



## Estudio teórico de las reacciones de activación del enlace C-H y Si-H mediante CpMCO (M= Rh y Co).

Guadalupe Castro<sup>1</sup>, Fernando Colmenares<sup>2</sup>.

<sup>1,2</sup> Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

e-mail: [lunamgcg@hotmail.com](mailto:lunamgcg@hotmail.com)

Recientemente, se han investigado reacciones de compuestos de metales de transición con moléculas orgánicas en distintos medios confinados, que son de interés en el contexto de la activación de enlaces químicos que exhiben una baja reactividad.<sup>1,2</sup> Interesantemente, para algunas de estas interacciones la multiplicidad de espín asignada a los productos es diferente de la correspondiente a los reactivos en estado basal.

En la presente contribución se discuten los resultados obtenidos de un estudio teórico MCSCF-MRMP2/def2-TZVP para las reacciones del compuesto CpMCO (M = Co y Rh) con metano y trimetilsilano, con la finalidad de analizar las etapas de reacción que podrían determinar la diferencia de la multiplicidad de espín entre productos y reactivos. A diferencia de estudios previos basados en modelos tipo "spin-flip" que consideran la interacción entre estados de diferente multiplicidad, en este trabajo se propone un esquema de dos reacciones secuenciales en las que participan especies radicales.<sup>3</sup> Se encontró que en una primera reacción las especies CpCoCO y trimetilsilano en su estado basal triplete pueden formar los radicales  $\cdot\text{CpCoCOH}$  y  $\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Las asíntotas correspondientes a los estados triplete y singulete de los fragmentos radicales son prácticamente degeneradas y son accesibles energéticamente. Si el medio de reacción confina a los radicales mencionados puede ocurrir una segunda reacción de recombinación de radicales. Debido a la degeneración de las asíntotas dicha recombinación puede proceder mediante el canal singulete que conduce al producto CpCoCOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H detectado experimentalmente. De acuerdo con los resultados obtenidos la reacción de CpCoCO con metano no ocurre debido a que los radicales correspondientes son inaccesibles energéticamente. Por otro lado, las reacciones de CpRhCO mencionadas proceden a través del canal singulete mediante una inserción directa del metal en el enlace C-H.

Referencias: 1. P. E. M. Siegbahn, J. Am. Chem. Soc. **1996**, 118, 1487-1496.

2. P. T. Snee, C. K. Payne, K. T. Kotz, H. Yang, C. B. Harris, J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 2255-2264.

3. A. E. Torres, G. Castro, R. Pablo-Pedro, F. Colmenares J. Comput. Chem. **2014**, 35, 883-890.