ + \text{HF}$  a partir de su estado basal triplete. Los autores indican que no se encontró ningún canal que condujera a los mismos productos a partir del primer estado excitado de los reactivos (singulete), a pesar de que encontraron que el estado basal de los productos es singulete. Por esta razón estos autores especulan que los electrones desapareados en el orbital  $p$  en la capa de valencia de estos cationes atómicos juegan un papel importante en la activación del enlace C-F.



**Figura 2.1** Diagrama de energía potencial para la reacción de eliminación de HF a partir de  $\text{As}^+$  y  $\text{CH}_3\text{F}$  con un nivel de teoría CCSD(T)/6-311++G(d,p) y energías reportadas en kJ/mol [Figura tomada de referencia 7].

Para el caso de la reacción  $\text{Bi}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ , los autores reportan, al igual que en caso de  $\text{As}^+$ , dos canales para la eliminación de HF a partir del estado basal triplete del  $\text{Bi}^+$ , sin embargo, ambos conducen a la formación de productos poco estables, los cuales se alcanzan sólo después de vencer una barrera energética muy grande. Li T. H. y sus colaboradores proponen que la principal razón por la cual se detectan experimentalmente productos diferentes para estas reacciones es la mayor reactividad que presenta el  $\text{As}^+$  para interactuar con la molécula de fluorometano, ya que a pesar de que siguen un mismo mecanismo de reacción, la interacción  $\text{As}^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{AsCH}_2^+ + \text{HF}$  es exotérmica, mientras que  $\text{Bi}^+ + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{BiCH}_2^+ + \text{HF}$  es endotérmica.



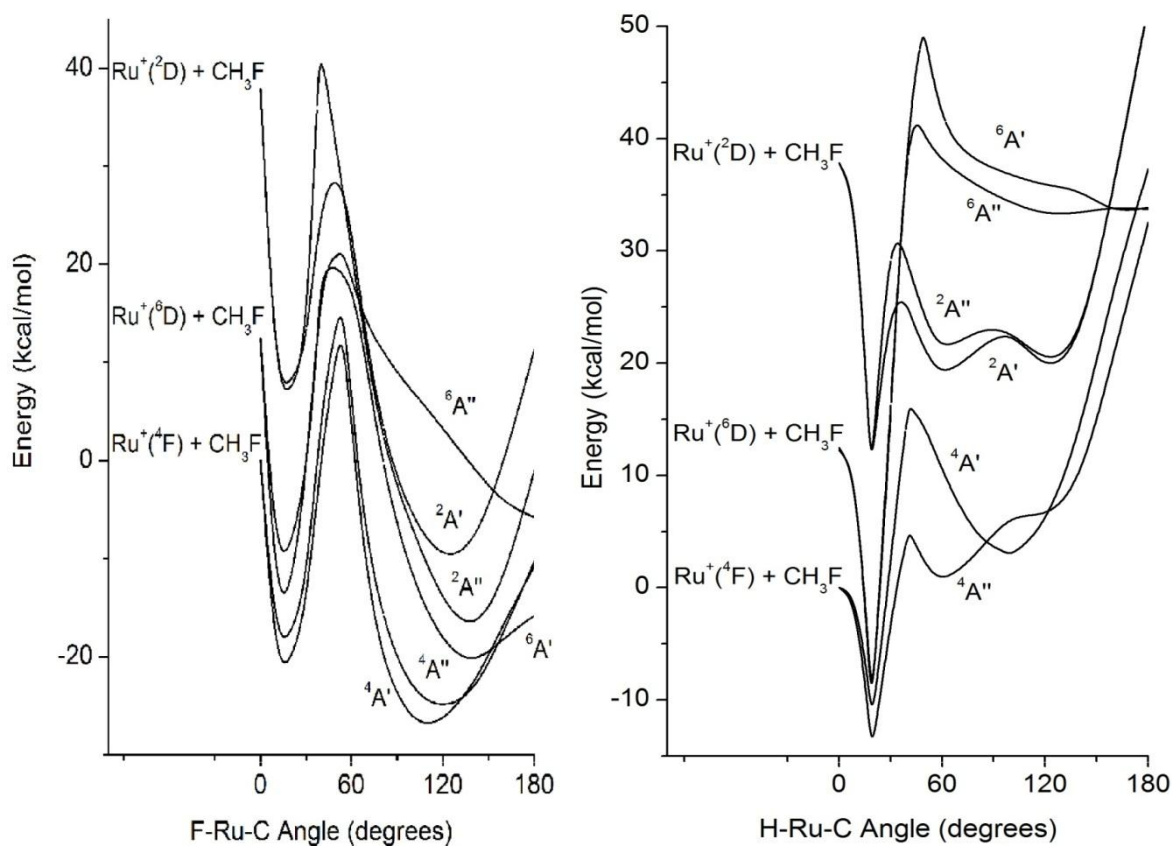
**Figura 2.2** Diagrama de energía potencial para la reacción de eliminación de HF a partir de  $\text{Bi}^+$  y  $\text{CH}_3\text{F}$  con un nivel de teoría CCSD(T)/6-311++G(d,p) [Figura tomada de referencia 7].

El estudio de Li T. H. indica que antes llegar a los productos de eliminación, se pasa por un intermediario que corresponde a la adición oxidativa del enlace C-F en los cationes  $\text{As}^+$  y  $\text{Bi}^+$ . Es importante resaltar que la interacción entre un catión atómico y la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$ , la cual conduce a productos de adición oxidativa ya ha sido estudiada anteriormente por Bernabé y colaboradores [8] para el caso particular de la reacción  $\text{Ru}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ . En este trabajo se realizó un estudio teórico sobre la adición oxidativa del  $\text{Ru}^+$  en la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$  mediante cálculos químico cuánticos CASSCF-MRMP2 y se analizaron los factores que intervienen en la competencia entre la activación del enlace C-F y C-H.

Como se puede observar en la Figura 2.3, Bernabé y colaboradores [8] reportan las curvas de energía potencial correspondientes a la inserción del catión  $\text{Ru}^+$  en el enlace C-F y C-H de la molécula de fluorometano para el estado basal y los dos primeros estados excitados. Cabe resaltar que para la inserción en el enlace C-F todas las curvas exhiben un mínimo cuando el valor del ángulo F-Ru-C es pequeño. Este mínimo es debido a la atracción electrostática que existe entre el catión y el átomo de flúor, no hay cambios geométricos considerables en la molécula en este punto. Posteriormente se encuentra una barrera energética y finalmente se encuentra un mínimo, el cual corresponde a los productos de inserción oxidativa. Es importante denotar que en este sistema todos los mínimos correspondientes a la inserción oxidativa en el enlace C-F son estables, lo cual está de acuerdo con la información experimental disponible para esta reacción [2].

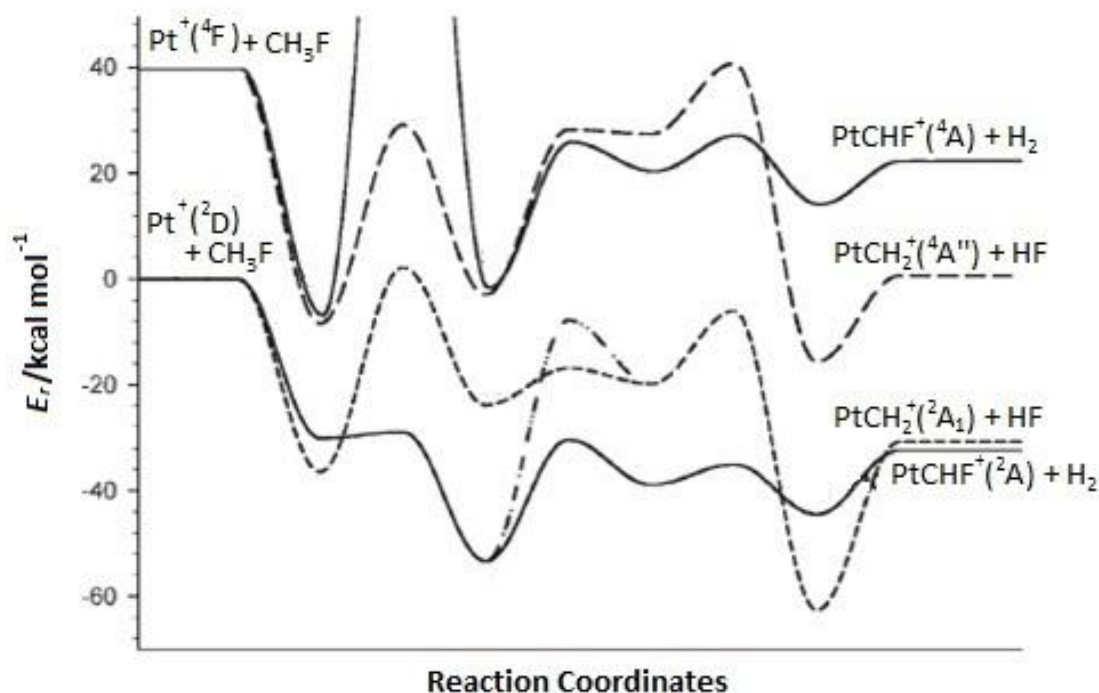
Las curvas de energía potencial correspondientes a la inserción del catión  $\text{Ru}^+$  en el enlace C-F de la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$  son diferentes a las obtenidas para la inserción del mismo catión en el enlace C-H (Figura 2.3). En estas últimas también se observa un mínimo de energía para valores pequeños del ángulo H-Ru-C. Al igual que en el caso de la inserción en el enlace C-F, este mínimo corresponde a una atracción electrostática que no implica cambios importantes en la geometría de la molécula fluorada; a partir de este mínimo se detectan para todos los estados investigados una barrera de energética considerable. Una vez sobrepasada la barrera, no se encuentran mínimos estables correspondientes a la inserción oxidativa de  $\text{Ru}^+$  en el enlace C-H, por lo que los autores concluyen que la adición del  $\text{Ru}^+$  a la molécula de fluorometano se lleva a cabo por los canales que conducen a la inserción oxidativa del catión en el enlace C-F de la molécula fluorada.





**Figura 2.3** Curvas de energía potencial para la inserción del catión  $\text{Ru}^+$  en enlace C-F y C-H de la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$  [Figura tomada de referencia 8].

Otro trabajo que es importante comentar en esta sección es el realizado por Zhao X. y colaboradores [9] en el cual se llevó a cabo un estudio teórico, usando la Teoría de Funcionales de la Densidad, de la reacción de  $\text{CH}_3\text{F}$  y  $\text{CH}_3\text{Cl}$  con el catión  $\text{Pt}^+$  para analizar los factores que compiten en la activación de los enlaces C-X y C-H de estas moléculas. En la Figura 2.4 se muestra el patrón de reacción por el cual se lleva a cabo la eliminación de  $\text{H}_2$  y de HF como producto de la reacción con la molécula fluorada.



**Figura 2.4** Curvas de energía potencial para la eliminación de  $H_2$  y  $HF$  a partir de la reacción  $CH_3F + Pt^+$  [Figura tomada de referencia 9].

Estos autores sugieren que la eliminación, tanto de  $H_2$  como de  $HF$  se lleva a cabo en dos procesos: el primero consiste de la inserción oxidativa del catión  $Pt^+$  en el enlace  $C-H$  o  $C-F$ , la cual corresponde al mínimo global de la reacción. Posteriormente se produce una migración de un segundo átomo de hidrógeno hacia el catión y de esta manera el  $Pt^+$  se une a dos átomos de hidrógeno o a un átomo de hidrógeno y uno de flúor, dependiendo del enlace que se haya activado. Finalmente, los átomos unidos al platino interactúan entre sí para obtener los productos  $CHFPt^+ + H_2$  o  $CH_2Pt^+ + HF$ , respectivamente [9]. Como se observa en la Figura 2.4, los productos de eliminación obtenidos para los canales que emergen del estado basal de los reactivos exhiben una alta estabilidad.

Recientemente ha aumentado el número de estudios que se realizan sobre sistemas pequeños, esto se debe principalmente a que son un buen modelo para poder explicar las interacciones que se llevan a cabo entre moléculas de mayor tamaño. Esta es una de la razón por las que en este trabajo se investigaron las interacciones entre la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$  y los cationes  $\text{Ge}^+$ ,  $\text{As}^+$ ,  $\text{Se}^+$ ,  $\text{Sb}^+$ ,  $\text{Pt}^+$  y  $\text{Bi}^+$ .

## Capítulo 3. MECÁNICA CUÁNTICA

### 3.1 Ecuación de Schroedinger

A principio de siglo pasado, se llevaron a cabo una serie de experimentos mediante los que se pretendía estudiar la materia a nivel microscópico mediante su interacción con la radiación electromagnética. Entre estas investigaciones se mencionan, como ejemplo, los fenómenos conocidos como radiación de cuerpo negro y efecto fotoeléctrico, así como el estudio de los espectros de absorción y emisión atómicos. El análisis e interpretación de los resultados provenientes de este tipo de estudios condujeron al nacimiento de la mecánica cuántica como una nueva disciplina dentro de la física.

Un paso importante en el desarrollo de esta teoría se alcanzó con el modelo de Bohr para explicar el espectro atómico del átomo de hidrógeno, ya que mediante el mismo se introdujo el concepto de cuantización en la descripción de sistemas atómicos y moleculares (aunque este concepto ya había sido utilizado por Planck y Einstein en la descripción de los fenómenos de cuerpo negro y efecto fotoeléctrico, respectivamente). La hipótesis planteada por deDe Broglie (1923) sobre la dualidad onda-corpúsculo de las partículas microscópicas resultó también de gran trascendencia para la concepción de esta nueva mecánica. Con base en dicha hipótesis, en 1926, Erwin Schroedinger formuló una ecuación que al resolverla nos permite obtener la función de onda  $\psi$  y la energía de un sistema microscópico [11, 12].

La función de onda depende de las coordenadas de las  $n$  partículas que constituyen el sistema y del tiempo; dentro de esta teoría se postula que esta función contiene toda la información que es posible conocer sobre el sistema estudiado. De acuerdo con el Postulado de Born el cuadrado de la función de onda está asociado con una función de densidad de probabilidad. A continuación se muestra la ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo para una partícula que se mueve en una dimensión.

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi_{(x,t)}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi_{(x,t)}}{\partial x^2} + V_{(x,t)} \Psi_{(x,t)}$$

Donde  $\psi$  es la función de onda y  $V$  es el término correspondiente a la energía potencial. Si el término de potencial no depende del tiempo, la ecuación anterior se puede resolver mediante la aplicación del método de separación de variables, obteniendo para la parte espacial la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_{(x)}}{\partial x^2} + V_{(x)} \psi_{(x)} = E \psi_{(x)}$$

En términos del operador Hamiltoniano esta ecuación se representa de la siguiente manera

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$$

Donde

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

La ecuación de Schroedinger independiente del tiempo es de gran importancia para el estudio de sistemas microscópicos como lo sería un átomo o molécula. Sin embargo la resolución de esta ecuación se complica conforme se van aumentando el número de partículas contenidas en el sistema de estudio. Es por eso que, para facilitar de manera operativa la resolución de esta ecuación, se realizan algunas aproximaciones, algunas de las cuales se mencionan a continuación.

### 3.2 Aproximación de BornOppenheimer

Esta aproximación fue sugerida en 1925 por Max Born y J.RobertOppenheimer y se aplica principalmente en sistemas moleculares, los cuales están compuestos por dos o más núcleos y uno o más electrones. Esta aproximación se basa en que la velocidad con la que se mueven los núcleos es mucho menor que la velocidad con la que se mueven los electrones, lo que permite separar la descripción electrónica de la descripción nuclear en una molécula.

A continuación se muestra el operador hamiltoniano para la molécula de hidrógeno, la cual es un sistema simple que sólo consiste de cuatro partículas, dos núcleos y dos electrones.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_\beta^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + \frac{e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \frac{e'^2}{r_{1\alpha}} - \frac{e'^2}{r_{1\beta}} - \frac{e'^2}{r_{2\alpha}} - \frac{e'^2}{r_{2\beta}} + \frac{e'^2}{r_{12}}$$

Los primeros dos términos de este operador están asociados con la energía cinética de cada uno de los núcleos, los siguientes dos términos están asociados con la energía cinética de los electrones y los últimos seis términos se asocian con la energía potencial que está dada por las interacciones coulómbicas núcleo-núcleo, núcleo-electrón y electrón-electrón. Si se aplica la aproximación de Born-Oppenheimer a este sistema, desaparecen los términos asociados con la energía cinética de los dos núcleos debido a que la distancia núcleo-núcleo se mantiene constante para el cálculo de la parte electrónica. Así, el operador hamiltoniano correspondiente a la parte electrónica se expresaría de la siguiente manera:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + \frac{e'^2}{R_{\alpha\beta}} - \frac{e'^2}{r_{1\alpha}} - \frac{e'^2}{r_{1\beta}} - \frac{e'^2}{r_{2\alpha}} - \frac{e'^2}{r_{2\beta}} + \frac{e'^2}{r_{12}}$$

Dentro de esta aproximación la ecuación de Schroedinger para la parte electrónica se resuelve paraméricamente para diferentes valores de la distancia  $R_{\alpha\beta}$  entre los núcleos (en general, para una molécula poliatómica se resuelve para diferentes arreglos nucleares fijos).

### 3.3 Aproximación del electrón independiente

A pesar de que la aproximación de Born-Oppenheimer ayuda a simplificar el hamiltoniano para sistemas moleculares, la resolución de la ecuación de Schroedinger para sistemas polielectrónicos sigue siendo muy complicada. Si consideramos el átomo de helio:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e'^2}{r_{1\alpha}} - \frac{e'^2}{r_{2\alpha}} + \frac{e'^2}{r_{12}}$$

Se observa que el último término es aquel que describe la interacción coulombica electrón-electrón y es importante destacar que es el único término en el cual aparecen ambos electrones. Es difícil tomar este término en cuenta ya que la distancia entre los electrones no es una distancia fija, sino que varía con el movimiento de éstos. Si como aproximación suponemos que no existe interacción entre los electrones de esta molécula, entonces el último término del hamiltoniano para el átomo de helio no existiría y se expresa de la siguiente forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 - \frac{e'^2}{r_{1\alpha}} - \frac{e'^2}{r_{2\alpha}}$$



Esta aproximación se conoce aproximación del electrón independiente. Si tomamos en cuenta que el hamiltoniano para el átomo de hidrógeno es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{e'^2}{r_{1\alpha}}$$

Entonces el hamiltoniano aproximado para el átomo de Helio es dos veces el hamiltoniano correspondiente al átomo de hidrógeno.

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_b$$

Dentro de esta aproximación la función de onda se expresa como el producto de dos funciones hidrogenoides.

$$\psi_{aprox} = \psi_a \psi_b$$

Asimismo, la energía del sistema es igual a la suma de las energías calculadas con cada hamiltoniano (para ese sistema corresponde a dos veces la energía del átomo de hidrógeno).

$$E_{aprox} = E_a + E_b$$

Como se ilustra en este ejemplo, el utilizar la aproximación del electrón independiente nos facilita en gran medida resolver, aunque sea de manera aproximada, la ecuación de Schroedinger para sistemas polielectrónicos, además que nos permite utilizar una función hidrogenoide para describir a cada electrón que se encuentra en un sistema polielectrónico. A las funciones hidrogenoides (y en general cualquier otro tipo de funciones) que se utilizan para describir a un electrón en un átomo o molécula polielectrónicos se les conoce como orbitales atómicos o moleculares, respectivamente.

### 3.4 Principio de exclusión de Pauli

El principio de exclusión de Pauli establece que la función de onda debe de ser antisimétrica ante el intercambio electrónico. Esta restricción surge del hecho de que los electrones tienen espín semientero (fermiones) y garantiza que la densidad de probabilidad, que por el postulado de Born corresponde a  $|\psi|^2$ , no dependa de la manera en que se etiqueten los electrones. La función de onda representada en forma de un producto, como se muestra en la sección anterior, no cumple con la condición de antisimetría. Una función de onda con estas características se puede obtener mediante el determinante de Slater asociado con la configuración electrónica del estado electrónico considerado. Para un sistema atómico o molecular de N electrones este determinante consta de N filas y N columnas formadas por los N espín-orbitales ocupados en la configuración electrónica del estado electrónico en que se encuentra el átomo o la molécula.

Este determinante está multiplicado por una constante de normalización con valor igual a  $(N!)^{-1/2}$ .

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} x_1(1) & x_2(1) & \cdot & \cdot & \cdot & x_N(1) \\ x_1(2) & x_2(2) & \cdot & \cdot & \cdot & x_N(2) \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & & & \cdot \\ x_1(N) & x_2(N) & \cdot & \cdot & \cdot & x_N(N) \end{vmatrix}$$

Debido a las propiedades de los determinantes, si se intercambian dos filas o dos columnas dentro del determinante, sólo cambia el signo. Si una fila o columna se repite, entonces el determinante se anula. Es por eso que el principio de exclusión de Pauli se expresa también en términos de que en un sistema polielectrónico dos electrones no pueden estar descritos por el mismo conjunto de números cuánticos.

### 3.5 Teorema variacional y método HartreeFock

Como se ha mencionado en las secciones anteriores, el cálculo de sistemas polielectrónicos es más complicado que el de sistemas simples como el átomo de hidrógeno y, debido a todas las aproximaciones que se realizan para poder facilitar el cálculo, se obtiene una solución que no es exacta (ya que proviene de una función de onda aproximada).

Una vez que se cuenta con funciones de onda aproximadas para un sistema atómico o molecular que cumplen con el principio de exclusión de Pauli, es posible mejorar la calidad de las mismas mediante la aplicación del teorema variacional. Este teorema establece que la energía obtenida para un sistema determinado utilizando una función de prueba será mayor o igual que la calculada con la función de onda exacta (la igualdad se cumple sólo en el caso de que la función de prueba corresponda con la función de onda exacta). Así, el uso de funciones de prueba que incluyan parámetros variacionales con respecto a los cuales se pueda minimizar la energía permite obtener, por aplicación de este teorema, funciones de onda y valores para la energía más cercanos a los exactos.

Los métodos de Hartree y Hartree-Fock constituyen aproximaciones basadas en el teorema variacional. Dentro de estas aproximaciones se describe el movimiento de cada electrón en el campo promedio generado por los electrones restantes (nube de densidad carga).

En el esquema Hartree se propone primeramente una función de partida para el sistema polielectrónico. Esta función generalmente se escoge como un producto de orbitales atómicos o moleculares. Así, la función de prueba tendrá la siguiente forma:

$$\phi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \phi_1) s_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots s_n(r_n, \theta_n, \phi_n)$$

Para considerar el movimiento del primer electrón, descrito por la función  $s_1$ , en el campo promedio de los electrones restantes, se debe tomar en cuenta que la nube de densidad de carga que genera un electrón se expresa como la carga de ese electrón por la densidad de probabilidad del mismo, que de acuerdo con el postulado de Born será el cuadrado de la función monoeléctronica que lo describa.

$$\rho_i = -e|s_i|^2$$

De esta manera la interacción coulombica del electrón 1 con las nubes de densidad de carga formada por todos los electrones en el sistema está dada por:

$$V_{12} + V_{13} + \dots + V_{1n} = \sum_{j=2}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j$$

Entonces para un electrón, el término de energía potencial en la ecuación de Schroedinger monoeléctronica es la sumatoria de la interacción coulombica del electrón con las nubes de densidad de carga formadas por los demás electrones en el sistema más la interacción núcleo-electrón

$$V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_{j=2}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j - \frac{Ze^2}{r_1 4\pi\epsilon_0}$$

A esta expresión del potencial se le aplica la aproximación del campo central que consiste en promediar  $V_1$  sobre los ángulos para que el potencial sólo dependa de la distancia  $r_1$ . Una vez que el potencial sólo dependa de  $r_1$ , entonces se utiliza en la ecuación de Schroedinger monoeléctrica

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1)$$

Esta ecuación se resuelve de manera iterativa para poder tener una energía y una función de onda mejoradas. Sin embargo, a diferencia de la aproximación del electrón independiente, la energía no está dada sólo por la suma de las energías de cada orbital, sino que incluye un término adicional conocido como integral Coulómbica, que representa la interacción entre las densidades de carga asociadas con diferentes orbitales.

$$E \neq \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_n$$

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{e^2 |s_i(i)|^2 |s_j(j)|^2}{r_{ij} 4\pi \varepsilon_0} dv_i dv_j$$

Basado en el método de Hartree, en 1930 Vladimir Fock propuso que en lugar de utilizar una función de partida que sea un producto de funciones hidrogenoides, se debería utilizar un producto de espín-orbitales antisimétrico

ya que de esta manera se estaría cumpliendo con el principio de exclusión de Pauli. Es por eso que el método Hartree-Fock utiliza como función inicial un determinante de Slater. El procedimiento para el método Hartree-Fock es esencialmente el mismo que el del método Hartree, la diferencia es que en el hamiltoniano monoeléctrico y en la expresión para la energía aparece un término que está relacionado con intercambio electrónico, a este término se le denomina integral de intercambio.

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n 2 \iint \frac{e^2 |s_i(i)|^2 |s_j(j)|^2}{r_{ij} 4\pi\epsilon_0} dv_i dv_j - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{|s_i(i)| |s_j(i)| |s_i(j)| |s_j(j)|}{r_{ij}} dv_i dv_j$$

Como resultado de la aplicación iterativa del método de Hartree-Fock obtendremos un conjunto de orbitales y un valor para la energía mejorados.

La aplicación de las aproximaciones de Hartree y Hartree-Fock a sistemas de interés fue posible sólo después de que Roothaan propusiera representar a los orbitales atómicos y moleculares como combinaciones lineales de un conjunto de funciones de base. Entre las primeras funciones de base que se utilizaron se encuentran los llamados orbitales tipo Slater (STO por sus siglas en inglés) aunque hoy en día se prefiere realizar una combinación lineal de funciones tipo Gaussianas debido a que el uso de estas funciones facilita los procedimientos computacionales.

*Orbital Tipo Slater*

*Función Gaussiana*

$$\frac{(2\zeta / a_0)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r/a_0} Y_l^m(\theta, \phi) g_{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b^2}$$

### 3.6 Métodos post HartreeFock

A pesar de que el método HartreeFock permite realizar una corrección a la energía y a la función de onda de un sistema atómico o molecular, dentro de esta aproximación se considera la interacción electrón-electrón sólo a nivel de campo promedio. En cálculos en que se requiere una mayor precisión, es necesario ir más allá de esta aproximación para incluir de mejor manera la interacción entre los electrones. De hecho, la energía de correlación se define como la diferencia entre la energía exacta y aquella calculada con el método HartreeFock.

$$E_{corr} = E_{exacta} - \varepsilon_{HF}$$

Para poder tener mejor descripción del sistema se intenta incluir la correlación electrónica mediante ciertos métodos llamados métodos post HartreeFock, los cuales se dividen en dos vertientes: aquellos que utilizan el principio variacional para mejorar la energía y la función de onda y aquellos que utilizan la teoría de perturbaciones.



Entre los métodos basados en el teorema variacional se encuentran el de interacción de configuraciones (CI) y el llamado campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF). Estos métodos utilizan como función de onda una combinación lineal de determinantes de Slater, a los cuales se les puede aplicar el principio variacional, utilizando como parámetro variacional a los coeficientes de cada uno de los determinantes. Un caso en particular del método MCSCF es el llamado método de espacio activo completo en un campo autoconsistente (CASSCF), en el cual se define un espacio activo para representar a la función de onda con base en el conjunto de determinantes que se pueden obtener de todos los arreglos o configuraciones posibles de  $N$  electrones en  $M$  orbitales asociados con la configuración electrónica del estado de referencia.

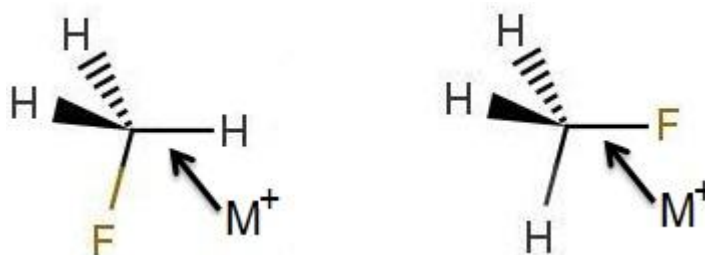
Una segunda vertiente de métodos para incluir la correlación electrónica están basados en la teoría de perturbaciones. Dentro de esta teoría la correlación electrónica se incluye como una perturbación a un hamiltoniano para el cual son conocidas sus funciones propias (como puede ser los hamiltonianos Hartree-Fock o MCSCF descritos anteriormente) y las correcciones a la función de onda y a la energía se expresan en términos de integrales que incluyen el término de interacción electrón-electrón  $1/r_{ij}$  y estas funciones propias. En el presente trabajo, se hace una corrección perturbativa a la energía calculada para las funciones de onda MCSCF.

## Capítulo 4. METODOLOGÍA

### 4.1 Cálculo de las curvas de energía potencial

Para las interacciones de los cationes atómicos con la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$  se realizaron cálculos químico cuánticos del tipo CASSCF-MRMP2, con la finalidad de obtener las curvas de energía potencial de los estados electrónicos de menor energía correspondientes a la simetría  $C_s$  que se encuentran asociados con la inserción de los cationes  $\text{Ge}^+$ ,  $\text{As}^+$ ,  $\text{Se}^+$ ,  $\text{Sb}^+$ ,  $\text{Pt}^+$  y  $\text{Bi}^+$  en los enlaces C-H y C-F de la molécula fluorada, como se muestra en el Esquema 4.1.

Esquema 4.1



Los estados investigados en este estudio son aquellos que surgen de la interacción de la molécula de fluorometano con los siguientes estados electrónicos de los cationes considerados: para  $\text{Ge}^+$  el estado basado doblete ( $^2P^o$ ,  $4s^24p$ ); para este catión no se investigó el primer estado excitado ya que este se encuentra a más 140 kcal/mol por encima de la energía del estado basal, lo cual hace que este estado sea de poco interés en este estudio. Para el  $\text{As}^+$  se estudió el estado basal triplete ( $^3P$ ,  $4p^2$ ) y el primer estado excitado singulete ( $^1D$ ,  $4p^2$ );

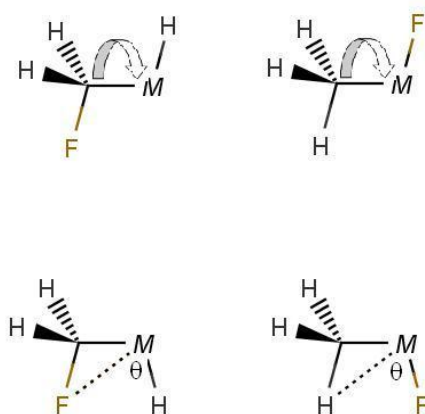
para el  $\text{Se}^+$  los estados de importancia fueron el estado basal cuadruplete ( $^4\text{S}^\circ$ ,  $4s^24p^3$ ) y el primer estado excitado doblete ( $^2\text{D}^\circ$ ,  $4s^24p^3$ ). En el caso de  $\text{Sb}^+$  se estudió al estado basal que corresponde a al triplete ( $^3\text{P}$ ,  $5s^25p^2$ ) y el primer estado excitado singulete ( $^1\text{D}$ ,  $5s^25p^2$ ); para el  $\text{Pt}^+$  el estado basal se encuentra en configuración de doblete ( $^2\text{D}$ ,  $5d^8$ ) mientras que el primer estado excitado como cuadruplete ( $^4\text{F}$ ,  $5d^86s$ ) y, por último, el  $\text{Bi}^+$ , cuyo estado basal es un triplete ( $6p^2$ ) y su primer estado excitado es un singulete ( $6p^2$ ).

Para la obtención de las curvas de energía potencial se realizaron cálculos de optimización de geometría, en los cuales se mantuvo el ángulo H-M-C o F-M-C como parámetro fijo y se fue variando gradualmente de 10 en 10 grados en un rango entre 0 y 180 grados. La variación realizada sobre estos ángulos ha sido utilizado anteriormente [5,6,8] y ha mostrado ser adecuada para describir curvas de energía potencial asociadas con los canales de reacción que conducen la inserción oxidativa de los enlaces C-H y C-F en los cationes atómicos, así como las curvas de energía potencial asociadas a las reacciones de abstracción  $\text{CH}_3 + \text{MF}^+$  y  $\text{CH}_2\text{F} + \text{MH}^+$ .

En los mínimos energéticos localizados mediante el esquema anteriormente mencionado, se llevaron a cabo cálculos de optimización global de geometría. Una vez que se localizaron los mínimos globales en las curvas de energía potencial que corresponden a la inserción oxidativa del enlace C-H y C-F en el catión atómico se investigaron los canales de reacción que conducen de la inserción oxidativa hacia la eliminación HF. Estos cálculos fueron hechos en dos pasos: a

partir de las geometrías de los mínimos correspondientes a la inserción oxidativa se realizó una rotación de  $180^\circ$  sobre el eje formado por el enlace C-M, como se muestra en el Esquema 4.2, con la finalidad de aproximar los átomos de hidrógeno y flúor que se encuentran en el plano de inserción.

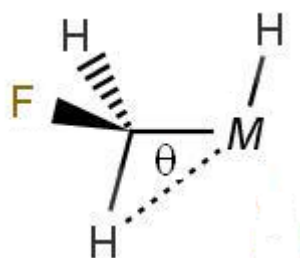
Esquema 4.2



El segundo paso consistió en propiciar la interacción entre estos átomos disminuyendo el ángulo H-M-F.

Para realizar el estudio de la eliminación de  $H_2$  a partir de la inserción oxidativa de  $Pt^+$  en el enlace C-H se realizaron cálculos adicionales a los ya mencionados. Estos consistieron en realizar una segunda inserción en otro enlace C-H de la molécula, una vez que el  $Pt^+$  ya se encuentra insertado. Esto se llevó a cabo disminuyendo el ángulo H-M-C el como se muestra en el Esquema 4.3.

Esquema 4.3



Es importante mencionar que todos los estados estacionarios detectados fueron caracterizados como mínimos energéticos o como estados de transición mediante el análisis de frecuencias vibracionales a nivel CASSCF.

## 4.2 Funciones de base y pseudopotenciales

Para todos los canales de reacción investigados, se realizaron cálculos de espacio activo completo en un campo autoconsistente (CASSCF) donde se definió, para cada curva de energía potencial, un espacio activo tratando de que se generaran alrededor de 500 determinantes. De esta manera, el espacio activo para  $\text{Ge}^+$  fue de (17,10), el de  $\text{As}^+$ ,  $\text{Sb}^+$  y  $\text{Bi}^+$  de (16,10), el de  $\text{Se}^+$  (15,10) y  $\text{Pt}^+$  (15,10). En el espacio activo se intentó incluir la mayor parte de electrones de valencia. En todos los casos, el orbital  $s$  y los tres orbitales  $p$  del catión atómico fueron incluidos en el espacio activo; para el caso especial del  $\text{Pt}^+$ , un orbital  $s$  y los seis orbitales  $d$  fueron incluidos. En los cálculos correspondientes a la inserción oxidativa en el enlace C-H, se incluyó en el espacio activo la función tipo  $s$  del hidrógeno y del carbono, así como una función tipo  $s$  y  $p$  del flúor. Del mismo

modo, para la reacción de inserción en el enlace C-F la función  $s$  del carbono y dos funciones tipo  $p$  del flúor fueron añadidas al espacio activo. Estos mismos orbitales fueron utilizados como espacio activo para los cálculos MRMP2.

Para los cationes atómicos  $\text{Ge}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Se}^+$ ,  $\text{Sb}^+$ ,  $\text{Pt}^+$  y  $\text{Bi}^+$  se utilizó el potencial relativista efectivo promediado (AREP por sus siglas en inglés) y bases Gaussianas de calidad triple- $\zeta$  las cuales fueron optimizadas para estos átomos por LaJohn y sus colaboradores [13-14]. Estas bases fueron mejoradas agregando a cada una de ellas una función  $d$  de polarización con los siguientes exponentes: Ge (1.106), As (0.22), Se (0.489), Sb (0.1305), Bi (0.22) [16-19]. El carbono y el flúor también se describieron a través de AREP y bases de calidad triple- $\zeta$  para la región  $2s$  y  $2p$ , las cuales fueron publicadas por Pacios y colaboradores [20, 21]. Estas bases también fueron mejoradas con funciones  $d$  de polarización con exponentes de 0.626 para el caso de carbono y de 1.75 en el caso de flúor. Para los átomos de hidrógeno se utilizó el conjunto de bases estándar 6-31++G\*\* [22-25].

Todos los cálculos fueron realizados utilizando el programa para cálculo de propiedades atómicas y moleculares GAMESS [26].

## Capítulo 5. RESULTADOS

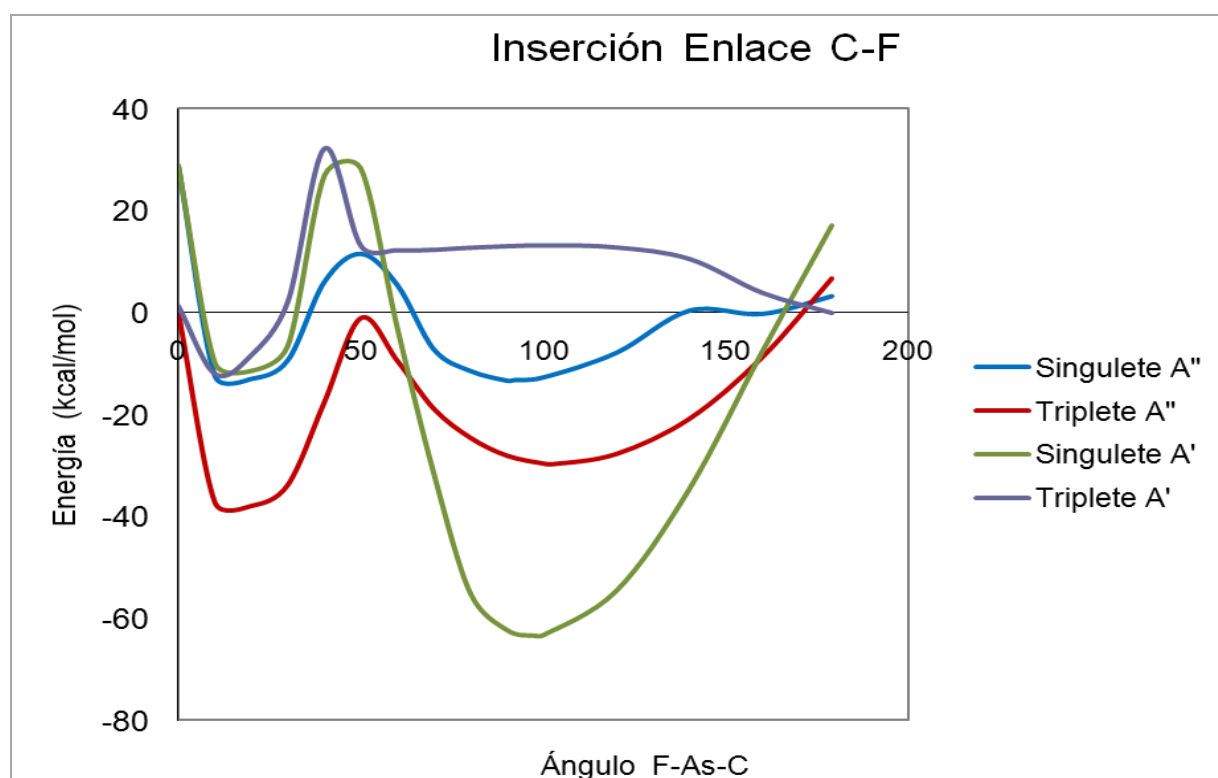
### 5.1 Reacción $\text{As}^+ + \text{CH}_3\text{F}$

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la interacción de la molécula de fluorometano con el catión  $\text{As}^+$ . Como se mencionó en la introducción, el canal preferente para esta reacción es el que conduce a la eliminación de ácido fluorhídrico. Primeramente, se discuten los resultados obtenidos para la adición oxidativa de la molécula de fluorometano en el ion  $\text{As}^+$  y posteriormente se describen los canales de reacción que conducen a la eliminación de HF.

Como se muestra en la Gráfica 5.1, la reacción de inserción del catión  $\text{As}^+$  en el enlace C-F de la molécula de fluorometano puede proceder a partir del estado basal de los reactivos a través del estado  $^3\text{A}''$ , alcanzando un mínimo de 29.7 kcal/mol por debajo de la energía de los fragmentos libres, para un ángulo F-As-C de 102.9 grados. El estado triplete correspondiente a la simetría  $\text{A}'$  se correlaciona con el límite de abstracción  $\text{CH}_3 + \text{AsF}^+$ . Es interesante resaltar que el canal de reacción correspondiente al singulete de la simetría  $\text{A}'$  que emerge del estado singulete excitado de los reactivos conduce a un mínimo energético de aproximadamente 63 kcal/mol por debajo de los reactivos (Tabla 5.1). Es importante mencionar que en las curvas de energía potencial presentadas en la Gráfica 5.1, los mínimos locales que se observan para valores pequeños del ángulo C-As-F surgen de la interacción electrostática entre el catión atómico y el átomo de flúor y no conducen a cambios significativos en la geometría de la molécula fluorada.

Tabla 5.1 Energías MRMP2 (kcal/mol) para los estados electrónicos de menor energía que conducen a la inserción del arsénico en el enlace C-F (las energías son relativas al límite  $\text{As}^+$  ( $^3\text{P}$ ;  $4s^24p^2$ ) +  $\text{CH}_3\text{F}$  del estado basal).

	Estado	Mínimo Local	ET1	Asíntota $\text{AsF}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	Mínimo energético	Estructura C-As <sup>+</sup> -F (180°)
$\text{As}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	$^1\text{A}'$	-11.39	28.32	-----	-63.43	17.15
$\text{As}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	$^3\text{A}'$	-11.89	32.21	13.25	-----	-----
$\text{As}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	$^1\text{A}''$	-12.91	11.56	-----	-13.17	3.28
$\text{As}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	$^3\text{A}''$	-37.92	-1.00	-----	-29.69	6.76



Gráfica 5.1 Curvas de energía potencial correspondientes a la inserción del estado basal y primer estado excitado de  $\text{As}^+$  en el enlace C-F de  $\text{CH}_3\text{F}$ .



Tabla 5.2 Parámetros geométricos (grados y Å) correspondientes a los estados de menor energía provenientes de la inserción del arsénico en el enlace C-F de la molécula CH<sub>3</sub>F.

	Estado	Ángulo F-As <sup>+</sup> -C	Distancia		
			As <sup>+</sup> -F	As <sup>+</sup> -C	C-F
AsCH <sub>3</sub> F <sup>+</sup>	<sup>1</sup> A'	97.6	1.72	1.89	2.72
AsCH <sub>3</sub> F <sup>+</sup>	<sup>3</sup> A'	-----	----	----	----
AsCH <sub>3</sub> F <sup>+</sup>	<sup>1</sup> A''	91.94	1.75	2.22	2.88
AsCH <sub>3</sub> F <sup>+</sup>	<sup>3</sup> A''	102.9	1.73	2.12	3.02

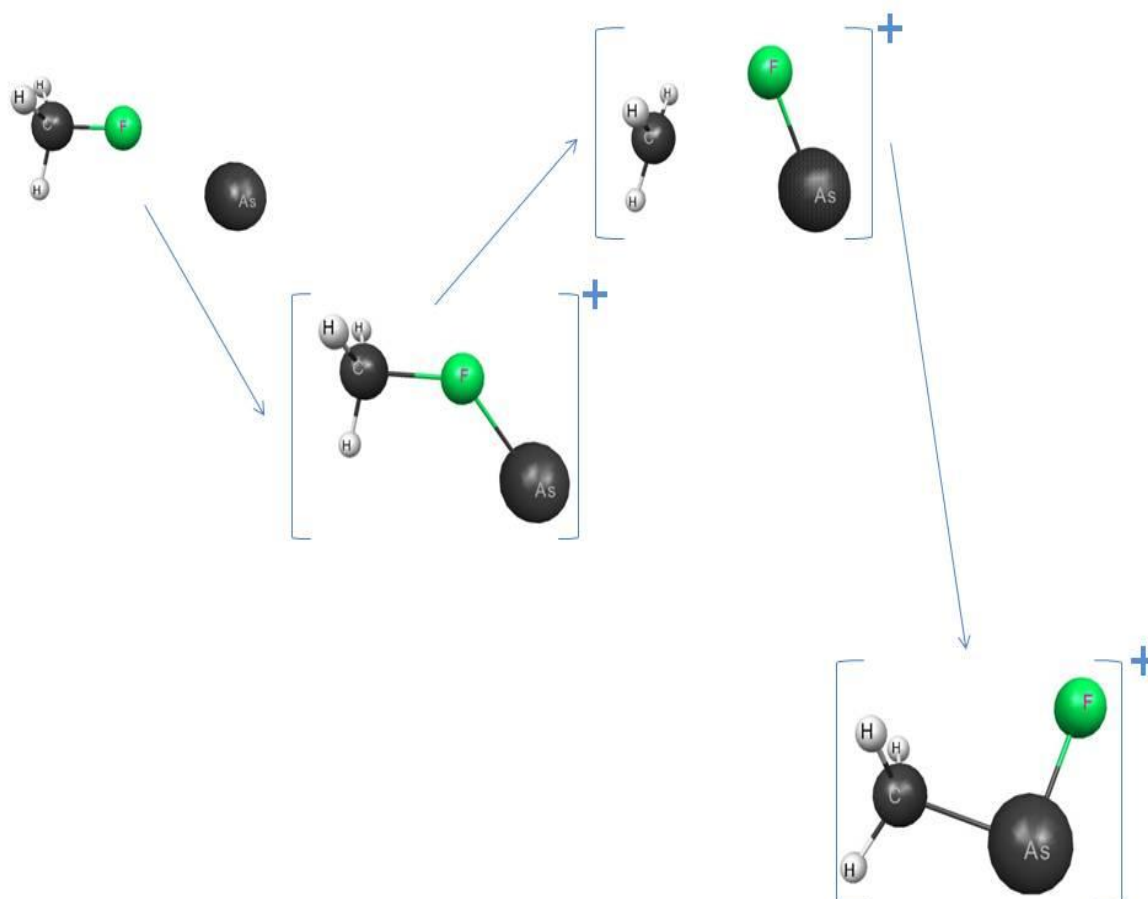


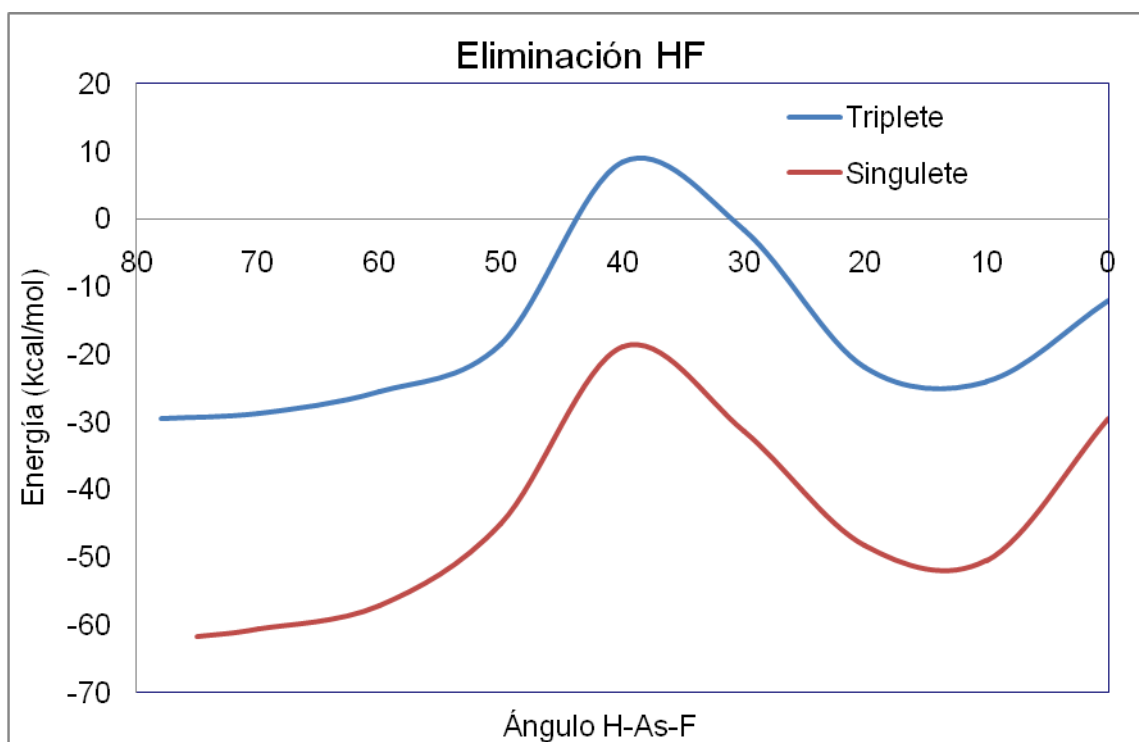
Figura 5.1 Estructuras correspondientes a la inserción del estado basal y primer estado excitado de As<sup>+</sup> en el enlace C-F de CH<sub>3</sub>F.

Como se mencionó en la sección de metodología, una vez que el arsénico se insertó en el enlace C-F, se llevó a cabo una rotación de la molécula sobre el eje formado entre el átomo de carbono y el catión, con la finalidad de que el átomo de flúor se encontrara en uno de los planos H-C-As. Esta rotación tuvo un costo energético de menos de 1 kcal/mol para los estados singulete y el triplete que resultaron favorables para la adición oxidativa.

En una segunda etapa, se aproximaron los átomos de hidrógeno y flúor contenidos en este plano disminuyendo el ángulo H-As-F. En la Gráfica 5.2 se muestran los resultados obtenidos para la energía como función de este ángulo. Como consecuencia de la aproximación de los átomos de hidrógeno y flúor se obtienen los productos de eliminación  $\text{CH}_2\text{As}^+ + \text{HF}$ . En las Tablas 5.3 y 5.4 se muestran las energías y los parámetros geométricos correspondientes al proceso adición oxidativa-eliminación para los estados de ambas multiplicidades. Las estructuras asociadas con estos canales de reacción se muestran esquemáticamente en la Figura 5.2.

La energía obtenida para la eliminación de HF a partir del estado triplete que se correlaciona con el estado basal de los reactivos es de 12.07 kcal/mol por debajo de la referencia, con una barrera energética de 38 kcal/mol. Por estas razones se sugiere que el canal de reacción que conduce a los productos de eliminación a partir del estado triplete es energéticamente viable. Es importante aclarar que el mínimo energético que se observa en esta gráfica es debido a la atracción electrostática entre los productos  $\text{CH}_2\text{As}^+ + \text{HF}$ .

En la misma figura se observa que la energía obtenida para estos productos en el caso del singulete se encuentra 29.5 kcal/mol debajo de la energía de los reactivos. Es importante mencionar que la altura de la barrera energética es de aproximadamente 42.7 kcal/mol, por lo que sería poco probable que la reacción precediera hasta los productos de eliminación, siendo los correspondientes a la adición oxidativa los más estables. Esto está de acuerdo con lo reportado en la referencia 2, en la cual se encuentra que los productos detectados para esta reacción son 97%  $\text{CH}_2\text{As}^+ + \text{HF}$  y un 3% correspondientes a un producto de adición  $\text{As}^+\text{CH}_3\text{F}$ .



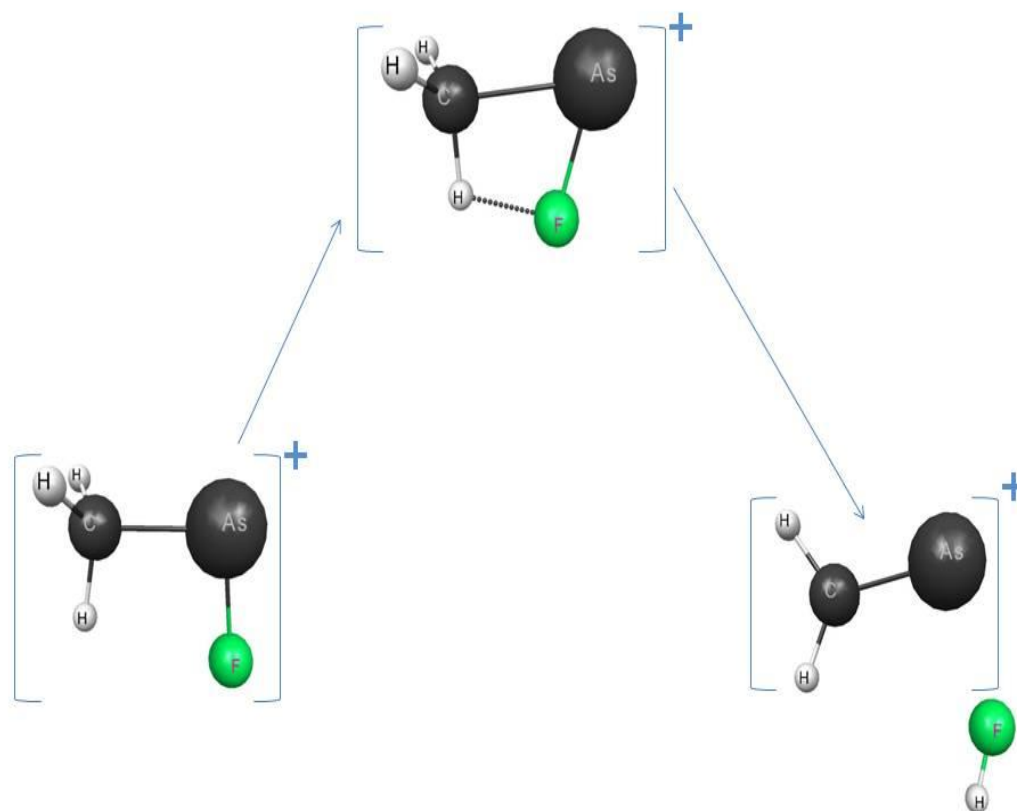
Gráfica 5.2 Eliminación de HF a partir del producto de inserción  $\text{CH}_3\text{AsF}^+$ .

**Tabla 5.3** Parámetros geométricos (grados y Å) y energías MRMP2 (kcal/mol) correspondiente al primer estado excitado (singulete) para la eliminación de HF a partir del fragmento CH<sub>3</sub>-As-F<sup>+</sup>.

Singulete	Ángulo H-As <sup>+</sup> -F	Distancia H-F	Distancia C-H	Energía
CH <sub>3</sub> -As <sup>+</sup> -F	74.98	2.63	1.08	-61.72
Estado de Transición	40	1.49	1.18	-18.95
CH <sub>2</sub> As <sup>+</sup> + HF	10	0.92	3.37	-50.53

**Tabla 5.4** Parámetros geométricos (grados y Å) y energías MRMP2 (kcal/mol) correspondiente al estado electrónico basal (triplete) para la eliminación de HF a partir del fragmento CH<sub>3</sub>-As-F<sup>+</sup>.

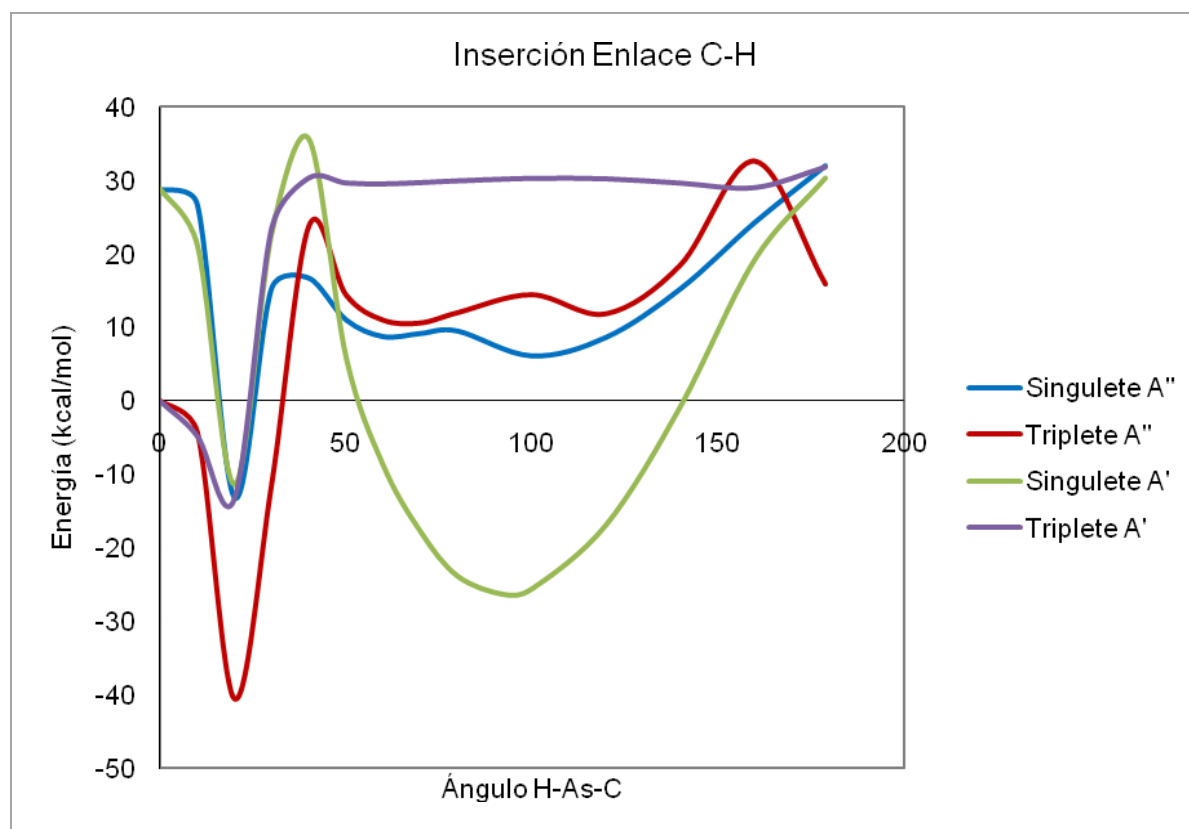
Tripete	Ángulo H-As <sup>+</sup> -F	Distancia H-F	Distancia C-H	Energía
CH <sub>3</sub> -As <sup>+</sup> -F	78.01	2.72	1.09	-29.58
Estado de Transición	40	1.32	1.30	8.44
CH <sub>2</sub> As <sup>+</sup> + HF	10	0.91	3.48	-24.08



**Figura 5.2 Estructuras correspondientes al proceso de eliminación de HF a partir de una estructura de inserción.**

En la Gráfica 5.3 se muestran las curvas de energía potencial correspondientes a la reacción de inserción del catión  $\text{As}^+$  en el enlace C-H de la molécula de fluorometano. Es importante resaltar que el único canal de reacción que conduce a la inserción estable del ion  $\text{As}^+$  es aquel correspondiente al estado excitado singulete perteneciente a la simetría  $A'$ , el cual presenta un mínimo de 26.34 kcal/mol por debajo de los reactivos. Como se puede observar en la gráfica, al igual que en la inserción de  $\text{As}^+$  en el enlace C-F, todas las curvas

exhiben un mínimo correspondiente a interacción electrostática entre el hidrógeno y el catión atómico. No obstante, con excepción del singulete A' ya mencionado, ninguna de las curvas conduce a la formación de productos estables para la inserción de catión en el enlace C-H.



**Gráfica 5.3** Curvas de energía potencial correspondientes a la inserción del estado basal y primer estado excitado de  $As^+$  en el enlace C-F de  $CH_3F$ .

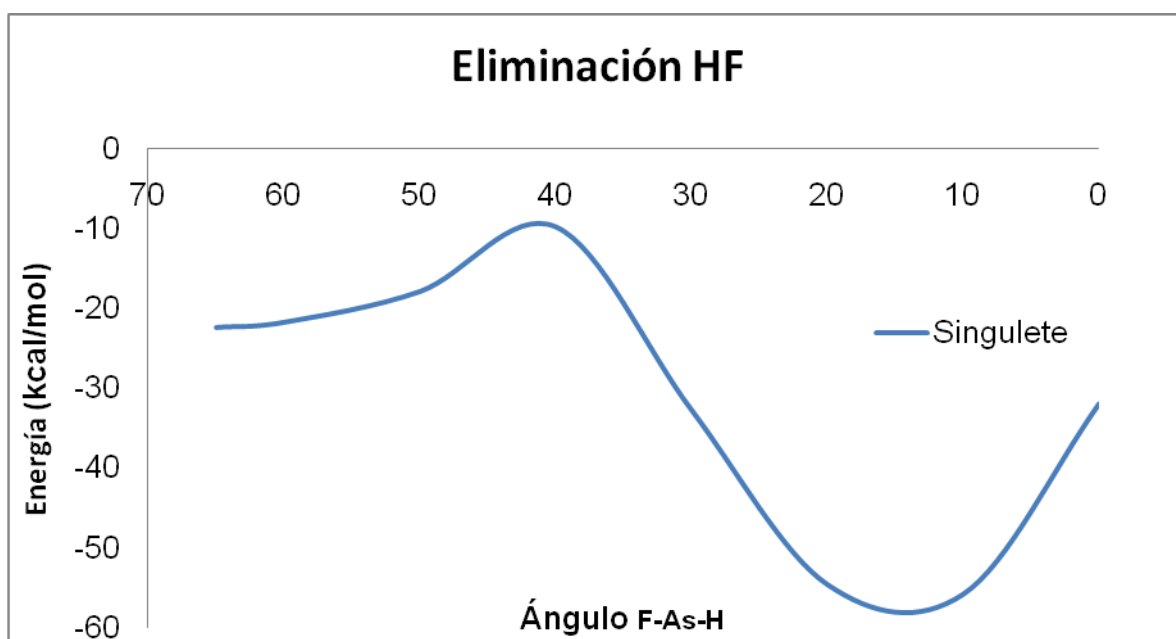
Al igual que para el caso de la inserción del catión en el enlace C-F, a partir del mínimo obtenido para el producto de adición correspondiente al estado  $^1A'$  se realizó una rotación sobre el eje formado entre el átomo de carbono y el catión insertado, con la finalidad de ubicar el átomo de hidrógeno activado en el plano

F-C-As. Esta rotación no tuvo un costo energético importante (menos de 1 kcal/mol). Posteriormente se realizó una aproximación de los átomos de hidrógeno y flúor, disminuyendo el ángulo H-As-F. Los resultados de esta etapa se pueden observar en la Gráfica 5.4, en la cual se muestra la curva de energía potencial correspondiente a este proceso. Los parámetros energéticos y geométricos para la estructura de inserción (después de la rotación), así como los correspondientes a las estructuras calculadas para el estado de transición y los productos de eliminación de HF se muestran en la Tabla 5.5.

En la Gráfica 5.4 se observa que la energía obtenida para los productos de eliminación para el canal correspondiente al estado A' se encuentra 31.96 kcal/mol debajo de la energía de los reactivos, por lo que la reacción es energéticamente favorable. Al igual que en el caso expuesto anteriormente, donde la activación ocurre en el enlace C-F, la altura de la barrera energética se encuentra también por debajo de la energía de los productos en su estado basal. A pesar de esto, este canal de reacción es poco favorable debido a que la barrera energética que separa al mínimo electrostático de aquel correspondiente a los productos de adición oxidativa es de 47.0 kcal/mol.

**Tabla 5.5** Parámetros geométricos (grados y Å) y energías MRMP2 (kcal/mol) correspondiente al primer estado excitado (singulete) para la eliminación de HF a partir del fragmento CH<sub>2</sub>F-As-H<sup>+</sup>.

Singulete	Ángulo H-As <sup>+</sup> -F	Distancia H-F	Distancia C-H	Energía
CH <sub>2</sub> F-As <sup>+</sup> -H	65	2.51	2.53	-2.58
Estado de Transición	40	1.84	1.40	-9.82
CH <sub>2</sub> As <sup>+</sup> + HF	10	0.89	3.88	-19.74

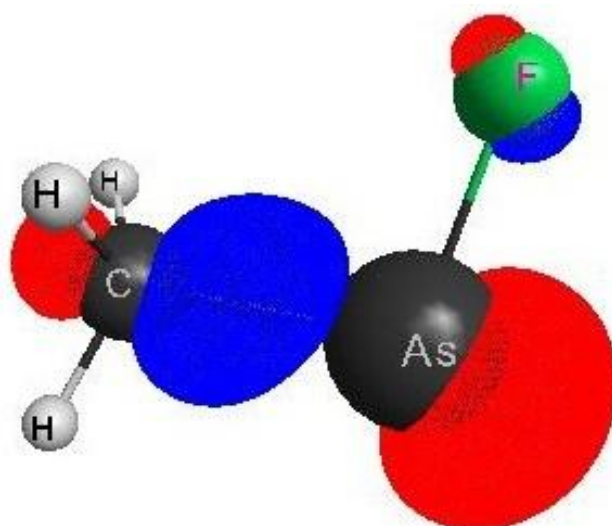


**Gráfica 5.4** Eliminación de HF a partir del producto de inserción CH<sub>2</sub>FAsH<sup>+</sup> singulete A'.

Así, de acuerdo con los resultados obtenidos, existen canales de reacción que permiten alcanzar los productos de la eliminación CH<sub>2</sub>As<sup>+</sup> + HF a partir de los productos provenientes de la adición oxidativa del enlace C-F de la molécula de fluorometano en el ion As<sup>+</sup>, cuando éste se encuentra en su estado basal.



Es importante añadir que basados en este estudio, se determinó que el canal de reacción que emerge a partir del estado singlete conduce a productos más estables que aquel proveniente del estado triplete. Esto se debe principalmente a que el orbital molecular que se genera al interactuar el orbital  $p$  del carbono con el orbital  $p$  del  $\text{As}^+$  localizados predominantemente sobre el eje internuclear C-As (Figura 5.3) se encuentra con ocupación simple cuando este último tiene configuración de triplete. Por el contrario, cuando el  $\text{As}^+$  se encuentra en el estado  $^1A$ , el orbital molecular se encuentra doblemente ocupado, lo cual le confiere mayor estabilidad a este estado.



**Figura 5.3** Orbital molecular formado por la interacción del orbital atómico  $p$  del carbono con el orbital  $p$  del  $\text{As}^+$ .

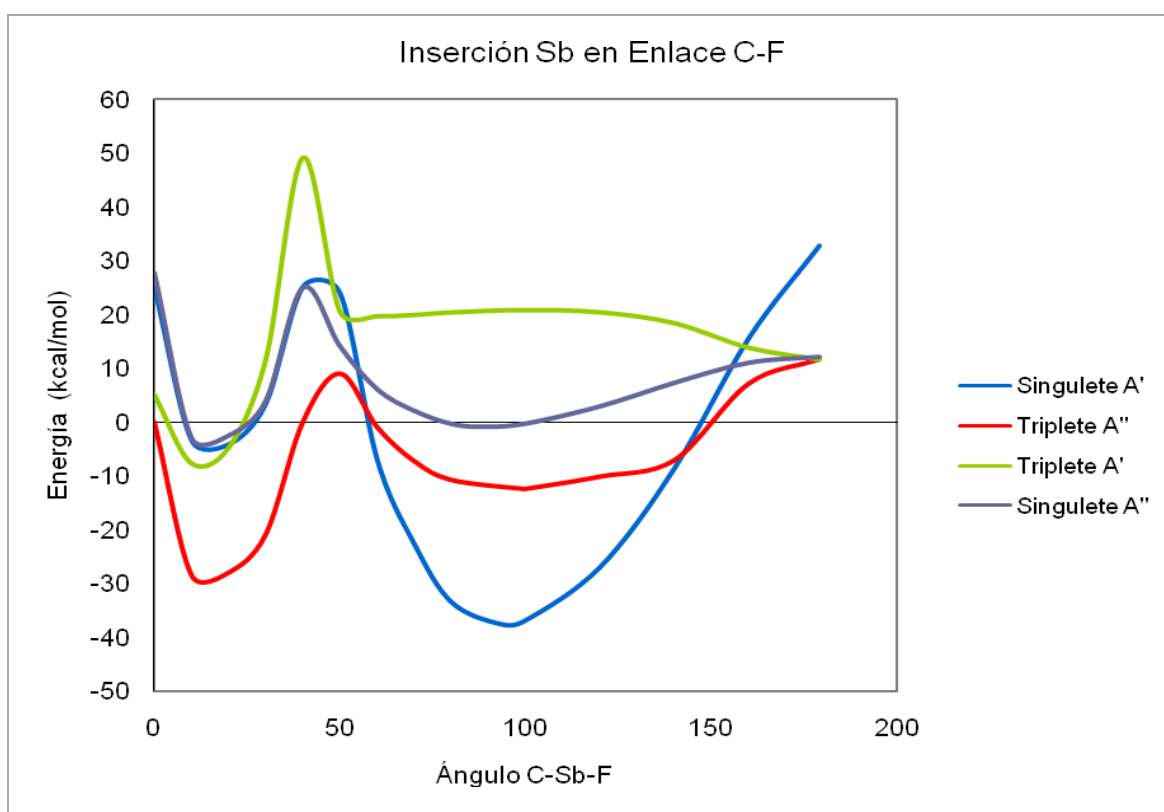
A diferencia de lo propuesto por Li T. H. y colaboradores [7], los resultados obtenidos indican que una configuración de capa cerrada favorece la interacción entre el ion  $\text{As}^+$  y la molécula fluorada y hace que el primer estado excitado del  $\text{As}^+$  tenga un papel importante en este tipo de reacciones.

## 5.2 Reacciones $\text{Sb}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ y $\text{Bi}^+ + \text{CH}_3\text{F}$

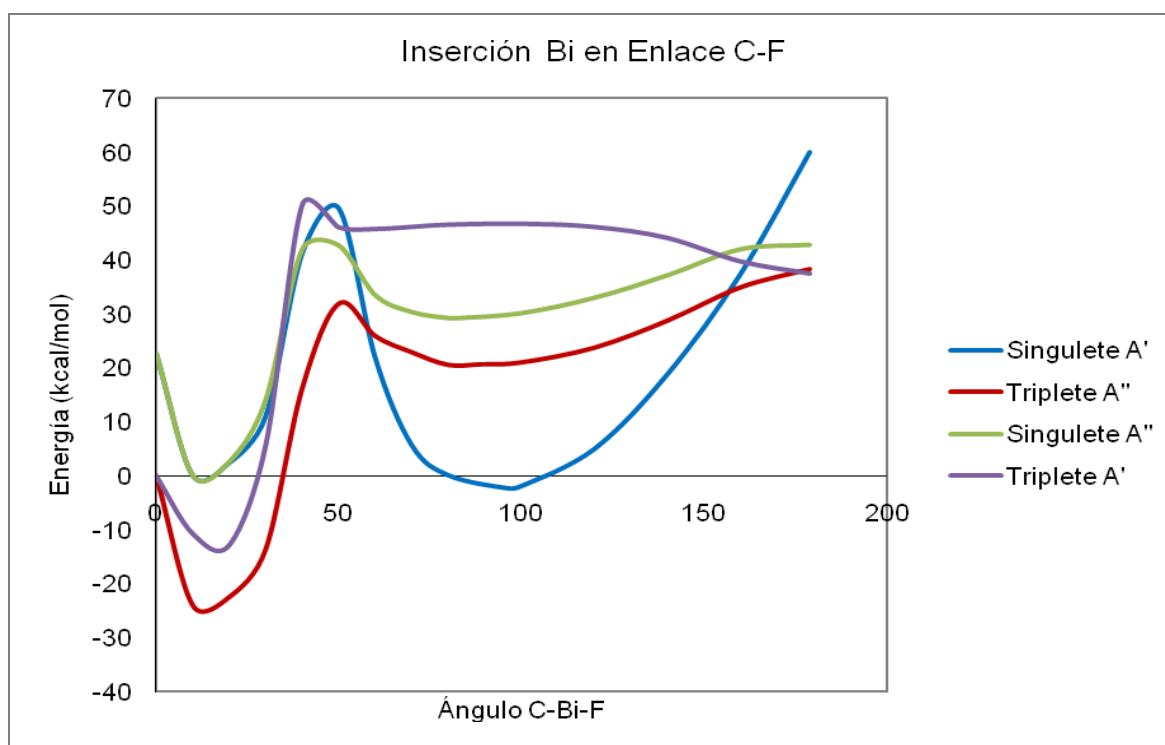
De acuerdo con los estudios experimentales realizados por Bohme et al., las reacciones de fluorometano con los cationes  $\text{Sb}^+$  y  $\text{Bi}^+$  conducen a los productos de adición  $\text{M}^+\text{CH}_3\text{F}$  [2]. Llama la atención el hecho de que los productos detectados experimentalmente para estas reacciones sean diferentes a los productos de eliminación observados la reacción de la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$  con  $\text{As}^+$ , ya que los tres iones ( $\text{As}^+$ ,  $\text{Sb}^+$  y  $\text{Bi}^+$ ) corresponden a elementos que se encuentran en el mismo grupo de la tabla periódica. En esta sección se presentan conjuntamente los resultados obtenidos para las interacciones  $\text{M}^+ + \text{CH}_3\text{F}$  cuando  $\text{M} = \text{Sb}$  y  $\text{Bi}$  y se discuten comparativamente con los resultados obtenidos para la reacción correspondiente con  $\text{As}^+$ .

En las Gráficas 5.5 y 5.6 se muestran las curvas de energía potencial correspondientes a las reacciones de fluorometano con los iones  $\text{Sb}^+$  y  $\text{Bi}^+$ , respectivamente. Al igual que para la reacción con  $\text{As}^+$ , para ambos cationes ( $\text{Sb}^+$  y  $\text{Bi}^+$ ) los canales de reacción que se correlacionan con el estado basal  $^3\text{A}''$  son atractivos. Sin embargo, la adición oxidativa del enlace C-F de la molécula fluorocarbonada en los cationes  $\text{Sb}^+$  y  $\text{Bi}^+$  es más favorable a partir de los canales que emergen del estado excitado sigulete correspondiente a la simetría  $\text{A}'$ , para el cual se detecta el mínimo más profundo. Para la reacción con catión  $\text{Sb}^+$ , este mínimo energético se encuentra 37.54 kcal/mol por debajo de la energía de los reactivos, mientras que el mínimo correspondiente a la reacción con el ion  $\text{Bi}^+$  se localiza sólo 2.12 kcal/mol debajo de la misma referencia (Tablas 5.6 y 5.7); ambos mínimos se detectan cuando el ángulo F-M-C tiene valores alrededor de  $90^\circ$  (Tablas 5.8 y 5.9).

Como se puede observar en las Gráficas 5.1, 5.5 y 5.6, las curvas de energía potencial para la inserción de los cationes  $\text{As}^+$ ,  $\text{Sb}^+$  y  $\text{Bi}^+$  en el enlace C-F, presentan cierta periodicidad: a medida que aumenta el periodo en el que se encuentra el catión atómico, los mínimos energéticos correspondientes a la inserción oxidativa son menos profundos.



**Gráfica 5.5** Curvas de energía potencial correspondientes a la inserción del estado basal y primer estado excitado de  $\text{Sb}^+$  en el enlace C-F de  $\text{CH}_3\text{F}$ .



**Gráfica 5.6** Curvas de energía potencial correspondientes a la inserción del estado basal y primer estado excitado de Bi<sup>+</sup> en el enlace C-F de CH<sub>3</sub>F.

**Tabla 5.6** Energías MRMP2 (kcal/mol) para los estados electrónicos de menor energía que producen la inserción del ion antimonio en el enlace C-F (las energías son relativas al límite Sb<sup>+</sup> (<sup>3</sup>P; 5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>) + CH<sub>3</sub>F del estado basal).

	Estado	Mínimo Local	ET1	Asíntota SbF <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> F	Mínimo energético	Estructura C-Sb <sup>+</sup> -F (180°)
Sb <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> F	<sup>1</sup> A'	-4.14	25.16	-----	-37.54	32.78
Sb <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> F	<sup>3</sup> A'	-7.60	49.08	20.83	-----	-----
Sb <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> F	<sup>1</sup> A''	-2.82	24.97	-----	-0.79	12.16
Sb <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> F	<sup>3</sup> A''	-28.50	8.97	-----	-12.41	11.67

**Tabla 5.7 Energías MRMP2 (kcal/mol) para los estados electrónicos de menor energía que producen la inserción del ion bismuto en el enlace C-F (las energías son relativas al límite  $\text{Bi}^+ (6s^26p^2) + \text{CH}_3\text{F}$  del estado basal).**

	Estado	Mínimo Local	ET1	Asíntota $\text{BiF}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	Mínimo energético	Estructura C-Bi <sup>+</sup> -F (180°)
$\text{Bi}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	<sup>1</sup> A'	0.15	49.55	-----	-2.17	59.92
$\text{Bi}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	<sup>3</sup> A'	-12.81	50.22	46.71	-----	-----
$\text{Bi}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	<sup>1</sup> A''	0.04	42.72	-----	29.28	42.84
$\text{Bi}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	<sup>3</sup> A''	-24.09	31.88	-----	20.64	38.30

**Tabla 5.8 Parámetros geométricos (grados y Å) correspondientes a los estados de menor energía provenientes de la inserción del ion antimonio en el enlace C-F de la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$ .**

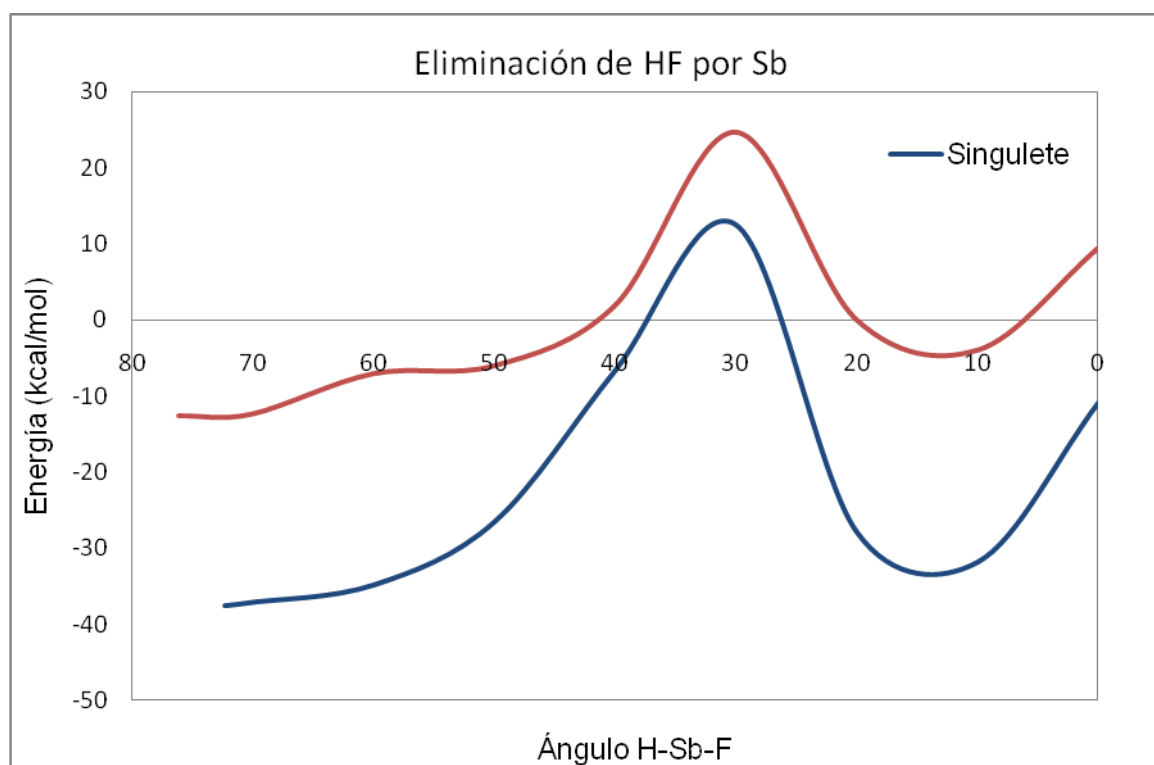
	Estado	Ángulo F-Sb <sup>+</sup> -C	Distancia		
			Sb <sup>+</sup> -F	Sb <sup>+</sup> -C	C-F
$\text{SbCH}_3\text{F}^+$	<sup>1</sup> A'	93.31	1.89	2.10	2.90
$\text{SbCH}_3\text{F}^+$	<sup>3</sup> A'	-----	----	-----	-----
$\text{SbCH}_3\text{F}^+$	<sup>1</sup> A''	88.88	1.88	2.56	3.15
$\text{SbCH}_3\text{F}^+$	<sup>3</sup> A''	98.82	1.88	2.38	3.26

**Tabla 5.9 Parámetros geométricos (grados y Å) correspondientes a los estados de menor energía provenientes de la inserción del ion bismuto en el enlace C-F de la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$ .**

	Estado	Ángulo F-Bi <sup>+</sup> -C	Distancia		
			Bi <sup>+</sup> -F	Bi <sup>+</sup> -C	C-F
$\text{BiCH}_3\text{F}^+$	<sup>1</sup> A'	95.85	2.12	2.29	3.28
$\text{BiCH}_3\text{F}^+$	<sup>3</sup> A'	-----	----	-----	-----
$\text{BiCH}_3\text{F}^+$	<sup>1</sup> A''	83.83	2.13	2.78	3.31
$\text{BiCH}_3\text{F}^+$	<sup>3</sup> A''	88.89	2.15	2.63	3.36

De la misma manera que para la reacción de fluorometano con  $As^+$ , se llevó a cabo la rotación sobre el eje formado entre el átomo de carbono y el catión atómico ( $Sb^+$  y  $Bi^+$ ) para las estructuras de inserción oxidativa  $H_3C-M-F^+$  energéticamente favorables. En el caso de  $Sb^+$  estas estructuras corresponden al triplete relacionado con una simetría  $A''$  y al estado  $^1A'$ , mientras que para el  $Bi^+$  el único mínimo energéticamente favorable es aquel que emerge del estado singulete  $A'$ . Esta rotación tuvo un costo de menos de 1kcal/mol para las estructuras de  $Sb^+$  y alrededor de 3 kcal/mol para la estructura correspondiente al  $Bi^+$ .

Posteriormente, se realizó la aproximación de los átomos de hidrógeno y flúor que se encuentran en el mismo plano mediante la disminución gradual del ángulo H-Sb-F o H-Bi-F. En la Gráfica 5.7 se muestra la curva de energía correspondiente a la disminución del ángulo H-Sb-F, en la cual se puede observar que a partir del mínimo de inserción que emerge del estado singulete, se debe sobrepasar una barrera energética de alrededor de 50 kcal/mol para llegar a los productos de eliminación, los cuales se encuentran 10.9 kcal/mol debajo de los fragmentos libres. De una manera similar, la estructura correspondiente al estado basal debe alcanzar un estado de transición que se encuentra 37 kcal/mol por arriba del mínimo de inserción antes de poder alcanzar los productos, los cuales se encuentran 9.4 kcal/mol por arriba de la energía de los reactivos. Los parámetros geométricos y energéticos para estos procesos se enlistan en las Tablas 5.10 y 5.11.



**Gráfica 5.7** Curvas de energía potencial correspondientes a la disminución del ángulo H-Sb-F en la estructura de adición oxidativa para el  $\text{Sb}^+$  en su estado basal y primer estado excitado.

**Tabla 5.10** Parámetros geométricos (grados y Å) y energías MRMP2 (kcal/mol) para el canal  $^3\text{A}$  que conduce a la eliminación de HF a partir del fragmento  $\text{CH}_3\text{-Sb-F}^+$ .

Triplete	Ángulo H-Sb <sup>+</sup> -F	Distancia H-F	Distancia C-H	Energía
$\text{CH}_3\text{-Sb}^+\text{-F}$	76.08	2.89	1.08	-12.62
Estado de Transición	30	1.13	1.60	24.62
$\text{CH}_2\text{Sb}^+ + \text{HF}$	10	0.91	3.87	-4.00

**Tabla 5.11** Parámetros geométricos (grados y Å) y energías MRMP2 (kcal/mol) correspondientes al canal  $^1A$  que conduce a la eliminación de HF a partir del fragmento  $CH_3-Sb-F^+$ .

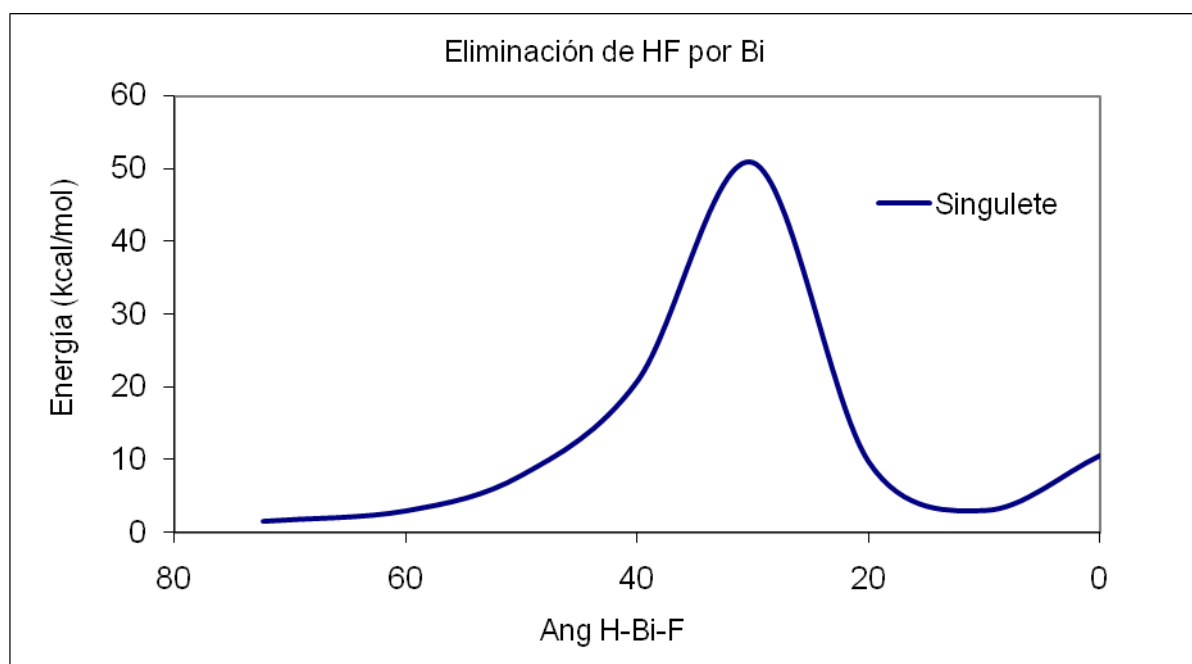
Singulete	Ángulo H-Sb <sup>+</sup> -F	Distancia H-F	Distancia C-H	Energía
CH <sub>3</sub> -Sb <sup>+</sup> -F	72.3	2.76	1.08	-37.55
Estado de Transición	30	1.11	1.88	12.48
CH <sub>2</sub> Sb <sup>+</sup> + HF	10	0.93	3.47	-31.86

Es importante mencionar que los productos de eliminación son estables sólo para el estado singulete. En cualquier caso, la reacción de eliminación de HF no es favorable para ninguno de los dos canales en la Gráfica 5.7. Esto se debe a la magnitud de las barreras energéticas que separan, en cada caso, al producto de inserción de los productos de la eliminación. Así, el producto para esta reacción correspondería a la adición del enlace C-F en el catión, lo que está de acuerdo con las determinaciones experimentales llevadas a cabo para esta reacción [2]. Esto sugiere que la preferencia en estas reacciones hacia los productos de eliminación o de inserción puede estar determinada por factores cinéticos.

Para el caso de la reducción del ángulo H-Bi-F en la estructura correspondiente a la inserción oxidativa del catión Bi<sup>+</sup> que emerge del primer estado excitado (Gráfica 5.8), se obtiene un patrón similar al discutido para la reacción con Sb<sup>+</sup>. Antes de poder alcanzar los productos CH<sub>2</sub>Bi<sup>+</sup> + HF, se encuentran a 10.6



kcal/mol por encima de la energía de los reactivos, se debe pasar por un estado de transición que se encuentra a 49.2 kcal/mol por encima del mínimo de inserción; una vez que se sobrepasa la barrera energética se llega al mínimo correspondiente a la atracción electrostática entre los dos fragmentos de eliminación y, posteriormente, a los productos de eliminación. Los parámetros geométricos y energéticos correspondientes a este canal se encuentran en la Tabla 5.12.



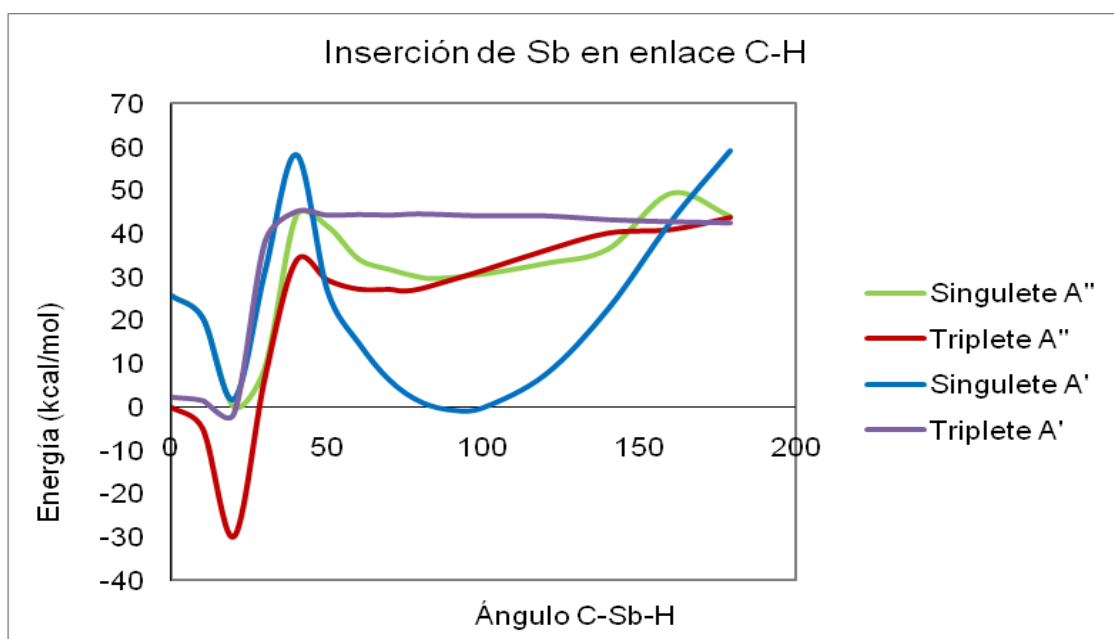
**Gráfica 5.8** Curvas de energía potencial correspondientes a la disminución del ángulo H-Sb-F en la estructura de adición oxidativa para el  $\text{Bi}^+$  en su primer estado excitado.

**Tabla 5.12 Parámetros geométricos (grados y Å) y energías MRMP2 (kcal/mol) correspondiente al estado excitado singlete que conduce a la eliminación de HF a partir del fragmento CH<sub>3</sub>-Bi-F<sup>+</sup>.**

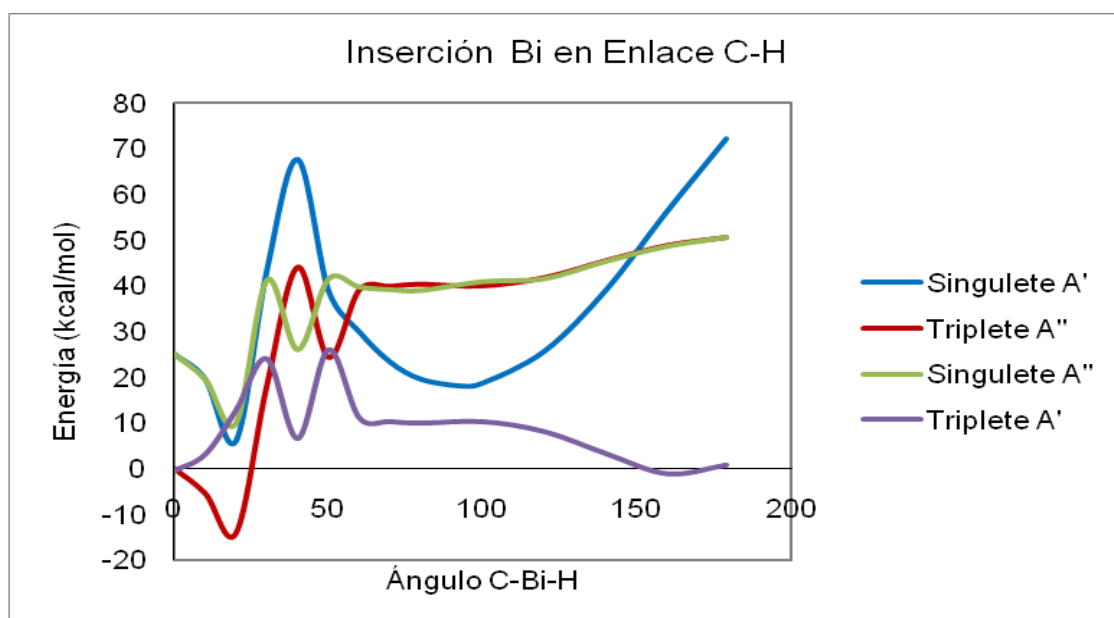
Singlete	Ángulo H-Bi <sup>+</sup> -F	Distancia H-F	Distancia C-H	Energía
CH <sub>3</sub> -Bi <sup>+</sup> -F	72.3	2.94	1.08	1.58
Estado de Transición	30	1.24	1.28	50.81
CH <sub>2</sub> Bi <sup>+</sup> + HF	10	0.92	49.84	10.62

Es importante aclarar que la curva de energía potencial mostrada en la Gráfica 5.8 se encuentra totalmente de acuerdo con la información experimental [2] ya que nos indica que los productos de eliminación son menos estables que los reactivos. Esta trayectoria no se investigó para el estado basal ya que los productos de inserción son poco estables para este canal de reacción.

En las Gráficas 5.9 y 5.10 se muestran las curvas de energía potencial asociadas con los canales de menor energía que conducen a la inserción de los cationes Sb<sup>+</sup> y Bi<sup>+</sup> en el enlace C-H de la molécula de CH<sub>3</sub>F. Cabe destacar que en ambos casos, al igual que para la inserción de As<sup>+</sup> en enlace C-H, el único canal que conduce a la inserción oxidativa de los cationes en el enlace C-H es aquel asociado con el estado <sup>1</sup>A'. En la Tabla 5.13 se muestran los parámetros energéticos para este canal de reacción. Asimismo, en la Tabla 5.14 se muestran los parámetros geométricos para los productos de la inserción oxidativa del enlace C-H de la molécula de fluorometano en estos cationes.



Gráfica 5.9 Curvas de energía potencial correspondientes a la inserción del ion  $\text{Sb}^+$  en el enlace C-H de  $\text{CH}_3\text{F}$ .



Gráfica 5.10 Curvas de energía potencial correspondientes a la inserción del ion  $\text{Bi}^+$  en el enlace C-H de  $\text{CH}_3\text{F}$ .

**Tabla 5.13 Energías MRMP2 (Kcal/mol) para el estado  $^1A'$  para la inserción de los iones  $Sb^+$  y  $Bi^+$  en el enlace C-H (en cada caso, las energías son relativas al límite  $Sb^+$  ( $^3P$ ;  $5s^25p^2$ ) +  $CH_3F$  y  $Bi^+$  ( $6s^26p^2$ ) +  $CH_3F$  del estado basal).**

	Estado	Mínimo Local	ET1	Mínimo energético	Estructura C-Sb <sup>+</sup> -F (180°)
$Sb^+ + CH_3F$	$^1A'$	1.88	58.24	-0.66	59.12
$Bi^+ + CH_3F$	$^1A'$	6.07	67.64	18.08	72.17

**Tabla 5.14 Parámetros geométricos (grados y Å) correspondientes a el estado  $^1A'$  provenientes de la inserción de los iones  $Sb^+$  y  $Bi^+$  en el enlace C-H de la molécula  $CH_3F$ .**

	Estado	Ángulo F-M <sup>+</sup> -C	Distancia		
			M <sup>+</sup> -H	M <sup>+</sup> -C	C-H
$SbCH_3F^+$	$^1A'$	90.48	1.69	2.14	2.75
$BiCH_3F^+$	$^1A'$	92.96	1.79	2.35	3.03

Cabe señalar que debido a la poca estabilidad que presentan los mínimos asociados con la inserción de los cationes en el enlace C-H, comparados con los correspondientes en el enlace C-F, no se investigaron los posibles canales para la eliminación de HF a partir de estas estructuras.

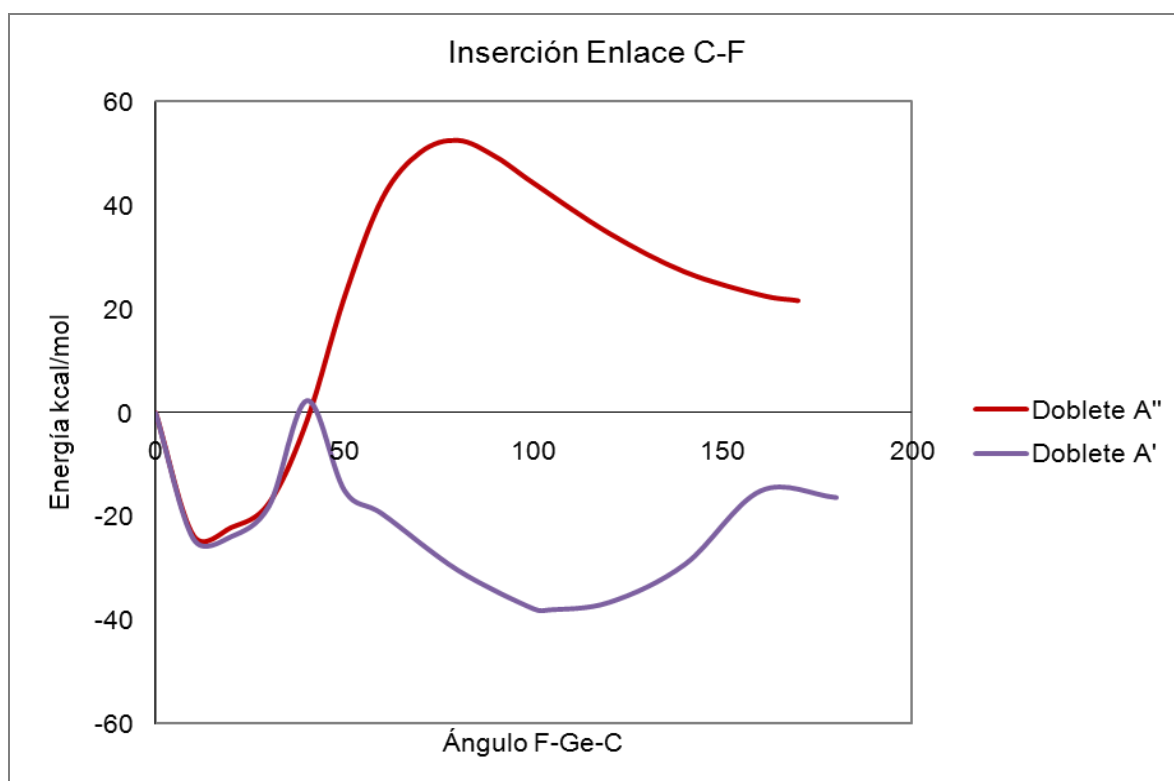
De esta manera, basados en los resultados obtenidos en el presente trabajo, se concluye que el canal más favorable para interacción entre  $Sb^+$  y  $CH_3F$  es aquel que conduce a los productos de la inserción del catión en el enlace C-F

de la molécula de fluorometano. Esto está de acuerdo con los productos que han sido detectados para esta reacción por espectrometría de masas [2]. Es interesante mencionar que para la reacción  $\text{Bi}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ , el producto detectado experimentalmente corresponde también a la adición; sin embargo, los resultados obtenidos en este estudio sugieren que este producto se debe a una atracción electrostática entre los reactivos y no a la adición oxidativa de la molécula de fluorometano en el catión, ya que el intermediario correspondiente a la inserción del  $\text{Bi}^+$  en el enlace C-F es muy poco estable y es necesario superar una barrera energética muy grande para alcanzarlo.

### 5.3 Reacción $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{F}$

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la interacción  $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ , para la cual los productos detectados experimentalmente corresponden a la abstracción del átomo de flúor,  $\text{CH}_3 + \text{GeF}^+$  [2]. Es importante mencionar que de todas las interacciones que se estudiaron en este trabajo, ésta es la única reacción para la que se detectaron productos estables para la abstracción del átomo de flúor por el catión.

En la Gráfica 5.11 se muestran las curvas de energía potencial para la interacción  $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{F}$  correspondientes al estado basal. Como ya se mencionó en la sección de metodología, para esta interacción no se investigó el primer estado excitado, ya que este se encuentra a 140 kcal/mol por arriba de la energía del estado basal. Se puede observar en la Gráfica 5.11 que la curva de energía potencial que emerge a partir del estado doblete correspondiente a la simetría  $A'$ , presenta un mínimo de 24.43 kcal/mol a valores muy pequeños del ángulo F-Ge-C, este mínimo se asocia a una interacción electrostática entre ambos reactivos. Posteriormente, se detecta un estado de transición que se encuentra a tan sólo 2.4 kcal/mol por encima de la energía correspondiente a los reactivos y finalmente el mínimo global para esta interacción que se encuentra a 38.15 kcal/mol por debajo de la energía de los fragmentos libres, cuando el ángulo F-Ge-C tiene un valor de  $104.12^\circ$ . Es importante resaltar que, a diferencia de la interacción de la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$  con  $\text{As}^+$ ,  $\text{Sb}^+$  y  $\text{Bi}^+$ , este mínimo no corresponde a la inserción oxidativa del enlace C-F en el catión atómico, como se desprende de la información contenida en las Tablas 5.15 y 5.16, en las que se muestran los parámetros energéticos y geométricos para esta interacción.



**Gráfica 5.11** Curvas de energía potencial correspondientes a la inserción del estado basal de  $\text{Ge}^+$  en el enlace C-F de  $\text{CH}_3\text{F}$ .

**Tabla 5.15** Energías MRMP2 (kcal/mol) para la interacción  $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{F}$  del estado basal (las energías son relativas al límite  $\text{Ge}^+ ({}^2\text{P}^\circ, 4s^24p) + \text{CH}_3\text{F}$  del estado basal).

	Estado	Mínimo Local	ET1	Mínimo energético	Estructura C- $\text{Ge}^+\text{-F}$ ( $180^\circ$ )
$\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	${}^2\text{A}'$	-24.43	2.41	-38.15	-16.39
$\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	${}^2\text{A}''$	-23.67	52.53	-----	21.61

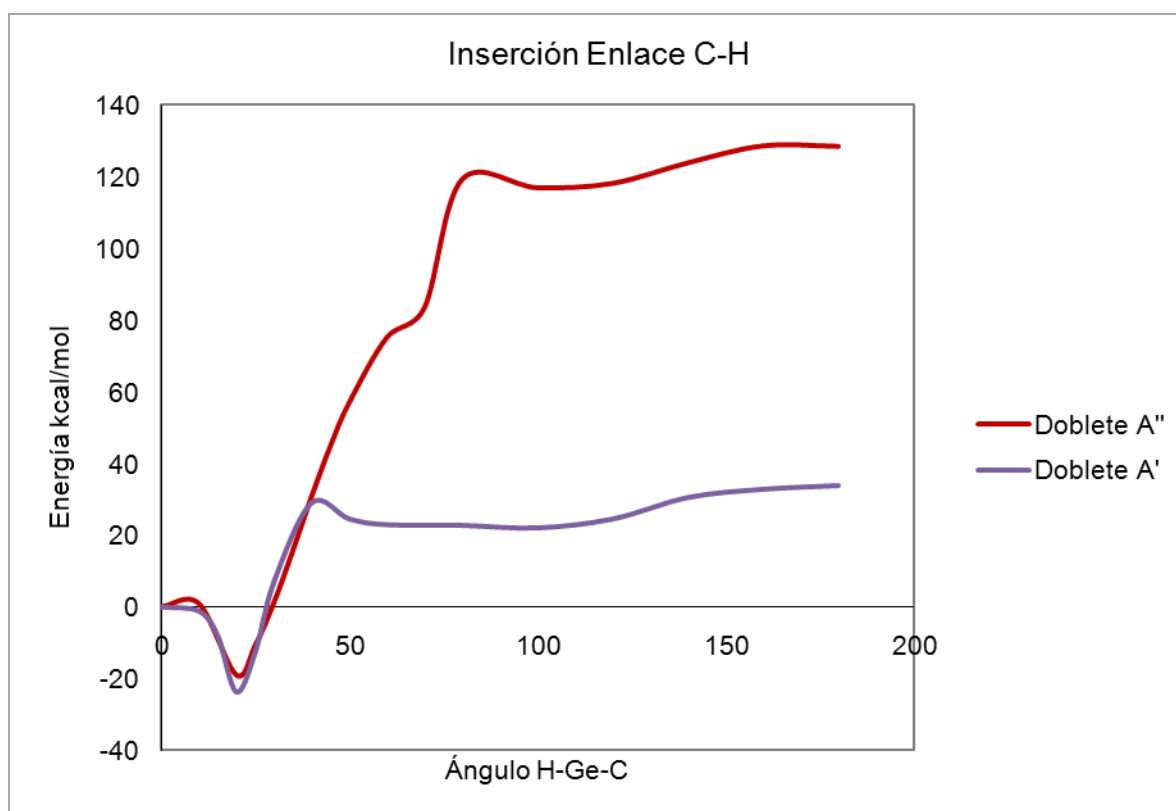
**Tabla 5.16 Parámetros geométricos (grados y Å) correspondientes al estado doblete A' durante la interacción  $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{F}$  al graduar el ángulo F-Ge-C.**

	Estado	Ángulo F-Ge <sup>+</sup> -C	Distancia		
			Ge <sup>+</sup> -F	Ge <sup>+</sup> -C	C-F
Ge <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> F	<sup>2</sup> A'	50	1.66	3.74	2.96
Ge <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> F	<sup>2</sup> A'	104.12	1.69	2.06	2.97
Ge <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> F	<sup>2</sup> A'	180	1.68	3.22	4.90

De acuerdo con parámetros geométricos y el análisis de población de Mulliken de las estructuras correspondientes a diferentes puntos en la curva de energía potencial, se infiere que el mínimo global de la curva que emerge del estado <sup>2</sup>A' se debe a la atracción electrostática entre los fragmentos de abstracción CH<sub>3</sub> + GeF<sup>+</sup> y no a una adición oxidativa. Estos resultados están totalmente de acuerdo con los resultados que se han reportado experimentalmente para esta reacción [2] ya que indican que la abstracción del átomo de flúor de la molécula CH<sub>3</sub>F por el catión Ge<sup>+</sup> es un proceso energéticamente favorable y conduce a los únicos productos detectados para esta reacción.

De la misma manera, se investigó la aproximación al enlace C-H mediante la reducción del ángulo H-Ge-C. Este tipo de aproximación dio lugar a las curvas de energía potencial que se muestran en la Gráfica 5.12, donde se puede observar un pequeño mínimo asociado con la atracción electrostática entre los reactivos al inicio de las curvas, y posteriormente, barreras energéticas considerables (29 kcal/mol para la curva que emerge del estado doblete con simetría A' y de 119 kcal/mol para aquella con simetría A''). Una vez sobrepasada la barrera energética se llega a productos que no son energéticamente estables.





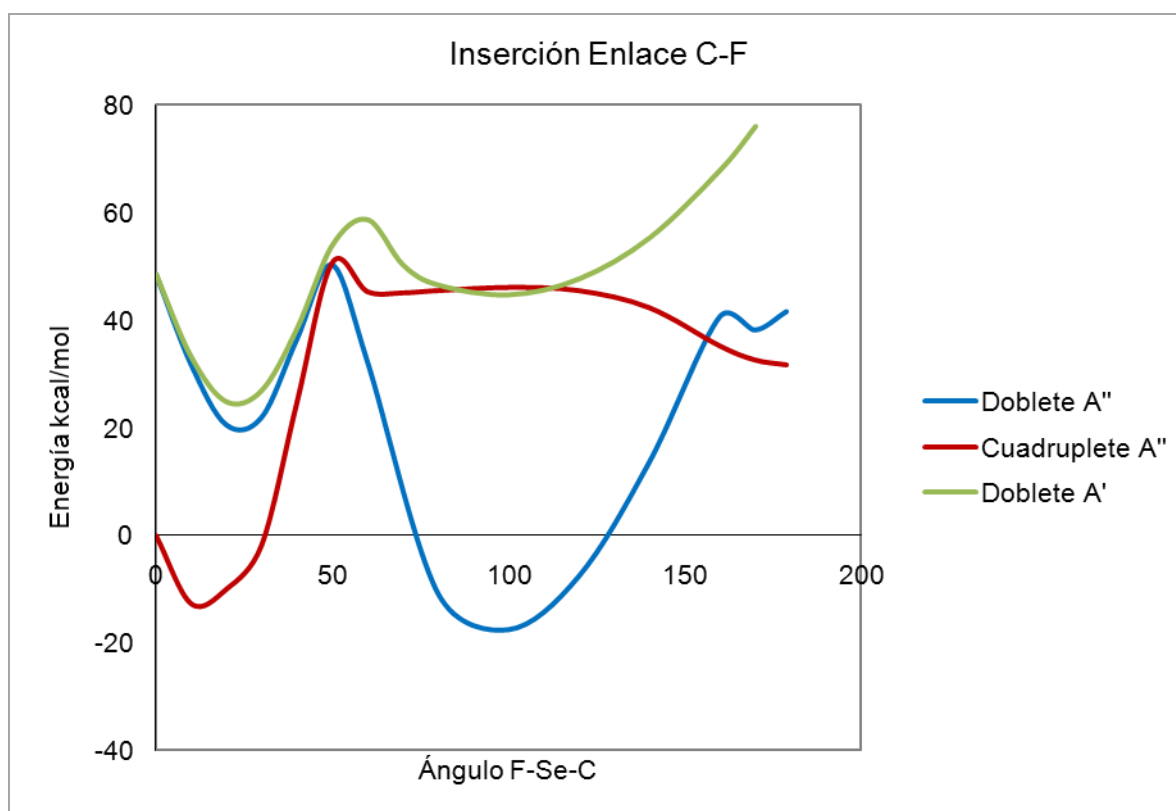
**Gráfica 5.12** Curvas de energía potencial correspondientes a la inserción del estado basal de  $\text{Ge}^+$  en el enlace C-H de  $\text{CH}_3\text{F}$ .

Así, la inserción del catión  $\text{Ge}^+$  en el enlace C-H no conduce a la formación de productos estables. Esto indica que el único canal energéticamente favorable es el que conduce a los productos de abstracción  $\text{CH}_3 + \text{GeF}^+$  discutido anteriormente.

#### 5.4 Reacción $\text{Se}^+ + \text{CH}_3\text{F}$

La interacción entre  $\text{CH}_3\text{F}$  y  $\text{Se}^+$  es un caso muy particular, ya que de todos los cationes que se hicieron reaccionar con la molécula de fluorometano por Bohme y colaboradores, éste, junto con el  $\text{K}^+$ , fueron los únicos para los cuales no se detectó ningún producto [2].

En la Gráfica 5.13 se muestran las curvas de energía potencial correspondientes a la inserción del  $\text{Se}^+$  en el enlace C-F de la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$ . En este estudio no se investigó los canales que emergen del estado  $^4\text{A}'$ , debido a que la asíntota correspondiente a este canal de reacción se encuentra muy por encima de los reactivos en su estado basal. Se puede observar que el cuadruplete correspondiente a la simetría  $\text{A}''$ , conduce a los productos de abstracción  $\text{CH}_3 + \text{SeF}^+$ , cuya asíntota se encuentran alrededor de 45 Kcal/mol por encima de la energía de los reactivos. Los canales que emergen del primer estado excitado conducen a la inserción del enlace C-F en el catión  $\text{Se}^+$ . El estado  $^2\text{A}''$  conduce a un mínimo de -17.47 kcal/mol, mientras que el mínimo que se obtiene para el estado doblete  $\text{A}'$  se encuentra a 44.67 kcal/mol por arriba de la energía de los fragmentos libres. Los parámetros energéticos y geométricos para estos estados se encuentran desglosados en las Tablas 5.17 y 5.18.



Gráfica 5.13 Curvas de energía potencial correspondientes a la inserción del ion  $\text{Se}^+$  en el enlace C-F de la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$ .

Tabla 5.17 Energías MRMP2 (kcal/mol) para los estados electrónicos de menor energía que conducen la inserción del ion  $\text{Se}^+$  en el enlace C-F (las energías son relativas al límite  $\text{Se}^+$  ( $^4S^{\circ}$ ,  $4s^24p^3$ ) +  $\text{CH}_3\text{F}$  del estado basal).

	Estado	Mínimo Local	ET1	Asíntota $\text{SeF}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	Mínimo energético	Estructura C- $\text{Se}^+$ -F (180°)
$\text{Se}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	$^4A''$	-12.73	50.75	45.60	-----	-----
$\text{Se}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	$^2A'$	24.74	58.66	-----	44.58	76.02
$\text{Se}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	$^2A''$	20.51	50.23	-----	-17.79	41.56

**Tabla 5.18 Parámetros geométricos (grados y Å) correspondientes a los estados de menor energía provenientes de la inserción del selenio en el enlace C-F de la molécula CH<sub>3</sub>F.**

	Estado	Ángulo F-Se <sup>+</sup> -C	Distancia		
			Se <sup>+</sup> -F	Se <sup>+</sup> -C	C-F
SeCH <sub>3</sub> F <sup>+</sup>	<sup>2</sup> A'	96.70	1.74	2.17	2.94
SeCH <sub>3</sub> F <sup>+</sup>	<sup>2</sup> A''	107.52	1.72	1.89	2.69

Es de llamar la atención que a pesar que existen canales de reacción que conducen a productos estables para la inserción del catión en la molécula de fluorometano, estos no se detecten experimentalmente [2]. Esto pudiera deberse a que los canales que conducen a la inserción provienen de un estado excitado que se encuentra a 48.5 kcal/mol por arriba del estado basal. Aunado al hecho de que esos canales provienen de un estado excitado, otro factor que puede ser importante en este sentido, es la magnitud de la barrera energética que separa a los reactivos de los productos de la adición oxidativa. En ambos estados electrónicos, la barrera energética que separa a los mínimos electrostáticos de los productos de inserción es de alrededor de 30 kcal/mol y se debe alcanzar un estado de transición que se encuentra a más de 50 Kcal/mol de la energía de los fragmentos libres.

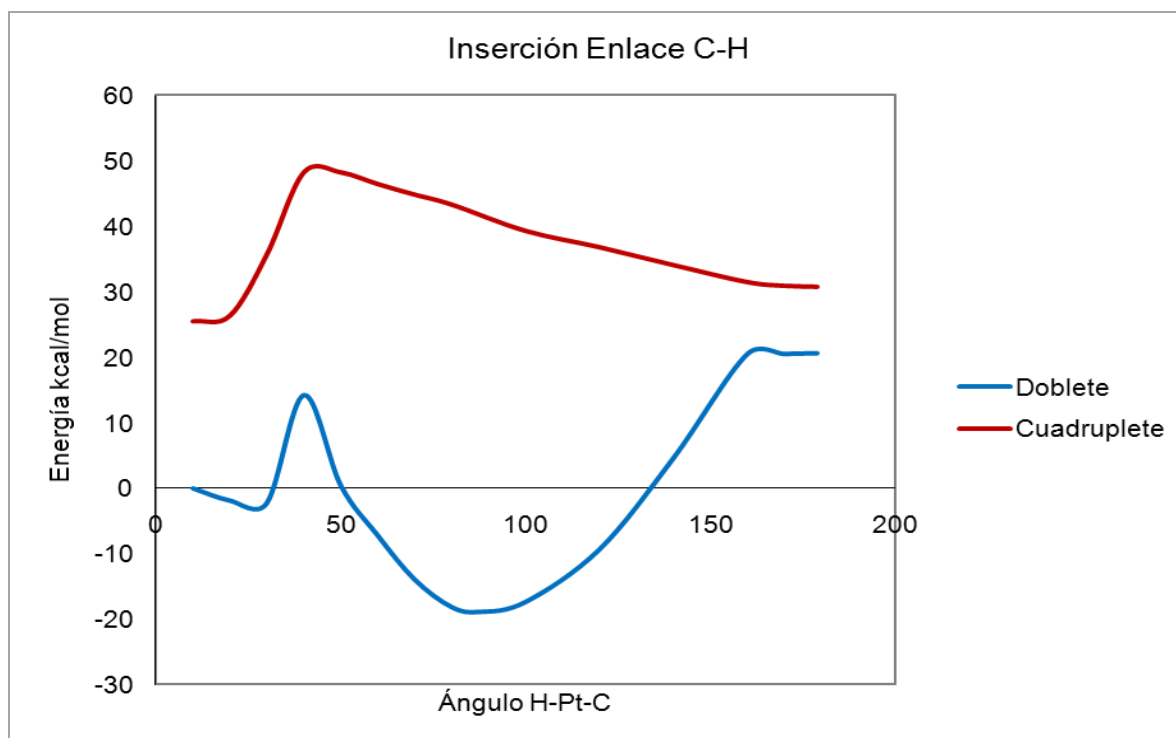
Con la finalidad de analizar otros posibles canales para esta interacción, se realizó el estudio de la adición oxidativa del enlace C-H de la molécula CH<sub>3</sub>F en el catión Se<sup>+</sup>. Para este tipo de aproximación entre los reactivos todas las curvas calculadas exhiben un carácter repulsivo y ninguna conduce a la obtención de productos estables.

## 5.5 Reacción $\text{Pt}^+ + \text{CH}_3\text{F}$

La reacción que se lleva a cabo entre el catión  $\text{Pt}^+$  y la molécula de  $\text{CH}_3\text{F}$  es de gran interés, ya que es la única de las reacciones estudiadas en este trabajo para la que presumiblemente la activación del enlace C-H de la molécula de fluorometano tiene un papel importante para alcanzar los productos  $\text{CHF}\text{Pt}^+ + \text{H}_2$ , detectados experimentalmente mediante la técnica de espectrometría de masas [2].

Como se mencionó en la sección de metodología, para el estudio de esta reacción se realizaron cálculos sin restricciones de simetría para la aproximación del catión  $\text{Pt}^+$  al enlace C-H de la molécula fluorada. Las curvas de energía potencial para los estados de menor energía se muestran en la Gráfica 5.14. Como se puede observar, el canal de reacción que emerge del estado  $^4\text{A}$  exhibe un comportamiento repulsivo. El canal que proviene del estado doblete pasa por una barrera energética de 16kcal/mol, alcanzando un mínimo energético que se encuentra 18.83 kcal/mol (Tabla 5.19) debajo de la energía de los reactivos. En este mínimo el ángulo H-Pt-C es de 87.5 grados (Tabla 5.20). Es importante resaltar que para este tipo de aproximación la atracción electrostática entre los reactivos al inicio de la reacción es muy pequeña, lo cual se ve reflejado en la poca profundidad del mínimo que aparece a valores pequeños del ángulos H-Pt-C.

Así, los resultados que se muestran en la Gráfica 5.14 sugieren que la inserción del catión  $\text{Pt}^+$  en el enlace C-H de la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$  sólo es favorable a partir del estado basal de los reactivos.



**Gráfica 5.14** Curvas de energía potencial correspondientes a la inserción del ion  $\text{Pt}^+$  en el enlace C-H de  $\text{CH}_3\text{F}$ .

**Tabla 5.19** Energías MRMP2 (kcal/mol) para los estados electrónicos de menor energía asociados con la inserción del ion platino en el enlace C-H (las energías son relativas al límite  $\text{Pt}^+$  ( $^2\text{D}$ ,  $5d^9$ ) +  $\text{CH}_3\text{F}$  del estado basal).

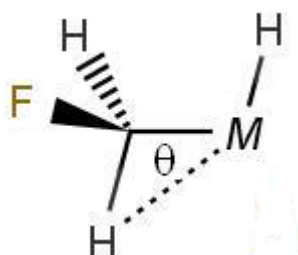
	Estado	Mínimo Local	ET1	Mínimo energético	Estructura C-Se <sup>+</sup> -F (180°)
$\text{Pt}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	$^2\text{a}$	-2.25	14.21	-18.83	20.61
$\text{Pt}^+ + \text{CH}_3\text{F}$	$^4\text{A}$	26.40	48.30	-----	30.83

**Tabla 5.20** Parámetros geométricos (grados y Å) correspondientes al estado doblete para la inserción del platino en el enlace C-H de la molécula CH<sub>3</sub>F.

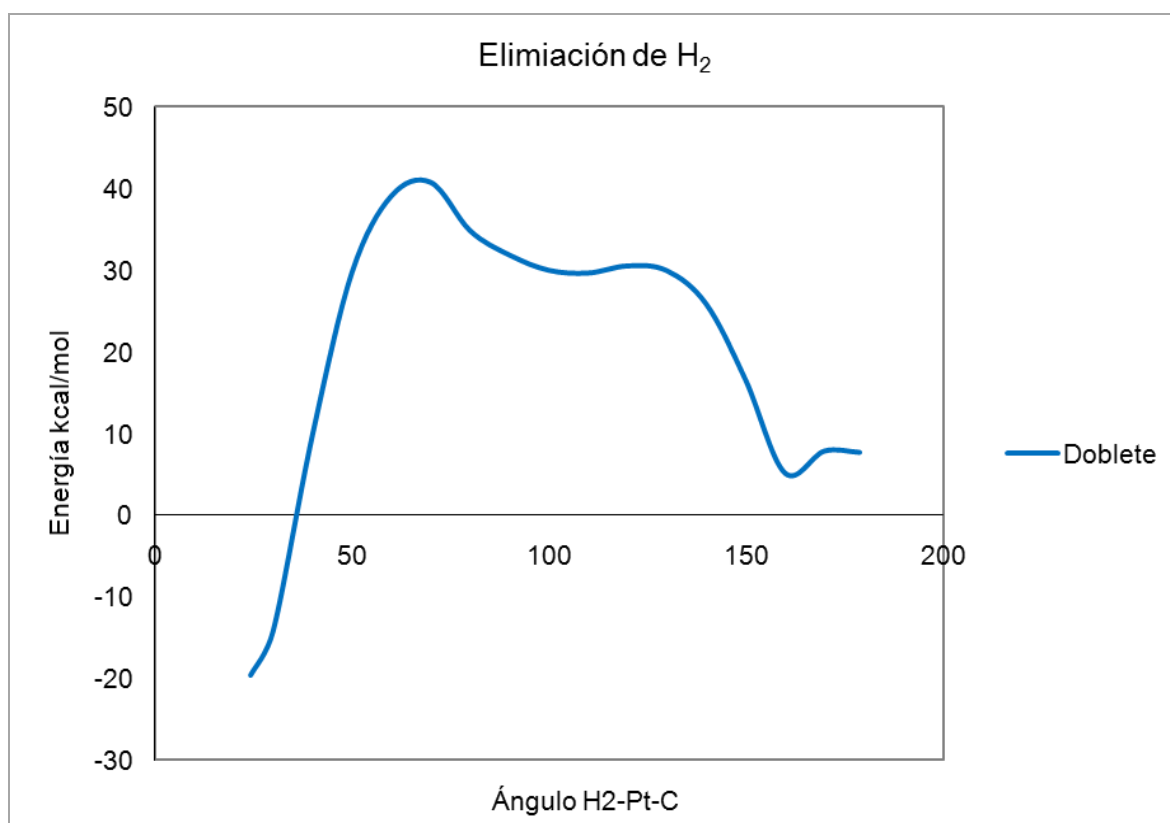
	Estado	Ángulo F-Se <sup>+</sup> -C	Distancia	
			Pt <sup>+</sup> -C	C-H
Pt <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> F	<sup>2</sup> A	87.54	2.07	2.51

Una vez que se localizó el mínimo energético para inserción, se investigaron algunos posibles canales para la obtención de los productos de eliminación CHPtF<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>. Con esta finalidad, se siguió la metodología previamente utilizada en el estudio de la reacción As<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>F para analizar los canales para la eliminación de HF. Este estudio no condujo a la detección de trayectorias favorables para la eliminación de H<sub>2</sub>. Se investigó una segunda trayectoria en la que a partir del producto de la adición CH<sub>2</sub>FPtH<sup>+</sup> el ion metálico lleva a cabo la activación de un segundo enlace C-H. Esto se llevó a cabo mediante la realización de cálculos para la reducción paulatina del ángulo (θ) formado por los átomos de carbono, platino y el segundo átomo de hidrógeno, (C-Pt-H<sub>2</sub>) como se muestra en el Esquema 5.1.

**Esquema 5.1**

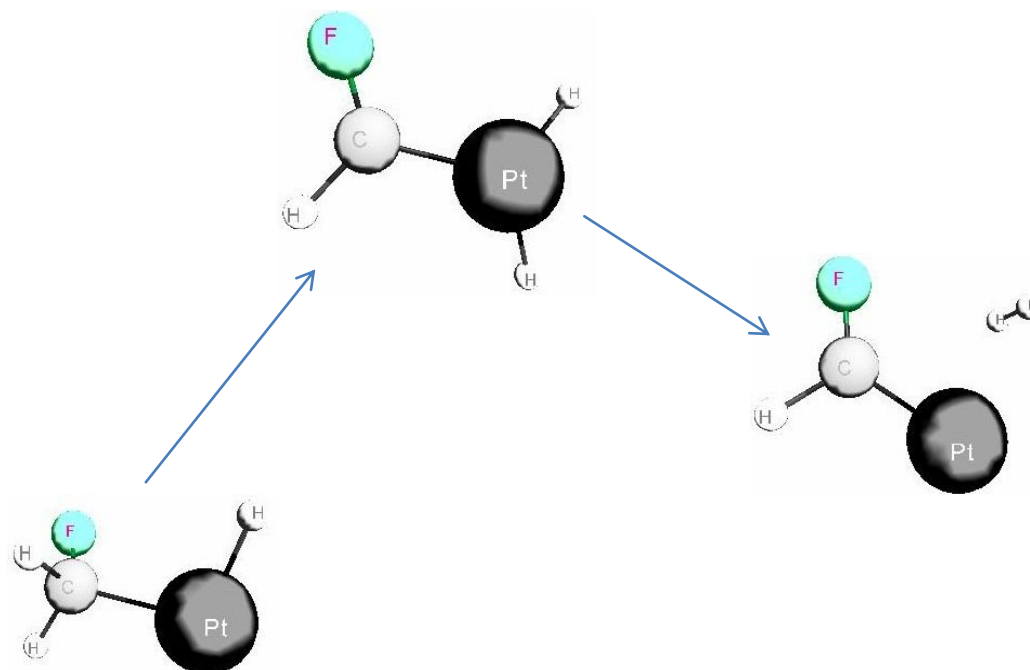


Este tipo de aproximación conduce a la migración del segundo hidrógeno hacia el catión atómico para posteriormente producir la eliminación de la molécula de H<sub>2</sub>. La curva de energía potencial para esta trayectoria se muestra en la Gráfica 5.15 donde se puede observar que la barrera energética que separa a los productos de eliminación de aquellos correspondientes a la inserción oxidativa es muy grande (60.32 kcal/mol).



**Gráfica 5.15** Curvas de energía potencial correspondientes a la eliminación de H<sub>2</sub> a partir del mínimo correspondiente a la inserción del estado basal de Pt<sup>+</sup> en el enlace C-H de CH<sub>3</sub>F.





**Figura 5.3 Estructuras correspondientes al proceso de eliminación de  $H_2$  a partir de la estructura correspondiente a la inserción del catión  $Pt^+$  en el enlace C-H.**

La trayectoria encontrada para eliminación de  $H_2$  a partir de la reacción entre  $Pt^+$  y  $CH_3F$  (Gráfica 5.15) es poco favorable desde el punto de vista energético, debido a la altura de la barrera energética. Adicionalmente, los productos son menos estables que los reactivos (7.67 kcal/mol).

Así, ninguna de las trayectorias analizadas para la reacción de fluorometano con el ion  $Pt^+$  es favorable para la obtención de los productos de eliminación  $CHPtF^+ + H_2$  detectados experimentalmente. En este sentido, es importante resaltar que en este estudio solamente se tomaron en cuenta para el estudio de esta interacción los factores electrónicos, lo que sugiere que otros factores pueden ser relevantes para esta reacción.

## Capítulo 6. CONCLUSIONES

Se realizó un estudio teórico comparativo de las reacciones  $M^+ + CH_3F$  ( $M = Ge, As, Se, Sb, Pt, Bi$ ) mediante el cálculo y análisis de las curvas de energía potencial para los estados de menor energía asociados con cada una de estas reacciones.

Los productos de eliminación  $CH_2As^+ + HF$  de la reacción entre el catión  $As^+$  y la molécula de  $CH_3F$  son favorables cuando la reacción procede a partir del estado basal  $^3A''$ , pasando previamente por el intermediario que corresponde a la inserción oxidativa del catión en el enlace C-F.

Para la reacción que se lleva a cabo entre la molécula fluorada y el catión  $Sb^+$  se encontraron canales de reacción que llevan a la inserción del  $Sb^+$  en el enlace C-F del fluorometano. La reacción de eliminación de HF para esta reacción no es un proceso favorable debido a la altura de las barreras energéticas que separan a los productos de eliminación de aquellos correspondientes a la adición oxidativa.

De acuerdo con el presente estudio, los productos de adición que se detectan experimentalmente para la reacción entre  $Bi^+$  y  $CH_3F$ , corresponden a una atracción electrostática entre los reactivos. A pesar de que se detectó un canal de reacción que conduce a la inserción del catión en el enlace C-F, estos productos son poco estables, además de que la barrera energética que se debe vencer para alcanzar estos productos presenta una altura considerable.

El único canal favorable detectado para la reacción  $\text{Ge}^+ + \text{CH}_3\text{F}$  conduce a la abstracción del átomo de flúor por el catión atómico

Para la reacción  $\text{Se}^+ + \text{CH}_3\text{F}$  no se detectó ningún canal de reacción favorable asociado con el estado basal de los reactivos. Para esta reacción se detectó un canal que proviene del primer estado excitado de los reactivos que conduce a un producto estable para la inserción del catión en la molécula  $\text{CH}_3\text{F}$ . No obstante este estado excitado de los reactivos se encuentra 48.52 kcal/mol por encima de la energía del estado basal, por lo que la reacción a partir de este canal es poco probable.

Por último, para la interacción entre el  $\text{Pt}^+$  y la molécula de fluorometano no se detectó ningún canal de reacción favorable para la eliminación de  $\text{H}_2$ , lo que podría indicar que en esta reacción intervienen otros factores diferentes a los electrónicos. Uno de los factores que podríamos sugerir, son las interacciones intermoleculares a partir de las cuales se podría generar una nueva reacción química o simplemente proporcionando energía mediante choques entre fragmentos lo que favorecería la formación de los productos de eliminación  $\text{CHFpt}^+ + \text{H}_2$  detectados experimentalmente.

Con excepción de la reacción  $\text{Pt}^+ + \text{CH}_3\text{F}$ , los resultados obtenidos en el presente trabajo están de acuerdo con la información experimental publicada para las reacciones investigadas: para la reacción con  $\text{As}^+$  se determinaron canales viables para la eliminación de HF, mientras que para las reacciones

correspondientes con los iones  $\text{Sb}^+$  y  $\text{Bi}^+$ , se detectaron canales favorables que conducen a los productos de adición detectados experimentalmente. Con respecto a la interacción con  $\text{Ge}^+$ , se detectó el canal de reacción que conduce a la abstracción del átomo de flúor por este catión. Asimismo el estudio realizado permite explicar la ausencia de productos para la reacción  $\text{Se}^+ + \text{CH}_3\text{F}$  [2].

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Th. De Jong, F. M. Bickelhaupt *J. Phys. Chem A.* **109** (2005) 9685.
- [2] X. Zhao, G.K. Koyanagi, D.K. Bohme *J. Phys. Chem.* **A110** (2006) 10607.
- [3] J. N. Harvey, D. Schroeder, K. Wolfram, D. Danovich, S. Shaik, H. Schwarz *Chem. Phys. Lett.* **278** (1997) 391.
- [4] U. Mazurek, H. Schwarz *Chem. Commun.* (2003) 1321.
- [5] F. Colmenares, H. Torrens, *J. Phys. Chem.* **A109** (2005) 10587.
- [6] ] F. Colmenares, *Mol. Phys.* **107**, (2009) 513
- [7] Tao Hong Li, Xiang Yi Liu, Chuan Ming Wang, *THEOCHEM*, **894** (2009) 36
- [8] Bernabé, E.; Méndez, O.; Colmenares, F. *Chem. Phys. Lett.* **475**, (2009), 188
- [9] Xiang Zhao, Alan C. Hopkinson, Diethard K. Bohme, *Chem. Phys. Chem.* **9** (2008), 873
- [10] Tao Hong Li, Chuan Ming Wang, Shi Wen Yu, *Chem. Phys. Lett.* **463** (2008) 334
- [11] Cruz-Garriz, D.; Chamizo, J.; Garriz A. *Estructura atómica: un enfoque químico*, Fondo de Educación Interamericano S. A. México D.F., México **1986**
- [12] Levine, I. N. *Química Cuántica*. 5<sup>a</sup> ed. Pearson Educación, S. A. Madrid, España **2001**
- [13] M.M. Hurley, L.F. Pacios, P.A. Christiansen, R.B. Ross, and W.C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 6840.
- [14] L.A. LaJohn, P.A. Christiansen, R.B. Ross, T. Atashroo, and W.C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 2812

- [15] Ross, R. B.; Powers, J. M.; Atashroo, T.; Ermler, W. C.; LaJohn, L. A.; Christiansen, P. A. *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 6654
- [16] X. Zhu, *Spectrochim. Acta Part A* **66**, (2007) 512.
- [17] P.Y. Feng, M.Z. Liao, and K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* **296** (1998) 283.
- [18] D. Giri and K.K. Das, *Chem. Phys. Lett.* **418**, (2006) 189.
- [19] L. Latifzadeh and K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* **257** (1996) 257.
- [20] L.F. Pacios and P.C. Gómez, *Int. J. Quantum Chem.* **49** (1994) 817.
- [21] L.F. Pacios and P.A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **82**, (1985) 2664.
- [22] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 2257.
- [23] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **28** (1973) 213.
- [24] Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Schleyer, P. V. R. *J. Comput. Chem.* **4** (1983) 294.
- [25] Estaindormación fue obtenida de “Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/25/04, sa developed an distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830”.
- [26] 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.* **14** (1993) 1347.
- [27] Richards, W.D. *Ab initio molecular orbital calculation for chemistry*. 2<sup>a</sup> ed. Oxford University Press. New York, **1985**