



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**ESTUDIO TEÓRICO DE LAS INTERACCIONES DE Fe Y Zr CON
FLUOROMETANOS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. GUADALUPE CASTRO GONZÁLEZ

TUTOR: DR. FERNANDO COLMENARES LANDÍN

FACULTAD DE QUÍMICA



MÉXICO, D.F., FEBRERO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado por el Comité Académico

Presidente: Dr. Roberto René Salcedo Pintos.

Vocal: Dr. Julián Cruz Borbolla

Vocal: Dr. Tomás Rocha Rinza

Vocal: Dra. Angélica Estrella Ramos Peña

Secretario: Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Posgrado en Ciencias Químicas por brindarme su apoyo a lo largo de mi desarrollo profesional.

Al CONACYT por el apoyo otorgado mediante la beca de maestría. No. Becario: 288877.

Al apoyo financiero a través del proyecto PAPIIT IN-113515.

A mi tutor el Dr. Fernando Colmenares Landín por el apoyo, confianza y guía que me ha otorgado en el desarrollo de este proyecto.

Al Q. Ricardo Pablo Pedro por su apoyo y participación en algunos cálculos asociados a este proyecto.

A los miembros del jurado por sus valiosos comentarios.

A mi familia por su constante motivación y apoyo incondicional, lo cual han sido de gran importancia para la culminación de este trabajo.

A mis compañeros y amigos porque me han brindado su confianza, apoyo y motivación.

Esta tesis la dedico con cariño a mi hijo Adrián y a mi familia.

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

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

- XII Reunión Mexicana de Física y Química Teórica, Juriquilla, Querétaro, 13 al 16 de noviembre 2013 en el formato de presentación cartel.
- 49° Congreso Mexicano de Química, Mérida, Yucatán, 17-21 de septiembre 2014 en el formato de presentación oral.

Asimismo algunos de los resultados de este trabajo se publicaron en el siguiente artículo:

- E. Torres, G. Castro, R. Pablo-Pedro, F. Colmenares, *A Two-Step Reaction Scheme Leading to Singlet Carbene Species that Can Be Detected Under Matrix Conditions for the Reaction of Zr (3F) with Either CH_3F or CH_3CN* , J. Comput. Chem. 2014, 35, 883.

Resumen

Se realizó el estudio teórico de las reacciones $\text{Fe} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n=2-4$) y $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{F}$ a nivel CASSCF-MRMP2, tomando en cuenta los estados electrónicos de menor energía asociados al estado basal y el primer estado excitado de los reactivos.

Los productos detectados para las reacciones mencionadas bajo condiciones de aislamiento matricial corresponden a las especies $\text{F}_{n-1}\text{H}_{4-n}\text{C-M-F}$ y $\text{F}_{n-2}\text{H}_{4-n}\text{C=M-F}_2$ ($\text{M}=\text{Fe,Zr}$; $n=1-4$).^{1,2,12-17} Estos productos exhiben generalmente una multiplicidad diferente a la de los reactivos. En el presente estudio se discute la viabilidad de utilizar un esquema de dos reacciones secuenciales para explicar la distribución de productos detectadas para estos procesos.⁴ A diferencia de otros estudios previos de sistemas semejantes, en el esquema de dos reacciones propuesto no se considera la interacción entre estados de diferente multiplicidad para poder explicar la menor multiplicidad de espín asignada a los productos determinados en condiciones de aislamiento matricial respecto a los reactivos.

Para cada reacción investigada se encontró que a partir de los reactivos $\text{M} + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($\text{M}=\text{Fe, Zr}$; $n=2-4$) se pueden obtener las especies radicales $\cdot\text{M-F}$ + $\cdot\text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$ ($\text{M}=\text{Fe, Zr}$; $n=1-4$) de la misma multiplicidad de espín que el estado basal de los reactivos. Además, estas especies se encuentran energéticamente degeneradas con las especies radicales de menor multiplicidad que varían sólo en el espín del fragmento no metálico (el fragmento metálico tiene la misma configuración electrónica para ambos estados). Las condiciones de confinamiento y las características mencionadas permiten que se lleve a cabo una segunda reacción, en la cual los radicales se pueden recombinar activando un canal de menor multiplicidad de espín. Esta segunda reacción conduce a la formación de la especie $\text{F}_{(n-1)}\text{H}_{(4-n)}\text{C-M-F}$ ($\text{M}=\text{Fe,Zr}$; $n=1-4$). Asimismo, para cada una de estos procesos se detectaron trayectorias de reacción que conectan a estas especies insertadas con los productos tipo carbeno detectados experimentalmente.^{1,2}

Índice

Introducción	1
Objetivos	4
Capítulo 1 Antecedentes	5
1.1 Reacciones de metales de transición con fluorometanos en aislamiento matricial.	5
1.2 Estudios de las interacciones de rutenio con fluorometanos.	6
1.3 Estudios previos de las reacciones de hierro con halometanos.	9
1.4 Estudios previos de las interacciones de Zr con CH ₃ F.	10
Capítulo 2. Marco teórico	11
2.1 Ecuación de Schrödinger.	11
2.2 Método Hartree-Fock.	12
2.3 Correlación dinámica y estática.	16
2.4 Métodos Multiconfiguracionales (MCSCF).	16
2.5 Teoría de perturbaciones Mollet-Plesset.	17
2.6 Teoría de perturbaciones basada en multireferencial (MRPT)	19
Capítulo 3. Metodología	21
Capítulo 4. Resultados y Discusión	23
4.1 Ataque del átomo metálico (Fe y Zr) en el enlace C-F.	23
4.2 Interacción de Zr con CH ₃ F.	24
4.3 Interacción de Fe con CH _{4-n} F _n (n=2-4).	31

Conclusiones	46
Perspectivas	48
Bibliografía.	49
Anexo	51

Introducción

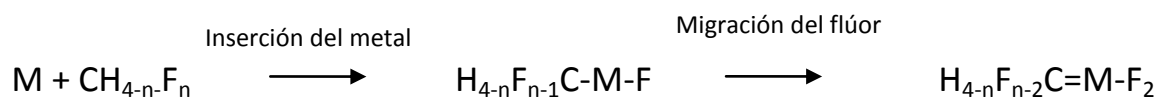
En la actualidad existe una amplia variedad de compuestos orgánicos fluorados de importancia en las industrias farmacéuticas y agroquímicas. Las propiedades que exhiben estos compuestos se deben en gran medida al comportamiento del enlace C-F, el cual es uno de los enlaces más fuertes que se conocen en la química orgánica. Como consecuencia, la activación de este enlace suele ser complicada, por lo que se han desarrollado una amplia gama de reacciones de activación del enlace C-F que emplean metales de transición. Este tipo de reacciones son de interés en la catálisis organometálica³, debido a que suelen requerir condiciones de reacción suaves y además, pueden permitir la obtención de productos regioselectivos y enantioselectivos.

El estudio de los sistemas mencionados frecuentemente implica reacciones de moléculas con un número de átomos elevado. Sin embargo, suele resultar conveniente el estudio de las interacciones de sistemas modelo de metales de transición con moléculas pequeñas, como los halometanos, con la finalidad de observar con detalle las interacciones que existen entre el metal y el compuesto fluorado.^{4,5,13-16}

Recientemente, se han realizado estudios experimentales sobre las interacciones de diversos metales de transición como rutenio, hierro y zirconio con halometanos en distintos medios de reacción.^{1,2,12-20} Es importante resaltar que las condiciones de reacción son determinantes para este tipo de interacciones, ya que en medios confinados los productos corresponden a complejos con un alto estado de oxidación, mientras que para las mismas interacciones en condiciones de menor confinamiento se obtienen productos que se pueden relacionar con la formación de especies radicales.

Entre los estudios mencionados se encuentran los trabajos de Cho y Andrews, quienes han investigado mediante espectroscopia infrarroja estas reacciones en condiciones de aislamiento matricial a temperaturas bajas.^{1,2, 13-18} Para las interacciones consideradas en la presente investigación $M + CH_{4-n}F_n$ ($M=Fe, Zr$) ($n=1-4$), se detectan experimentalmente productos carbenos. Es importante resaltar que la multiplicidad de los productos detectados para estas interacciones

difiere en algunos casos a la de los reactivos en el estado basal. Una de las propuestas para interpretar este tipo de reacciones se muestra en el Esquema 1, en donde la reacción inicia con la inserción del metal en el enlace C-F para obtener la especie insertada; posteriormente mediante la migración de un átomo de flúor o hidrógeno, se obtiene el carbeno correspondiente.^{1,2,12}



Esquema 1. Propuesta de reacción de Cho y Andrews.

Asimismo para explicar el cambio de multiplicidad, los autores suponen que estos sistemas exhiben cruces de canales de reacción con multiplicidades distintas.^{1,2,12} La interacción entre estados de diferente multiplicidad puede ser determinante en reacciones en las que participan átomos de la tercera serie de transición: lantánidos y actínidos. Por ejemplo, para la reacción de $\text{La}^+ + \text{H}_2\text{O}$ los productos detectado experimentalmente son 20% de LaOH^+ y 80% de LaO^+ , la distribución de productos reportada puede ser explicada mediante el análisis de la competencia entre las trayectorias de reacción asociadas al estado basal triplete y al estado excitado singulete, de tal forma que el canal triplete conduce a la formación de la especie $\text{LaO}^+ + \text{H}_2$ y el singulete conduce a la formación de los productos de $\text{LaOH}^+ + \text{H}$. Sin embargo, debido al cruce e interacción entre estos canales de reacción se puede explicar la distribución de productos detectada experimentalmente.⁸

Sin embargo, el hierro y el zirconio pertenecen a la primera y segunda series de transición, respectivamente, por lo que no se esperaría una interacción apreciable entre canales de reacción de distinta multiplicidad en las reacciones investigadas por Cho y Andrews.

Torres y colaboradores han estudiado teóricamente las interacciones de rutenio con diversos fluorometanos. En base a sus estudios propusieron un modelo de dos reacciones secuenciales de radicales que se muestra en el Esquema 2 para explicar los productos carbino detectados experimentalmente para las reacciones mencionadas en condiciones de aislamiento matricial, sin considerar interacciones entre estados de diferente mutiplicidad⁴.

Reacción 1



Reacción 2



Esquema 2. Esquema de reacción propuesto por Torres et al.

En la presente contribución se eligió investigar las reacciones con hierro debido a que se encuentra en el mismo grupo que el rutenio el cual fue estudiado por Torres et al. por lo cual se podría esperar que estos metales posean una reactividad semejante. El motivo de investigar la reacción de zirconio con CH_3F es que ha sido reportada experimentalmente en fase gas y en aislamiento matricial encontrando diferentes productos dependiendo de las condiciones de reacción.

Con el propósito de apoyar las investigaciones experimentales, en la presente contribución se realizó un estudio teórico de las reacciones mencionadas. En particular, se calcularon los perfiles de reacción que conducen a los productos carbeno y se analizó la plausibilidad de utilizar un esquema de dos reacciones secuenciales de radicales para explicar la distribución de productos detectados en condiciones de aislamiento matricial para estas interacciones.

Objetivos

Objetivo general.

El objetivo de esta contribución es analizar las trayectorias de reacción que podrían explicar la distribución de productos detectada para las reacciones de hierro y zirconio con fluorometanos en condiciones de aislamiento matricial.

Objetivos particulares:

- Estudiar algunos efectos electrónicos que determinan la competencia entre las trayectorias de reacción que conducen a la formación de los productos detectados experimentalmente.
- Analizar la viabilidad de aplicar el esquema de dos reacciones secuenciales en las reacciones investigadas en el presente trabajo.
- Investigar los factores que influyen en el cambio de la multiplicidad de espín que exhiben los productos reportados experimentalmente.

Capítulo 1. Antecedentes.

1.1 Reacciones de metales de transición con fluorometanos en aislamiento matricial.

Las reacciones investigadas en la presente contribución han sido estudiadas experimentalmente en condiciones de aislamiento matricial. En la Figura 1 se muestra esquemáticamente el dispositivo experimental utilizado por Cho y Andrews, en donde los átomos metálicos se obtienen mediante ablación laser mientras que el fluorometano correspondiente se adiciona a la cámara en un exceso argón. Posteriormente, el sistema de reacción se condensa a temperaturas bajas en una cámara de vacío. De forma adicional, los autores realizaron algunos estudios fotolíticos mediante la aplicación de radiación UV-Vis.¹⁶

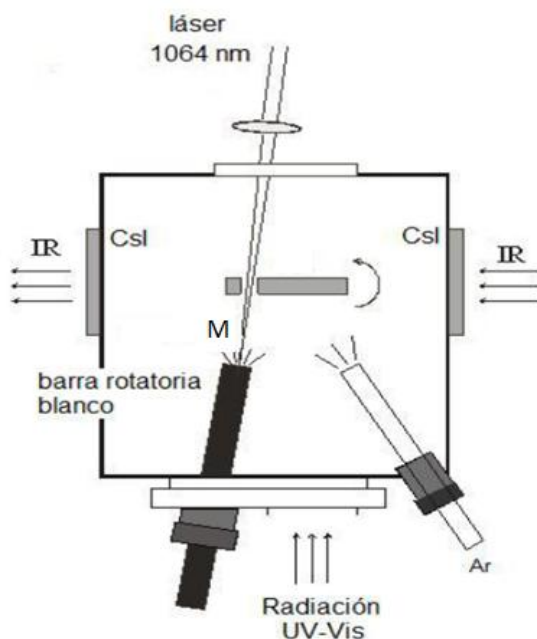


Figura 1. Representación esquemática del dispositivo experimental utilizado en los estudios de Cho y Andrews¹⁶.

Bajo estas condiciones la matriz de argón aísla a los productos, los cuales son posteriormente caracterizados por espectroscopia infrarroja. El espectro se obtiene después de la co-deposición de la mezcla reaccionante en la ventana de la muestra y la subsecuente rotación de 90° para hacer incidir el haz de luz IR en la muestra.¹⁶

1.2 Estudios de las interacciones de rutenio con fluorometanos.

Se han realizado diferentes estudios, tanto teóricos como experimentales, sobre la interacción de rutenio con pequeñas moléculas halogenadas.^{10,14,15} Entre estos estudios se encuentran los de Cho y Andrews. De acuerdo con estos autores, para la reacción de Ru + CH₂F₂ los productos detectados son el carbeno H₂C=RuF₂ y el carbino HC≡RuF₂H mientras que para la reacción de Ru + CF₄ sólo se detecta el complejo carbeno F₂C=RuF₂. Cabe mencionar que los compuestos carbeno y carbino detectados para estas reacciones poseen una multiplicidad triplete diferente a la de los reactivos en el estado basal (quintuplete)¹⁶.

En apoyo a las investigaciones experimentales Torres et al.⁴ realizaron el estudio teórico a nivel CASSCF-MRMP2 para las reacciones Ru (⁵F, ³F) + CH_{4-n}F_n, (n=2-4). Estos autores encontraron que los canales de reacción asociados a la inserción del metal en el enlace C-H no son favorables energéticamente. Asimismo, todos los intentos para localizar los canales que conducen a la inserción del metal en el enlace C-F condujeron a la abstracción de un átomo de flúor para formar los radicales [•]Ru-F + [•]CH_{(4-n)F_(n-1)}, (n=2,4), los cuales pueden poseer una multiplicidad quintuplete o triplete que corresponde al estado basal y al primer estado excitado de los reactivos, respectivamente.⁴ En la Tabla 2 se muestran los valores de la energía para las especies radicales [•]RuF + [•]CH_{4-n}F_{n-1} pertenecientes a las diferentes multiplicidades de espín, es importante resaltar que para cada sistema los estados quintuplete y triplete correspondiente se encuentran casi degenerados.

Tabla 1. Principales configuraciones electrónicas de los radicales asociados a las interacciones de Rutenio con diversos halometanos⁴. La diferencia energética entre el estado quintuplete y el estado triplete de las especies $\cdot\text{RuF} + \cdot\text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$ ΔE se expresa en kcal/mol

	Coeficiente		Ocupación				
$\cdot\text{RuF} + \cdot\text{CH}_2\text{F}$							
⁵ A	-0.98	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑
³ A	0.80	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↓
ΔE	1.0	$d_{z^2-y^2}$	$d_{xy-(p_y)_F}$	$d_{x^2-y^2}$ - (s - $p_x)_F$	d_{yz}	d_{xz} - ($p_z)_F$	$d_{(s+p_x-p_y)_C}$
$\cdot\text{RuF} + \cdot\text{CHF}_2$							
⁵ A	-0.93	↑↓	↑	↑	↑↓	↑	↑
³ A	0.87	↑↓	↑	↑	↑↓	↓	↑
ΔE	0.5	$d_{x^2-y^2+xy-xz}$	$d_{xz+(p_z)_F}$	$d_{z^2-y^2}$	d_{yz}	(s + $p_x)_C$	$d_{x^2-y^2-z^2}$ - (s - $p_x)_F$
$\cdot\text{RuF} + \cdot\text{CF}_3$							
⁵ A	-0.87	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑
³ A	-0.76	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↓
ΔE	1.5	$d_{z^2-y^2}$	$d_{xy+(p_y)_F}$	$d_{x^2-y^2}$ - (s - $p_x)_F$	d_{yz}	d_{xz} - ($p_z)_F$	(s + $p_x)_C$

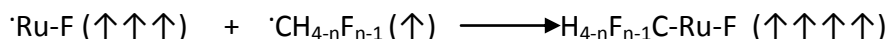
Tabla 2. Energía relativa de las especie radicales $\cdot\text{Ru-F} + \cdot\text{CH}_{(4-n)}\text{F}_{(n-1)}$ en kcal/mol tomando como referencia el estado basal de los reactivos⁴.

Estado electrónico	$\cdot\text{RuF} + \cdot\text{CH}_2\text{F}$	$\cdot\text{RuF} + \cdot\text{CHF}_2$	$\cdot\text{RuF} + \cdot\text{CF}_3$
⁵ A	19.8	39.2	15.1
³ A	21.0	39.9	16.7

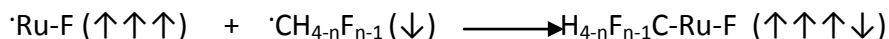
Debido a que no se encontraron trayectorias de reacción que unan directamente los reactivos con las especies insertadas, los autores investigaron los canales de reacción relacionados a la recombinación de las radicales $\cdot\text{Ru-F} + \cdot\text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$, ($n=2,4$) que conducen a la formación de las especies insertadas $\text{H}_{4-n}\text{F}_{n-1}\text{C-Ru-F}$. Este conjunto de reacciones puede ocurrir por medio de los canales quintuplete o triplete, debido a que los estados electrónicos de los radicales se encuentran degenerados y a que la reacción ocurre en aislamiento matricial. Como se muestra en la Tabla 1 para cada reacción los radicales poseen la misma configuración electrónica para ambas multiplicidades de espín, excepto en el radical orgánico⁴.

En base a las características de la configuración electrónica del radical orgánico detectado teóricamente, los autores proponen un esquema de dos reacciones secuenciales para explicar los productos detectados experimentalmente bajo condiciones de aislamiento matricial. La primera reacción implica la formación de los radicales $\cdot\text{Ru-F} + \cdot\text{CH}_{(4-n)}\text{F}_{(n-1)}$, ($n=2,4$) que se obtiene a partir de los reactivos en el estado basal quintuplete. Posteriormente ocurre una segunda reacción en la cual se recombinan los fragmentos radicales atrapados en la matriz para dar lugar a los productos insertados. Como se muestra en el Esquema 3, el punto clave es la recombinación de los fragmentos con espines diferentes de tal forma que puede activarse el canal triplete para este tipo de estructuras. A partir de la especie insertada se pueden generar complejos tipo carbeno y/o carbino vía migraciones de átomos de hidrógeno o flúor al centro metálico.⁴

Reacción de unión de radicales a través del canal quintuplete



Reacción de unión de radicales a través del canal triplete



Esquema 3. Reacciones de unión de radicales.⁴

1.3 Estudios previos de las reacciones de hierro con halometanos.

El estudio de las interacciones de hierro con compuestos orgánicos ha cobrado importancia, debido a las posibles aplicaciones en catálisis química. En los estudios publicados se observa que los productos asociados a las reacciones de hierro con halometanos, dependen en gran medida del medio de reacción.^{1,18,19}

Para la reacción de hierro con CCl_4 existen distintas distribuciones detectadas de productos. Por ejemplo: las especies C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , OCCl_2 , CO , FeCl_2 , FeCl_3 pueden obtenerse dopando con átomos de Fe el CCl_4 depositado en una superficie de FeO , lo que sugiere que estas interacciones obedecen un mecanismo radicalario.^{18,19} Sin embargo, para la misma reacción en condiciones de aislamiento matricial se detecta el carbeno $\text{Cl}_2\text{C}=\text{FeCl}_2$ con una multiplicidad triplete que difiere a la multiplicidad de los reactivos. Para explicar este comportamiento se ha propuesto que la reacción mencionada puede ocurrir mediante la inserción del metal en el enlace C-X y posteriormente la migración alfa del halógeno.¹

Algunos resultados reportados en la referencia 1 son:

- Para la reacción de hierro con CH_2F_2 se detectó la especie insertada quintuplete $\text{CH}_2\text{F}-\text{FeF}$ y el producto carbeno triplete $\text{CH}_2=\text{FeF}_2$.
- La reacción de hierro con CH_3F conduce al producto carbeno $\text{CHF}=\text{FeF}_2$. Los autores no especifican la multiplicidad del carbeno. Aunque experimentalmente no fue posible detectar la especie insertada CHF_2-FeF , la energía para esta especie es menor a la de los reactivos de acuerdo con los cálculos reportados a nivel DFT/B3LYP.

1.4 Estudios previos de las interacciones de Zr con CH₃F.

La reacción de zirconio con fluorometano fue estudiada por Cho y Andrews en aislamiento matricial. Entre los productos detectados se encuentra la especie insertada F-Zr-CH₃ con multiplicidad de espín triplete y el complejo carbeno FHZr=CH₂ que posee una multiplicidad singlete². Al igual que en las reacciones de hierro mencionadas anteriormente, la multiplicidad asignada a los productos difiere de la correspondiente a los reactivos en estado basal.²

De acuerdo con estudios fotolíticos sobre las interacciones mencionadas se observa que al hacer incidir radiación UV a la mezcla de reacción existe un aumento del producto carbeno a un 80%. Otro efecto fotorreversible reportado es la interconversión de productos carbeno de multiplicidad singlete a carbenos de multiplicidad triplete que se muestra en la Figura 2. Sin embargo, los argumentos utilizados para describir el comportamiento de la interacción mencionada implican la interacción de canales de distinta multiplicidad de espín.²

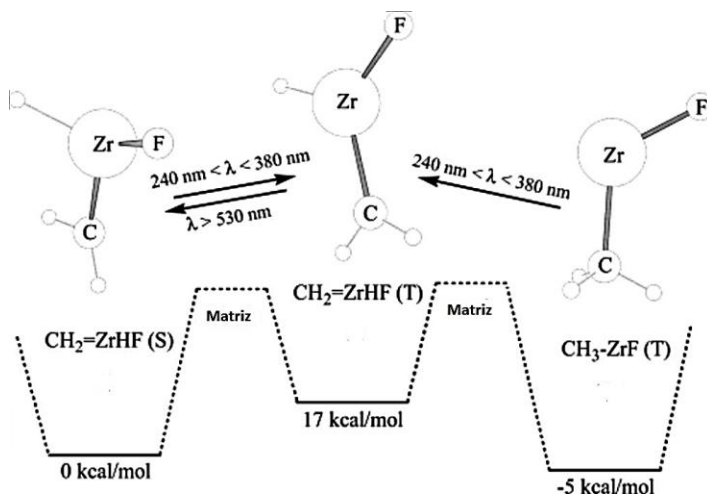


Figura 2. Sistema fotorreversible que exhibe la interconversión entre productos carbeno de distinta multiplicidad. (figura adaptada de la referencia 2).

Por otro lado, Sorkia et al. estudiaron la misma reacción en fase gas obteniendo productos que se encuentran vinculados con las reacciones de los radicales $\cdot\text{ZrF}$ y $\cdot\text{CH}_3$ ¹¹. De forma interesante, se observa que ninguno de los productos detectados corresponde a productos insertados o complejos tipo carbeno detectados en condiciones de aislamiento matricial.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Ecuación de Schrödinger

La mecánica cuántica postula que existe una función que contiene toda la información que es posible conocer sobre un sistema. Esta función se denomina función de onda Ψ que depende de las coordenadas espaciales y de espín de las partículas que constituyen el sistema, y del tiempo²¹. En el estudio de diversos sistemas químicos suele ser de utilidad la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo la cual se expresa como:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (1)$$

En la ecuación (1), la función Ψ_i y la energía E_i se encuentran asociadas al estado estacionario i . La expresión anterior es una ecuación de valores propios, de tal forma que al aplicar el operador \hat{H} a Ψ_i se obtiene el valor propio correspondiente (E_i)²⁰.

En esta contribución resulta de interés el estudio de reacciones que involucran sistemas moleculares. El Hamiltoniano en unidades atómicas para un sistema molecular se define como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

en donde la primer sumatoria corresponde a la energía cinética de los electrones, la segunda es la energía cinética de los núcleos, la tercera es la energía potencial asociada a la interacción electrón-núcleo, la cuarta expresa la interacción electrón-electrón y la última representa la interacción entre los núcleos²⁰.

Debido a que en una molécula los electrones se mueven con una velocidad mucho mayor a la de los núcleos, en muchos casos se toma en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual considera fijos a los núcleos atómicos. Por lo tanto, podemos expresar la función de onda Ψ como un producto de una función X_{nu} que depende sólo de las coordenadas nucleares y una función Ψ_{el} que describe el movimiento electrónico²⁰. En base a esta aproximación el operador Hamiltoniano asociado a la parte electrónica es:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3)$$

y

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (4)$$

donde Ψ_{el} depende paramétricamente de las coordenadas nucleares. Además la energía electrónica genera un potencial para cada arreglo de las coordenadas nucleares. Por otro lado, la función nuclear χ_{nu} describe el movimiento vibracional, rotacional y traslacional de los núcleos²⁰.

La aproximación mencionada anteriormente facilita los cálculos. Sin embargo, no es posible describir la interacción entre los electrones de forma exacta. Por lo cual se han desarrollado diferentes métodos que intentan describir esta interacción de una forma aproximada.

2.2 Método Hartree-Fock.

La forma más simple de expresar la función de onda antisimétrica que describe al estado basal de un sistema de N-electrones, es mediante un determinante de Slater²⁰.

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (5)$$

donde las funciones χ representan los espín-orbitales. Si aplicamos el principio variacional para obtener una aproximación a la energía del estado fundamental del sistema E , se obtiene:

$$E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \geq E \quad (6)$$

La mejor aproximación a la función de onda Ψ_0 está dada por un conjunto de espín-orbitales que minimizan la energía electrónica E_0 . La igualdad de la ecuación (6) se cumple cuando la función de prueba Ψ_0 es igual a la función exacta Ψ . Los mejores espín-orbitales (que satisfacen la condición de ortonormalidad) se obtienen a partir de la siguiente ecuación integro-diferencial:²⁰

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[\int dx_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1} \right] \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (7)$$

donde $h(1)$ está asociado a la energía cinética y a la energía potencial núcleo-electrón, y ε_a es la energía del espín-orbital χ_a . Esta ecuación también se puede expresar como una ecuación de pseudovalores propios:

$$\left[h(1) + \sum_{b \neq a} \widehat{\mathcal{J}}_b(1) - \sum_{b \neq a} \widehat{\mathcal{K}}_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a \quad (8)$$

en donde $\widehat{\mathcal{K}}_b$ es el operador de intercambio que se define de acuerdo al efecto sobre el espín-orbital χ_a ,

$$\widehat{\mathcal{K}}_b(1) \chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (9)$$

Este operador es no local y proviene del hecho que la función de onda es antisimétrica, por lo cual no tiene un equivalente físico desde el punto de vista clásico²⁰. El operador de Coulomb $\widehat{\mathcal{J}}_b$ representa el potencial local promedio en \mathbf{x}_1 debido al espín-orbital ocupado χ_b , y se expresa como:

$$\widehat{\mathcal{J}}_b(1) \chi_a(1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (10)$$

La ecuación (8) se puede reescribir en términos del operador de Fock \hat{f} :

$$\hat{f} = h(1) + \sum_{b \neq a} \widehat{\mathcal{J}}_b(1) - \sum_{b \neq a} \widehat{\mathcal{K}}_b(1) \quad (11)$$

Por lo tanto, las ecuaciones de Hartree-Fock son:

$$\hat{f} |\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle \quad (12)$$

Debido a que el operador de Fock depende de los espín-orbitales que se desean determinar, las ecuaciones de Hartree-Fock no son lineales y deben ser resueltas mediante un método iterativo denominado método del campo autoconsistente (SCF)²⁰.

Los espín-orbitales utilizados para construir la función de onda (5) se pueden expresarse como el producto de dos funciones, una que depende de la parte espacial y otra que depende solamente

del espín²⁰. Del tal forma que se puede simplificar la ecuación (12) a la siguiente ecuación integro-diferencial espacial:

$$\hat{f}(r_1)\psi_i(r_1) = \varepsilon_i\psi_i(r_1) \quad (13)$$

donde

$$\hat{f}(r_1) = \int d\omega_1 \sigma^*(\omega_1) \hat{f}(\omega_1) \sigma(\omega_1) \quad (14)$$

En la ecuación (14) σ representa las funciones de espín α y β . Si se expresan los orbitales como combinaciones lineales de orbitales atómicos $\{\phi_\mu\}$, se puede pasar de una ecuación integro-diferencial a una ecuación matricial:

$$\sum_v C_{vi} \int dr_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_v(1) = \varepsilon_i \sum_v C_{vi} \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \phi_v(1) \quad (15)$$

La integral del lado derecho de la ecuación define al elemento $S_{\mu\nu}$ de la matriz de traslape \mathbf{S} , y la otra integral define los elementos $F_{\mu\nu}$ de la matriz de Fock \mathbf{F} . A partir de la ecuación (13) se puede obtener la forma matricial de las ecuaciones de Roothaan:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (16)$$

en donde \mathbf{C} es la matriz de los coeficientes de los orbitales moleculares en términos de los orbitales atómicos, y $\boldsymbol{\varepsilon}$ es una matriz diagonal que contiene la energía de los orbitales de Hartree-Fock.²⁰

Es importante resaltar que la teoría mencionada anteriormente corresponde al método Hartree-Fock restringido (RHF), y es aplicable sólo a sistemas de capa cerrada. Para el estudio de sistemas de capa abierta el método Hartree-Fock no restringido (UHF) es una mejor aproximación. La teoría UHF asume que los espín-orbitales poseen orbitales espaciales diferentes, los cuales se encuentran asociados con las funciones de espín α y β .²⁰ Como consecuencia se requieren dos conjuntos de coeficientes de expansión $c_{\mu\nu}^\sigma$ ($\sigma = \alpha, \beta$), para expresar los orbitales moleculares como:

$$\psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu^{OA} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (17)$$

$$\psi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i}^\beta \phi_\mu^{OA} \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (18)$$

Debido a lo expuesto anteriormente se originan dos conjuntos de ecuaciones de UHF. Asimismo se tienen un conjunto de ecuaciones de Roothaan-Hall para sistemas no restringidos, denominadas ecuaciones de Pople-Nesbet:

$$\mathbf{F}^\alpha \mathbf{C}^\alpha = \mathbf{S} \mathbf{C}^\alpha \boldsymbol{\varepsilon}^\alpha \quad (19)$$

$$\mathbf{F}^\beta \mathbf{C}^\beta = \mathbf{S} \mathbf{C}^\beta \boldsymbol{\varepsilon}^\beta \quad (20)$$

Aunque el método UHF es de utilidad para sistemas de capa abierta, suele presentar problemas de contaminación del espín, es decir existe una mezcla de diferentes funciones propias de $\langle S^2 \rangle$. Cuando la contaminación del espín es muy grande se pueden generar energías y geometrías incorrectas.²⁰

El método SCF por el cual se resuelve las ecuaciones de Roothaan consiste en proponer un conjunto de coeficientes $\{c_{vi}\}$ para generar orbitales moleculares iniciales, a partir de los cuales se obtiene un potencial promedio, con el cual se puede obtener un conjunto mejorado de coeficientes matriciales $\{c_{vi}\}$, que se utiliza para generar un nuevo potencial promedio. Este procedimiento se repite iterativamente hasta que los orbitales obtenidos con un potencial de Fock sean iguales (dentro de un límite numérico) a aquellos con los que se generó el potencial.²¹

Es importante resaltar que la teoría Hartree-Fock no toma en cuenta la correlación del movimiento de los electrones que poseen coordenadas de espín diferentes. Por lo tanto, la energía en el límite HF es siempre superior a la energía exacta²¹. La diferencia entre éstas define la energía de correlación:

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF} \quad (21)$$

Aunque la energía de correlación implica un pequeño porcentaje de la energía electrónica total, es relevante en el estudio de sistemas químicos. Con la finalidad de calcular la energía de correlación se han desarrollado diversas metodologías, entre ellas se encuentra: la teoría de perturbaciones, los métodos multiconfiguracionales, el método de interacción de configuraciones (CI), y la aproximación de cúmulos acoplados²⁰.

2.3 Correlación dinámica y estática

La correlación dinámica proviene del término interelectrónico del Hamiltoniano de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, y está relacionada con la probabilidad de que los electrones se aproximen entre sí, por lo cual se conoce como de corto alcance. Asimismo, implica que alrededor de cualquier electrón existe una región en la cual la probabilidad de encontrar otro electrón simultáneamente es nula, esta región es conocida como el hueco de Coulomb.²⁰

El método Hartree-Fock no toma en cuenta la correlación dinámica, debido a que sustituye el término interelectrónico del Hamiltoniano por un campo promedio. Ciertamente, las funciones de onda HF contienen cierto grado de correlación electrónica instantánea, debido a que satisface el principio de Pauli y no es posible encontrar dos electrones del mismo espín en la misma posición simultánea (hueco de Fermi)²¹.

La correlación estática, también conocida como de largo alcance, se origina de la necesidad de describir un sistema mediante una función de onda multiconfiguracional, por ejemplo: sistemas con estados energéticos cercanos entre sí, reacciones de disociación, estados excitados, etc. El método Hartree-Fock solamente toma en cuenta una configuración de estado, por lo que es inadecuado para describir la correlación estática.²²

2.4 Métodos Multiconfiguracionales (MCSCF).

La idea central del método multiconfiguracional de campo autoconsistente (MCSCF) es expresar la función de onda como una combinación de determinantes de Slater (o de CSFs),²²

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I c_I |\Psi_I\rangle \quad (22)$$

En este método se optimizan simultáneamente el conjunto de coeficientes c_i (también conocidos como coeficientes CI) y los orbitales contenidos en cada una de las configuraciones contenidas en la ecuación (22). Las optimizaciones se basan en el principio variacional.²² Cuando la función $|\Psi_{MCSCF}\rangle$ se encuentra normalizada, la energía MCSCF se expresa como:

$$E_{MCSCF} = \langle \Psi_{MCSCF} | \hat{H} | \Psi_{MCSCF} \rangle \quad (23)$$

Si un sistema de capa cerrada es descrito por una sola función de configuración de estado en la expansión MCSCF, conduce a la misma descripción realizada por el método Hartree-Fock²⁰.

La descripción MCSCF es adecuada para el estudio de sistemas que involucran configuraciones degeneradas, en donde es relevante la correlación estática. Tales situaciones suelen involucrar el estudio de reacciones químicas, en donde se forman y rompen enlaces. En los cálculos MCSCF es de vital importancia la selección de la configuración del espacio. Para facilitar la selección de las configuraciones, se divide el espacio de los orbitales moleculares (OM) en tres subespacios que contienen los orbitales inactivos, activos y virtuales (o secundarios). En el determinante asociado a la configuración de referencia, los orbitales inactivos se encuentran doblemente ocupados; los orbitales virtuales se encuentran vacíos y los orbitales activos poseen una ocupación simple o doble que se delimita por condiciones de simetría y espín. La expansión CASSCF es obtenida al distribuir de todas las formas posibles a los electrones en el espacio activo.²² La elección del espacio activo es de gran importancia y se debe seleccionar de tal forma que la función de onda sea lo suficientemente flexible para representar adecuadamente al sistema y los procesos químicos que se desean estudiar.²⁰

Sin embargo, este método suele ser deficiente al describir los efectos de la correlación dinámica. Una alternativa para mejorar el cálculo de la correlación dinámica es aplicar la teoría de perturbaciones de segundo orden a la función de onda MCSCF²².

2.5 Teoría de perturbaciones Mollet-Plesset.

La teoría de perturbaciones es de utilidad cuando el problema a tratar es muy semejante a un sistema para el cual se conocen las soluciones de la ecuación de Schrödinger. De acuerdo con esta teoría se define un problema de orden cero que posee un conjunto de soluciones conocida.

$$\hat{H}^0 |\Psi_i^0\rangle = E_i^0 |\Psi_i^0\rangle \quad (24)$$

Y se desea resolver el sistema:

$$\hat{H} |\Phi_i\rangle = \mathcal{E}_i |\Phi_i\rangle \quad (25)$$

El operador Hamiltoniano \hat{H}^0 (del sistema sin perturbar) es suficientemente parecido a \hat{H} (del sistema perturbado) y por lo tanto las funciones propias y valores propios de ambos operadores no diferirán mucho entre sí. La diferencia entre estos dos Hamiltonianos se denomina perturbación \hat{H}' :

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 \quad (26)$$

Para relacionar las funciones propias y valores propios de ambos sistemas se aplica gradualmente la perturbación, produciendo un cambio continuo del sistema no perturbado al sistema que se desea investigar. Matemáticamente esto implica introducir el factor λ de siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (27)$$

donde $\lambda = 0$ corresponde al sistema sin perturbar y $\lambda = 1$ al sistema perturbado

Como consecuencia se puede expresar la energía y la función de onda mediante series de Taylor,

$$\mathcal{E}_i = E_i^0 + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (28)$$

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_i^0\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (29)$$

donde $E_i^{(n)}$ y $|\Psi_i^{(n)}\rangle$ corresponden a las correcciones de orden n de la energía y de la función de onda, respectivamente. Al sustituir las ecuaciones (28) y (29) en la ecuación (25) se obtiene:

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') (|\Psi_i^0\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots) \\ & = (E_i^0 + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots) (|\Psi_i^0\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned} \quad (30)$$

Las funciones de onda asociadas a \hat{H}^0 se encuentran normalizadas ($\langle \Psi_i^0 | \Psi_i^0 \rangle = 1$). Para las funciones correspondientes a \hat{H} se utiliza la normalización intermedia que se muestra en la ecuación (31).

$$\langle \Psi_i^0 | \Psi_i^{(1)} \rangle = 1 \quad \text{para } n > 0 \quad (31)$$

A partir de la ecuación (30) se pueden obtener la corrección a la energía de orden n , que se expresa como:

$$E_i^{(n)} = \langle \Psi_i^0 | \hat{H}' | \Psi_i^{n-1} \rangle \quad (32)$$

donde n representa el orden de la corrección a la energía. La energía Hartree-Fock se expresa como: $E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)}$, mientras que la energía a segunda orden ($n=2$) resulta ser la primera corrección que proporciona el método MP2 a la energía HF, y se expresa como:

$$E_i^{(2)} = \langle \Psi_i^0 | \hat{H}' | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (33)$$

Es importante resaltar que los métodos derivados de la teoría de perturbaciones no son variacionales. Sin embargo son ampliamente utilizados en el cálculo de la correlación dinámica.²²

2.6 Teoría de perturbaciones multirreferencial (MRPT)

Los métodos multiconfiguracionales como CASSCF permiten considerar la correlación estática que suele ser significativa para la descripción de estados excitados, reacciones químicas, fenómenos espectroscópicos, etc. La correlación estática se considera mediante la retención de las configuraciones dominantes, este conjunto de configuraciones se conoce como espacio de referencia. La correlación dinámica se puede recuperar incluyendo excitaciones del espacio de referencia a través de métodos como: MRCI, MRPT, MRCC.^{23,24}

La teoría de perturbaciones multirreferencial (MRPT) recobra la correlación dinámica partiendo de una función de onda multiconfiguracional. Este tipo de métodos han sido ampliamente utilizados debido a que son más eficientes computacionalmente que los métodos MRCI. Existen diferentes implementaciones de MRPT entre las que destacan: CASPT2 desarrollada por Ross et al.²⁵, MROPT

del grupo de Davidson²⁶, MRMP de Hirao²⁷ y MCQDPT2 de Nakano²⁸. Los métodos CASPT2, MRMP y MCQDPT utilizan como referencia una función de onda CASSCF.

A diferencia de los métodos MRCI que no son consistentes en tamaño, el error de consistencia en tamaño en los métodos MRPT depende de la elección del Hamiltoniano de orden cero (\hat{H}_0)²³. Para MRMP el \hat{H}_0 se define como:

$$\hat{H}_0 = \sum_c |\chi_c\rangle \varepsilon_c \langle \chi_c| + \sum_a |\chi_a\rangle \varepsilon_a \langle \chi_a| + \sum_e |\chi_e\rangle \varepsilon_e \langle \chi_e| \quad (34)$$

En la ecuación anterior los subíndices denotan los diferentes tipos de espín orbitales χ y energías ε , de la siguiente forma: c para los espín orbitales internos (o de core), a para los espín orbitales activos y e para los espín orbitales externos²⁴. La energía orbital se define como:

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | \hat{F} | \chi_i \rangle \quad (35)$$

donde \hat{F} es el operador de Fock. La matriz de Fock es diagonalizada en bloques por lo que la energía de referencia es invariante a la rotación orbital dentro de esos bloques. La definición del \hat{H}_0 de la ecuación (34) genera un conjunto de energías de orden cero para un estado multiconfiguracional α , la energía asociada al estado α se expresa en la siguiente ecuación:

$$E_\alpha^0 = \langle \alpha | H_0 | \alpha \rangle = \sum_i D_{ii}^\alpha \varepsilon_i \quad (36)$$

donde D_{ii}^α son los elementos diagonales de la matriz de densidad. La energía CASSCF corresponde con la energía de primer orden de MRMP, que se define como:

$$E_\alpha^{CAS} = E_\alpha^{(0)} + E_\alpha^{(1)} \quad (37)$$

y la energía de segundo orden se expresa como:

$$E_\alpha^{(0-2)} = E_\alpha^{(CAS)} + \sum_I \frac{\langle \alpha | \hat{H}' | I \rangle \langle I | \hat{H}' | \alpha \rangle}{E_\alpha^{(0)} - E_I^{(0)}} \quad (38)$$

donde el conjunto $\{|I\rangle\}$ contiene las configuraciones de las excitaciones simples y dobles de la configuración de referencia.²⁴

Capítulo 3. Metodología

Para las reacciones de Fe y Zr con fluorometanos se exploraron los canales de reacción que emergen del estado basal y del primer estado excitado de los reactivos (Tabla 3).

Tabla 3. Multiplicidad de espín de los estados electrónicos estudiados. Para cada sistema estudiado la energía de referencia corresponde al estado basal de los reactivos $M + CH_{4-n}F_n$.

Reactivos	Multiplicidad de Espín	
	Estado basal	1er estado excitado
Fe + CH₂F₂	Quintuplete	Triplete
Fe + CHF₃	Quintuplete	Triplete
Fe + CF₄	Quintuplete	Triplete
Zr + CH₃F	Triplete	Singulete

Todos los cálculos se realizaron a nivel CASSCF-MRMP2. Para todos los átomos se consideraron las bases DEF2 TZVP desarrolladas por Weigend y Ahlrichs²⁹⁻³¹. Para el átomo de Zr se utilizó un pseudopotencial propuesto por Dolg et al³²⁻³⁴ que considera 28 electrones. En las reacciones de zirconio se consideró la simetría C_s , mientras que para los estudios de los sistemas de hierro no se realizó ninguna restricción de simetría debido a que la representación A'' en las reacciones de hierro es inaccesible energéticamente. El espacio activo utilizado para las reacciones de hierro fue (8,8), mientras que para la interacción de Zr con CH_3F el espacio fue (10,8). La elección del espacio activo para cada reacción dependió de los electrones de valencia en cada átomo de transición, tomando en cuenta los orbitales tipo s y d de cada metal. En investigaciones previas similares, se han definido los espacios activos de forma semejante, encontrando que los mismos proporcionan suficiente flexibilidad para describir procesos de formación y rompimiento de enlaces.⁴⁻¹⁰ La

expansión obtenida a partir de los espacios activos seleccionados genera alrededor de 500 CSF para cada interacción estudiada. Todos los cálculos fueron realizados utilizando el código GAMESS³⁵.

Para todas las interacciones estudiadas se exploró la inserción del metal en el enlace C-F, y también se analizaron las asíntotas radicalarias obtenidas para cada interacción, la energía asociada a las mismas y las contribuciones dominantes para el estado basal y el primer estado excitado. Asimismo, se examinó la recombinación de los radicales mediante optimizaciones parciales de geometría variando la distancia M-F de 1.5 a 8 Å, como se muestra en la Figura 4.

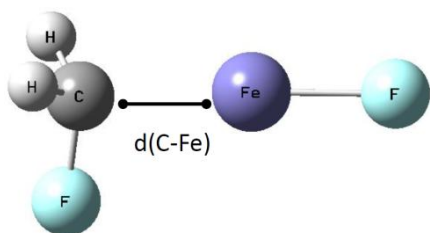


Figura 4. Distancia C-Fe modificada para el análisis de la reacción de recombinación de radicales.

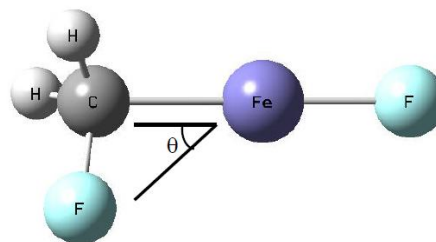


Figura 5. Ángulo C-Fe-F modificado para el estudio de la migración del átomo de F que conduce a la formación del carbeno.

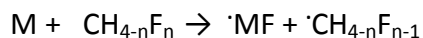
A partir de la especie $H_{4-n}F_{n-1}C-M-F$ se realizó el estudio de la migración del F o H que conducen a los productos carbenos reportados experimentalmente mediante cálculos de optimizaciones parciales variando el ángulo C-Fe-F o C-Fe-H, como se muestra en la Figura 5.

Se realizaron optimizaciones globales de geometría de los reactivos, radicales, especies insertadas y carbenos detectados. Además se caracterizaron los puntos estacionarios como mínimos energéticos o estados de transición mediante cálculos de análisis de frecuencias al nivel CASSCF. Posteriormente se realizaron cálculos de punto simple CASSCF-MRMP2 para las especies caracterizadas. Cabe resaltar que todas las energías relativas reportadas tienen como referencia el estado basal de los reactivos $M + CH_{4-n}F_n$ ($M = Fe$ y Zr ; $n=1-4$).

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1 Ataque del átomo metálico (Fe y Zr) en el enlace C-F.

Para las interacciones estudiadas en esta contribución se analizó la inserción del átomo metálico correspondiente (Zr o Fe) en el enlace C-F. Sin embargo, para las trayectorias investigadas conducen a la formación de los radicales $\cdot MF + \cdot CH_{4-n}F_{n-1}$ (M=Zr, Fe; n=1-4), como se muestra en el esquema 4.



Esquema 4. Reacción de formación de radicales

Las asíntotas de los radicales estudiadas en esta contribución poseen un comportamiento similar para todas las interacciones consideradas ya que los radicales asociados al estado basal y el primer estado excitado se encuentran en todos los casos casi degenerados. Además, los estados electrónicos mencionados exhiben una configuración semejante que difiere sólo en el espín del fragmento no metálico.

Como se muestra en la Figura 6, para las interacciones de hierro y zirconio con halometanos, ocurre una primera reacción que conduce a la formación de los radicales $\cdot MF + \cdot CH_{4-n}F_{n-1}$. Debido a las condiciones de aislamiento matricial los radicales pueden quedar atrapados dentro de la matriz de argón, por lo cual ocurre una segunda reacción en la cual se unen los radicales para generar a la especie insertada, esta última puede conducir a la especie carbeno. Esta segunda reacción puede activar un canal de menor multiplicidad de espín.

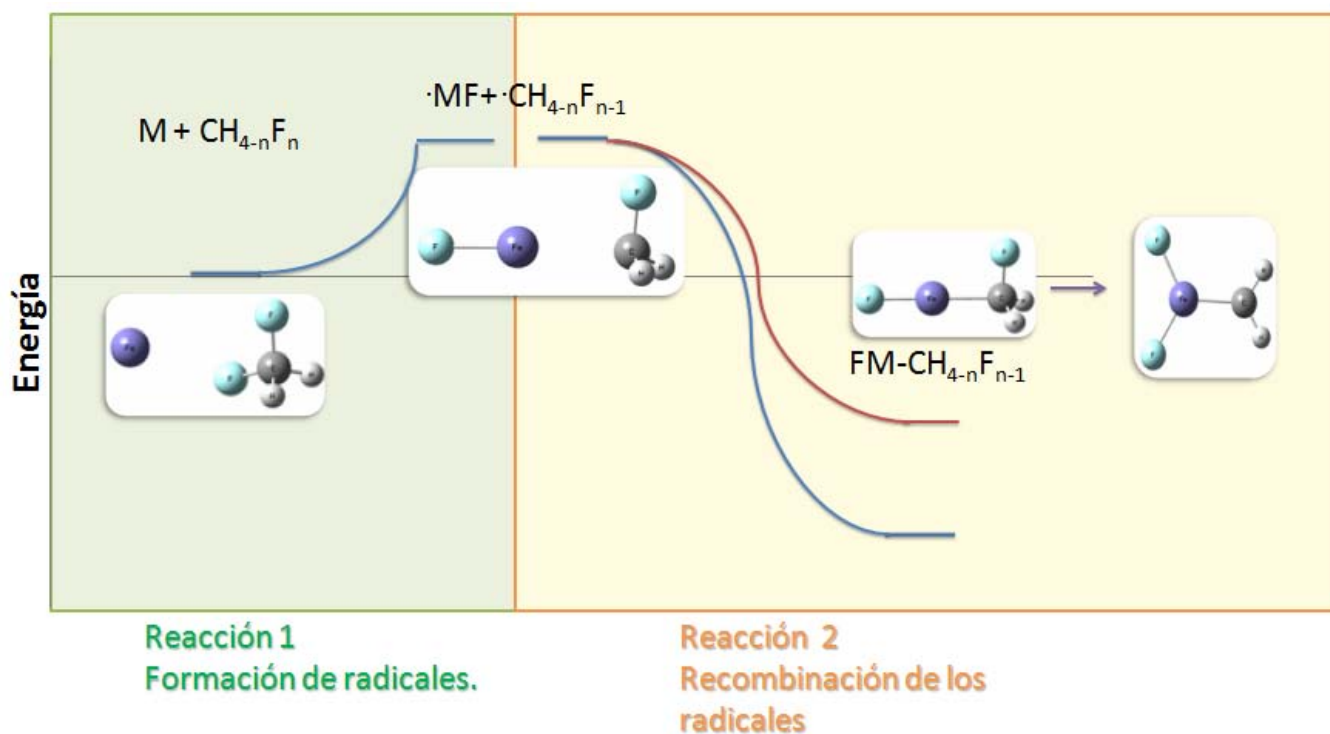


Figura 6. Esquema de dos reacciones secuenciales. Los productos de las reacciones pueden conducir a la formación de carbenos.

4.2 Interacción de Zr con CH_3F .

Como se muestra en la Tabla 4 para las representaciones A' y A'' del grupo C_s existe una asíntota correspondiente a los productos radicales tripletes y singuletes que se encuentran casi degenerados. Las energías asociada a los estados electrónicos $^3A'$ y $^1A'$ son ligeramente menores a las correspondientes a los estados electrónicos para la A'' . La asíntota de los radicales más estable se encuentra a 37.5 kcal/mol por debajo de los reactivos en el estado basal y corresponde al canal $^3A'$.

Tabla 4. Energía relativa de los radicales $\cdot ZrF + \cdot CH_3$ en kcal/mol.

Estado electrónico	$\cdot ZrF + \cdot CH_3$
$^3A'$	-37.5
$^1A'$	-36.9
$^3A''$	-35.7
$^1A''$	-34.2

Estos resultados son semejantes a los obtenidos previamente por Soorkia et al. mediante cálculos CASPT2 realizados para la misma interacción¹¹. Particularmente, la energía reportada por esos autores para los fragmentos radicales $\cdot\text{Zr-F} + \cdot\text{CH}_3$ es -41.8 kcal/mol.¹¹ Los principales canales asociados a los productos radicales pueden ser útiles para racionalizar los datos experimentales para la reacción de zirconio atómico con CH_3F que se lleva a cabo en fase gas mediante expansión supersónica porque las especies radicales $\cdot\text{Zr-F}$ y $\cdot\text{CH}_3$ pueden estar vinculadas con los productos detectados en estas condiciones¹¹. Sin embargo los resultados de Soorkia et al. no permiten alcanzar una descripción plausible del proceso que conecta a los reactivos con los complejos $\text{H}_3\text{C-Zr-F}$ y $\text{H}_2\text{C=ZrHF}$ detectados bajo condiciones de aislamiento matricial.²

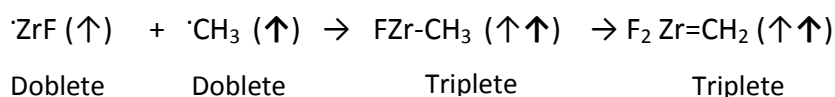
Para analizar los canales que involucran a la estructura insertada, se investigaron las reacciones asociadas a la unión de las especies radicales $\cdot\text{Zr-F} + \cdot\text{CH}_3$. Debido a que las asíntotas de los radicales se encuentran casi degeneradas y que el radical $\cdot\text{ZrF}$ posee la misma configuración para los estados electrónicos mencionados (como se muestra en la Tabla 5) se puede sugerir un esquema de dos reacciones secuenciales para explicar las estructuras $\text{H}_3\text{C-Zr-F}$ y $\text{H}_2\text{C=ZrHF}$ detectadas mediante espectroscopia infrarroja.

Tabla 5. Principales contribuciones para los estados singuletes y tripletes correspondientes a las asíntotas de radicales $\cdot\text{ZrF} + \cdot\text{CH}_3$. La diferencia energética (ΔE) entre las asíntotas de radicales triplete y singulete es reportada en kcal/mol.

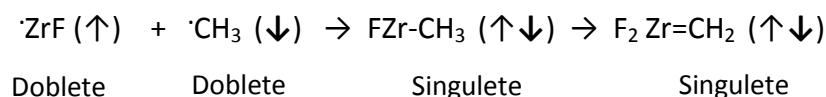
$\cdot\text{ZrF} + \cdot\text{CH}_3$	Coefficiente	Ocupación		
$^3\text{A}'$	0.95	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
$^1\text{A}'$	0.94	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow
ΔE	0.62	s_{zr}	$(d_{z^2-x^2})_{zr}$	$(p_x - p_y)_c$
$^3\text{A}''$	0.94	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
$^1\text{A}''$	-0.96	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow
ΔE	0.60	s_{zr}	$(d_{xz} + d_{yz})_{zr}$	$(p_x - p_y)_c$

En condiciones de aislamiento matricial las especies $\cdot\text{Zr-F}$ y $\cdot\text{CH}_3$ obtenidas de la primera reacción se encuentran confinadas, por lo cual puede ocurrir un segundo conjunto de reacciones de unión de radicales que conducen a la formación de la estructura insertada $\text{H}_3\text{C-Zr-F}$. Esta segunda reacción puede ocurrir a través del canal triplete, preservando entonces la multiplicidad de espín de los reactivos originales $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{F}$. Sin embargo, como consecuencia de la degeneración de las asíntotas de radicales triplete y singulete, la reacción de recombinación también puede ocurrir mediante el canal de baja multiplicidad que surge de la interacción de los radicales con diferente espín, lo cual se muestra en el siguiente esquema:

Reacción de unión mediante el canal triplete.



Reacción de unión mediante el canal singulete.



Esquema 5. Representación de la reacción de unión de los radicales que permite la activación de un canal de multiplicidad singulete.

En la Figura 7 se muestran las curvas de energía potencial correspondientes a la recombinación de las especies radicales. Todos los estados conducen a la formación de estructuras insertadas estable a través de trayectorias que no exhiben barreras energéticas. De acuerdo con los datos mostrados en la Tabla 5, la energía de la estructura FZr-CH_3 para el estado electrónico $^1\text{A}'$ es sólo ligeramente menor que la energía asociada al estado triplete, mientras que la energía del estado $^1\text{A}''$ es aproximadamente 26 kcal/mol mayor que la energía del estado singulete más estable. Cabe mencionar que los valores de energía obtenidos difieren marcadamente de los reportados por Soorkia et al. Por ejemplo, la diferencia de energía reportada esos autores para la $^1\text{A}'$ y $^3\text{A}'$ son de 72 kcal/mol¹¹.

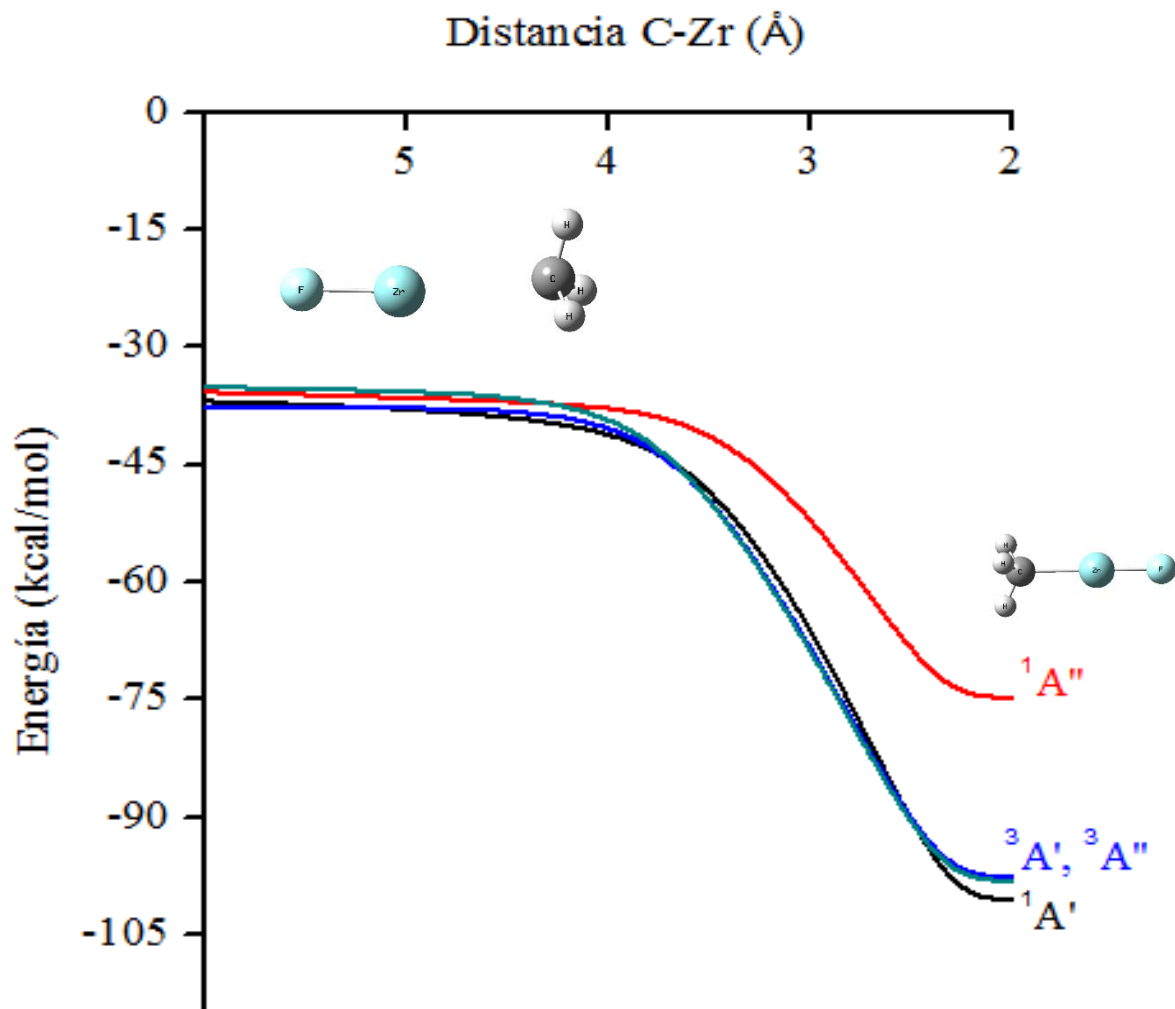
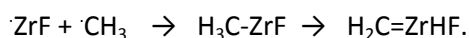


Figura 7. Curvas de energía potencial para la reacción $\cdot\text{Zr-F} + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C-Zr-F}$.

A partir de la estructura insertada puede ocurrir la migración de un átomo de hidrógeno al centro metálico, la cual produce el compuesto carbeno $\text{H}_2\text{C}=\text{ZrHF}$ detectado por espectroscopia IR en condiciones de aislamiento matricial.² El perfil energético para el segundo conjunto de reacciones se muestra en la figura 8. Las energías relativas de los puntos estacionarios y algunos parámetros geométricos relevantes se muestran en la Tabla 6 y 7. La estructura más estable para el complejo carbeno es alcanzada a través del canal $^1\text{A}'$ al pasar una barrera de 27.6 kcal/mol que lo conecta con la especie $\text{H}_3\text{C-ZrF}$. Para este estado electrónico, el carbeno es ligeramente menos estable que la estructura insertada (aproximadamente por 3 kcal/mol). La altura de las barreras

correspondientes a los canales restante son mayores (43.7 y 46.4 kcal/mol para los estados electrónicos $^3A'$ y $^3A''$ respectivamente, y 34.8 kcal/mol para el canal $^1A''$) por lo cual son poco accesibles energéticamente. Las estructuras carbeneo obtenidas a través de esos canales son menos estables que la correspondiente para el estado electrónico $^1A'$. Cabe mencionar que se detectó un segundo estado, $^1A''$, el cual exhibe una geometría casi plana, este estado se obtuvo al optimizar el carbeneo que se obtiene a través del canal $^1A''$ asociado a la migración de un átomo de hidrógeno, ambos carbonos difieren en geometría y energía. La diferencia energética entre los estados singuletes que pertenecen a la representación $^1A''$ es de 15 kcal/mol, siendo más estable el carbeneo con geometría casi plana. Para la multiplicidad triplete, no se detectaron estados electrónicos con energía menor a aquellos asociados a la migración de un átomo de hidrógeno hacia el centro metálico.

Tabla 6. Energías relativas para los puntos estacionarios de la reacción



	$\cdot\text{ZrF} + \cdot\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C-Zr-F}$	Estado de transición	$\text{H}_2\text{C=ZrHF}$
$^3A'$	-37.5	-99.5	-55.8	-73.8
$^1A'$	-36.9	-100.8	-73.2	-97.1
$^3A''$	-35.7	-99.5	-53.1	-63.1
$^1A''$	-34.2	-74.6	-39.8	-60.8

Por lo tanto, la propuesta de un esquema de dos reacciones secuenciales permite explicar los carbonos singuletes de zirconio obtenidos bajo condiciones de aislamiento matricial, sin involucrar cruces e interacciones entre las superficies de energía potencial triplete y singulete. El punto clave de este esquema es que el canal singulete se activa mediante la recombinación de los radicales Zr-F y $\cdot\text{CH}_3$, lo cual se debe a degeneración de las asíntotas asociadas al canal triplete y singulete y a la configuración electrónica de los radicales.

Tabla 7. Parámetros geométricos para los puntos estacionarios de la reacción $\cdot\text{ZrF} + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C-ZrF} \rightarrow \text{H}_2\text{C=ZrHF}$. Las distancias y los ángulos de enlace están reportados en angstroms y grados respectivamente.

Estructura	Estado	Distancia de enlace			
		F-Zr-C	Zr-F	Zr-C	C-F
$\text{H}_3\text{C-Zr-F}$	$^3\text{A}'$	228.1	1.93	2.23	3.80
$\text{H}_3\text{C-Zr-F}$	$^1\text{A}'$	113.1	1.89	2.18	3.39
$\text{H}_3\text{C-Zr-F}$	$^3\text{A}''$	236.6	1.93	2.18	3.63
$\text{H}_3\text{C-Zr-f}$	$^1\text{A}''$	246.7	1.89	2.23	3.45
$\text{H}_2\text{C=ZrHF}$	$^3\text{A}'$	122.7	1.93	2.19	3.62
$\text{H}_2\text{C=ZrHF}$	$^1\text{A}'$	117.8	1.94	1.99	3.36
$\text{H}_2\text{C=ZrHF}$	$^3\text{A}''$	128.4	1.93	2.22	3.75
$\text{H}_2\text{C=ZrHF}$	$^1\text{A}''$	120.12	1.92	2.27	3.64

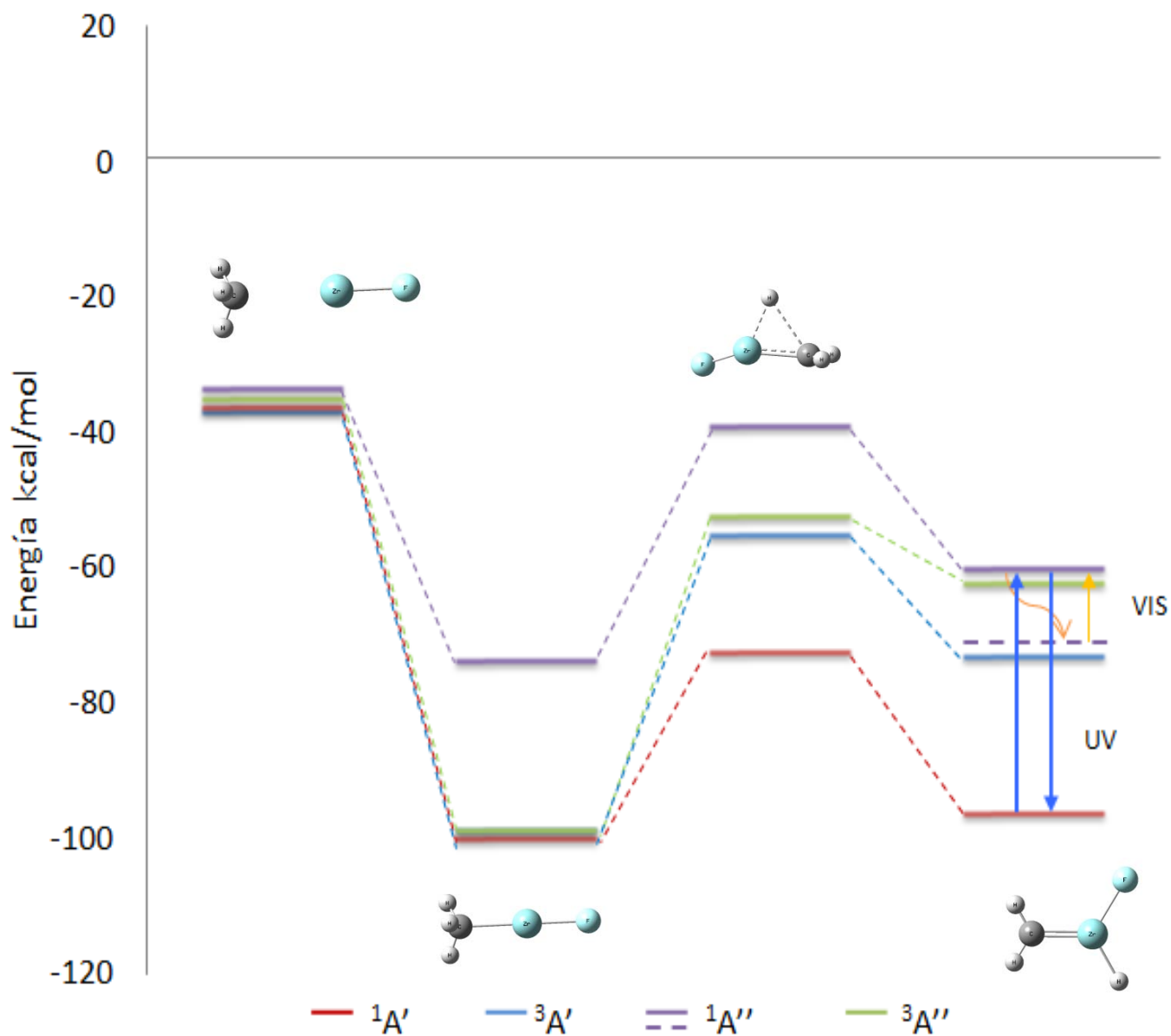


Figura 8. Perfil energético a nivel CASSCF-MRMP2 para la reacción $\cdot\text{ZrF} + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C-ZrF} \rightarrow \text{H}_2\text{C=ZrHF}$. Para los estados $1A''$ la línea continua corresponde al carbeno que se obtiene del canal asociado a la migración de un átomo de hidrógeno mientras que la línea punteada corresponde al carbeno planar detectado a partir de la optimización de geometría del primer carbeno mencionado.

Otro aspecto interesante del modelo mencionado, es que puede ayudar a racionalizar la conversión de productos detectados bajo radiación fotolítica. De acuerdo con los resultados obtenidos por Cho y Andrews, el producto $\text{H}_3\text{C-Zr-F}$ se convierte en $\text{H}_2\text{C=ZrHF}$ bajo irradiación UV, incrementando la concentración del carbeno en un 80%², lo cual está de acuerdo con el esquema de dos reacciones secuenciales propuesto. La estructura insertada puede ser obtenida a través de cuatro canales que emergen de las especies radicales $\text{Zr-F} \cdot + \text{CH}_3$. En ausencia de radiación UV, la reacción procede mediante el canal $1A'$ que conduce al compuesto carbeno, el cual es producido al superar la barrera energética de 27.6 kcal/mol que separa la estructura insertada con el complejo carbeno. El carácter energético global es favorable, como consecuencia de la estabilidad del producto carbeno predicho para esta reacción. La altura de las barreras energéticas asociadas a los canales restantes impide que el complejo carbeno se produzca. Por lo tanto, para los tres canales restantes la reacción termina en el producto insertado $\text{H}_3\text{C-Zr-F}$. Sin embargo, al aplicar radiación UV, se le proporciona la energía necesaria al sistema para que las barreras puedan ser superadas y como consecuencia se activan estos canales, de tal forma que se favorece un incremento en la concentración del carbeno (aproximadamente de 75%).

De acuerdo con los resultados obtenidos en la presente contribución, la interconversión fotoreversible entre las distintas estructuras carbeno detectadas experimentalmente², puede ser explicada para las transiciones permitidas de espín entre los dos estados electrónicos singuletes de las especies carbeno. En lugar de recurrir a explicar este comportamiento debido a transiciones de espín prohibidas entre los estados electrónicos triplete y singulete². Como se muestra esquemáticamente en la Figura 2, la radiación UV puede producir el segundo estado excitado, $1A''$, a partir de la estructura carbeno $1A'$. La estructura carbeno puede decaer a través de un estado electrónico $1A''$ que corresponde a un carbeno plano más estable. La irradiación con luz visible debe ser suficiente para promover la interconversión.

4.3 Interacción de Fe con $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ (n=2-4).

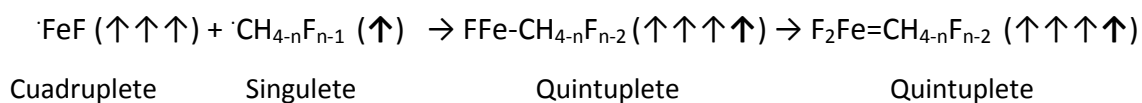
Se estudió la interacción de hierro con $\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ (n=2-4) en estado basal quintuplete. Debido a que el primer estado excitado se encuentra a 40 kcal/mol sobre el estado basal para todas las interacciones no se consideró. Por otro lado, se investigó la inserción del átomo de hierro en el enlace C-F para diferentes modos de aproximación de los reactivos. Todas las trayectorias analizadas condujeron a la formación de los radicales $\cdot\text{FeF}$ y $\cdot\text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$. En la Tabla 8 se muestra la energía de las asíntotas de radicales correspondiente a los estados quintuplete y

triplete para las diferentes interacciones investigadas. Todas las asíntotas de radicales correspondientes a los estados electrónicos mencionados se encuentran casi degeneradas: en todos los casos, la diferencia energética entre estas asíntotas es menor a 1 kcal/mol. Asimismo, la configuración dominante para las especies $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$ ($n=2-4$) posee un coeficiente cercano a 0.6 lo cual refleja el carácter multiconfiguracional para ambos estados electrónicos.

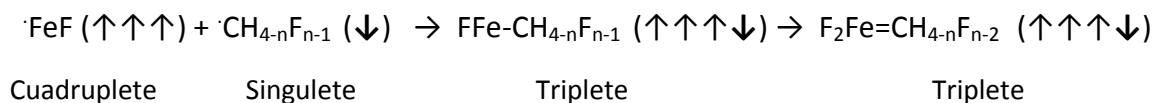
Para las interacciones de Fe con CH_2F_2 y CHF_3 , la formación de las especies radicales es favorable desde el punto de vista energético, porque las asíntotas correspondientes poseen una energía de 22 y 17 kcal/mol, respectivamente. Para la interacción de Fe con CF_4 las especies $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CF}_3$ se encuentran a más de 30 kcal/mol. Por consiguiente, es poco probable que esta reacción se pudiera llevar a cabo en condiciones de aislamiento matricial. Como ya se ha mencionado, Cho y Andrews investigaron diversas reacciones de Fe con halometanos (fluorados y clorados)². No obstante, estos autores no presentan resultados para la reacción de hierro con CF_4 . Esto pudiera estar asociado con la poca viabilidad de que la reacción ocurra en aislamiento matricial, debido a la poca estabilidad energética de los radicales correspondientes.

Dadas las condiciones de confinamiento inherente a las determinaciones llevadas a cabo en aislamiento matricial, los radicales $\cdot\text{FeF}$ y $\cdot\text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$ pueden quedar atrapados en la matriz favoreciendo una segunda reacción que implica la unión de los fragmentos radicales que se muestra en el Esquema 6.

Reacción de unión de los radicales mediante el canal quintuplete



Reacción de unión de los radicales mediante el canal triplete



Esquema 6. Representación de la reacción de unión de los radicales que permite la activación de un canal de multiplicidad triplete.

Tabla 8. Principales contribuciones para los estados quintuplete y tripletes correspondientes a las asíntotas de radicales $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$ ($n=2-4$). La energía E y la diferencia energética (ΔE) entre las asíntotas de radicales triplete y quintuplete es reportada en kcal/mol.

	E	Coef.	Ocupación				
$\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CH}_2\text{F}$							
^5A	22.78	0.63	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
^3A	21.85	0.67	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\downarrow
ΔE	0.93		$(s + d_{x^2} - d_{y^2} - d_{z^2})_{\text{Fe}}$	$(d_{xz} - d_{xy})_{\text{Fe}}$	$(d_{xz} + d_{xy})_{\text{Fe}}$	$(d_{y^2} - d_{z^2} + d_{yz})_{\text{Fe}}$	$s_{\text{C}} + (p_x - p_y)_{\text{C}}$
$\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CHF}_2$							
^5A	17.92	0.64	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
^3A	17.31	0.67	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\downarrow
ΔE	0.61		$(s + d_{x^2} - d_{y^2} - d_{z^2})_{\text{Fe}}$	$(d_{xz} - d_{xy})_{\text{Fe}}$	$(d_{xz} + d_{xy})_{\text{Fe}}$	$(d_{y^2} - d_{z^2} + d_{yz})_{\text{Fe}}$	$s_{\text{C}} + (p_x - p_y)_{\text{C}}$
$\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CF}_3$							
^5A	32.71	0.66	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow
^3A	33.65	0.63	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\downarrow
ΔE	0.94		$(s + d_{x^2} - d_{y^2} - d_{z^2})_{\text{Fe}}$	$d_{xy\text{Fe}}$	$d_{xz\text{Fe}}$	$d_{z^2} - d_{y^2} - d_{yz}$	$s_{\text{C}} + (p_x - p_y)_{\text{C}}$

La reacción anterior puede ocurrir a través de dos canales de diferente multiplicidad. En el primero todos los electrones exhiben el mismo tipo de espín, por lo que está vinculado a un estado quintuplete. Mientras que en el segundo el espín del fragmento no metálico es opuesto al espín que exhiben los electrones del fragmento metálico, lo que conduce a la recombinación de los radicales a través de una trayectoria de multiplicidad triplete. Es importante mencionar que el producto obtenido a través de ambos canales es el intermediario de inserción $\text{FFe-CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$. Este punto es de gran importancia, ya que permite explicar el cambio de multiplicidad de espín sin recurrir a interpretaciones basadas en la interacción de canales de distinta multiplicidad como se propone en la referencia 1.

Las curvas de energía potencial asociadas a la recombinación de las especies radicales $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$ ($n=2-4$) para formar la especie insertada $\text{FFe-CCH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$ ($n=2-4$), se muestran en las Figuras 9, 10 y 11. Para todas las interacciones estudiadas la recombinación a través del canal quintuplete conduce a la estructura insertada más estable. Asimismo, resulta interesante notar que la especie $\text{HF}_2\text{C-Fe-F}$ triplete que proviene de la interacción de Fe con CHF_3 se localiza a 37 kcal/mol sobre los reactivos en estado basal y 20 kcal/mol por encima de las asíntotas de los radicales correspondiente, por lo que no es un canal favorable para la inserción del centro metálico en la molécula fluorada.

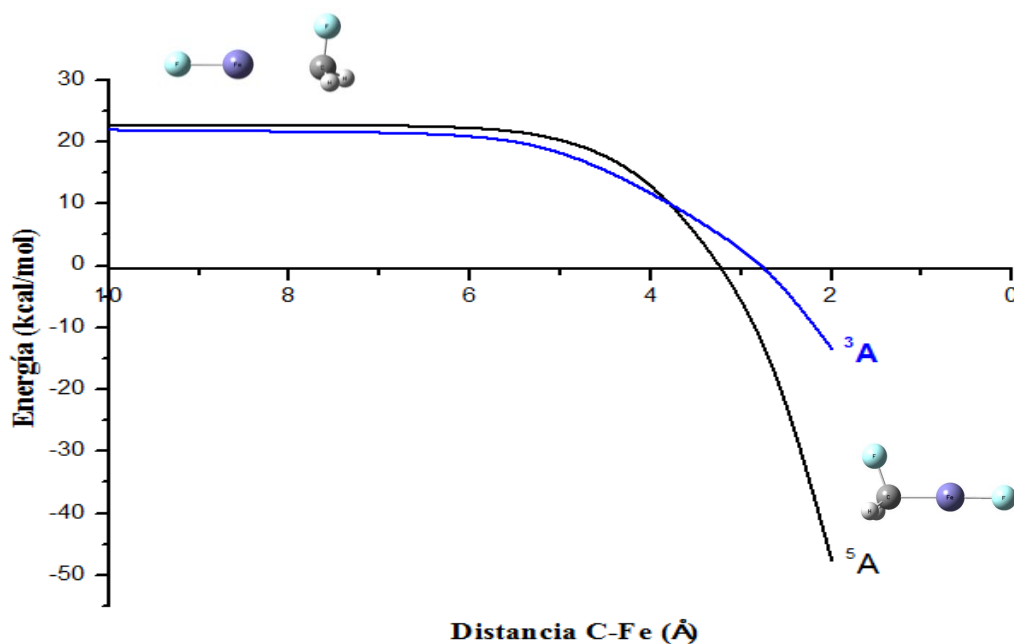


Figura 9. Curvas de energía potencial para los estados quintuplete y triplete asociados a la reacción $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{FFe-CH}_2\text{F}$.

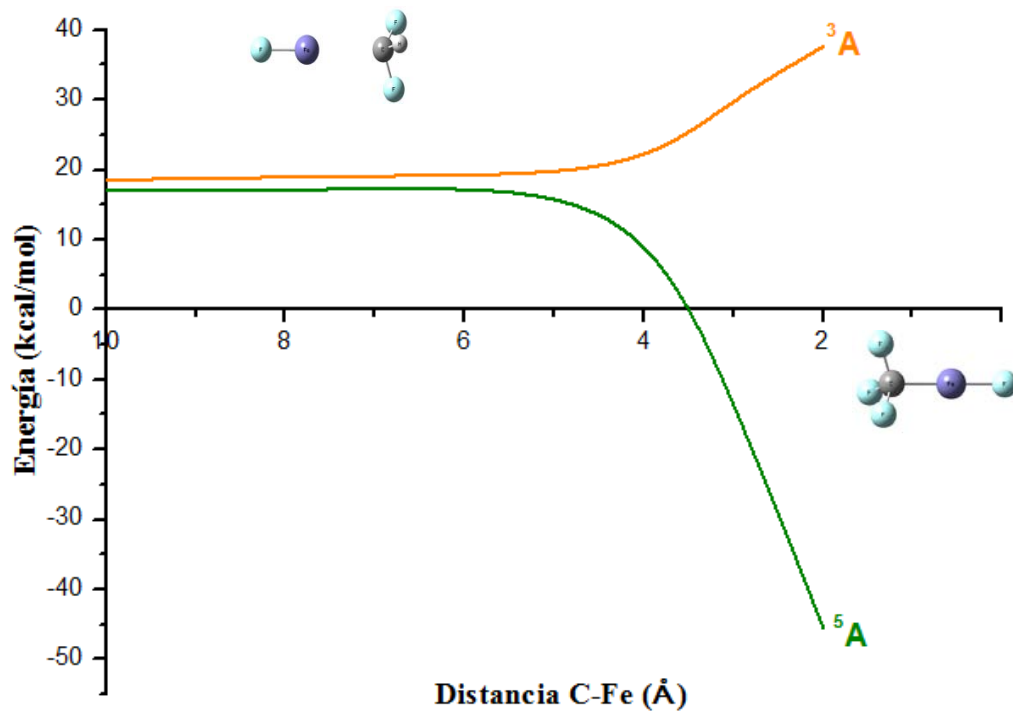


Figura 10. Curvas de energía potencial correspondientes a la reacción $\cdot\text{Fe} + \cdot\text{CHF}_2 \rightarrow \text{Fe-CHF}_2$.

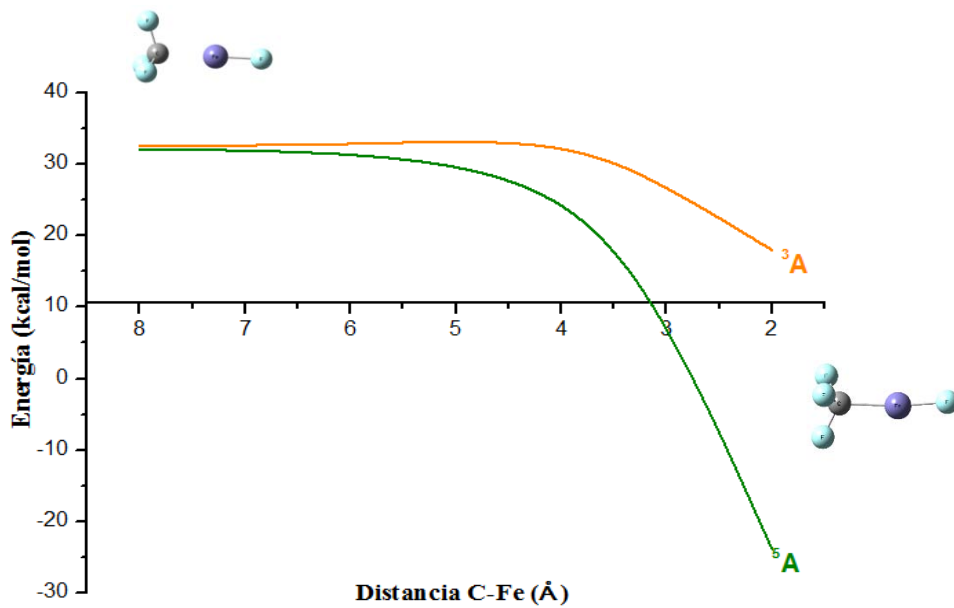


Figura 11. Curvas de energía potencial correspondientes a la reacción $\cdot\text{Fe} + \cdot\text{CF}_3 \rightarrow \text{Fe-CF}_3$.

De acuerdo con los resultados obtenidos para estas reacciones en condiciones de aislamiento matricial, se detectan para las mismas compuestos carbenos, formados presumiblemente a partir de la especie insertada por migración alfa de un átomo de flúor adicional hacia el centro metálico.¹ A continuación se discuten los perfiles energéticos de la conversión de la especie insertada en el compuesto carbeno a través de los canales quintuplete y triplete. En las Tablas 9 y 10 se muestran las energías relativas y parámetros geométricos correspondientes a los puntos estacionarios detectados para estas trayectorias.

De acuerdo con el perfil energético mostrado en la Figura 12 la recombinación de las especies $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CH}_2\text{F}$ a partir de los canales triplete y quintuplete de espín conduce a estructuras insertadas estables. La especie $\text{F-Fe-CH}_2\text{F}$ correspondiente al estado quintuplete se localiza a 44.2 kcal/mol por debajo del estado basal de los reactivos originales. A partir de la especie mencionada ocurre la migración de un átomo de flúor al centro metálico que conduce a la formación de un carbeno $\text{H}_2\text{C=FeF}_2$ estable que posee una energía relativa de -52.8 kcal/mol después de vencer la barrera de 22.7 kcal/mol que conecta a ambas especies. Por otro lado, la especie $\text{F-Fe-CH}_2\text{F}$ que se obtiene mediante el canal triplete tiene una estabilidad menor, ya que se encuentra sólo 10.9 kcal/mol por debajo de los reactivos en su estado basal. Este canal conduce también a la formación de un compuesto carbeno, el cual se localiza a -30.56 kcal/mol. Para este canal, la barrera que separa la especie insertada del carbeno es de 8.1 kcal/mol.

Para la recombinación de las especies radicales $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CH}_2\text{F}$, la especie carbeno $\text{F}_2\text{Fe=CH}_2$ es estable para los estados quintuplete y triplete; asimismo existen canales favorables que permiten alcanzar este compuesto a partir de la especie insertada F-Fe-CFH_2 para los estados de ambas multiplicidades. No obstante, mientras que los criterios de estabilidad favorecen la formación del carbeno a partir del canal quintuplete (Figura 12), la trayectoria correspondiente al estado triplete exhibe una menor barrera energética. Como ya se mencionó, la asignación experimental hecha para los productos detectados de esta reacción en condiciones de aislamiento matricial es de un estado quintuplete para la estructura F-Fe-CFH_2 y triplete para el compuesto $\text{H}_2\text{C=FeF}_2$.

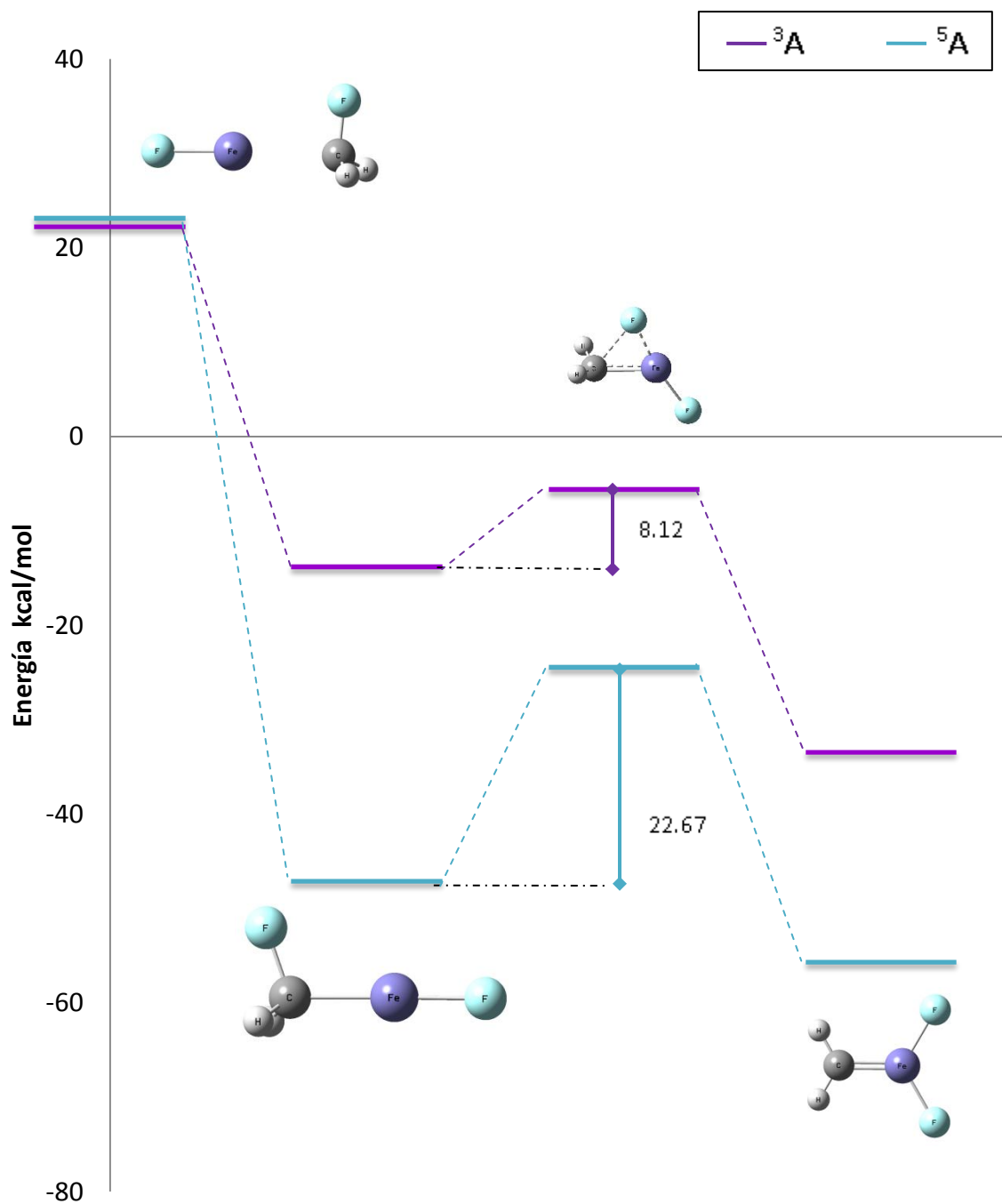


Figura 12. Perfil energético para la reacción $\text{Fe} + \text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{FFe-CH}_2\text{F} \rightarrow \text{F}_2\text{Fe=CH}_2$ obtenido a nivel CASSCF-MRMP2. El cero de energía corresponde a los reactivos originales Fe y CH_2F_2 en el estado basal.

Tabla 9. Energías relativas en kcal/mol para los puntos estacionarios de la reacción $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{FFe-CH}_2\text{F} \rightarrow \text{F}_2\text{Fe=CH}_2$.

	$\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CH}_2\text{F}$	$\text{FH}_2\text{C-Fe-F}$	Estado de transición	$\text{H}_2\text{C=FeF}_2$
^5A	22.78	-44.24	-21.57	-52.82
^3A	21.85	-10.91	-2.74	-30.56

Tabla 10. Parámetros geométricos para los puntos estacionarios de la reacción $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CH}_2\text{F} \rightarrow \text{FFe-CH}_2\text{F} \rightarrow \text{F}_2\text{Fe=CH}_2$. Las distancias y los ángulos de enlace están reportados en angstroms y grados respectivamente.

Estructura	Estado	Ángulo		Distancia de enlace	
		F-Fe-C	Fe-F	Fe-C	C-F
$\text{FH}_2\text{C-Fe-F}$	^5A	179.1	1.80	2.06	3.87
$\text{FH}_2\text{C-Fe-F}$	^3A	136.4	1.74	1.93	3.42
$\text{H}_2\text{C=FeF}_2$	^5A	120.9	1.78	1.96	3.26
$\text{H}_2\text{C=FeF}_2$	^3A	100.51	1.79	2.04	2.95

De acuerdo con los resultados obtenidos en el presente trabajo, la estructura F-Fe-CFH₂ pudiera estar asociada al canal quintuplete de la recombinación, mientras que el carbeno, pudiera estar vinculado a la trayectoria triplete, la cual se espera sea cinéticamente más favorecida (la barrera

energética asociada al canal quintuplete es casi tres veces mayor que la correspondiente al estado triplete). Por lo tanto, los resultados obtenidos sobre la interacción de Fe con CH_2F_2 permiten explicar la distribución de productos detectadas en condiciones de aislamiento matricial para esta interacción, así como la multiplicidad de espín asignada a los mismos.



Figura 13. Complejos tipo carbeno correspondientes a la interacción de hierro con CH_2F_2 . a) carbeno quintuplete ; b) carbeno triplete.

Para la reacción $\cdot\text{Fe} + \cdot\text{CH}_2\text{F}$ el canal quintuplete es más estable energéticamente que el triplete, en contraste con los resultados reportados para la reacción $\cdot\text{Ru} + \cdot\text{CH}_2\text{F}$, donde se observa que el canal triplete es más estable que el canal quintuplete.⁴ Este comportamiento resulta interesante debido a que ambos metales pertenecen al mismo grupo en la tabla periódica. Aunque para ambas reacciones se reportan como productos complejos con alto estado de oxidación, en la interacción con hierro se obtiene el carbeno triplete mientras que para la interacción con rutenio el producto detectado es el carbino triplete.⁴

Los perfiles de reacción para la recombinación de los radicales $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CHF}_2$ formados a partir de la reacción $\text{Fe} + \text{CHF}_3$ se muestran en la Figura 14. En las Tablas 11 y 12 se presentan las energías relativas y los parámetros geométricos correspondientes a los puntos estacionarios mostrados en la Figura 14. El canal quintuplete que emerge de los fragmentos radicales es favorable para la formación de la especie F-Fe-CHF_2 , la cual se localizó 45.3 kcal/mol por debajo de la energía del estado basal de los reactivos originales. Una vez que se alcanza este intermediario, la reacción puede proseguir hasta el compuesto carbeno después de vencer una barrera energética de aproximadamente 18 kcal/mol. La energía calculada para el compuesto carbeno es de -52.5 kcal/mol.

El canal triplete que emerge de la asíntota de los radicales no es favorable para la formación de la especie F-Fe-CHF₂, ya que esta especie posee una energía relativa de 37 kcal/mol. A pesar de que se detecta una estructura estable para la especie carbeno (45.5 kcal/mol debajo de la energía correspondiente al estado basal de los reactivos originales), el canal triplete no resulta favorable para la obtención de esta especie debido fundamentalmente a la inestabilidad de la especie insertada F-Fe-CHF₂.

Tabla 11. Parámetros geométricos para los puntos estacionarios de la reacción $\cdot\text{Fe} + \cdot\text{CHF}_2 \rightarrow \text{F}_2\text{Fe}-\text{CHF}_2 \rightarrow \text{F}_2\text{Fe}=\text{CHF}$. Las distancias y los ángulos de enlace están reportados en angstroms y grados respectivamente.

		Ángulo		Distancia de enlace	
Estructura	Estado	F-Fe-C	Fe-F	Fe-C	C-F
F₂HC-Fe-F	⁵ A	176.8	1.72	2.05	3.82
F₂HC-Fe-F	³ A	136.4	1.74	1.93	3.42
FHC=FeF₂	⁵ A	119.25	1.78	1.95	3.22
FHC=FeF₂	³ A	101.75	1.72	1.81	2.69

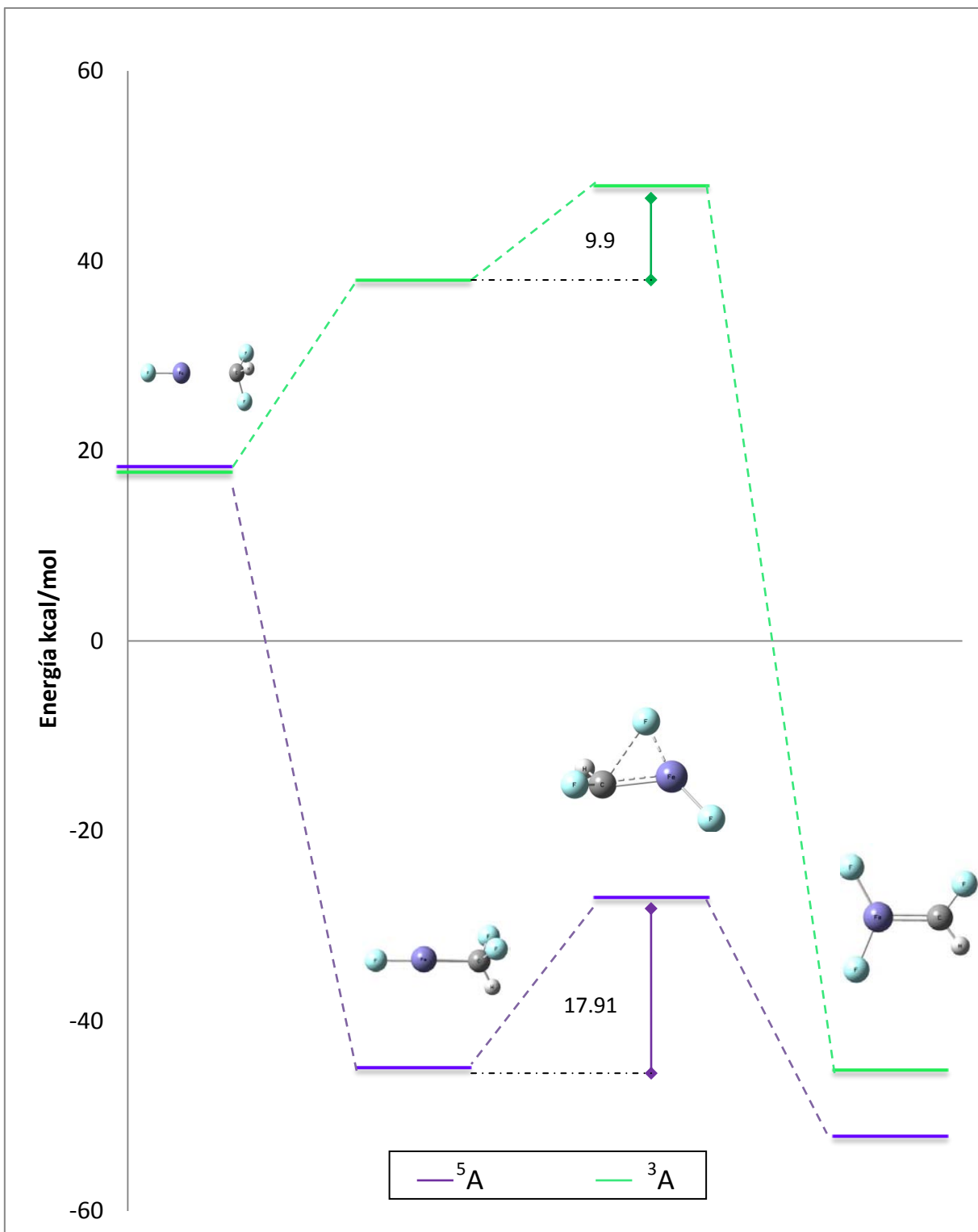


Figura 14. Perfil energético para la reacción de recombinación de $\cdot\text{Ffe} + \cdot\text{CHF}_2 \rightarrow \text{FFe-CHF}_2 \rightarrow \text{F}_2\text{Fe=CHF}$.

Tabla 12. Energías relativas en kcal/mol para los puntos estacionarios de la reacción $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CHF}_2 \rightarrow \text{FFe}-\text{CHF}_2 \rightarrow \text{F}_2\text{Fe}=\text{CHF}$

	$\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CHF}_2$	$\text{F}_2\text{HC}-\text{Fe}-\text{F}$	Estado de transición	$\text{FHC}=\text{FeF}_2$
^5A	17.92	-45.34	-27.25	-52.58
^3A	17.31	37.57	47.51	-45.58

En los estudios realizados sobre la reacción de hierro con CHF_3 en condiciones de aislamiento matricial se detecta como producto un complejo carbeno; sin embargo, no se especifica la multiplicidad de espín de esta especie.¹ Con base al análisis del perfil de reacción realizado se sugiere que la especie detectada experimentalmente es el carbeno quintuplete. Cabe mencionar que en los estudios teóricos de la interacción de CHF_3 con rutenio se reporta que la asíntota de radicales es poco accesible energéticamente y experimentalmente no se encuentra reportada esta reacción lo cual puede deberse a la poca estabilidad de los radicales⁴. Sin embargo, para la interacción de Fe con CHF_3 la asíntota de radicales es accesible y sí se reporta experimentalmente la obtención del complejo carbeno¹. Como se muestra en la Figura 15, para la de reacción de recombinación de los radicales $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CF}_3$ a partir del canal quintuplete conduce a estructuras estables para la inserción del metal en el enlace C-F y para la formación del carbeno asociado por migración de un segundo átomo de flúor hacia el centro metálico. En las Tablas 13 y 14 se proporcionan las energías relativas y algunos parámetros geométricos para los puntos estacionarios mostrados en esta figura. La energía calculada para la especie $\text{FFe}-\text{CF}_3$ quintuplete es de -27.35 kcal/mol, mientras que la energía correspondiente al compuesto carbeno es de -22.3 kcal/mol. A pesar de la estabilidad detectada para estas especies, es poco probable que estos productos sean detectados experimentalmente, debido a que la energía requerida para alcanzar las especies radicales en la primera reacción, $\text{Fe} + \text{CF}_4 \rightarrow \cdot\text{FeF} + \cdot\text{CF}_3$, es de 32.7 kcal/mol. Presumiblemente, esta reacción no se llevaría a cabo en condiciones de aislamiento matricial debido a este requerimiento energético y, por tanto, la recombinación de radicales para formar las

especies FFe-CF_3 y $\text{F}_2\text{C=FeF}_2$ no ocurriría. En el estudio realizado en la referencia 1 para la interacción de hierro con prácticamente todos los fluorometanos y clorometanos, no se informan resultados para esta reacción.

Aunque no se encuentra reportada experimentalmente la reacción de CF_4 con hierro, la reacción de rutenio con CF_4 si fue realizada por Cho y Andrews. Estos autores reportan como producto el carbeno $\text{F}_2\text{C=RuF}_2$ triplete². En los estudios teóricos realizados para esta interacción se observa que el canal triplete asociado a la reacción $\text{RuF} + \text{CF}_3$ se encuentra favorecido sobre el canal quintuplete⁴. En contraste, para la reacción $\text{FeF} + \text{CF}_3$ el canal quintuplete posee una menor energía que el canal triplete.

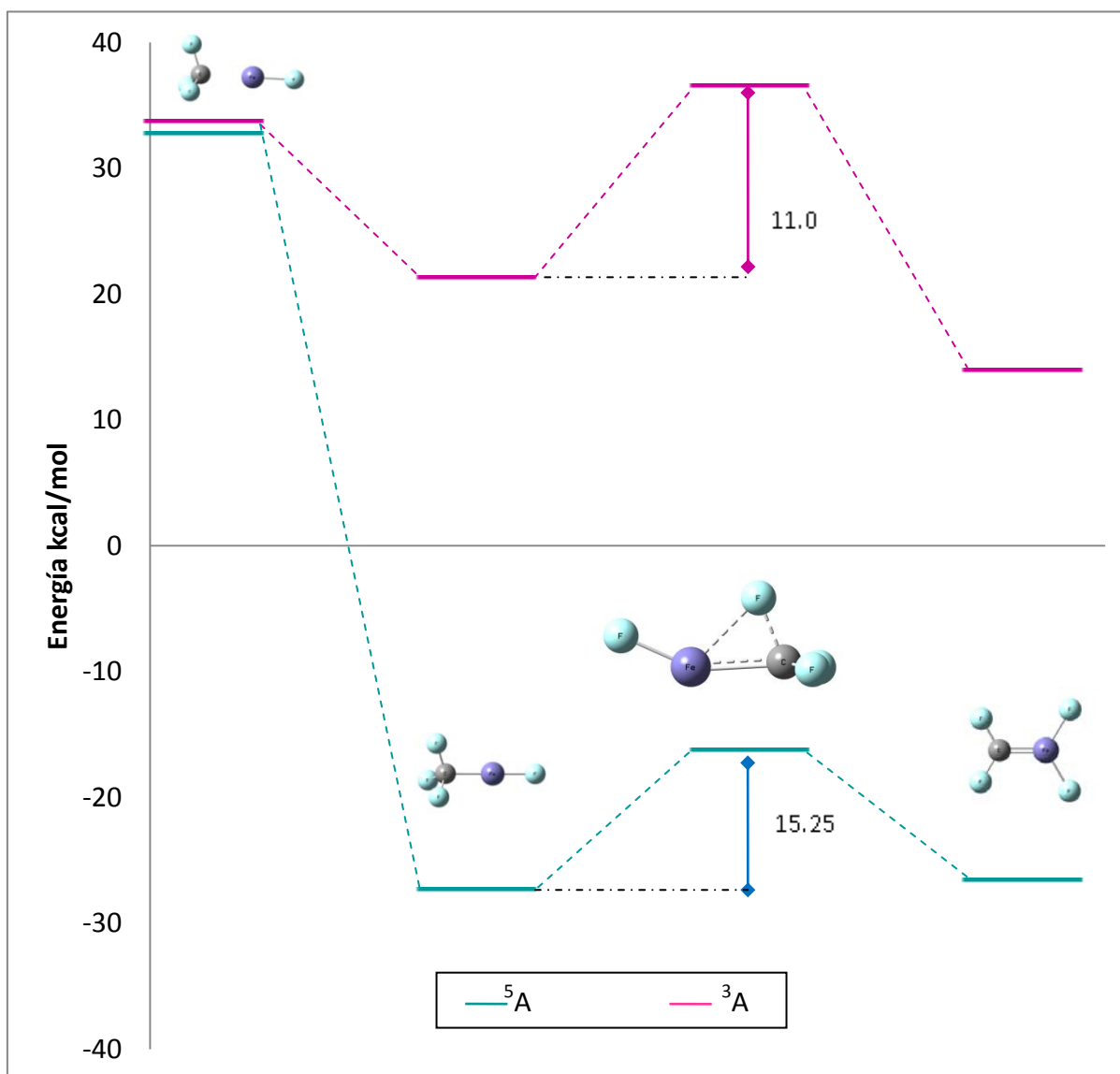


Figura 15. Perfil energético para la reacción $\text{FeF} + \text{CF}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{C-Fe-F} \rightarrow \text{F}_2\text{C=FeF}_2$.

Tabla 13. Energías relativas en kcal/mol para los puntos estacionarios de la reacción $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CF}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{C-Fe-F} \rightarrow \text{F}_2\text{C=FeF}_2$.

	$\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CF}_3$	$\text{F}_3\text{C-Fe-F}$	Estado de transición	$\text{F}_2\text{C=FeF}_2$
^5A	32.7	-27.35	-16.28	-22.32
^3A	33.65	21.22	36.48	13.88

Tabla 14. Parámetros geométricos para los puntos estacionarios de la reacción $\cdot\text{F}_2\text{Fe} + \cdot\text{CHF}_2 \rightarrow \text{F}_2\text{Fe-CHF}_2 \rightarrow \text{F}_2\text{Fe=CF}_2$. Las distancias y los ángulos de enlace están reportados en angstroms y grados respectivamente.

Estructura	Estado	Ángulo		Distancia de enlace	
		F-Fe-C	Fe-F	Fe-C	C-F
$\text{F}_3\text{C-Fe-F}$	^5A	173.36	1.76	2.08	3.84
$\text{F}_3\text{C-Fe-F}$	^3A	179.84	1.78	2.09	3.88
$\text{F}_2\text{C=FeF}_2$	^5A	126.09	1.82	2.40	3.23
$\text{F}_2\text{C=FeF}_2$	^3A	97.42	1.77	1.97	2.81

Para las interacciones de fluorometanos con hierro estudiadas en el presente trabajo, la reacción $\cdot\text{FeF} + \cdot\text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ exhiben una tendencia en la cual se encuentra favorecido energéticamente el canal quintuplete. Este comportamiento es opuesto al reportado para las interacciones de rutenio con halometanos donde el canal de menor multiplicidad se encontraba favorecido energéticamente⁴

El esquema de dos reacciones secuenciales de radicales permite explicar las reacciones de hierro con fluorometanos en condiciones de aislamiento matricial sin considerar cruces entre superficies de energía potencial de estados electrónicos con diferentes multiplicidades de espín. Aunque este esquema no es concluyente debido a que no se ha modelado explícitamente la matriz, existe evidencia experimental que apunta en la dirección de que este tipo de interacciones conducen a la formación de especies radicales.¹¹ En particular, de acuerdo con los estudios experimentales para la reacción $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{F}$ en fase gas llevados a cabo por Soorkia et al, los productos obtenidos para la misma podrían estar vinculados a especies radicales.^{11,18,19} Resultados similares han sido obtenidos para la reacción de átomos de hierro con CCl_4 en superficies de $\text{FeO}(111)$.^{19,20} Así, en condiciones de fase gas o de menor confinamiento parece estar favorecida la formación de radicales para este tipo de interacciones.

Por lo tanto, este esquema podría representar una alternativa a los modelos de reactividad basados en la descripción teórica de sistemas que involucran reacciones de metales de transición en medios confinados³³⁻⁴³.

Conclusiones

Con base en los objetivos planteados y los resultados obtenidos para la presente investigación se enuncian las siguientes conclusiones:

- Las interacciones investigadas $M + CH_{4-n}F_n$ ($M=Fe$ y Zr ; $n=1-4$) pueden ser interpretadas mediante un esquema de dos reacciones secuenciales. En una primera reacción, el átomo metálico y el fluorometano correspondiente forman los radicales $\cdot MF$ y $\cdot CH_{4-n}F_{n-1}$. La segunda reacción consiste en la unión de estos radicales para formar la especie $MF-CH_{4-n}F_{n-1}$ de multiplicidad quintuplete y triplete. El producto tipo carbeno detectado experimentalmente se obtiene mediante la migración de un átomo de flúor o hidrógeno al centro metálico a partir de la especie $MF-CH_{4-n}F_{n-1}$.
- Para la reacción de Zr con CH_3F el carbeno más estable corresponde al estado $^1A'$. Los canales de reacción restante son poco accesibles debido a la altura de las barreras energéticas. El incremento del producto carbeno obtenido en los estudios fotolíticos experimentales se debe a que la irradiación UV proporciona la energía necesaria a la reacción para superar las barreras energéticas asociadas a los canales $^1A''$, $^3A'$ y $^3A''$. Se sugiere que la interconversión de los productos tipo carbeno informada para la reacción de zirconio ocurre entre especies $HFZr=CH_2$ asociadas al estado $^1A''$.
- Para las reacciones de hierro con fluorometanos el canal quintuplete es más estable energéticamente que el triplete lo cual difiere del comportamiento observado para las reacciones de rutenio con fluorometanos.
- Para la reacción hierro con CH_2F_2 , la altura de las barreras energéticas favorece la formación del carbeno triplete $F_2Fe=CH_2$ sobre el quintuplete. Se propone que la especie $FFe-CH_2F$ detectada experimentalmente posee una multiplicidad quintuplete debido a que es más estable energéticamente que la correspondiente al estado triplete y la barrera energética asociada al canal de alta multiplicidad es tres veces mayor que la correspondiente al canal de baja multiplicidad.
- Para la reacción de CHF_3 con hierro se sugiere que el carbeno $F_2Fe=CHF$ quintuplete corresponde al producto detectado experimentalmente. El carbeno triplete también es

estable energéticamente. Sin embargo, los radicales $\cdot\text{FeF}$ y $\cdot\text{CHF}_2$ asociados al canal triplete se encuentran poco favorecidos energéticamente por lo que no se espera que la reacción ocurra a través de este canal.

- No se espera que la reacción de hierro con CF_4 ocurra en condiciones de aislamiento matricial debido a que las especies radicales $\cdot\text{FeF}$ y $\cdot\text{CF}_3$ son poco accesibles energéticamente.

Perspectivas

Se propone emplear los resultados analizados en el presente trabajo para estudiar reacciones de complejos de metales de transición con moléculas orgánicas en condiciones de confinamiento. En especial se estudiarán teóricamente sistemas de interés biológico en los cuales la multiplicidad de espín de los productos detectados experimentalmente difiere de la correspondiente a los reactivos en estado basal.

Bibliografía.

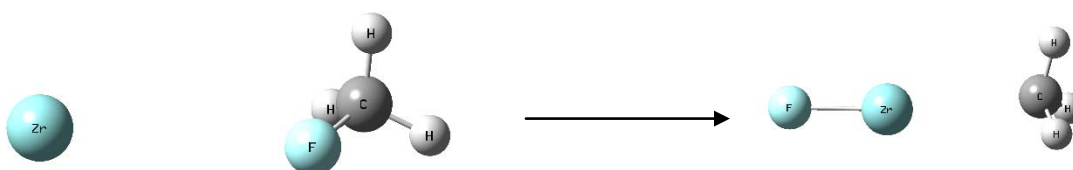
1. H.-G. Cho, J. T. Lyon, L. Andrews, *Organometallics* 2008, 27, 5241
2. H.-G. Cho, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10485.
3. H. Torrens, *Ed. Quím.*, 2004, 15(4), 412.
4. A. E. Torres, O. Méndez, F. Colmenares, *RSC Advances*. 2013, 3, 11607.
5. A. E. Torres, G. Castro, R. Pablo-Pedro, F. Colmenares *J. Comput. Chem.* 2014, 35, 883.
6. F. Colmenares, H. Torrens, *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 10587.
7. F. Colmenares, *Mol. Phys.* 2009, 107, 1513
8. G. Castro, A. E. Torres, F. Colmenares, *Chem. Phys. Lett.* 2011, 504, 113.
9. E. Bernabé, O. Méndez and F. Colmenares, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, 475, 188.
10. O. Méndez and F. Colmenares, *Chem. Phys. Chem.*, 2010, 11, 1909.
11. S. Soorkia, C. Pothier, J. M. Mestdagh, B. Soep, *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 5655.
12. H. G. Cho and L. Andrews, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 16, 2537.
13. H.-G. Cho, L. Andrews, *Dalton Trans.* 2010, 39, 5478.
14. H.-G. Cho, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 8056.
15. H.-G. Cho, L. Andrews, *Organometallics* 2011, 30, 477.
16. H.-G. Cho, L. Andrews, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 16, 2537.
17. H.-G. Cho, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* 2010, 114, 891.
18. G. S. Parkinson, Z. Dohnalek, R. S. Smith, B. D. Kay, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 1818.
19. D. M. Camaioni, B. Ginovska and M. Dupuis, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 1830–1836.
20. A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, 1989.
21. Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, 5th ed.; Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 2001.
22. Trygve Helgaker, Poul Jorgensen, Jeppe Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons, 2000.
23. Y. Choe, Y. Nakao, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 621.
24. Y. Nakao, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 5216.
25. B. O. Roos, K. Andersson, M. K. Fulscher, P.A. Malmqvist, L. Serrano-Andres, K. Pierloot, and M. Merchán, *Adv. Chem. Phys.* 1996, 93, 219 .
26. P. M. Kozłowski and E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* 1994, **100**, 3672.
27. K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* 1992, 190, 374.
28. H. Nakano, *J. Chem. Phys.* 1993, 99, 7983.

29. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 3297.
30. D. Feller, *J. Comput. Chem.* 1996, 17, 1571.
31. K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* 2007, 47, 1045.
32. M. Kaupp, P. V. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 1360.
33. M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 1989, 75, 173.
34. D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chem. Acc.* 1990, 77, 123.
35. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis and J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 1993, 14, 1347–1363.
36. G. O. Jones, P. Liu, K. N. Houk and S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 6205.
37. H. Z. Yu, Y. Y. Jiang, Y. Fu and L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 18078.
38. D. Schröder, S. Shaik and H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 139.
39. P. Gütllich, Y. Garcia and H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, 29, 419.
40. P. Gütllich, Y. Garcia and T. Woike, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 219, 839.
41. R. Poli, J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 32, 1.
42. J. N. Harvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 331.
43. Q. Li, X. Y. Chen, Y. X. Qiu and S. G. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116, 5019.

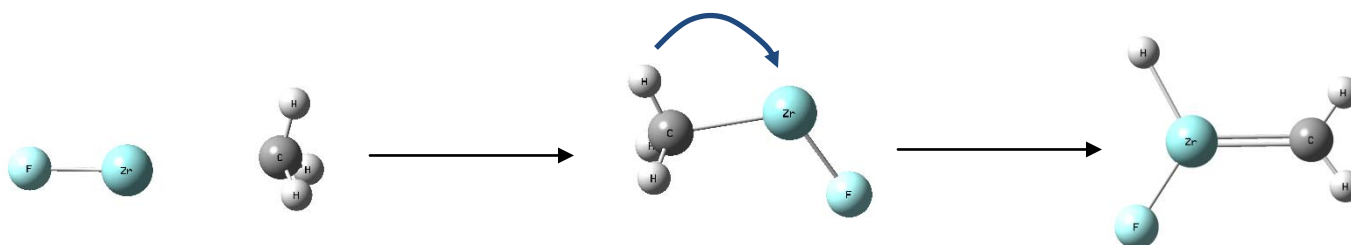
Anexo

A.1 Diagrama de la reacción de Zr con CH₃F

Reacción de formación de radicales.



Reacción de unión de los radicales a través del canal ¹A'.



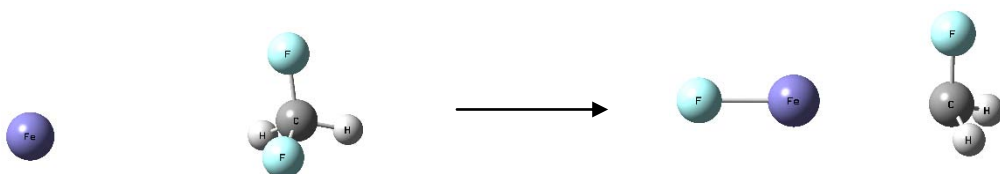
A partir del análisis de la configuración dominante para los mínimos energéticos de la reacción de zirconio con fluorometano a través del canal ¹A', se mencionan las siguientes características:

- En la expansión multiconfiguracional, la configuración de estado (CSF) dominante para especie FZr-CH₃ posee un coeficiente de 0.91. En esta configuración se observa la interacción de las funciones tipo *s* del átomo de carbono con las funciones $d_{x^2} - d_{y^2}$ las cuales contribuyen en el enlace C-Zr.

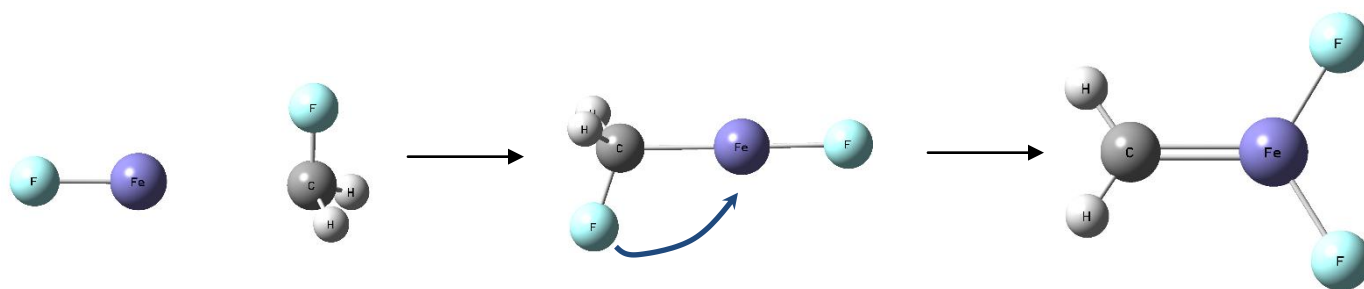
- Para el producto carbeno, la CSF dominante tiene un coeficiente de 0.96. En el enlace C=Zr se observa una interacción entre las funciones tipo s y p_x del carbono y las tipo s y $d_{x^2 - d_{y^2}}$ del zirconio.

A.2 Diagrama de la reacción de Fe con CH₂F₂.

Reacción de formación de radicales.

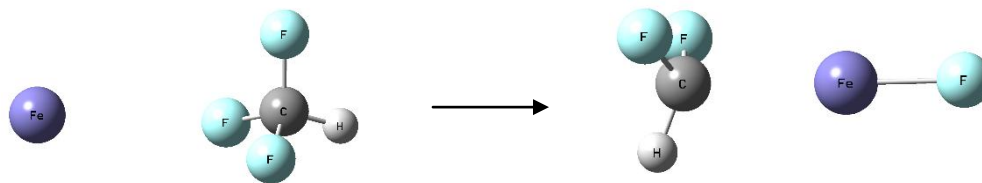


Reacción de unión de los radicales a través del canal ⁵A.

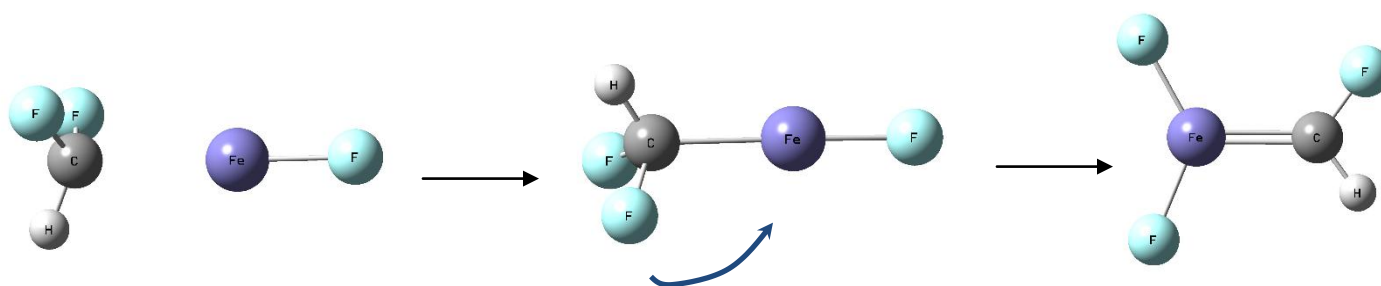


A.3 Diagrama de la reacción de Fe con CHF_3 .

Reacción de formación de radicales.

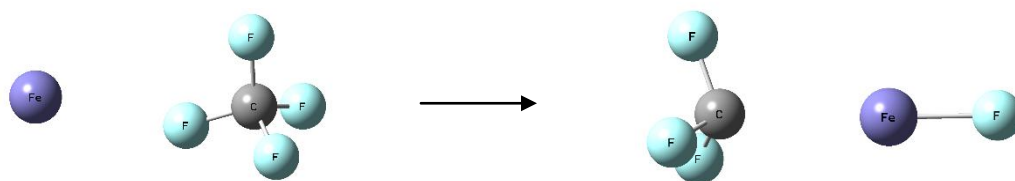


Reacción de unión de los radicales a través del canal 5A .

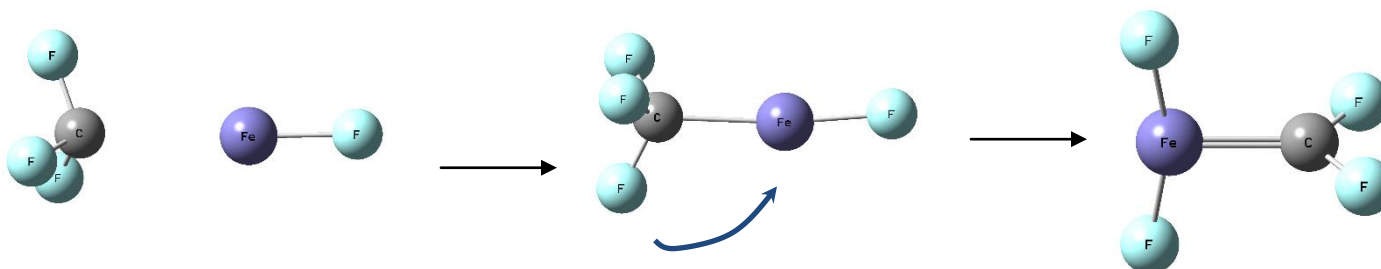


A.4 Diagrama de la reacción de Fe con CHF_4 .

Reacción de formación de radicales.



Reacción de unión de los radicales a través del canal 5A .



Para la reacción de hierro con halometanos mediante el canal quintuplete se analizó las CSF dominantes para las estructuras asociadas a la inserción del hierro en el enlace C-F y los productos carbeneo. El enlace C-Fe de la especie $\text{FeF-CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$ posee una contribución de las funciones s del carbono y funciones $d_{x^2} - d_{y^2}$ del hierro. Asimismo para el enlace C-Fe de las estructuras carbeneo se observa contribuciones de funciones tipo s y p_x del carbono, además de las funciones s y $d_{x^2} - d_{y^2}$ del hierro.

A two-step reaction scheme leading to singlet carbene species that can be detected under matrix conditions for the reaction of $Zr(^3F)$ with either CH_3F or CH_3CN

Ana E. Torres,ⁱ Guadalupe Castro,¹ Ricardo Pablo-Pedro^{1,ii} and Fernando Colmenares*¹

Correspondence to: Fernando Colmenares (E-mail: colmen@unam.mx)

ABSTRACT

The results obtained from CASSCF-MRMP2 calculations are used to rationalize the singlet complexes detected under matrix-isolation conditions for the reactions of laser-ablated $Zr(^3F)$ atoms with the CH_3F and CH_3CN molecules, without invoking intersystem crossings between electronic states with different multiplicities. The reaction $Zr(^3F) + CH_3F$ evolves to the radical products $ZrF\cdot + \cdot CH_3$. This radical asymptote is degenerate to that emerging from the singlet channel of the reactants $Zr(^1D) + CH_3F$ because they both exhibit the same electronic configuration in the metal fragment. Hence, the caged radicals obtained under cryogenic-matrix conditions can recombine through triplet and singlet paths. The recombination of the radical species along the low-multiplicity channel produces the inserted structures $H_3C-Zr-F$ and $H_2C=ZrHF$ experimentally detected. For the $Zr(^3F) + CH_3CN$ reaction, a similar two-step reaction scheme involving the radical fragments $ZrNC\cdot + \cdot CH_3$ explains the presence of the singlet complexes $H_3C-Zr-NC$ and $H_2C=Zr(H)NC$ revealed in the IR-matrix spectra upon UV irradiation.

Introduction

Recently, different reactions for small molecules with laser-ablated transition-metal atoms have been investigated under matrix-isolation conditions by IR spectroscopy.^[1-15] In particular, the product distributions for the reactions of several halomethanes $CH_{4-n}X_n$ ($n = 1-4$; $X = F, Cl$) and CH_3CN with atoms belonging to three transition series have been reported.^[4-15] In these reactions, inserted structures often arise from oxidative addition to the transition atom as well as methylidene and methylidyne complexes, which presumably emerge as a consequence of subsequent H or X migration to the metal center of the oxidative-addition intermediate. Remarkably, in the few cases

For instance, the $Zr + CH_3F$ reaction was investigated within a supersonic expansion by Soorkia et al.^[16] The products detected by these authors, which can be linked to the radical species F , CH_3 and $Zr-F$, do not match the inserted structures $H_3C-Zr-F$ and $H_2C=ZrHF$ determined for the same interaction under cryogenic conditions by Cho and Andrews.^[13] The detected products of the $Fe + CCl_4$ reaction also vary depending on the experimental conditions. The C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , $OCCL_2$, CO , $FeCl_2$, and $FeCl_3$ species can be obtained by dropping Fe atoms into CCl_4 deposited on a cold $FeO(111)$ surface.^[17] This offers better support for a radical mechanism involving one Fe atom and two CCl_4 molecules^[17,18] than for a mechanism involving high-oxidation-state complexes containing C-Fe bonds, such as those detected for the $Fe + CCl_4$ reaction in a solid-argon matrix.^[14]

Interestingly, for most of the interactions investigated under cryogenic conditions, the

spin multiplicity assigned to the products differs from the spin multiplicity of the reactants. For the reaction $\text{Zr}(^3\text{F}) + \text{CH}_3\text{F}$, the carbene complex detected in the IR matrix spectra was assigned to a singlet multiplicity,^[13] whereas, for the $\text{Fe}(^5\text{D}) + \text{CCl}_4$ reaction, the $\text{Cl}_2\text{C}=\text{FeCl}_2$ carbene complex was assigned a triplet multiplicity.^[14]

A different assignment for the spin multiplicity of the products with respect to the reactants has also been proposed for the interactions of transition-metal atoms with other molecules. For the reaction of laser-ablated zirconium atoms with CH_3CN , the methyldene compound $\text{H}_2\text{C}=\text{Zr}(\text{H})\text{NC}$ detected in the IR matrix spectra was assigned as a singlet state (despite the triplet multiplicity exhibited by the reactants).^[15]

The high-oxidation-state structures detected under cryogenic conditions for these interactions can be rationalized in terms of the recombination of radical species trapped in the matrix. For example, the radical species $\text{Zr-F}\cdot\text{CH}_3$ formed in the $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{F}$ reaction are expected to remain caged in the matrix, where they can recombine to yield the inserted structures $\text{H}_3\text{C-Zr-F}$ and $\text{H}_2\text{C}=\text{ZrHF}$. However, even when this mechanism seems plausible, the change in the spin multiplicity between the reactants and the products remains unclear.

To rationalize the products detected under different matrix conditions, different groups have studied these theoretical interactions using gas-phase-type model reactions in which the effect of the matrix is not explicitly included. The description by Soorkia et al. attained through CASPT2 calculations for the $\text{Zr} + \text{CH}_3$ reaction supports the formation of the $\text{CH}_3\cdot$ and $\cdot\text{Zr-F}$ radical species. However, stable structures for the inserted singlet species $\text{H}_3\text{C-Zr-F}$ and $\text{H}_2\text{C}=\text{ZrHF}$ were also detected in that investigation, even when connecting paths for the reactants and the products were not found.^[16] The interaction of $\text{Zr}(^3\text{F}) + \text{CH}_3\text{CN}$ has been modeled through DFT calculations.^[15,19,20] In all these studies it is assumed the existence of intersystem crossings (ISC) between the

potential energy surfaces belonging to the low-lying triplet and the singlet channels, such that the products detected under cryogenic conditions can be linked to the reactants through a single pathway. Whereas spin-orbit effects can help describe the interactions of heavy atoms, such as those belonging to the third-row transition series, this kind of relativistic effects are not expected to significantly influence the product distributions in reactions involving the first and second transition atoms.

Previously, we theoretically investigated the interactions of small molecules with representative and transition atoms.^[21-26] In reference 26, a two-reaction scheme was proposed to rationalize the triplet spin multiplicity assigned to the carbene products revealed under cryogenic conditions for the $\text{Ru}(^5\text{F}) + \text{CH}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 2,4$) reactions without invoking ISC between the electronic states of different multiplicities. According to this scheme, the first reaction evolves to the radical fragments $\cdot\text{Ru-F} + \cdot\text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$, which recombine in a confined medium, such as a cryogenic matrix, to form high-oxidation-state complexes. The key point of this scheme is that the quintuplet and triplet electronic states of the radical species $\cdot\text{Ru-F} + \cdot\text{CH}_{4-n}\text{F}_{n-1}$ vary only in the spin up or spin down of the methyl radical (i.e., the electronic configuration of the metal fragment is the same for both states). This feature allows the triplet channels to be switched in the second reaction, (besides those exhibiting the same multiplicity as the original reactants). The low-multiplicity paths explain the occurrence of carbene and carbyne species detected under cryogenic conditions.^[12]

Here, we performed a CASSCF-MRMP2 study on the interaction of $\text{Zr}(^3\text{F})$ with either CH_3F or CH_3CN to analyze the viability of two sequential radical reactions that can be used to rationalize the products revealed by infrared spectroscopy for the interactions observed under matrix conditions. In particular, the singlet high-oxidation-state carbene complex, $\text{H}_2\text{C}=\text{ZrHF}$ or

$\text{H}_2\text{C}=\text{Zr}(\text{H})\text{NC}$, detected as main product for each of these reactions after UV irradiation.^[13,15]

Methods

For the $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{F}$ reaction, CASSCF calculations were performed to explore the channels emerging from the ground triplet state and the first excited singlet state of the reactants that lead to the insertion of metal atoms into the C-F bond of the fluorinated molecule. Calculations were carried out to explore the channels connecting the reactants with the radical asymptotes $\text{CH}_3\cdot + \cdot\text{ZrF}$. The paths linking these radical species with the inserted $\text{H}_3\text{C-Zr-F}$ structure were also investigated. In addition, the energy profiles were calculated for the channels that lead from the $\text{H}_3\text{C-Zr-F}$ inserted structure to the carbene complex $\text{H}_2\text{C}=\text{ZrHF}$ through additional hydrogen migrations toward the metal atom.

Most of the stationary points detected for this interaction have been characterized as energy minima or transition structures through normal mode analyses performed at the CASSCF level. The connectivity between the energy minima has been confirmed through the intrinsic reaction coordinate scheme.^[27,28] The transition states for the pathways leading to the abstraction of the fluorine by the zirconium atom could not be determined. As discussed by others, the transition states for this type of interaction are elusive.^[29,30] Instead, the values for the energy barriers associated with the fluorine transfer to the metal atom were estimated using a similar procedure to that used in reference 30, which involves constrained geometry optimization calculations at fixed values for the $\text{H}_3\text{C} \cdots \text{F-Zr}$ distance.

The representative atoms were taken into account using the all-electron DEF2 TZVP Gaussian basis set developed by Weigend and Ahlrichs.^[31-33] For zirconium, the optimized Gaussian basis set optimized by the same authors was employed in conjunction with a previously published pseudopotential.^[34-36] To improve the evaluation of the energetics, CASSCF-MRMP2 single-point energy calculations were performed at all of the located stationary points. For the CASSCF calculations, an active space consisting of ten electrons in eight active orbitals was taken into account. The choice of the active space allowed approximately the same number of configuration state functions to be used in the CASSCF expansion for all of the electronic states investigated (almost 500 CSF's).

The pathways joining the triplet ground state and the first excited singlet state of the reactants $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{CN}$ with the observed species under cryogenic conditions were calculated with the previous data reported for this interaction by Cho and Andrews taken into account.^[15] The energy profiles reported by these authors were reproduced at the same level of theory (DFT-B3LYP) in order to improve the energy values of the stationary points through CASSCF-MRMP2 calculations. The DFT calculations were performed using the 6-311++G(3df,3pd) basis sets for the H, C, and N atoms and the SDD pseudopotential and basis set for the zirconium atom.^[36] Single-point energy calculations at the CASSCF-MRMP2 level of theory were performed using the basis sets and pseudopotentials described previously for the $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{F}$ reaction. For these calculations, an active space consisting of eight electrons in seven active orbitals was used (as for the $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{F}$ reaction, the dimension of this active space is also near 500 CSF's).

For each of the investigated interactions, the active space included the outermost valence electrons. The space was fixed for all of the points along the different cuts of the potential energy surfaces. Likewise, for both interactions the CASSCF active orbitals were employed as the active space for the perturbative treatment of the electron correlation.

The calculations were performed using the Gaussian 09 and GAMESS quantum chemistry codes.^[37,38]

Results and Discussion

$Zr(^3F, ^1D) + CH_3F$ reaction

All of the channels investigated for the approach of the Zr atom to the C-F bond of the fluoromethane molecule evolved to the radical species $Zr\cdot F + \cdot CH_3$. As shown in Table 1, each of the irreducible representations of the C_s symmetry group had asymptotes corresponding to the triplet and singlet radical products that were nearly degenerate. In fact, the energies for the electronic states $^3A'$ and $^1A'$ were only slightly lower than those corresponding to the electronic states belonging to the second irreducible representation. The most stable radical asymptote occurred at 37.5 kcal/mol below the ground state of the reactants. In the case of the $^3A'$ electronic state, the energy barrier separating the reactants from the radical fragments was only 18.2 kcal/mol. The height of the barriers for the remaining electronic states was slightly greater. Stable structures were detected for the inserted species $H_3C-Zr-F$ and $H_2C=ZrHF$. Even when some of these structures were approximately 100 kcal/mol below the ground-state reference (as shown later), pathways connecting the reactants with the inserted structures were not found.

These results resemble those previously obtained from the CASPT2 calculations of Soorkia et al. for the same interaction.^[16] The channels leading to the radical products can be useful for rationalizing the experimental data for the reaction of ablated zirconium atoms with CH_3F within a supersonic expansion because the $Zr\cdot F$ and $\cdot CH_3$ species can be linked to the products detected by the gas-phase determinations.^[16] However, they do not provide a plausible description of the process leading from the reactants to the $H_3C-Zr-F$ and $H_2C=ZrHF$ complexes detected under the matrix conditions^[13] (as well as theoretically).

Table 1. MCSCF-MRMP2 energies for the radical asymptotes $\cdot ZrF + \cdot CH_3$ and $\cdot ZrNC + \cdot CH_3$

$Zr+CH_3F$ C_s	$\cdot ZrF + \cdot CH_3$	$Zr+CH_3CN$ C_1	$\cdot ZrNC + \cdot CH_3$
$^3A'$	-37.5 (18.2)	3A	14.8
$^1A'$	-36.9 (21.9)	1A	13.8
$^3A''$	-35.7 (21.3)		
$^1A''$	-34.2 (23.6)		

Energies values (kcal/mol) are relative in each case to the ground state of the reactants. In parenthesis are shown the estimated values of the energy barriers for the abstraction reaction $Zr + CH_3F \rightarrow \cdot ZrF + \cdot CH_3$.

To analyze the paths that evolve to the inserted structures, we investigated the reactions leading to the recombination of the radical species $Zr\cdot F + \cdot CH_3$. Due mainly to the near degeneracy of the radical asymptotes (Table 1), this new set of reactions occurs along four different channels. Table 2 shows the dominant configurations exhibited by the radical species at each of the asymptotes obtained from the CASSCF-MRMP2 calculations. Notably, the triplet and singlet electronic states belonging to each representation have the same electronic configuration in the metal fragment; i.e., both asymptotic limits vary only in the spin up or spin down of the methyl radical. The common electron configuration of the $Zr\cdot F$ moiety suggests a two-reaction scheme for rationalizing the inserted $H_3C-Zr-F$ and $H_2C=ZrHF$

structures that are revealed in the IR matrix spectra.

Table 2. Main contributions to the triplet and singlet electronic states of the asymptotes involving the abstraction radical species $\cdot\text{ZrF} + \cdot\text{CH}_3$ and $\cdot\text{ZrNC} + \cdot\text{CH}_3$ as obtained from MCQDPT calculations.				
	Coefficient	Occupation		
$\cdot\text{ZrF} + \cdot\text{CH}_3$				
$^3\text{A}'$	0.95	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
$^1\text{A}'$	0.94	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow
ΔE	0.62	$(s)_{\text{Zr}}$	$d_{z^2-x^2}$	$(p_x-p_y)_c$
$\cdot\text{ZrNC} + \cdot\text{CH}_3$				
$^3\text{A}''$	0.94	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
$^1\text{A}''$	-0.96	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow
ΔE	0.60	$(s)_{\text{Zr}}$	$d_{xz} + d_{yz}$	$(p_x-p_y)_c$
$\cdot\text{ZrNC} + \cdot\text{CH}_3$				
$^3\text{A}'$	0.92	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
$^1\text{A}'$	0.91	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\downarrow
ΔE	0.44	$(s)_{\text{Zr}}$	$d_{y^2+z^2}$	$(p_x-p_y)_c$

The occupation and character of the outermost occupied active molecular orbitals for these contributions as well as the energy difference (kcal/mol) between the two multiplicity states are also provided.

According to this scheme, after the $\text{Zr-F}\cdot$ and $\cdot\text{CH}_3$ radical species have been obtained, a second set of reactions that lead to the recombination of these fragments to form the $\text{H}_3\text{C-Zr-F}$ inserted structure occurs in the confined medium. The recombination can occur along the triplet paths, thus preserving the

multiplicity of the original $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{F}$ reactants. However, as a consequence of the degeneracy of the triplet and singlet radical asymptotes, the recombination can also occur through the lower multiplicity channels arising from the interaction of radicals fragments with different spins

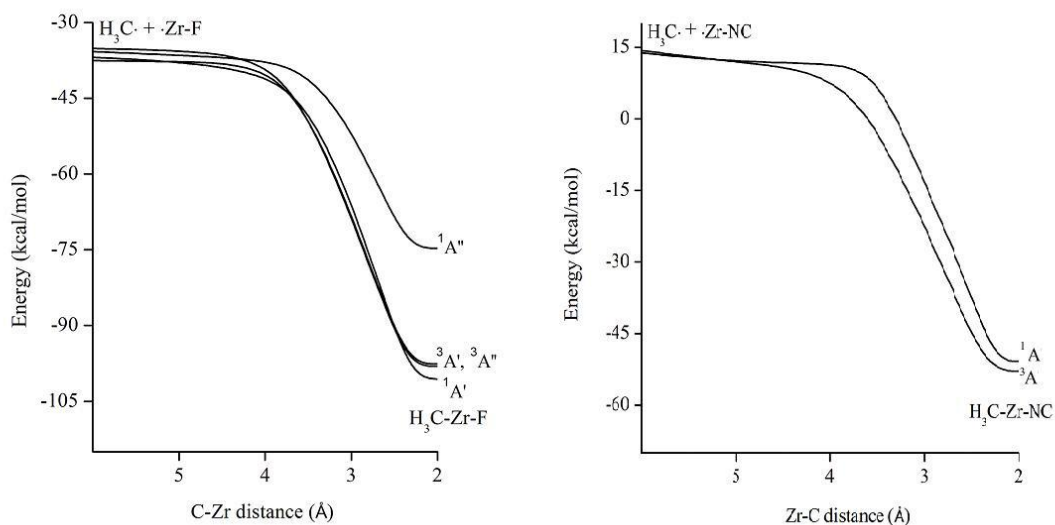


Figure 1. Energy plots for the radical rebounding leading to the inserted structures $\text{H}_3\text{C-Zr-F}$ and $\text{H}_3\text{C-Zr-NC}$ for the triplet and singlet electronic states emerging from the radical species $\cdot\text{Zr-F} + \cdot\text{CH}_3$ and $\cdot\text{Zr-NC} + \cdot\text{CH}_3$.

Figure 1 shows the potential energy curves for the recombination of the radical species. All of the channels evolve to stable inserted structures along barrierless paths. In accordance with the data provided in Table 3, the calculated energy for the $^1\text{A}'$ electronic state was only slightly less than the energy values corresponding to the triplet states, whereas the

energy for singlet state $^1\text{A}''$ was approximately 26 kcal/mol greater than that of the most stable singlet state. Interestingly, these energy values differed markedly from those reported by Soorkia et al.^[16] For example, the energy difference reported by these authors for the $^1\text{A}'$ and $^3\text{A}'$ electronic states was 72 kcal/mol.

Table 3. MCSCF-MRMP2 energies for the stationary points shown in Figures 2-3.

	Zr + CH_3F	$\cdot\text{ZrF} + \cdot\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C-Zr-F}$	Ts_1	$\text{H}_2\text{C=ZrHF}$			
$^3\text{A}'$	0.0	-37.5	-99.5	-55.8	-73.8			
$^1\text{A}'$	13.1	-36.9	-100.8	-73.2	-97.1			
$^3\text{A}''$	0.0	-35.7	-99.5	-53.1	-63.1			
$^1\text{A}''$	13.1	-34.2	-74.6	-39.8	-60.8			
	Zr + CH_3CN	Zr-NCCH_3	Ts_1	$\eta^2\text{-Zr(NC)-CH}_3$	Ts_2	$\text{CH}_3\text{-ZrNC}$	Ts_3	$\text{CH}_2=\text{Zr(H)NC}$
^3A	0.0	-20.7	-13.8	-37.6	-1.2	-53.3	-12.5	-25.1
^1A	13.4	-16.9	-12.5	-32.6	-8.7	-50.8	-28.8	50.8

Energies (kcal/mol) are relative to the ground state of the original reactants.

After the inserted structures are obtained from the recombination of the radical species, migration of one hydrogen atom to the metal atom produces the carbene compound $\text{H}_2\text{C}=\text{ZrHF}$ revealed in the IR matrix spectra.^[13] The energy profiles for the second set of reactions are shown in Figure 2. The relative energies at the stationary points and some of the relevant geometrical parameters at the energy minima are provided in Tables 3-4. In Figure 2, the most stable structure for methyldene complex was achieved through the $^1\text{A}'$ channel. The energy barrier separating both structures was 27.6 kcal/mol. For this electronic state, the carbene was slightly less stable than the inserted structure (by approximately 3 kcal/mol). The values for the height of the

barriers of the remaining states were greater (43.7 and 46.4 kcal/mol for the $^3\text{A}'$ and $^3\text{A}''$ electronic states, respectively, and 34.8 kcal/mol for the remaining singlet channel $^1\text{A}''$). The carbene structures obtained through these channels were far less stable than those corresponding to the $^1\text{A}'$ electronic state. However, a second state, $^1\text{A}''$, exhibiting a near-planar geometry was located below that corresponding to the twisted geometry emerging from the H-migration channel described previously. The energy difference between the singlet states belonging to the second irreducible representation is 15 kcal/mol. For the triplet multiplicity, no electronic states were detected below those emerging from the H-migration.

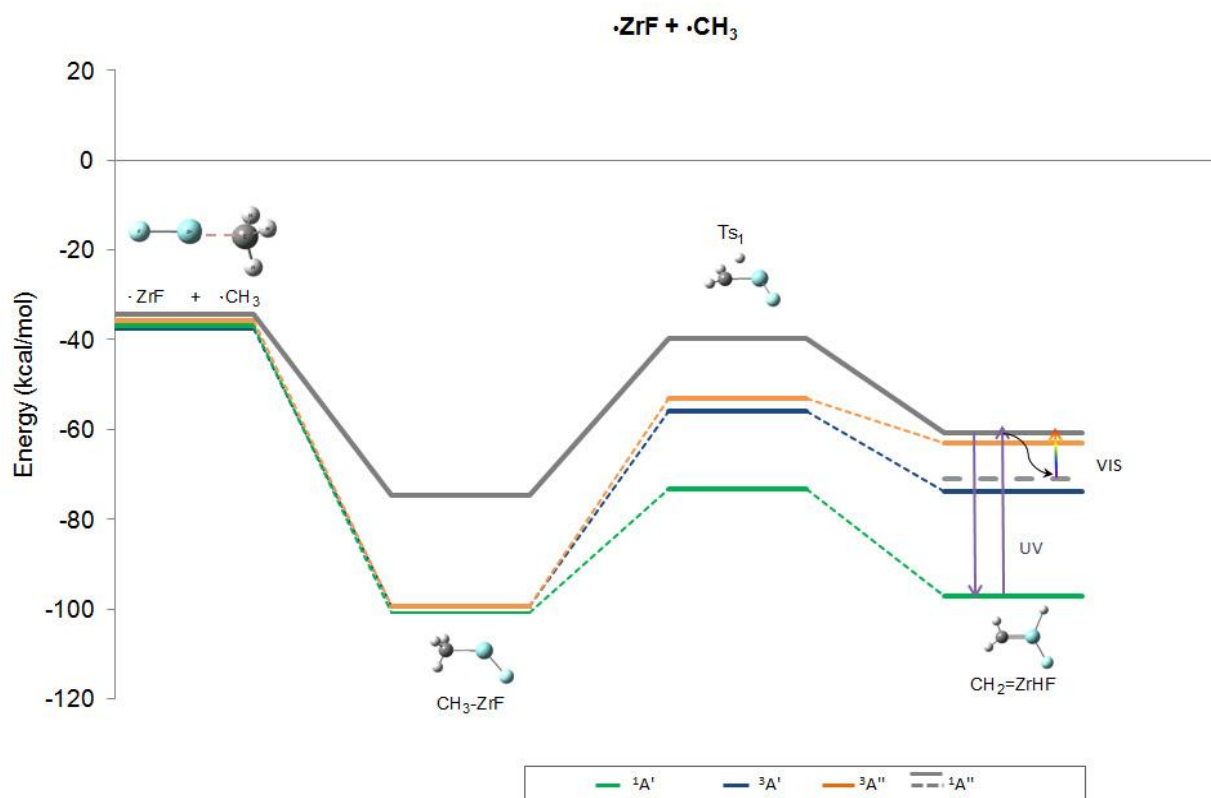


Figure 2. Energy profile for the paths connecting the inserted structures with high-oxidation carbene species through the triplet and singlet electronic states correlating with the radical fragments $\cdot\text{Zr-F} + \cdot\text{CH}_3$.

Thus, the proposed scheme consisting of two sequential reactions allows the rationalization of the singlet methyldene compound revealed under matrix conditions, without invoking intersystem crossings between the triplet and singlet potential energy surfaces. The key point of this scheme is that switching of the singlet channels in the radical recombination step occurs as a consequence of the degeneracy of the triplet and singlet $Zr-F\cdot + \cdot CH_3$ asymptotes, which differ only in the spin up or spin down of the methyl radical.

Importantly, this model can help rationalize the product conversions detected under photolysis radiation. According to the results obtained by Cho and Andrews, the product $H_3C-Zr-F$ rearranges to $H_2C=ZrHF$ under UV irradiation, increasing the concentration of the carbene by 80%.^[13] In agreement with our proposed two-reaction scheme, the $H_3C-Zr-F$ inserted structure can be reached along the four channels that emerge from the $Zr-F\cdot + \cdot CH_3$ radical species. In absence of UV irradiation, reaction along the $^1A'$ channel is expected to proceed until the carbene compound is produced because the energy barrier separating the inserted structure $H_3C-Zr-F$ and the methyldene complex is not sufficiently high (27.6 kcal/mol). The heights of the energy barriers for the remaining channels should prevent the carbene compound from being produced. Hence, the three channels for the reaction end when the $H_3C-Zr-F$ inserted structure is produced. However, upon UV irradiation, these channels can be active because the corresponding barriers can be surmounted, thus favoring an increase in the carbene concentration (near 75%).

According to our results, the experimentally detected photoreversible interconversion of different carbene structures can be related to the spin-allowed transitions between the two singlet electronic states of the carbene species, rather than the forbidden singlet-triplet transitions proposed in reference 13. As shown

schematically in Figure 2, UV irradiation can produce the second excited state, $^1A''$, from the lowest-lying $^1A'$ carbene structure. This carbene structure can, in turn, decay along a non-radiative path to the electronic state $^1A''$, which corresponds to the more stable planar carbene. Irradiation with visible light, however, should be sufficient to promote the inverse conversion.

Zr($^3F, ^1D$) + CH₃CN reaction

The two-sequential-reaction model involving the radical species can also be used to rationalize the product distributions detected under matrix-cryogenic conditions for the reaction of laser-ablated transition-metal atoms with other non-halomethane molecules. We have used this reaction scheme to explain the conversion of different high-oxidation-state products revealed in the IR matrix spectra for the $Zr + CH_3CN$ reaction after visible and UV irradiation.^[15]

Figure 3 shows the CASSCF-MRMP2 energy profiles for the channels emerging from the ground triplet state and the first low-lying singlet state of the reactants that lead to the species detected for this reaction under cryogenic conditions, mainly the zirconium η^2 -nitrile- π -complex $\eta^2-Zr(NC)-CH_3$, the methyl-isocyanide-inserted structure CH_3-ZrNC and the zirconium methyldene isocyanide $CH_2=Zr(H)NC$.^[15] The energy values for the stationary points appearing in this figure are provided in Table 3. The paths in Figure 3 resemble the energy profiles calculated for this interaction reported in previous studies.^[15,19,20] However, for all of the stationary points, the CASSCF-MRMP2 energy values were significantly higher than those obtained through the DFT calculations. Interestingly, the energies provided in Table 3 matched far better with those obtained from single-point energy calculations at the CCSD(T)/6-311++G(d, p) level of theory of the DFT optimized geometries of the stationary points.^[20]

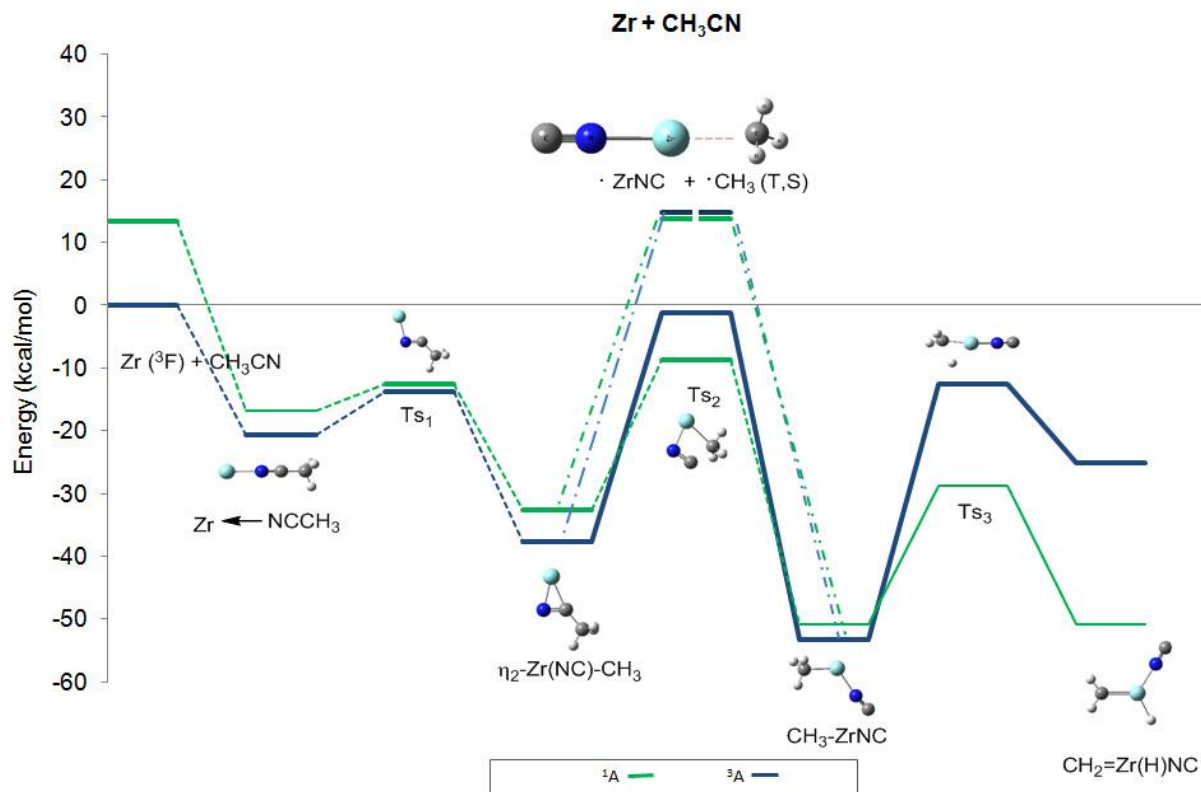


Figure 3. Energy profile for the paths connecting the reactants with the species detected under matrix-isolation cryogenic conditions.

As evident in Figure 3, the channel emerging from the triplet ground state of the reactants evolves to an electrostatic adduct that arises from the interaction between the zirconium and nitrogen atoms. This potential well was 20.7 kcal/mol less than the reactants. The experimentally detected η^2 -Zr(NC)-CH₃ species was reached from this adduct after the relatively small barrier of 7 kcal/mol was surmounted. The η^2 -Zr(NC)-CH₃ complex was 37.6 kcal/mol below the ground-state reference. It was separated from the CH₃-ZrNC-inserted structure by an energy barrier of 36.4 kcal/mol. Because of the height of this energy barrier, the inserted complex CH₃-ZrNC is unlikely to be reached from the η^2 -Zr(NC)-CH₃ structure. Hence, the reaction through this channel stops when this species is formed. Thus, the η^2 -Zr(NC)-CH₃ compound is expected

to be the main product for this reaction under cryogenic conditions.

The channel correlating to the first excited singlet state of the reactants exhibits a behavior at the first step of the reaction similar to the triplet channel, as stable structures for the electrostatic adduct and the pi complex η^2 -Zr(NC)-CH₃ are also attained through the low multiplicity pathway. However, for the singlet channel, the energy barrier separating the η^2 -Zr(NC)-CH₃ and the CH₃-ZrNC structures was only 23.9 kcal/mol. Hence, the reaction through this channel proceeds to the oxidative addition intermediate and attains the carbene complex because the energy barrier between these species is only 22 kcal/mol. Therefore, this channel explains the observed frequencies in the IR matrix spectra assigned to the CH₃-ZrNC-inserted structure and the weak absorption

bands associated with the $\text{CH}_2=\text{Zr}(\text{H})\text{NC}$ carbene complex.^[15]

Table 4. Geometrical parameters (deg and Å) for the inserted structures and the carbene complexes detected in the investigated interactions.					
structure	state	Angles F-Zr-C	Bond distances		
			Zr-F	Zr-C	C-F
$\text{H}_2\text{HC-Zr-F}$	^3A	228.1	1.93	2.23	3.80
$\text{H}_2\text{HC-Zr-F}$	^1A	113.1	1.89	2.18	3.39
$\text{H}_2\text{HC-Zr-F}$	^3A	236.6	1.93	2.18	3.63
$\text{H}_2\text{HC-Zr-F}$	^1A	246.7	1.89	2.23	3.45
HFC=ZrHF	^3A	122.7	1.93	2.19	3.62
HFC=ZrHF	^1A	117.8	1.94	1.99	3.36
HFC=ZrHF	^3A	128.4	1.93	2.22	3.75
HFC=ZrHF	^1A	120.12	1.92	2.27	3.64

Whereas the energy profiles in Figure 3 allow rationalization of the product distributions reported by Cho and Andrews for the reaction in the original spectra (after deposition), the conversion among the detected species after subsequent UV photolysis, as it was reflected in the significant decrease in the intensity of the pi absorption bands and an increase in the corresponding absorption of the methyldiene compound, could be better described in terms of the alternative mechanism involving the $\cdot\text{ZrNC}$ and $\cdot\text{CH}_3$ radical fragments. As shown in Table 1, the asymptote corresponding to the triplet state of the radical species $\cdot\text{ZrNC} + \cdot\text{CH}_3$ was 14.8 kcal/mol above the reactants. According to the data provided in this Table, the triplet and singlet asymptotes $\cdot\text{ZrNC} + \cdot\text{CH}_3$ were nearly degenerate (similar to the $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{F}$ reaction discussed in the preceding section). Importantly, both the triplet and singlet radical asymptotes exhibited the same configuration in the metal fragment. They differ only in the spin up or spin down of the methyl radical (Table 2). According to the data provided in Table 3, the energy difference between the triplet electronic state of the product $\eta^2\text{-Zr}(\text{NC})\text{-CH}_3$ and the asymptotes involving the radical species $\cdot\text{ZrNC}$ and $\cdot\text{CH}_3$ is 52.4 kcal/mol. Upon UV irradiation, the radical species can be formed. Under isolated matrix conditions, the trapped radicals recombine. Because of the degeneracy of the $\cdot\text{ZrNC} + \cdot\text{CH}_3$ triplet and singlet asymptotic limits, recombination can occur both through the triplet channel associated with the ground

state of the original reactants $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{CN}$ and along the singlet path. Figure 1 shows the plots for recombination of the radical species. Both of the multiplicity channels lead to the $\text{CH}_3\text{-ZrNC}$ inserted structures. After the singlet inserted structure is obtained, conversion to the carbene compound via H-migration can occur readily. Thus, this reaction scheme allows rationalization for the absence of pi absorption bands as well as for the slightly increase and the significantly strengthen of the absorption bands for the insertion and carbene complexes, respectively, as was determined experimentally for the reaction under UV irradiation.^[15]

The two-step radical reactions vs. spin-flip reaction schemes in modeling the confined-matrix reactions $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{F}$ and $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{CN}$.

Several authors have investigated theoretically the interaction of $\text{Zr} + \text{CH}_3\text{CN}$ to rationalize the products revealed under cryogenic conditions.^[15,19,20] On the basis of the results obtained from IR matrix determinations, which were supported by DFT calculations, Cho and Andrews proposed an energy profile that connects the ground state of the $\text{Zr}(^3\text{F}) + \text{CH}_3\text{CN}$ reactants with the detected species (primarily the $\eta^2\text{-Zr}(\text{NC})\text{-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-ZrNC}$, and $\text{CH}_2=\text{Zr}(\text{H})\text{NC}$ complexes).^[15] According to these authors, the interaction occurs along the triplet potential energy surface. At the final stage of the reaction, an intersystem crossing leads the methyldiene complex to its ground singlet state. In references 19 and 20, DFT energy profiles

were calculated for both the triplet and singlet channels emerging from the reactants. In reference 20, CCSD(T)/6-311++G(d, p) single-point energy calculations were performed using DFT optimized geometries of the stationary points. To explain the singlet methyldene complex detected under cryogenic conditions, both studies proposed pathways linking the triplet ground state of the reactants with the carbene compound arising from the intersystem crossing between the triplet and singlet lowest-lying potential energy curves.

Although the energy profiles for the Zr + CH₃F interaction have not been reported previously, a similar intersystem crossing should occur such that the reactants and the experimentally assigned singlet methyldene compound can be linked through a single-path reaction. The invoke of ISC represents an important drawback in the theoretical modeling of this type of interactions because spin-orbit effects are not expected to be important in the description of interactions involving first- or second-row transition-metal atoms, unlike reactions involving third-row transition-metal atoms or atoms of heavier elements.

In contrast to previous studies, we did not attempt to describe these interactions in terms of a single path joining the triplet ground state of the reactants with the singlet methyldene complex. Instead, we proposed a scheme consisting of two sequential radical reactions. This model implicitly takes into account the effect of the confinement medium and allows rationalization of the product distributions without invoking intersystem crossings between the triplet and singlet potential energy surfaces that arise from the reactants. The descriptions obtained through this scheme appear to be in very good agreement with experimental IR matrix spectral data related to the interactions.^[13,15] In particular, the proposed reaction scheme provides a plausible explanation for the product conversions observed for each of the interactions under UV irradiation.

As discussed previously, this model relies on the fact that the triplet and singlet radical asymptotes ($\cdot\text{ZrF} + \cdot\text{CH}_3$ or $\cdot\text{ZrNC} + \cdot\text{CH}_3$) are degenerate and differ only in the spin of the methyl radical. Thus, the recombination of the trapped radicals that occurs in the second reaction can switch the low-multiplicity channels, thereby leading to the singlet carbene structures that are detected for each of the interactions under cryogenic conditions. Notably, degeneracy of the radical asymptotes involving the radical species was detected in the simple interactions because the matrix was not modeled explicitly. Thus, because it is independent of the caging medium, the two-reaction scheme can also be applied to the description of this type of interaction in other confinement media and, presumably, in other confined reactions that involve trapped transition-metal radical species. For instance, two sequential radical reactions similar to those proposed here could be helpful for rationalizing the results obtained by Harris et al. for the recombination efficiencies of photo-chemically generated radical cage pairs containing Mo, Fe, and Ti in viscous solvents. These authors have suggested that no spin barrier exists to radical-radical recombination.^[39] Although not conclusive because the matrix has not been modeled explicitly, this scheme could represent an alternative to the two-state and multi-state reactivity models for the theoretical description of reaction systems involving transition-metal species in confined media.^[40,45]

Conclusions

A theoretical study using a gas-type model for the reactions Zr + CH₃F and Zr + CH₃CN was performed to rationalize the product distributions revealed from IR matrix-isolation determinations. According to the results obtained from this study, the interaction of zirconium with the fluoromethane molecule under cryogenic conditions can be described through a two-scheme radical reaction involving the $\cdot\text{Zr-F} + \cdot\text{CH}_3$ fragments. The key point of the proposed scheme is that, for these radical

species, the triplet and singlet asymptotes are degenerate and differ only in the spin of the methyl radical. This degeneracy enables the trapped radicals formed in the first reaction to recombine along singlet paths, which are related to the CH₃-Zr-F and CH₂=ZrHF high-oxidation-state structures.

Whereas the CH₃-ZrNC and CH₂-Zr(H)NC singlet structures detected under matrix-isolation conditions for the Zr + CH₃CN reaction can be rationalized in terms of the channel emerging from the first excited singlet state of the reactants, the conversion between the observed products under UV irradiation appears to better fit a two-scheme radical reaction involving the ZrNC + CH₃ radical fragments.

Unlike previous studies related to these interactions, the product distribution observed for both interactions under cryogenic conditions were rationalized without invoking intersystem crossings between the triplet and singlet potential energy surfaces.

Acknowledgments

This research was supported by the Universidad Nacional Autónoma de México (DGAPA-IN114512-2). We would like to thank DGCTIC-UNAM for the use of the KanBalam supercomputer. A.E. Torres and G. Castro gratefully acknowledge CONACYT for their graduate scholarships (245467 and 288877, respectively).

Keywords: intersystem-crossings· radical-recombination· transition-metals· trapped-radicals· carbene.

References and Notes

1. X. Liu, X.F. Wang, Q. Wang and L. Andrews, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2013**, *15*, 9823-9832.
2. X. Liu, X.F. Wang, Q. Wang and L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7415-7424.
3. H.-G. Cho, J. T. Lyon, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 11880-11887.
4. H.-G. Cho, L. Andrews, *Dalton Trans.* **2009**, *30*, 5858-5866.
5. H.-G. Cho, L. Andrews, *Organometallics* **2009**, *28*, 1358-1368.
6. H.-G. Cho, L. Andrews, B. Vlasisavljevich, L. Gagliardi, *Organometallics* **2009**, *28*, 5623-5632.
7. H.-G. Cho, L. Andrews, B. Vlasisavljevich, L. Gagliardi, *Organometallics* **2009**, *28*, 6871-6879.
8. H.-G. Cho, L. Andrews, *Organometallics* **2010**, *29*, 2211-2222.
9. H.-G. Cho, L. Andrews, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5478-5489.
10. H.-G. Cho, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8056-8068.
11. H.-G. Cho, L. Andrews, *Organometallics* **2011**, *30*, 477-486.
12. H.-G. Cho, L. Andrews, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *16*, 2537-2549.
13. H.-G. Cho, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10485-10492.
14. H.-G. Cho, J.T. Lyon, L. Andrews, *Organometallics* **2008**, *27*, 5241-5251.
15. H.G. Cho, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 891-897.
16. S. Soorkia, C. Pothier, J.M. Mestdagh, B. Soep, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5655-5665.
17. G. S. Parkinson, Z. Dohnálek, R.S. Smith, B.D. Kay, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1818-1829.
18. D.M. Camaioni, B. Ginovska, M. Dupuis, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1830-1836.
19. Q. Li, X-Y. Chen, Y-X Qiu, S-G Wang, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 5019-5025.
20. Y. Jin, Y. Wang, D. Ji, *Comp. Theor. Chem.* **2013**, *1011*, 75-81.
21. F. Colmenares, H. Torrens, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10587-10593.
22. F. Colmenares, *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 1513-1519.

23. E. Bernabé, O. Méndez, F. Colmenares, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 188-192.
24. O. Méndez, F. Colmenares, *Chem. Phys. Chem.* **2010**, *11*, 1909-1917.
25. G. Castro, A.E. Torres, F. Colmenares *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *504*, 113-117.
26. A.E. Torres, O. Méndez and F. Colmenares, *RSC Advances.* **2013**, *3*, 11607.
27. C. Gonzalez, H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523-5527.
28. C. Gonzalez, H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5853-5860.
29. G.O. Jones, P. Liu, K.N. Houk, S.L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6205–6213.
30. H.Z. Yu, Y.Y. Jiang, Y. Fu, L. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18078–18091.
31. F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
32. D. Feller, *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 1571-1586.
33. K.L. Schuchardt, B.T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T.L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045-1052.
34. M. Kaupp, P.V. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1360.
35. M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor.Chim. Acta*, **1989**, *75*, 173-194.
36. D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chem. Acc.* **1990**, *77*, 123-141.
37. 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, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347-1363.
38. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A., Jr. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, E. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.1; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
39. J.D. Harris, A.B. Oelkers, D.R. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6255-6262.
40. D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 139–145.
41. P. Gütllich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 419–427.
42. P. Gütllich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*, 839–879.
43. R. Poli, J.N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 1–8.
44. J.N. Harvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 331–343.
45. Q. Li, Y-X. Qiu, X-Y.Chen, W. H. E. Schwarz, S-G. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6833–6841.

i

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 04510.

ii

Present Address: Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA, 02139.