



Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas  
Universidad de Chile  
Chile

**Reducción Catalítica De CO<sub>2</sub> Por Pares Frustrados de Lewis:**

**Un Estudio Basado En La TFD Conceptual-Computacional**

**Tesis presentada para optar al título de Químico**

**Pedro Rubio Gallardo**

Director: Pablo Jaque Olmedo  
Co-Director: Gerald Zapata Torres

**Santiago-Chile, 2021**

**Para mis seres queridos**

*"Prediction is very difficult, especially about the future"*

*Arthur K. Ellis*

# 1. Agradecimientos

Doy gracias a Dios por tener la oportunidad de realizar un trabajo desafiante, del punto de vista científico, como también académico. Gracias al Dr. Pablo Jaque por su ayuda infinita, en la introducción a los conceptos de química teórica-computacional, por su labor docente y en la revisión de este trabajo. Un profundo agradecimiento al Dr. Gerald Zapata, por disponer del espacio físico (la Unidad Gráfica Molecular y unidades de cálculo) y por generar un ambiente propicio para la investigación. Sin ellos este trabajo no hubiera concluido. También agradezco al Dr. Renato Contreras y Dr. Fernando Mendizabal por acceder a revisar este trabajo, pese a las adversas circunstancias de pandemia.

Estos agradecimientos se extienden a mis compañeros de laboratorio, a Douglas Matthes; por su experiencia en cálculos computacionales y gestor importante de unión del grupo e Yvo Flores, por aportar su experiencia y mantener un carácter agradable en el laboratorio. También gracias a Alfredo Díaz, que también fue un apoyo importante en su instancia de tesis de pregrado, a Kevin Urrutia por su experiencia en química computacional y a Dr. César Barrales, por aportar con la corrección de algunos errores y por su experiencia. Gracias a mi familia (Pedro Rubio, Leonora Gallardo y Micaías Rubio), por su gran amor en este periodo y a mi amada Elizabeth Leyton por darme su apoyo incondicional.

Finalmente, agradecer al proyecto FONDECYT regular N°1181914, quien financió esta investigación.

## 2. Resumen

El CO<sub>2</sub> es sin lugar a duda una preocupación en el contexto de la química ambiental, por su contribución al calentamiento global y por su carácter inerte. Los esfuerzos se centran en la búsqueda de formas para su reutilización y/o eliminación del ambiente. La química teórica-computacional son capaces de otorgar el marco teórico y la filosofía de trabajo, para el diseño de reacciones químicas limpias para el ambiente.

El desafío se centra en la síntesis de nuevas moléculas capaces de captar el CO<sub>2</sub>, para luego reducirlo en pasos posteriores. En este contexto, los Pares Frustrados de Lewis juegan un papel fundamental en la activación de moléculas inertes, al presentar una parte aceptora y dadora de electrones (ácido y base de Lewis), son capaces de polarizar enlaces, promoviendo la ruptura de éstos o simplemente activarlos para una reducción posterior.

El desarrollo de los FLP va ligado al aumento de la naturaleza de los ácidos y bases de Lewis y también al tamaño de los sustituyentes adyacentes en los centros reactivos, sin profundizar en los límites asociados a estos cambios. Para entender como funcionan estos sistemas se modeló, teóricamente, la reducción catalítica de CO<sub>2</sub> utilizando FLP basado en diboranos fuertemente electrofílicos reportados por Erker en el 2019, de CO<sub>2</sub> por medio de sustituciones de los centros ácidos y básicos.

Mediante herramientas computacionales y el uso de software Gaussian09, se realizaron cálculos de estructura electrónica, optimización de geometría, obtención de estados de transición y determinación del perfil de energía potencial basado en TFD, con el uso del funcional de intercambio-correlación meta-híbrido desarrollado por el grupo de Minnesota, M06-2X combinado con el conjunto de funciones bases de Karlsruhe, Def2-TZVPP.

Primeramente se realizó un estudio sobre la reactividad de CO<sub>2</sub> y demostró que la variación del ángulo O-C-O es un paso importante en el proceso de activación y es determinante para la localización del estado de transición. Mediante el escalado del FLP reportado por Erker en 2019, determinó que el modelo más pequeño (FLP tipo BP) fue el adecuado del punto de vista estructural, electrónico y proporción costo/tiempo computacional para modelar la reducción de CO<sub>2</sub>. La reducción de FLP tipo BP ocurrió en 2 etapas elementales, siendo la primera, la etapa determinante de la reacción con una barrera de 13,5 kcal/mol. Los procesos ocurren por una previa disociación de la estructura diborano que compone al FLP, donde se ven favorecidas las interacciones a través del enlace. Posteriormente se realizó el cambio de centros reactivos, B por Al y P por N (FLP tipo BN, AlP y AlN) donde se observaron 2 etapas elementales. El FLP tipo BN muestra una disminución de las barreras energéticas, puede ser un sustituto fiable del puntos de vista experimental. De la misma forma, los FLP tipo Al, que presentan mayor la acidez y oxofilia, propiedades fundamentales en la activación de CO<sub>2</sub>. El uso del modelo de distorsión/interacción nos muestra que, los FLP tipo Al tienen una alta energía de distorsión, contrabalanceada por una energía de interacción similar, que otorga la factibilidad cinética en la primera migración de un átomo de H. En base al análisis de las etapas cinéticas, la primera etapa es determinante para la reducción de CO<sub>2</sub>, otorgando a los FLP tipo Al, la mayor reactividad frente a la reducción de CO<sub>2</sub>. La integración del modelo de distorsión/interacción con el modelo de tramo energético, determinó la fiabilidad catalítica del proceso, que a su vez fue asociado a la reactividad de los FLP libres, dando información predictiva sobre un posible sustituto experimental en un ciclo de reducción/liberación de CO<sub>2</sub> reducido.

# Índice

<b>1. Agradecimientos</b>	<b>2</b>
<b>2. Resumen</b>	<b>3</b>
<b>3. Introducción</b>	<b>8</b>
3.1. Concepto e Historia de los Pares Frustrados de Lewis . . . . .	8
3.2. FLP activando H <sub>2</sub> . . . . .	10
3.3. Desafíos de FLP en la activación de CO <sub>2</sub> . . . . .	11
3.4. Importancia de la química teórica en el desarrollo de los FLP . . . . .	14
3.5. Hipótesis . . . . .	15
3.6. Objetivos . . . . .	15
3.6.1. Objetivos Generales . . . . .	15
3.6.2. Objetivos Específicos . . . . .	15
<b>4. Marco teórico</b>	<b>16</b>
4.1. Teoría del Funcional de la Densidad . . . . .	16
4.2. TFD conceptual . . . . .	16
4.3. Análisis de Orbitales Naturales, NBO . . . . .	18
4.4. Interacciones No-Covalentes, NCIplot . . . . .	20
4.5. Fuerza de la reacción . . . . .	21
4.6. Modelo de distorsión/interacción-activación . . . . .	22
<b>5. Metodología</b>	<b>24</b>
<b>6. Resultados y discusión</b>	<b>25</b>
6.1. Propiedades Estructurales y Electrónicas de CO <sub>2</sub> y de FLP. . . . .	25
6.1.1. Caracterización teórica de CO <sub>2</sub> . . . . .	25
6.1.2. Selección de Modelo de FLP para Estudios de Reactividad . . . . .	28
6.2. Mecanismo de activación y reducción de CO <sub>2</sub> : ET, IRC, SCAN . . . . .	34
6.3. Reducción de CO <sub>2</sub> . . . . .	34
6.3.1. Formación del Complejo R1 . . . . .	35
6.3.2. Caracterización de los Estados de Transición para la Reducción de CO <sub>2</sub> . . . . .	39
6.4. Análisis del Descriptor Dual de Reactividad Química . . . . .	42
6.5. Análisis de la Fuerza de la reacción para IRC1 e IRC2 . . . . .	44
6.6. Origen de las Barreras de Energía: Análisis NBO . . . . .	47
6.7. Efecto de la Acidez/Basicidad en la Reducción de CO <sub>2</sub> . . . . .	50
6.7.1. Formación de FLP Isoestructurales al Diborano. . . . .	50
6.8. Reducción de CO <sub>2</sub> por FLP Isoestructurales de Diborano. . . . .	54
6.8.1. Formación del Complejo R1 . . . . .	55
6.8.2. Caracterización de los Estados de Transición . . . . .	60
6.8.3. Perfiles de Reacción: $V(\zeta)$ , $F(\zeta)$ y $\kappa(\zeta)$ . . . . .	66
6.8.4. Análisis Basado en el Modelo de Distorsión e Interacción. . . . .	72
6.8.5. Modelo de Tramo Energético: Cambio de Frecuencia, TOF. . . . .	74

<b>7. Conclusiones</b>	<b>79</b>
<b>8. Apéndice</b>	<b>86</b>
8.1. Desarrollo de los postulados de DFT . . . . .	86
8.2. DFT conceptual: Obtención de índices de reactividad desde ecuación funcional . . . . .	87

## Índice de figuras

1.	Reacciones no convencionales de Ácidos y Bases de Lewis. . . . .	9
2.	Reacción para formación de FLP no convencional. . . . .	10
3.	Síntesis reportada por Stephan et al 2006. . . . .	11
4.	Captura reversible de CO <sub>2</sub> por FLP inter e intramolecular. . . . .	12
5.	Reducción de CO <sub>2</sub> por FLP. . . . .	12
6.	Reacción de CO <sub>2</sub> con bis-boranos. . . . .	13
7.	Reacción de CO <sub>2</sub> con (Fmes)BH <sub>2</sub> . . . . .	14
8.	Esquema sobre transformaciones en análisis NBO [37] . . . . .	20
9.	Energía potencial, fuerza de la reacción y constante de fuerza para una reacción sincróna . . . . .	22
10.	Esquema de distorsión/interacción, adaptación de Paton y col. [44] . . . . .	23
11.	Descriptor dual para CO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> distorcionado, CO <sub>2</sub> H <sup>-</sup> , CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>2-</sup> y CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> en orden descendente, con superficies electrofílicas (color púrpura) y nucleofílicas (color cian). . . . .	27
12.	Esquema sobre sustituciones en los modelos para exploración de propiedades	29
13.	Visualización de orbitales frontera HOMO-LUMO para modelo 1(a) y 7(b) y (c)Esquema energético de orbitales frontera para los modelos 1 y 7 . . . . .	32
14.	Descriptor dual de reactividad química, con las aproximación de diferencias finitas para los modelos 1-7. . . . .	33
15.	Activación y reducción de CO <sub>2</sub> . . . . .	35
16.	Geometría estados de transición para la reducción de CO <sub>2</sub> . . . . .	39
17.	Interacciones obtenidas en NCIPLOT para ambos estados de transición . . . . .	40
18.	Descriptor dual para ET1 y ET2. Aproximación de orbitales frontera (a), aproximación de diferencias finitas(b) . . . . .	43
19.	Fila 1: IRC1, Fuerza de la reacción y constante de fuerza a través de IRC1. Fila 2: IRC2, Fuerza de la reacción y constante de fuerza a través de IRC2	46
20.	Cambios estructurales para la reducción de CO <sub>2</sub> . . . . .	47
21.	Cargas atómicas naturales a lo largo del IRC para las dos etapas elementales	49
22.	Esquema sobre sustituciones en los modelos para exploración de propiedades	50
23.	Perfil de energía libre para la reducción de CO <sub>2</sub> con FLP isoestructurales de diborano . . . . .	55
24.	$\Delta E_{estb}$ vs $\Delta E_{prep}(FLP)$ , $\Delta E_{estb}$ vs $\Delta E_{prep}(CO_2)$ y $\Delta E_{prep}(FLP)$ vs $\Delta E_{int}$	57
25.	Primera y segunda etapa para la reducción de CO <sub>2</sub> . . . . .	68
26.	Energía potencial, fuerza de la reacción y constante de fuerza para la primera etapa de reducción de CO <sub>2</sub> usando FLP basados en B (a la izquierda) y Al (a la derecha). . . . .	69
27.	Energía potencial, fuerza de la reacción y constante de fuerza para la segunda etapa de reducción de CO <sub>2</sub> usando FLP basados en B (a la izquierda) y Al (a la derecha). . . . .	70
28.	Cambios estructurales, comparación para los diferentes sitios reactivos para la reducción de CO <sub>2</sub> . . . . .	71
29.	Análisis de distorsión/interacción para ET1 y ET2 en los FLP basados en B y Al . . . . .	72
30.	Relación entre afinidad por F y electrofilia para monómeros FLP . . . . .	77

31.	Tendencia de TOFdist y TOFint vs la acidez y la electrofilia de los sistemas FLP . . . . .	78
32.	Relaciones lineales de energía libre . . . . .	78

### 3. Introducción

En principio, la química se basa en la transformación de la materia. Conforme transcurre el tiempo y progresa la investigación, se obtiene una mayor comprensión de las estrategias de síntesis, caracterización y aplicaciones de los compuestos químicos. Sin embargo, en muchos aspectos no se ha lidiado con las consecuencias de estas transformaciones, por lo tanto, todo el conocimiento ha colapsado en un problema sin retorno. Los contaminantes de todo tipo, tanto gases de efecto invernadero, como combustibles fósiles y aceites, han puesto en extrema alerta a la comunidad científica, lo que ha llevado a tomar medidas para tratar de revertir estos hechos. El boletín de gases de efecto invernadero de la Organización Mundial Meteorológica de 2018 [1], muestra que aunque disminuyan los gases CFC-11, contaminantes atmosféricos, como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y otros, han aumentado de manera considerable. Este cambio, se puede medir por un indicador llamado forzamiento radiativo, que se define como: “la diferencia entre la insolación absorbida por la tierra y la irradiada de vuelta al espacio”. Específicamente el CO<sub>2</sub>, es el responsable del 66 % de forzamiento radiativo y del 82 % del incremento de este indicador en los últimos años, por lo tanto, es importante hacernos cargo como sociedad de la emisión, e idear estrategias para la disminución de éste. Bajo este esquema de diseño, los químicos tienen como desafío, tomar acciones sobre el efecto de contaminantes en el medio ambiente, por lo tanto, aplicar estrategias inteligentes para impedir la influencia catastrófica humana sobre la naturaleza.

#### 3.1. Concepto e Historia de los Pares Frustrados de Lewis

En el año 1923, Gilbert N. Lewis publica una monografía llamada “*Valence and the Structure of Atoms and Molecules*” [2], en ella extiende la definición clásica de ácido-base de Arrhenius (ácido o base es una sustancia que cede o acepta iones hidrógenos); a una definición como: “una base es una sustancia que dona un par solitario de electrones, que puede usarse para completar el grupo estable con otro átomo (enlace dativo) en forma opuesta, una sustancia ácida es una que puede emplear un par solitario de otra molécula, para completar un grupo estable”. En otras palabras, la base de Lewis (BL) proporciona un par de electrones para un enlace químico y el ácido de Lewis (AL) es la sustancia que acepta tal par de electrones. Un ejemplo clásico de este comportamiento, es la combinación de amoníaco (NH<sub>3</sub>) y borano (BH<sub>3</sub>) para formar el aducto clásico borazano (H<sub>3</sub>B–NH<sub>3</sub>) (Ecuación 1). Al aplicar conceptos de orbitales moleculares, las moléculas ácidas presentan un bajo LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, por sus siglas en inglés) mientras que las bases tienen un alto HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*, por sus siglas en inglés). Este concepto se extiende casi como un axioma, para entender muchas reacciones en química inorgánica, química de coordinación y química orgánica.



En 1942 Brown y colaboradores [3], describieron la primera aparición de una excepción a la descripción de Lewis, en trabajos anteriores se reportó que la reacción de trifloruro

de boro,  $\text{BF}_3$ , con Lutidina (2,6 dimetilpiridina,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{Me}_2\text{N}$ ) formaba el aducto de Lewis (Ecuación 2). Sin embargo, la combinación de Lutidina con trimetilborano ( $\text{BMe}_3$ ) falló en formar un aducto clásico (Ecuación 3). Este comportamiento, fue atribuido a la congestión estérica resultante de los grupos metilo, tanto en el ácido como en la base. Sin embargo, este nuevo hallazgo no fue investigado en profundidad. Posteriormente, Witting y Benz [4] demostraron que la combinación de trifenilfosfano y trifenilborano en presencia de benceno, no forma el aducto de Lewis, pero deja evidencia de la formación de una especie zwitteriónica (Figura 1(a)). En 1960 el trabajo de Tochtermann [5], describió la adición de un anión tritilo ( $\text{Ph}_3\text{C}^-$ ) y trifenilborano ( $\text{Ph}_3\text{B}$ ) a butadieno, formando  $\text{Na}[\text{Ph}_3\text{CCH}_2(\text{BPh}_3)\text{CHCH}_2]$  a la expectativa de que fuera un iniciador de una polimerización de butadieno, y por lo tanto un aducto de Lewis. Como esta combinación no se produjo, este hecho fue denominado “*antagonistisches Paar*” (“pareja antagónica” en alemán), aquí nace el concepto de FLP (*Frustrated Lewis Pair*, con sus siglas en inglés). Otros ejemplos de comportamientos no convencionales de ácidos y bases de Lewis aparecieron, a fines de la década de los 90, Erker y colaboradores [6], describieron la reactividad de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  y  $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})\text{Ph}$  (ver Figura 1(d)). Esta combinación da lugar de un aducto clásico a temperatura ambiente, pero al aplicar calor ocurre un reordenamiento en donde este complejo se disocia formando una sal zwitteriónica.

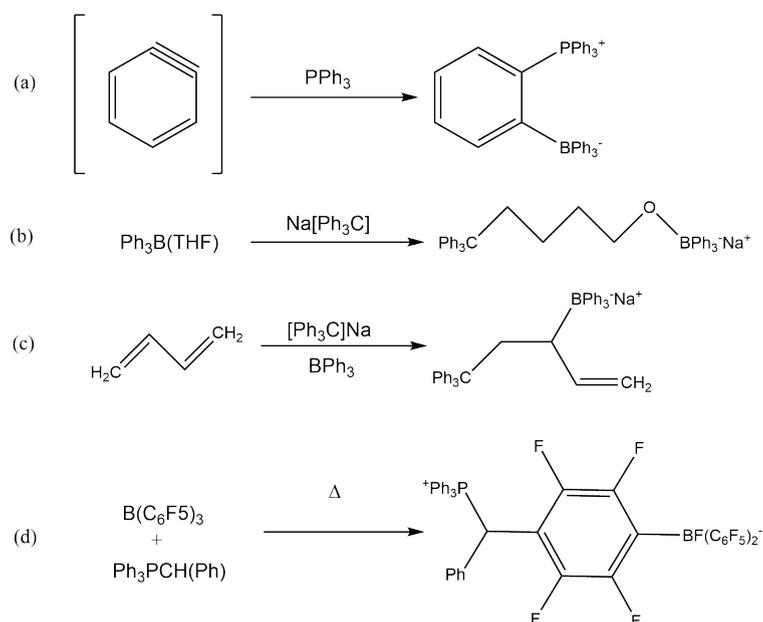


Figura 1: Reacciones no convencionales de Ácidos y Bases de Lewis.

En trabajos posteriores, Stephan y colaboradores [7], describieron las reacciones de fosfinas terciarias con  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  [8] (ver Figura 2), mostrando que la congestión estérica se opone a la formación del clásico enlace P-B dativo. Las especies zwitteriónicas, pueden ser preparadas variando la temperatura.

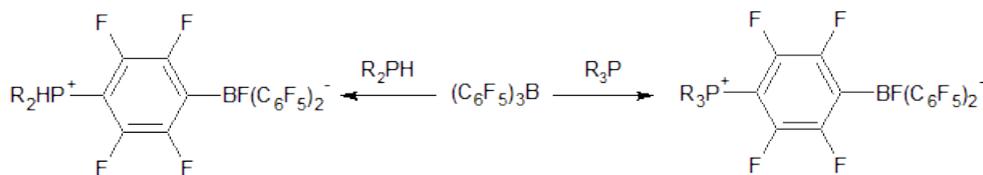


Figura 2: Reacción para formación de FLP no convencional.

### 3.2. FLP activando H<sub>2</sub>

Como un acontecimiento sin precedentes, en 2006 Stephan y colaboradores [9] observaron la pérdida de H<sub>2</sub>, al calentar a 150 °C una disolución de [Mes<sub>2</sub>PH]<sup>+</sup>-(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)-[BH(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> y la concomitante formación del aducto fosfanaborano, el cual reversiblemente activó H<sub>2</sub> a una temperatura de 25°C, resultando en la primera activación de un enlace H-H por un sistema no metálico (ver Figura 3).

Este hecho es bastante sorprendente, debido a la naturaleza del enlace H-H, el cual se rompe heterolíticamente generando hidruro y protón, y además, porque es una tarea realizada principalmente por sistemas metálicos. Recientemente, se han reportado evidencias experimentales que la activación del enlace H-H por ciertos sistemas FLP puede proceder por un camino homolítico. [10] Aun cuando este descubrimiento fue accidental, las investigaciones se dirigieron en la búsqueda de análogos que presenten igual desempeño en la activación de H<sub>2</sub>. En este contexto, se sintetizaron análogos reemplazando los grupos 2,4,6 trimetilfenil (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>3</sub> ó Mes) adyacentes al fósforo por grupos ter-butil (tBu), con resultados fallidos para la liberación de H<sub>2</sub>. En otros reportes, se probaron sustituciones de los grupos adyacentes por complejos fosfino-ferroceno [11], como también la reacción de tBu difosfinas con B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> [12] y (o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>3</sub>P con B(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)<sub>3</sub> [13], todos con buen desempeño. Adicionalmente, se observó que es necesario un balance entre la basicidad y la acidez combinadas con el grado de congestión estérica para la activación de H<sub>2</sub>.

Se han propuesto dos modelos teóricos que explican la polarización del enlace H-H. El primero de ellos corresponde a un modelo de transferencia de electrones, propuesto por Pápai y col. [14] [15], éste asume la formación de un complejo de encuentro entre AL · · · BL que interactúa con H<sub>2</sub>, polarizando el enlace H-H en una manera concertada. Un análisis basado en orbitales moleculares indica una transferencia de electrones simultánea desde el par solitario de la BL hacia el orbital antienlazante H-H σ\* (H<sub>2</sub>) y desde el orbital enlazante H-H σ(H<sub>2</sub>) hacia el orbital p vacío del AL. Resultando en el debilitamiento del enlace H-H y su subsecuente ruptura. Un segundo mecanismo fue propuesto por Grimme y col. [16], el cual fue acuñado con el término de modelo campo eléctrico. Éste asume que el complejo de encuentro es formado por interacciones no-covalentes secundarias (dispersión y enlaces de hidrógeno), el cual crea un campo eléctrico que polariza la molécula de H<sub>2</sub> para posteriormente disociarla heterolíticamente.

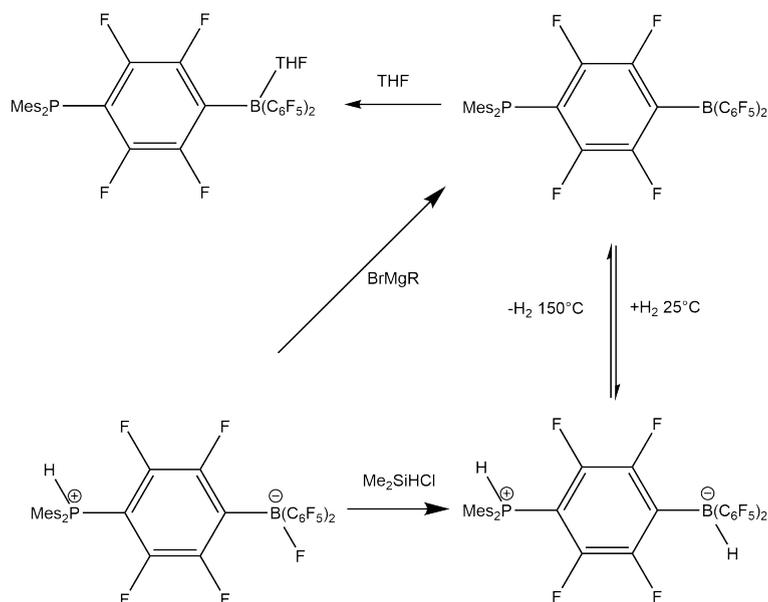


Figura 3: Síntesis reportada por Stephan et al 2006.

### 3.3. Desafíos de FLP en la activación de $\text{CO}_2$

Los desafíos de la química están relacionados con el diseño de estrategias para disminuir las emisiones de contaminantes al ambiente. En este contexto, la química de los FLP juega un papel fundamental, puesto que son capaces de capturar y/o activar  $\text{CO}_2$ . Por otra parte, la atención está puesta con el aumento del rendimiento de reacción y conseguir que tengan condiciones ambientales blandas.

En este ámbito, Momming y colaboradores en 2009 [17] publicaron un trabajo pionero sobre la captura reversible de  $\text{CO}_2$  por FLP inter- e intramolecular basado en el sistema  $\text{tBu}_3\text{P}/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , los cuales generan la especie zwitteriónica,  $\text{tBu}_3\text{P}^+\text{CO}_2\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , como se muestra en Figura 4. La especie intermolecular capta  $\text{CO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  y luego lo libera, si se trata con THF a  $80^\circ\text{C}$ . Por otra parte, en presencia de  $\text{H}_2$ , el  $\text{CO}_2$  es desplazado, lo cual implica que la interacción entre FLP y  $\text{CO}_2$  es menos favorable en comparación a la interacción entre FLP y  $\text{H}_2$ . [18] También se exploró un sistema derivado intramolecular, con el conector  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , que es un poco más inestable que su versión intermolecular. Se analizó el mecanismo de reacción desde un punto de vista computacional (al nivel de teoría B2PLYP/QZVP(-g,-f)//B97-D/TZVPP) para la versión intramolecular, revelando que la captura de  $\text{CO}_2$  procede en una etapa elemental con una barrera energética correspondiente a  $7.7$  kcal/mol, mientras que para el proceso de liberación es de  $18.2$  kcal/mol. Adicionalmente, se identificó que la interacción entre el FLP y el  $\text{CO}_2$  es esencialmente de naturaleza van der Waals.

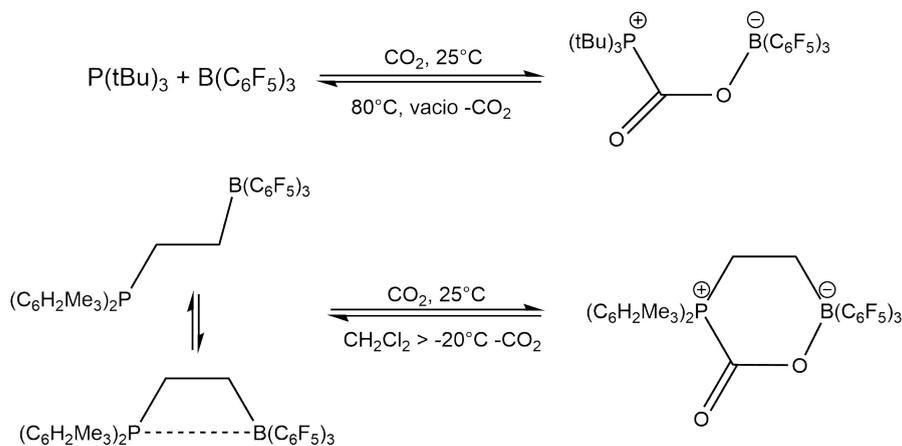


Figura 4: Captura reversible de  $\text{CO}_2$  por FLP inter e intramolecular.

Por otra parte, en la literatura se han encontrado reportes donde los FLP no sólo pueden capturar  $\text{CO}_2$ , sino también activarlo para una posterior reducción. En 2009 Ashley y O'Hare [19] describieron el uso de un FLP derivado de TMP y  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  en reacción con  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ . Los resultados basados en la espectrometría de masas revelan que al calentar este sistema por 6 días a  $160^\circ\text{C}$ , se produjo la conversión de  $\text{CO}_2$  a metanol con un 24% de rendimiento. Posteriormente, se probó el FLP fosfina-borano [20], donde la sal  $[\text{tBu}_3\text{PH}]^+[\text{RBH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ , con R -hexil y Cy- norbornil, que reacciona con  $\text{CO}_2$  formando  $[\text{tBu}_3\text{PH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BR}(\text{m-HCO}_2)]^-$  (ver Figura 5). También es capaz de obtener el derivado formiato  $[\text{tBu}_3\text{PH}]^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{BR}(\text{O}_2\text{CH})]^-$ , por una vía de activación similar.

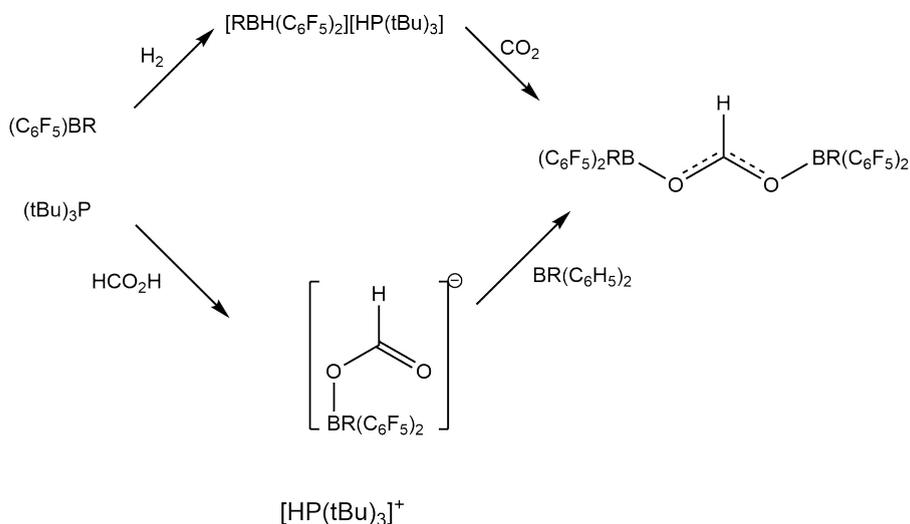


Figura 5: Reducción de  $\text{CO}_2$  por FLP.

El bis-borano 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{BCl}_2)_2$  [21] en combinación con triterbutilfosfina ( $\text{tBu}_3\text{P}$ ) actúa como un FLP cuando se une a  $\text{CO}_2$  (ver Figura 6). El producto formado es bastante estable a efectos de T ( $80^\circ\text{C}$  por 24 h.), muchos esfuerzos fueron llevados a cabo con el objetivo de reducir la interacción. En este ámbito, se trató con amino-borano  $\text{Me}_2\text{NHBH}_3$  por 15 min y  $\text{D}_2\text{O}$  que produce metanol-d1 con un rendimiento de un 34%. De forma similar la reacción con  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{Me}_4\text{NH}_2]^+[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  da metanol como producto de reducción,

con un 15% de rendimiento a 24 h en agitación y agregando D<sub>2</sub>O. La modificación de esta sal de amonio borato a [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Me<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>][HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>)] resulta en un incremento de metanol a 57% después de 1h de reacción.

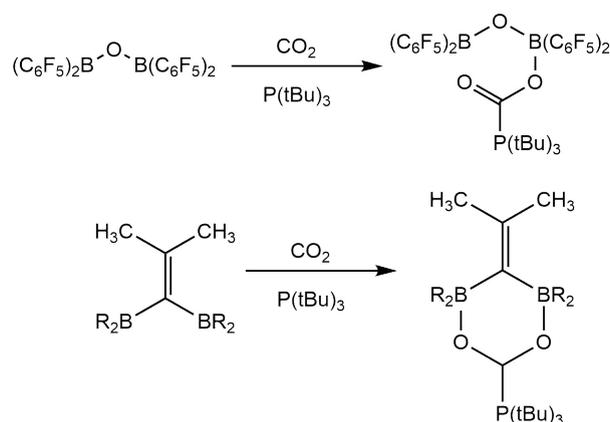


Figura 6: Reacción de CO<sub>2</sub> con bis-boranos.

Es importante destacar que, para formar el producto de reducción de CO<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>OH, se agrega H<sub>2</sub> ó H<sub>2</sub>O en un paso posterior. No es hasta 2019 donde Erker y colaboradores [22] publicaron un artículo sobre una nueva generación de FLP, basados en diborano fuertemente electrofílicos, en el trabajo lo llaman un  $(Fmes)BH_2$ , es decir, en su estructura ya posee el H<sub>2</sub> disponibles para reducir una molécula objetivo, como también tiene una sustitución con una base de Lewis (PMes<sub>2</sub>), que puede activar diferentes sitios en moléculas. En este trabajo se probó la capacidad de esta molécula de atrapar tanto O<sub>2</sub>, S<sub>8</sub>, CO y CO<sub>2</sub>. Sin embargo, la reducción ocurre sólo en algunos casos, puesto que en otros ocurre una activación y captura de la molécula objetivo, específicamente en el caso del CO<sub>2</sub> se forma un aducto cuyo estado de oxidación es del tipo formaldehído. El diseño y síntesis de este tipo de compuestos puede ser visto como un avance significativo debido a la versatilidad de este nuevo diseño de sistemas basados en FLP.

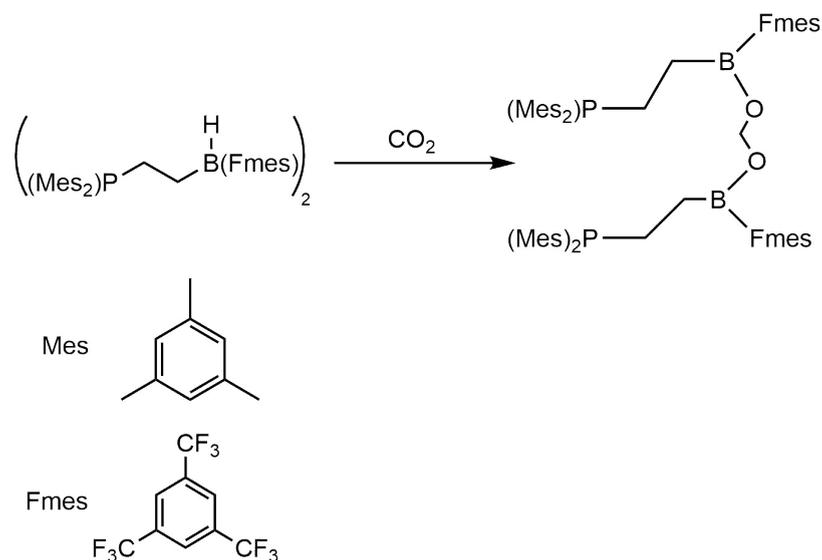


Figura 7: Reacción de  $\text{CO}_2$  con  $(\text{Fmes})\text{BH}_2$ .

### 3.4. Importancia de la química teórica en el desarrollo de los FLP

Para entender los mecanismos de reacción que operan en este tipo de procesos, se hace necesario una profunda comprensión de la naturaleza de los sistemas reaccionantes. Gracias a la ayuda de químicos sintéticos, en la mayoría de los casos se dispone de la geometría de los sistemas moleculares involucrados obtenida por medio de análisis de difracción de rayos X. En general, estos otorgan información sobre la posición relativa de los átomos a una celda unitaria, que es relevante para disponer del primer paso en la construcción de un modelo explicativo de una reacción de esta envergadura. A partir de esta información se hacen más viables los procedimientos de optimización de geometrías, que es esencial para obtener una buena descripción de la estructura electrónica de sistemas basados en FLP. A pesar de las exitosas aplicaciones de las metodologías de la química computacional al estudio de procesos de activación de moléculas inertes por FLP, aún continúa siendo un campo de investigación activo en la dilucidación de mecanismos e interacciones que convierten a estos sistemas como promisorios en procesos altamente complejos y, que han sido llevado a cabo principalmente por sistemas metálicos u organometálicos. Si bien, en parte, se explica cuáles son los factores que controlan la formación de un FLP, que corresponden al efecto estérico y acidez-basicidad que conforma el FLP; el desarrollo de este campo ha avanzado de manera violenta, tratando de aumentar la naturaleza y el tamaño de los sustituyentes en los centros reactivos, en tanto la identificación de las interacciones específicas y factores que gobiernan las barreras energéticas sigue siendo una pregunta abierta y consecuentemente, un campo activo de investigación.

### 3.5. Hipótesis

La hipótesis que respalda la presente investigación establece que:

los métodos numéricos y conceptuales basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) proveen un marco teórico lo suficientemente robusto para dilucidar el mecanismo de reacción e interacciones específicas que gobiernan la reducción de CO<sub>2</sub> por diboranos electrofílicos del tipo (Fmes)BH<sub>2</sub> reportados por Erker y colaboradores. Por otra parte, este marco teórico proveerá de información relevante para llevar a cabo sustituciones de los centros AL de B por Al y la BL de P por N.

### 3.6. Objetivos

#### 3.6.1. Objetivos Generales

Esta tesis plantea modelar teóricamente la reducción catalítica de CO<sub>2</sub> utilizando FLP basado en diboranos fuertemente electrofílicos reportados por Erker en el 2019 [22], para así comprender la eficiencia del proceso en la activación de CO<sub>2</sub> por medio de sustituciones de los centros ácidos y básicos. Para ello se utilizarán herramientas proporcionadas por la química teórica-computacional.

#### 3.6.2. Objetivos Específicos

1. Obtener una mejor comprensión del papel que juegan y/o controlan algunas propiedades termodinámicas, con el uso de herramientas como los esquemas de partición de la energía, la energía libre de reacción y otros.
2. Racionalizar la caracterización de los estados de transición con el análisis NBO, para determinar porqué los FLP son exitosos en activación de moléculas inertes.
3. Determinar las propiedades cinéticas en la reacción de reducción de CO<sub>2</sub>, aplicando conceptos de nucleofilia y electrofília, con la integración del descriptor dual de reactividad química.
4. Entender aspectos mecanísticos, a través del uso del modelo de fuerza de la reacción y/o distorsión-interacción.
5. Identificar el tipo de mecanismo de reacción y el grado de sincronía con el cual avanzan las reacciones químicas.

## 4. Marco teórico

### 4.1. Teoría del Funcional de la Densidad

Para obtener una descripción exacta de un sistema químico se necesita conocer su energía y los respectivos estados de energía, es decir, se debe hacer uso de la mecánica cuántica para un sistema químico. En el desarrollo de métodos mecano-cuánticos surgen dos vertientes claramente definidas: por una parte, están los métodos basados en la función de onda y por otra parte, aquellos basados en la densidad electrónica ( $n(r)$ ). Los últimos surgen a partir de la teoría del funcional de la densidad (TFD) como una necesidad para describir todas las contribuciones del hamiltoniano de un sistema de partículas de muchos cuerpos. La densidad electrónica del estado basal,  $n(r)$ , es la cantidad central en el marco de la TFD y determina todas las propiedades de un sistema químico, a un menor costo computacional que los métodos basados en la función de onda [23]. La TFD entrega una solución exacta al problema de muchos cuerpos y está respaldada en los llamados teoremas de Hohenberg y Kohn (Apendice).

De manera general para la resolución de estas ecuaciones se aplica el método de auto-consistencia [24], para obtener así el mínimo de energía del sistema. Aun así, es importante señalar que la gracia de este método es la separación de las energías cinética y los demás términos de Hartree. Sin embargo, la energía de intercambio y correlación es aproximada a una forma local o “semi-local” o se incluyen descripciones no-locales dependiendo del funcional.  $E_{xc}$  puede ser expresado de la siguiente forma:

$$E_{xc}[n] = \int \mathbf{d}r n(r) \epsilon_{xc}([n], r) \quad (4)$$

donde  $\epsilon([n], r)$  es la energía por electrón en el punto  $r$  que depende exclusivamente de  $n(r, \sigma)$ , en algún punto,  $E_{xc}$  puede ser incorporado al cálculo como un porcentaje de la energía de intercambio Hartree-Fock (Tabla 1). La interacción coulombica es independiente del espín en esta ecuación, mientras que en sistemas polarizados por espín  $\epsilon([n], r)$  se debe incorporar.

Tabla 1: % Hartree-Fock implementado para diferentes métodos TFD [25]

Tipo	Nombre	% HF
GGA	BLYP	0
híbrido global GGA	B3LYP	20
híbrido global meta GGA	$\omega$ B97X	54
meta-GGA	M11L	0
	M06L	0
doble híbrido GGA	B2PLYP	53
híbrido de rango separado meta GGA	M11	42,8 - 100

### 4.2. TFD conceptual

La aplicación directa de la teoría funcional de la densidad [26] no es solo en aspectos fundamentales y computacionales al cálculo de estructura electrónica de un sistema, sino también ha incorporado aspectos conceptuales hacia el desarrollo una teoría de reactividad

química en moléculas. La densidad electrónica es un aliado potente para realizar este tipo de análisis y varias propiedades electrónicas que pueden ser expresadas en términos de ésta. La electronegatividad ( $\chi$ ) puede ser identificada como el negativo del potencial químico ( $\mu$ ), el cual se identifica con el multiplicador de Lagrange asociado a la minimización de la energía, puesto que ésta es el funcional de  $N$  y  $v(r)$ .

A mediados de 1960, Iczkowski y Margrave [27], mostraron de forma experimental que la energía de un átomo puede ser representada como un polinomio de grado 4, si sabe que  $E$  es diferenciable en  $N$ , la pendiente en  $N = N_0$  corresponderá a  $-\frac{dE}{dN}$ , que corresponde a la electronegatividad de un átomo y por consiguiente, al negativo del potencial químico. Ellos también realizaron la conexión entre la ecuación polinómica con la definición clásica de Mulliken, que se consideró como una simplificación usando el método de diferencias finitas a  $-\frac{\delta E}{\delta N}$ .

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} = -\chi = -\frac{AE + PI}{2} = \frac{E_{homo} + E_{lumo}}{2} \quad (5)$$

Donde  $E$  es la energía total,  $N$  es el número de electrones,  $v(r)$  es el potencial electrostático externo que se siente a una distancia  $r$  del núcleo,  $AE$  es la afinidad electrónica y  $PI$  es el potencial de ionización. La fórmula de Mulliken no es más que la aplicación de diferencias finitas de la ecuación anterior. Similar a la definición anterior se pueden definir índices de reactividad como la dureza ( $\eta$ ):

$$\eta = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (6)$$

Los descriptores globales de reactividad han permitido proporcionar justificaciones rigurosas de principios de reactividad química empíricos, tales como: equalización de la electronegatividad de Sanderson, el principio de máxima dureza y ácidos y bases duros y blandas (HSAB). También existen descriptores locales, en este contexto, se define la función de Fukui la cual está basada en la densidad de orbitales frontera propuesta por Fukui. La expresión fue definida originalmente por Parr y Yang [28].

$$f(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left( \frac{\delta \mu}{\delta v(r)} \right)_N \quad (7)$$

Cuando una molécula acepta electrones, se define  $f^+(r)$ , el índice de ataque nucleofílico; cuando se dona electrones se tiene  $f^-(r)$  para el ataque electrofílico, el promedio  $f^0(r) = (f^+(r) + f^-(r))/2$  fue propuesto para un ataque radicalario. Es decir,  $f(r)$  determina la selectividad en las reacciones químicas.

En 1999, Parr [29] define el índice de electrofilia, que da cuenta de una medida de la energía de estabilización de una molécula al adquirir una cantidad adicional de densidad electrónica.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (8)$$

En 2003, Contreras [30] propuso otros índices de reactividad, incluyendo la electrofilia y nucleofilia condensada (local) que corresponde a la proyección de la electrofilia de Parr por las funciones de Fukui positiva y negativa.

$$\omega_k^+ = \omega * f_k^+ \quad (9)$$

$$\omega_k^- = \omega * f_k^- \quad (10)$$

En 2003, Contreras [31] describió la nucleofilia de un sistema como el negativo del potencial de ionización vertical (que como una extensión local puede seguir la definición otorgada por Politzer [32]), y por ende esta propiedad puede ser proyectada de forma local, con el uso de la función de Fukui.

$$N = -I_s \quad (11)$$

$$\omega_k^- = -f_k^- * I_s \quad (12)$$

Otra herramienta importante, que muestra los sitios nucleofílicos y electrofílicos dentro de una molécula, fue propuesto por Morrell y colaboradores, denominado descriptor dual [33]. Este se define en términos de la derivada de la función de Fukui, con respecto al número de electrones; y de otra forma, la segunda derivada parcial de la densidad electrónica, con respecto al número de electrones.

$$f^{(2)}(r) = \left( \frac{\partial^2 n(r)}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \left( \frac{\partial f(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left[ \frac{\delta \eta}{\delta v(r)} \right]_N \quad (13)$$

La ecuación operacional, puede ser escrita como una diferencia de las funciones Fukui nucleofílico y electrofílico:

$$f^{(2)}(r) \approx f^+(r) - f^-(r) = n_{N+1}(r) - 2n_N(r) + n_{N-1}(r) \quad (14)$$

En términos de la densidad de los orbitales fronteras

$$f^{(2)}(r) \approx |\psi_{LUMO}(r)|^2 - |\psi_{HOMO}(r)|^2 \approx \rho_{LUMO}(r) - \rho_{HOMO}(r) \quad (15)$$

Esta expresión, muestra que la densidad de los orbitales frontera es responsable de la reactividad local de las moléculas. Sin embargo, los demás orbitales no forman parte de la reacción química, es decir, los efectos de relajación de orbitales internos son excluidos. Estos efectos están incluidos en la aproximación de diferencias finitas, propuesta en la ecuación 27. El descriptor dual nos dice simultáneamente, cuales son los sitios que recibirán un ataque nucleofílico ( $f^2(r) > 0$ ) y los sitios para un ataque electrofílico ( $f^2(r) < 0$ ), sobre el punto r en una única representación. Este descriptor puede ser muy útil para describir los puntos importantes en un estado de transición [34].

### 4.3. Análisis de Orbitales Naturales, NBO

Los Orbitales Naturales de Enlaces (Natural Bond Orbital, por sus siglas en inglés), es un método que se basa en algoritmos de localización, para analizar la función de onda deslocalizada, en un lenguaje cercano a las estructuras clásicas de Lewis, para la descripción del enlace químico e interacciones químicas [35][36]. Este método expresa en términos de la estructura de Lewis la función de onda, con esta información es capaz de construir los orbitales atómicos naturales y de las respectivas poblaciones orbitales.

Este método se basa en la construcción de los orbitales atómicos naturales (NAO, Natural Atomic Orbitals en inglés), un conjunto completo ortonormal, que describe el ambiente molecular como orbitales atómicos del tipo *core*, *par solitario* y orbitales *Rydberg*. Dado un hamiltoniano efectivo electrónico  $F$  (puede ser del operador de Fock o de Kohn-Sham) del sistema se asocia la energía orbital NAO  $\varepsilon_i^{(A)}$ ,

$$\varepsilon_i^{(A)} = \langle \theta_i^{(A)} | F | \theta_i^{(A*)} \rangle \quad (16)$$

Se puede construir formalmente el hamiltoniano efectivo de cada átomo, en forma de la matriz algebraica *bra-ket* como:

$$h^{(A)} = \sum_i \varepsilon_i^{(A)} |\theta_i^{(A)}\rangle \langle \theta_i^{(A)}| \quad (17)$$

NAO provee el punto de partida para una disección perturbativa de las propiedades del sistema, con las contribuciones interatómicas e intra-atómicas.

$$F = \sum_A h^{(A)} + V_{int} \quad (18)$$

También se puede cuantificar la población orbital ( $N(A)_i$ ) y la carga atómica ( $q(A)$ ):

$$N(A)_i = \langle \theta_i^{(A)} | \Gamma^{(1)} | \theta_i^{(A)} \rangle \quad (19)$$

$$q(A) = Z_A - \sum_i N(A)_i \quad (20)$$

Donde  $\Gamma^{(1)}$ , es el operador densidad reducida de primer orden del sistema y  $Z_A$ , es el número atómico del átomo. Como se sabe existe diferentes formas de calcular la carga atómica, el análisis de población natural satisface un principio importante enunciado por Pauli:

$$0 \leq N(A)_i \leq 2 \quad (21)$$

y también la aditividad de la carga del sistema:

$$\sum_{i,A} N(A)_i = N \quad (22)$$

Por lo tanto, es consistente con la probabilidad de conservación y la transferencia de carga entre átomos. Con los orbitales de tipo Gaussianos y de Slater, los orbitales atómicos naturales mantienen su ortonormalidad, que es un requisito fundamental para los valores propios de cualquier operador Hermítico.

$$\langle \theta_i^{(A)} | \theta_i^{(B)} \rangle = \delta_{ij} \delta_{AB} \quad (23)$$

Todos los constructos NBO, se definen desde el operador densidad reducido de primero orden, que expresa la función de onda subyacente a la forma reducida, para evaluar la densidad y las propiedades para un electrón. Por definición los orbitales naturales (NO, natural orbitals en inglés) se describen como orbitales propios de la matriz densidad:

$$\gamma^{(1)} \theta_i = N_i \theta_i (= 1, 2, \dots) \quad (24)$$

con su ocupancia  $N_i$

$$N_i = \langle \theta_i | \Gamma^{(1)} | \theta_i \rangle \quad (25)$$

limitado por el principio de exclusión de Pauli. En principio estos constructos son equivalentes a los orbitales atómicos provenientes del Hamiltoniano clásico. Cuando  $q_i = 2$  estos son orbitales ocupados o  $q_i = 0$  cuando estos están desocupados. En principio, se pueden recuperar todas esos orbitales con diferentes transformaciones [35], como se muestra en la Figura 8:

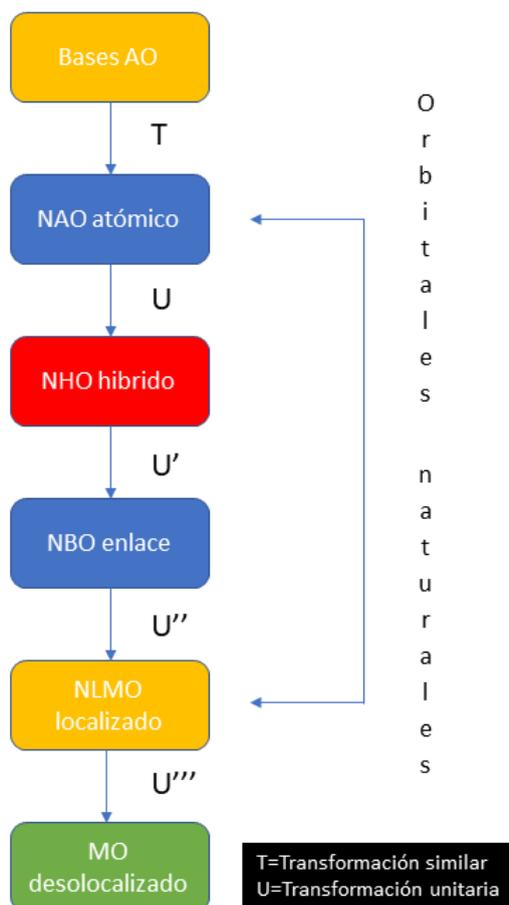


Figura 8: Esquema sobre transformaciones en análisis NBO [37]

#### 4.4. Interacciones No-Covalentes, NCIplot

Los procesos químicos, están controlados por una gran cantidad de interacciones, que producen nuevos enlaces químicos y otras están relacionadas con interacciones intermoleculares. Estas interacciones, pueden ser asignadas como interacciones de van de Waals, dispersión, enlaces puentes de hidrógeno, que son las más comunes. Cuando se analiza un modelo químico, generalmente se tiende a sobreestimar algunas interacciones, simplemente con el cálculo de la diferencia de los radios de van der Waals o por simple inspección de

la carga de los átomos interactuantes. Con el propósito de evaluar este tipo de interacciones, se formuló un análisis basado en el gradiente reducido ( $s$ ) de la densidad y los puntos críticos de la densidad electrónica ( $\nabla n(r) = 0$ ) en regiones de baja densidad electrónica. Se construyó un índice que se define como:

$$s = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{\nabla |n(r)|}{n(r)^{4/3}} \quad (26)$$

Cuando las interacciones son débiles, ocurre una diferencia en los puntos críticos. Estas diferencias se pueden identificar en los valores propios de la matriz hessiana, generada al realizar la segunda derivada de la densidad ( $\nabla^2 n(r) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3, \lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ ). En el núcleo todos los valores son negativos, fuera de ellos, el valor  $\lambda_3 > 0$ . En moléculas  $\lambda_3$  varía a través de la dirección internuclear, mientras  $\lambda_2$  puede ser positivo o negativo dependiendo de la interacción,  $\lambda_2 > 0$  correspondiente a la repulsión estérica y las interacciones de van der Waals cuando  $\lambda_2 \geq 0$ . Este algoritmo implementado, es capaz de generar una salida con las regiones asociadas a las interacciones intermoleculares, graficando este tipo de interacción.

## 4.5. Fuerza de la reacción

El estudio de una reacción química, mediante el uso de química computacional es a través, de la variación de la energía potencial ( $V(\zeta)$ ) a lo largo de la coordenada intrínseca de la reacción. En esta variación intervienen factores asociados, tanto a los cambios estructurales como a reordenamientos electrónicos; relacionados directamente a la interacción entre un electrófilo y un nucleófilo, donde se forman rompen o forman enlaces [38] [39]. De esta forma se pueden definir regiones en donde estos cambios ocurren, donde se rompen y forman enlaces. Por lo tanto, se debe realizar un tratamiento clásico de este perfil para evidenciar estos cambios. El negativo del gradiente de la energía potencial define a la fuerza de reacción,  $F(\zeta)$ , es decir:

$$F(\zeta) = -\frac{\partial V(\zeta)}{\partial \zeta} \quad (27)$$

La segunda derivada define a la constante de fuerza de la reacción:

$$\kappa(\zeta) = \frac{\partial^2 V(\zeta)}{\partial \zeta^2} \quad (28)$$

El  $F(\zeta)$  vs  $\zeta$  nos da información sobre todas las fuerzas que intervienen en la reacción. Cuando  $F(\zeta)$  es negativa, esta “retarda” el proceso, es decir, es opuesta al mismo. Cuando esta es positiva, ésta respalda el avance de la reacción hacia la formación de productos, sin la acción de una fuerza que retarde el proceso. Cuando  $F(\zeta)$  es igual a 0, en todos los estados estacionarios, es decir, los reactantes y productos, y en el estado de transición que corresponde al punto máximo de  $V(\zeta)$ . Adicionalmente, se observan los puntos críticos de  $F(\zeta)$ , un mínimo en el proceso de activación: R-ET y un máximo en la región de la relajación: ET-P. Estos puntos, permiten definir las regiones en donde ocurren los procesos asociados a las reacciones químicas. Las regiones del perfil de  $F(\zeta)$  se dividen en 3 regiones: Una zona de preparación, una zona de transición y otra de relajación. La primera se relaciona con los cambios estructurales y conformacionales, como movimiento

de átomos antes de alcanzar la geometría del estado de transición. La segunda zona interviene procesos relacionados a movimientos electrónicos, asociados a las interacciones dador/aceptor, transferencia de carga, y formación/ruptura de enlaces. La tercera zona, da cuenta de la relajación electrónica y estructural del sistema para alcanzar la geometría de los productos, siendo predominantes los de tipo estructural. Con este mismo razonamiento, la energía de activación puede ser dividida en 2 contribuciones, relacionadas con las 2 primeras regiones que dividen el perfil de fuerza,  $\Delta E_{act,1}$  corresponde a la región donde ocurren los cambios estructurales y  $\Delta E_{act,2}$  a la región donde ocurren los reordenamientos electrónicos.

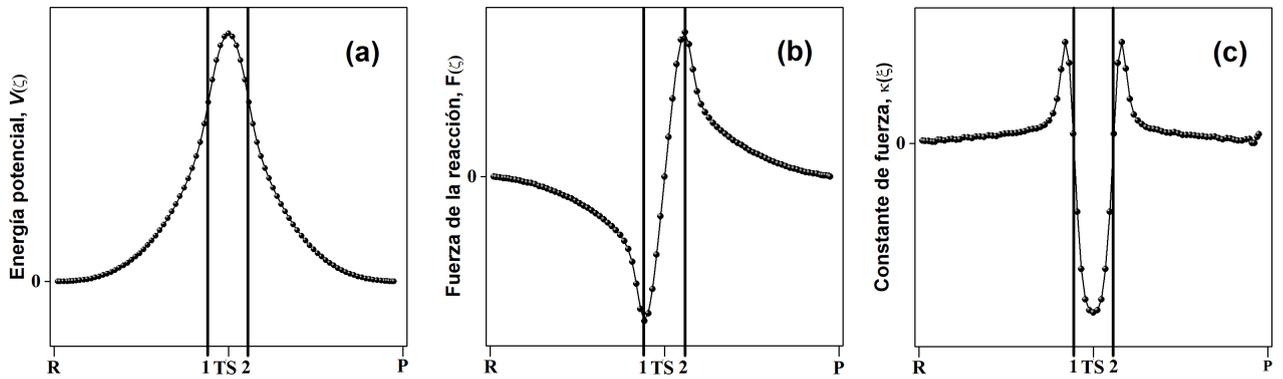


Figura 9: Energía potencial, fuerza de la reacción y constante de fuerza para una reacción sincróna

$$\Delta E_{act} = V(\zeta_{TS}) - V(\zeta_R) \quad (29)$$

$$\Delta E_{act} = \Delta E_{act,1} + \Delta E_{act,2} = [V(\zeta_1) - V(\zeta_R)] + [V(\zeta_{TS}) - V(\zeta_1)] \quad (30)$$

Las constantes de fuerza  $\kappa(\zeta)$  indican los puntos de inflexión en el  $V(\zeta)$  en  $\zeta$ . En la región de transición,  $\kappa(\zeta)$  tiene un valor negativo, con la definición de un continuo de transientes definidas por Zewail y Polanyi, a partir de la espectroscopía de estados de transición, caracterizado con los modos normales de vibración. Este valor negativo se preserva a través de la denominada región de transición.

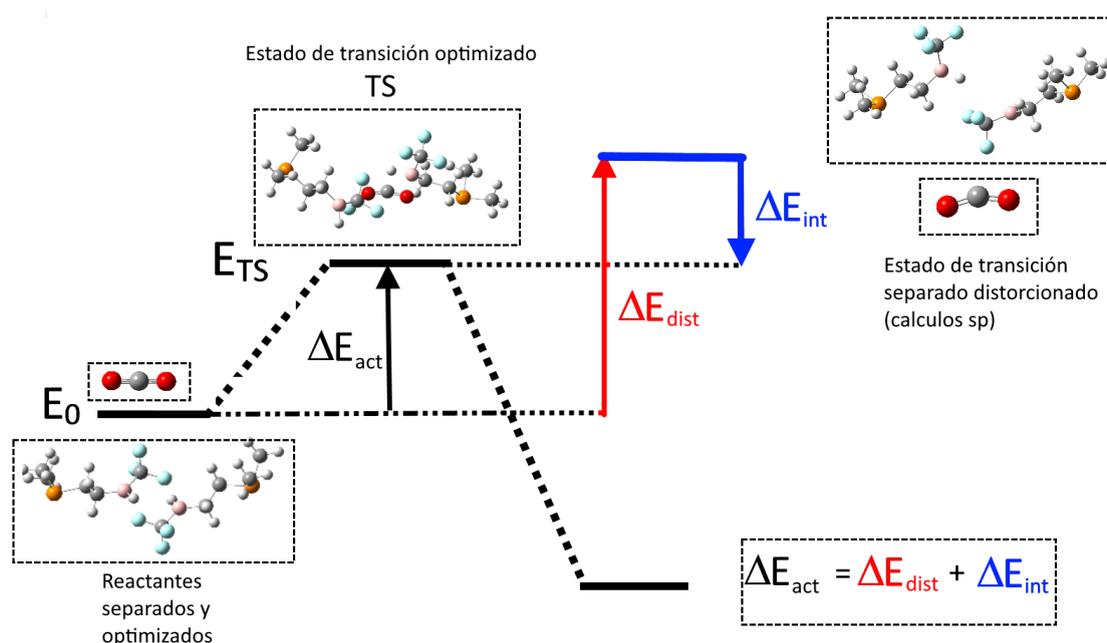
La importancia de reconocer estas regiones, está relacionada con la sincronía/asincronía en reacciones concertadas. En la región de estado de transición, se puede reconocer uno o varios procesos primitivos (con  $\kappa(\zeta) < 0$ ) dependiendo del carácter, si es sincrónico (procesos primitivos fuertemente acoplados, en la región de transición) o asincrónico (procesos primitivos fuertemente desacoplados). La región de transición, también fue definida por Zewail y Polanyi, asociada a la descripción de una región donde se encuentran las formas perturbadas de los reactantes y productos [40].

#### 4.6. Modelo de distorsión/interacción-activación

Como un esfuerzo para entender las barreras energéticas, se realizaron diversas estrategias para desarrollar el análisis de descomposición de energía. Primeramente, Morokuma

[41] realiza la descomposición de la energía de enlace puente de hidrógeno para formaldehído y posteriormente con los trabajos de Ziegler y Rauk [42], sobre los cálculos de energía de enlace en el método de Hartree-Fock. Si se realiza la descomposición de energía de un proceso elemental, se puede racionalizar el proceso de acuerdo a la simplificación del mismo. El modelo de distorsión/interacción [43] se basa en descomponer la barrera de activación,  $\Delta E_{act}$ , como una contribución de 2 términos; uno asociado a una energía de deformación o distorsión  $\Delta E_{dist}$ , que se asocia directamente con distorsión de los reactivos para alcanzar la geometría del estado de transición, más un término de interacción entre las especies deformadas  $\Delta E_{int}$ .

$$\Delta E_{act} = \Delta E_{dist} + \Delta E_{int} \quad (31)$$



$$[E_{SP,TS}(FLP) - E_{opt,0}(FLP)] + [E_{opt,0}(CO_2) - E_{SP,TS}(CO_2)] = \Delta E_{dist}(FLP) + \Delta E_{dist}(CO_2) = \Delta E_{distT}$$

$$\Delta E_{act} - \Delta E_{distT} = \Delta E_{intT}$$

Figura 10: Esquema de distorsión/interacción, adaptación de Paton y col. [44]

Esta partición nos entrega información sobre los factores que determinan o controlan las barreras de energía.

## 5. Metodología

Para los cálculos de estructura electrónica, optimizaciones de geometría acompañados con análisis de frecuencias armónicas y cálculos con modelos de solvente implícitos, se utilizó el software *Gaussian 09* [45]. Los conjuntos de funciones bases fueron obtenidas desde la base de datos: *Basis Set Exchange*, <https://www.basissetexchange.org/>[46]. En la sección “Exploración del sistema modelo”, que se presentará en la primera parte de resultados y discusión:

1. Las optimizaciones de geometrías de los modelos 1 a 7 se llevaron a cabo haciendo uso del funcional de intercambio-correlación meta-híbrido desarrollado por el grupo de Minnesota, M06-2X,[47] combinado con el conjunto de funciones bases de Karlsruhe, Def2TZVPP [48]. Adicionalmente, se realizaron cálculos de frecuencias armónicas para confirmar las estructuras optimizadas como mínimos locales en las respectivas superficies de energía potencial.
2. Para obtener cargas atómicas y propiedades de enlace se empleó el programa NBO 3.0.1 implementado en paquete de programas *Gaussian 09*.
3. Para la obtención del descriptor dual de las especies  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_2^{2-}$  se realizaron cálculos de estructura electrónica y optimización de geometría, con el funcional híbrido B3LYP [49] [50] [51] utilizando funciones base de Karlsruhe Def2-TZVPPD [52].

Para la sección “Mecanismo de activación y reducción de  $\text{CO}_2$ : ET, IRC, SCAN” se realizaron los siguientes cálculos:

1. Optimización de geometrías de puntos estacionarios (reactantes, estados de transición, intermediarios y productos), con la metodología M06-2X/Def2-TZVPP. Con este nivel de teoría se obtuvo el perfil de energía potencial, a través de la coordenada intrínseca de la reacción (IRC) [53] usando un tamaño de paso de  $0,10 \text{ amu}^{1/2}\text{Bohr}$ . Para la obtención de las barreras energéticas, específicamente la energía libre de Gibbs se consideraron cálculos de punto sencillo con la metodología M06-2X/Def2-TZVPP. Los efectos del solvente fueron descritos por el modelo implícito SMD [54] (en inglés: *Solvation Model based on Density*) usando benceno como solvente.
2. Para la caracterización del estado de transición, adicionalmente, se utilizó el método NBO 3.0.1, se analizaron las cargas atómicas, la energía de interacción de segundo orden y la composición de los orbitales híbridos.
3. Para comprender la naturaleza de las interacciones no covalentes en el estado de transición se utilizó el software NCIPLOT para visualizar el gradiente de densidad reducido.

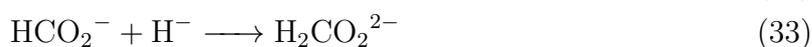
Para la sección Reducción de  $\text{CO}_2$  utilizando otros centros reactivos se realizaron las mismas consideraciones con respecto a la sección anterior. Para el cálculo del esquema de partición de la energía (análisis de distorsión/interacción), se utilizaron optimizaciones de geometría y cálculos de punto sencillo con el método M06-2X/Def2-TZVPP. Finalmente, para el análisis de datos y realización de gráficos se utilizó el software OriginLab.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1. Propiedades Estructurales y Electrónicas de CO<sub>2</sub> y de FLP.

#### 6.1.1. Caracterización teórica de CO<sub>2</sub>.

El CO<sub>2</sub> es una forma de carbono inorgánico altamente estable (o poco reactivo). En primer lugar se realizó una caracterización teórica de parámetros estructurales, energéticos y descriptores de reactividad, tanto de esta molécula como de los potenciales procesos, que pueden tomar lugar en la activación de esta molécula y subsecuente conversión llevada a cabo por un FLP basado en diboranos fuertemente electrofílicos, como el considerado en el presente trabajo de Tesis; por lo tanto, estos caminos pueden involucrar la interacción con un hidruro (H<sup>-</sup>) o un protón (H<sup>+</sup>):



En estas ecuaciones químicas, se representan los posibles pasos elementales del mecanismo de reducción de CO<sub>2</sub> por FLP basado en diboranos fuertemente electrofílicos. La ecuación 45 corresponde a la reducción de CO<sub>2</sub> por un hidruro, esta etapa es clave para la activación de CO<sub>2</sub> por vía de un ataque de H<sup>-</sup> a un carbono electrofílico, donde se produce el anión formiato HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, mientras que la ecuación 46 explica la adición de otro hidruro al producto de la reacción anterior, produciéndose una especie denominada dioxirano en un estado dianiónico. Un camino alternativo que se muestra en la ecuación 47, es la adición de un protón al producto de la reacción 45, que producirá dioxirano. Nótese que, en acuerdo al producto final reportado por Erker y colaboradores, hemos considerado que los potenciales productos de la segunda etapa de reducción conlleva la formación de una estructura tipo dianión de dioxirano, H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>2-</sup>, o la formación de dioxirano, H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>, aunque en estas especies el átomo de carbono presenta un estado de oxidación igual a 0 a diferencia del producto experimental, que presenta un estado de oxidación +2, como en el ácido fórmico .

En la Tabla 2 se reportan distancias y ángulos de enlaces de CO<sub>2</sub> y de sus potenciales productos de activación a los niveles de teoría B3LYP y M06-2X usando Def2-TZVPP.

Tabla 2: Distancias y ángulos de  $\text{CO}_2$  activado (datos estructurales fueron obtenidos en NIST [55])

Estructura			
Distancia-Ángulo	B3LYP/Def2-TZVPP	M06-2X/Def2-TZVPP	Exp.
$\text{CO}_2$			
C-O	1,159	1,154	1,162
O-C-O	180,0	180,0	180,0
$\text{HCO}_2^-$			
C-O1	1,342	1,334	1,242
C-O2	1,341	1,334	1,242
C-H	1,086	1,123	1,077
O1-C-O2	107,1	103,1	-
O1-C-H	126,4	115,6	-
O2-C-H	126,4	115,6	-
O1-C-O2-H	180,0	127,1	-
$\text{H}_2\text{CO}_2^{2-}$			
O-C	1,258	1,344	
H-C	1,070	1,211	
O-C-O	109,5	121,1	
H-C-H	109,5	97,1	
$\text{H}_2\text{CO}_2$			
O-C	1,377	1,386	1,388
H-C	1,086	1,088	1,09
O-C-O	64,1	65,3	66,1
H-C-H	117,3	116,7	115,8

Ambos niveles de teoría, predicen parámetros geométricos en buen acuerdo con los datos experimentales disponibles. Por otra parte, notamos que en  $\text{HCO}_2^-$  los principales cambios estructurales corresponden a una elongación de los enlaces C-O, y una transición desde un esqueleto lineal de  $\text{CO}_2$  a uno angular. El dianión de dioxirano mantiene una estructura angular del esqueleto O-C-O, pero se observan discrepancias en las distancias de enlace entre ambos métodos, B3LYP predice distancias C-O más cortas que M06-2X, tales discrepancias pueden ser debidas a errores inherentes al método, que impactan en su desempeño en el cálculo de un estado dianión. En el caso de dioxirano, ambos métodos predicen valores similares (y en buen acuerdo con datos experimentales), con distancias C-O mayores y el ángulo de enlace O-C-O es más pequeño que los precursores. A partir de estas descripciones podemos concluir que la variación del ángulo O-C-O es un paso importante en el proceso de activación  $\text{CO}_2$  y por ende, es determinante en la localización del estado de transición.

Para evaluar la viabilidad termodinámica de estas reacciones, se puede analizar los respectivos cambios de energía libre de reacción (ver Tabla 3) asociada a la incorporación al sistema de  $\text{H}^-$  y  $\text{H}^+$ .

Tabla 3: Energía libre de reacción para la formación de las especies activas (en kcal/mol), para la energía libre del protón se consideró la definición termodinámica [56]

	G(Eh)	$\Delta G$
<b>Especies activas</b>		
CO <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	-189,048	18,217
CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-189,507	30,448
CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-189,535	-312,392
H <sup>-</sup>	-0,508	
H <sup>+</sup>	0,010	

Podemos notar que la reducción de CO<sub>2</sub> por H<sup>-</sup> en 2 etapas corresponden a procesos endergónicos, es decir, no ocurre de forma espontánea. Sin embargo, la formación de la especie H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>, corresponde a una reacción altamente espontánea, puesto que agregar un H<sup>+</sup>, estabiliza electrostáticamente la carga formada en la reducción de CO<sub>2</sub> por hidruro en el paso inicial.

Los cambios estructurales presentados en la Tabla 2 conllevan modificaciones en la densidad electrónica. En este contexto, el descriptor dual proporciona una adecuada información para el tratamiento de tales modificaciones. Para ello hemos usado ambas aproximaciones: Orbitales Frontera (AOF) y Diferencias Finita (ADF), como se muestra en la Figura 11.

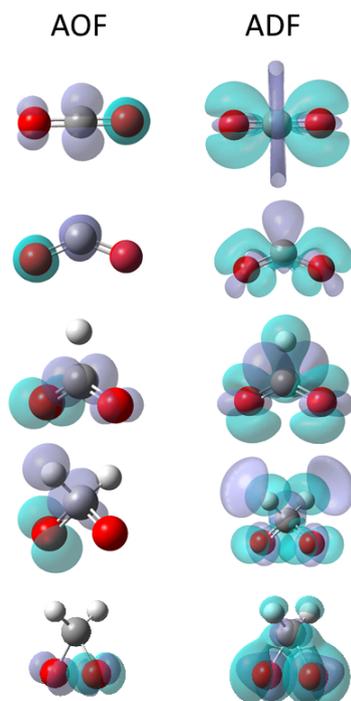


Figura 11: Descriptor dual para CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> distorcido, CO<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>2-</sup> y CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en orden descendente, con superficies electrofílicas (color púrpura) y nucleofílicas (color cyan).

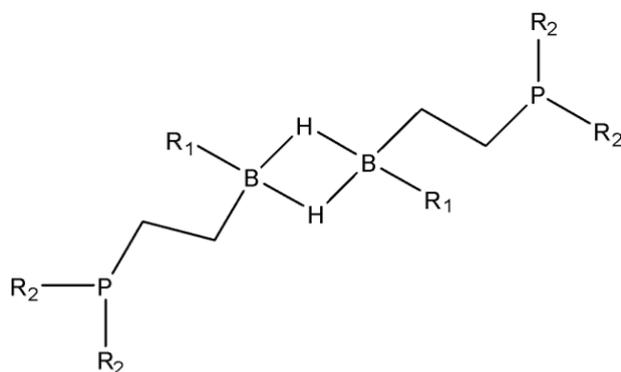
Las diferencias entre las gráficas asociadas dan a entender que para sistemas altamente simétrico, que conllevan a orbitales degenerados, como ocurre en la molécula de CO<sub>2</sub>, la

relajación orbital es un fenómeno importante a considerar. Consecuentemente, las isosuperficies generadas para el descriptor dual usando la ADF son más confiables que aquellas donde se usa la AOF como ha sido propuesto por otros autores [34]. Por otra parte, las diferencias entre  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}_2$  distorsionado nos permite identificar el incremento del carácter electrofílico sobre el átomo de carbono. El descriptor dual de la especie  $\text{CO}_2\text{H}^-$  revela la susceptibilidad de ésta frente a un ataque nucleofílico ( $\text{H}^-$ ) centrado en el carbono y electrofílico ( $\text{H}^+$ ) centrado tanto en el hidruro (como en los átomos de oxígenos), los cuales darían origen a la formación de dioxirano dianión y dioxirano (o ácido fórmico), respectivamente.

La especie  $\text{CO}_2\text{H}_2^{2-}$  presenta regiones susceptibles a ataques nucleofílicos localizadas sobre los átomos de oxígeno e hidrógeno mientras que las regiones que podrían sufrir ataques electrofílicos están localizadas sobre el átomo de carbono y sobre el eje de los enlaces C-H. Finalmente, la molécula de dioxirano muestran isosuperficies más compacta, donde se favorecen las interacciones intramoleculares, las cuales son responsables de la alta estabilidad de ésta. A partir de este análisis es posible apreciar la importancia de la transición del esqueleto O-C-O desde uno lineal a uno angular en procesos de activación de  $\text{CO}_2$ .

### 6.1.2. Selección de Modelo de FLP para Estudios de Reactividad

Con la intención de entender el sistema químico de interés en este presente estudio, basado en diboranos fuertemente electrofílicos, se ha tomado como estrategia el escalado del FLP reportado experimentalmente por Erker y colaboradores [22], para así lograr una mejor relación costo/tiempo computacional implicado en la reacción de activación de  $\text{CO}_2$  por éste (puesto que la optimización de un estado de transición para un sistema de 608 electrones es mucho mayor que para un sistema más pequeño [57, p. 129]). Esta estrategia consiste en reducir sistemáticamente los sustituyentes voluminosos adyacentes a los centros reactivos, desde  $-(\text{CH}_3)_3\text{-Ph}$  ó Mes en P y  $-(\text{CF}_3)_3\text{-Ph}$  ó Fmes en B, hasta  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CF}_3$  y sus respectivas combinaciones, como se muestra en la Figura 12. Para validar los diferentes modelos, se analizaron las diferencias en las propiedades estructurales, electrónicas y su reactividad intrínseca, producidas por el tamaño de los sustituyentes alrededor de los centros ácidos y básicos.



Modelo	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	-CF <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
2	-F <sub>3</sub> Ph	-CH <sub>3</sub>
3	-(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -Ph	-CH <sub>3</sub>
4	-CF <sub>3</sub>	-Ph
5	-CF <sub>3</sub>	-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -Ph
6	-F <sub>3</sub> Ph	-Ph
7	-(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -Ph	-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -Ph

Figura 12: Esquema sobre sustituciones en los modelos para exploración de propiedades

Tabla 4: Características estructurales de las sustituciones a los centros reactivos del FLP

Modelos	Sustitución en B			Sustitución en P		Combinación B-P		
	1	2	4	3	5	6	7	CIF
<b>Distancia-Ángulo</b>								
B1-B2	1,759	1,796	1,784	1,771	1,772	1,788	1,790	1,825
B1-H3	1,316	1,325	1,320	1,336	1,337	1,328	1,319	1,269
B1-H4	1,314	1,338	1,324	1,322	1,321	1,334	1,324	1,256
B2-H3	1,310	1,338	1,324	1,322	1,321	1,334	1,325	1,255
B2-H4	1,313	1,325	1,320	1,336	1,337	1,328	1,320	1,269
B1-H3-B2	84,1	84,8	84,8	83,6	83,5	84,4	85,2	92,4
B1-H4-B2	84,1	84,8	84,8	83,6	83,5	84,4	85,2	92,5
B2-C5-C6-P7	-173,5	179,7	-175,7	-171,5	-168,9	-152,5	-166,9	-172,9
B1-C8-C9-P10	151,1	-179,7	175,7	171,5	168,9	152,5	166,7	172,9
C11-B1-B2-C12	177,3	-180,0	180,0	-180,0	180,0	-180,0	-180,0	179,9
C8-B1-B2-C5	179,3	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	-180,0	180,0	179,3
<b>% Error promedio</b>	4,753	4,383	3,736	4,115	4,407	5,932	3,997	

La Tabla 4 muestra parámetros geométricos optimizados para los diferentes modelos y para el sistema real, los cuales fueron comparados con la geometría experimental obtenida por difracción de Rayos X [22] (CCDC 1885791). Se puede apreciar que la desviación de los parámetros estructurales en torno a los centros reactivos de cada modelo es pequeña (entre 3-4% aproximadamente). Por lo tanto, todos los modelos pueden ser considerados como válidos desde un punto de vista estructural para llevar estudios computacionales.

En relación a propiedades electrónicas, se empleó el potencial químico electrónico ( $\mu$ ), propiedad que mide la tendencia de escape de la nube electrónica de un estado de equilibrio y es característica para cada sistema molecular.  $\mu$  está definido como la variación de energía electrónica con respecto a variaciones en el número de electrones, a un potencial externo constante. Para el cálculo de  $\mu$  utilizamos la aproximación de diferencias finitas,

la cual implica que  $\mu$  queda definida en términos de propiedades mono-electrónicas como potencial de ionización (PI) y afinidad electrónica (AE), como es indicado por la ec. (48,49), donde PI y AE están definidas por:

$$PI = E(N - 1) - E(N) \quad (35)$$

$$AE = E(N) - E(N + 1) \quad (36)$$

También se puede hacer uso del teorema de Koopmans ( $PI = -E_{HOMO}$  y  $AE = -E_{LUMO}$ ) para el cálculo de  $\mu$ . La Tabla 5 contiene los valores de potencial químico haciendo uso de ambas aproximaciones para los modelos 1-7.

En la Tabla 5, el efecto de los sustituyentes es apreciable en los modelos 1-5, donde hubo un aumento de tamaño de los sustituyentes independientes en B y P. Es posible notar que un aumento de la naturaleza dadora de los sustituyentes en P incide en un aumento en el  $\mu$ , a diferencia de la disminución en los valores de  $\mu$  cuando aumenta el tamaño y la naturaleza aceptora en B. En base al crecimiento sistemático y regular de los sustituyentes se pueden observar dos tendencias lineales de  $\mu$  vs N, en torno a  $N=400$ , usando ambas aproximaciones en el cálculo de  $\mu$ . En ambos regímenes se observa un incremento en  $\mu$  conforme incrementa el número de electrones del sistema.

No obstante, se puede ver que las diferencias en  $\mu$  calculado por ambas aproximaciones presentan una desviación estándar aproximada de 0,25 eV. Nótese que, la diferencia de  $\mu$  entre el modelo 1 (utilizado en el estudio del mecanismo de reacción en el presente trabajo) vs el modelo 7 (FLP propuesto por Erker 2019) es de sólo 0,22 eV. Por otra parte, la diferencia de  $E_{HOMO}$  es de 0,5 eV, mientras la diferencia de  $E_{LUMO}$  es de 0,46 eV. En este contexto, la Figura 13 muestra de manera comparativa un análisis de las orbitales moleculares frontera de los modelos 1 y 7. Se puede apreciar que para el modelo 7 el HOMO se encuentra localizado en la zona que es dadora de electrones (P y los sustituyentes adyacentes). Mientras que el LUMO se encuentra localizado en la zona deficiente en electrones. Para ambos casos y debido a la naturaleza de los sustituyentes, los orbitales se encuentran deslocalizados y son básicamente de simetría  $\pi$ . Al igual que para el modelo 7, el LUMO se encuentra localizado en la zona aceptora de electrones (B y grupos adyacentes) en el modelo 1. Sin embargo, HOMO aunque se encuentra localizado en el sustituyente dador de electrones, solo se muestra en una zona de la molécula. Por lo tanto, fue necesario visualizar HOMO-1 para demostrar que existe una falta de información en los orbitales frontera para este modelo. Aun así, desde el punto de vista energético, la diferencia entre HOMO y HOMO-1 corresponde a 1 kcal/mol, un valor pequeño que valida el esquema energético utilizado para comparar los modelos, como también el uso de la aproximación de diferencias finitas para el descriptor dual (ver Figura 14), al igual que los resultados mostrados en la sección anterior para el análisis de  $CO_2$ . Consecuentemente, este análisis valida la elección del modelo 1 como un modelo adecuado al FLP experimental del punto de vista electrónico.

La reacción estudiada puede ser vista como un ataque electrofílico inicial del  $CO_2$  al FLP, donde la dirección de la transferencia de carga inicial tomaría lugar desde el HOMO del FLP al LUMO del  $CO_2$ . Sin embargo, de acuerdo al producto observado experimentalmente revela una interacción entre  $CO_2$  y la estructura diborano, lo cual revela la participación de orbitales más internos en la interacción inicial en este ataque electrofílico.

Tabla 5: Potencial químico de los modelos 1-7 calculados usando aproximación de diferencias finitas y Koopmans (en eV). Todos los valores fueron calculados con el nivel de teoría M06-2X/Def2-TZVPP

Modelo	Carga	N	ADF			AOF		
			PI	AE	$\mu$	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$\mu$
1	1	175						
1	0	176	8,51	0,23	-4,37	-7,77	-0,89	-4,33
1	-1	177						
2	1	239						
2	0	240	8,12	0,12	-4,12	-7,45	-0,63	-4,05
2	-1	241						
3	1	303						
3	0	304	7,93	0,22	-4,08	-7,44	-0,76	-4,10
3	-1	305						
4	1	383						
4	0	384	8,19	0,81	-4,50	-7,54	-1,37	-4,46
4	-1	385						
5	1	399						
5	0	400	7,32	0,18	-3,75	-6,90	-0,66	-3,79
5	-1	401						
6	1	367						
6	0	368	7,83	0,09	-3,96	-7,36	-0,51	-3,94
6	-1	369						
7	1	607						
7	0	608	7,25	0,89	-4,07	-6,86	-1,35	-4,11
7	-1	609						
$\sigma_{st}$			0,46	0,34	0,25	0,33	0,34	0,23

En acuerdo con lo anterior, la Figura 14 muestra el descriptor dual de los modelos 1-7, utilizando la aproximación de diferencias finitas. Se observan patrones similares en torno a los centros de B y de P, en relación a la reactividad del sitio (electrofílico para el B y nucleofílico para el P, coloreados en púrpura y cian respectivamente). Aun así, se puede evidenciar que a medida que aumenta el tamaño de los sustituyentes, también disminuyen las isosuperficies en ambos sitios, siendo más acentuado en B (el modelo 7 muestra la menor superficie electrofílica junto al modelo 4).

Posteriormente, se realizó un análisis de las cargas atómicas naturales (NPA), lo que dio información sobre las principales diferencias entre las cargas de los átomos que participan en la reacción química sujeta de estudio. En la Tabla 6, se reportan valores de cargas atómicas y sus desviaciones estándar para el esqueleto central del FLP a lo largo de los diferentes modelos estudiados. Podemos observar que los átomos de H que forman parte de la unidad diborano, no presentan grandes diferencias entre los modelos, como también los átomos de C, cuyos valores de desviación estándar son cercanos al 1%. Mientras que los átomos de B, P, y C presentan las mayores desviaciones estándar notando las principales diferencias entre el modelo 1 y el modelo 7. Más específicamente, la carga atómica aumenta con el tamaño de los grupos sustituyentes y también con naturaleza dadora (en los centros de P) y aceptora (en los centros de B), lo cual podría impactar en la descripción de interacciones electroestáticas intramolecular en el sistema, perdiendo cierta información en el uso de un modelo más pequeño.

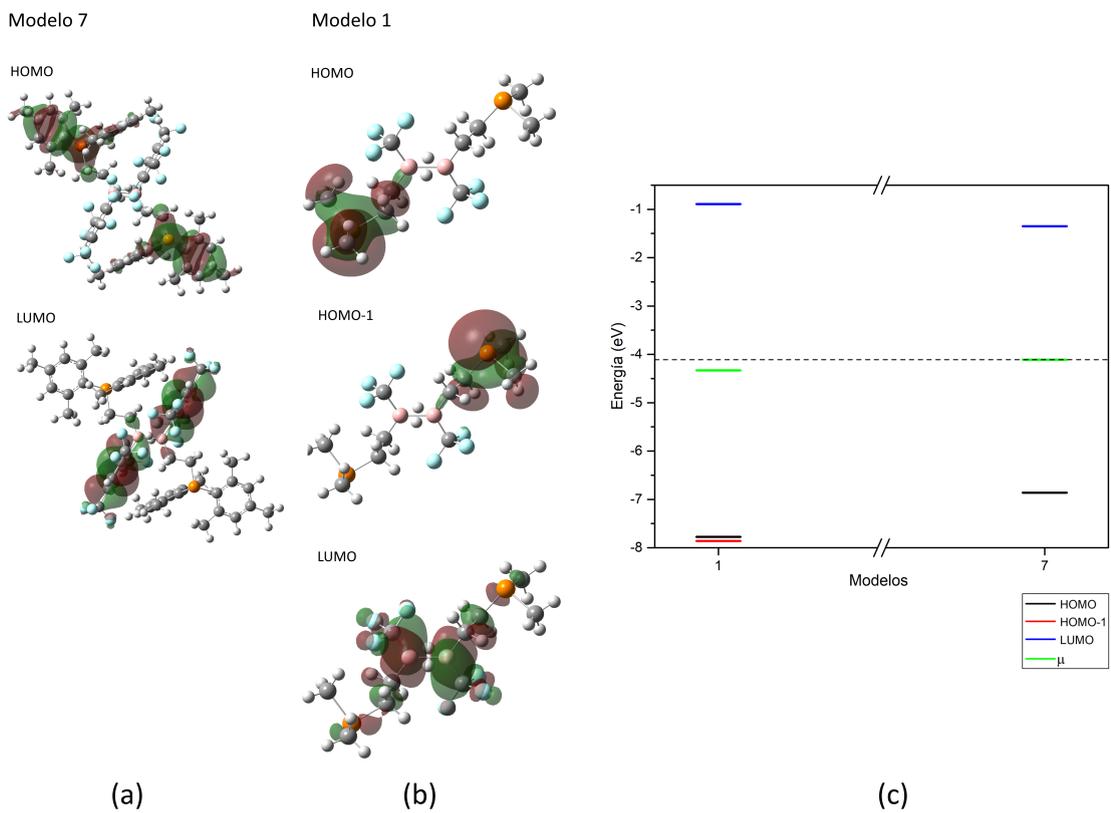


Figura 13: Visualización de orbitales frontera HOMO-LUMO para modelo 1(a) y 7(b) y (c) Esquema energético de orbitales frontera para los modelos 1 y 7

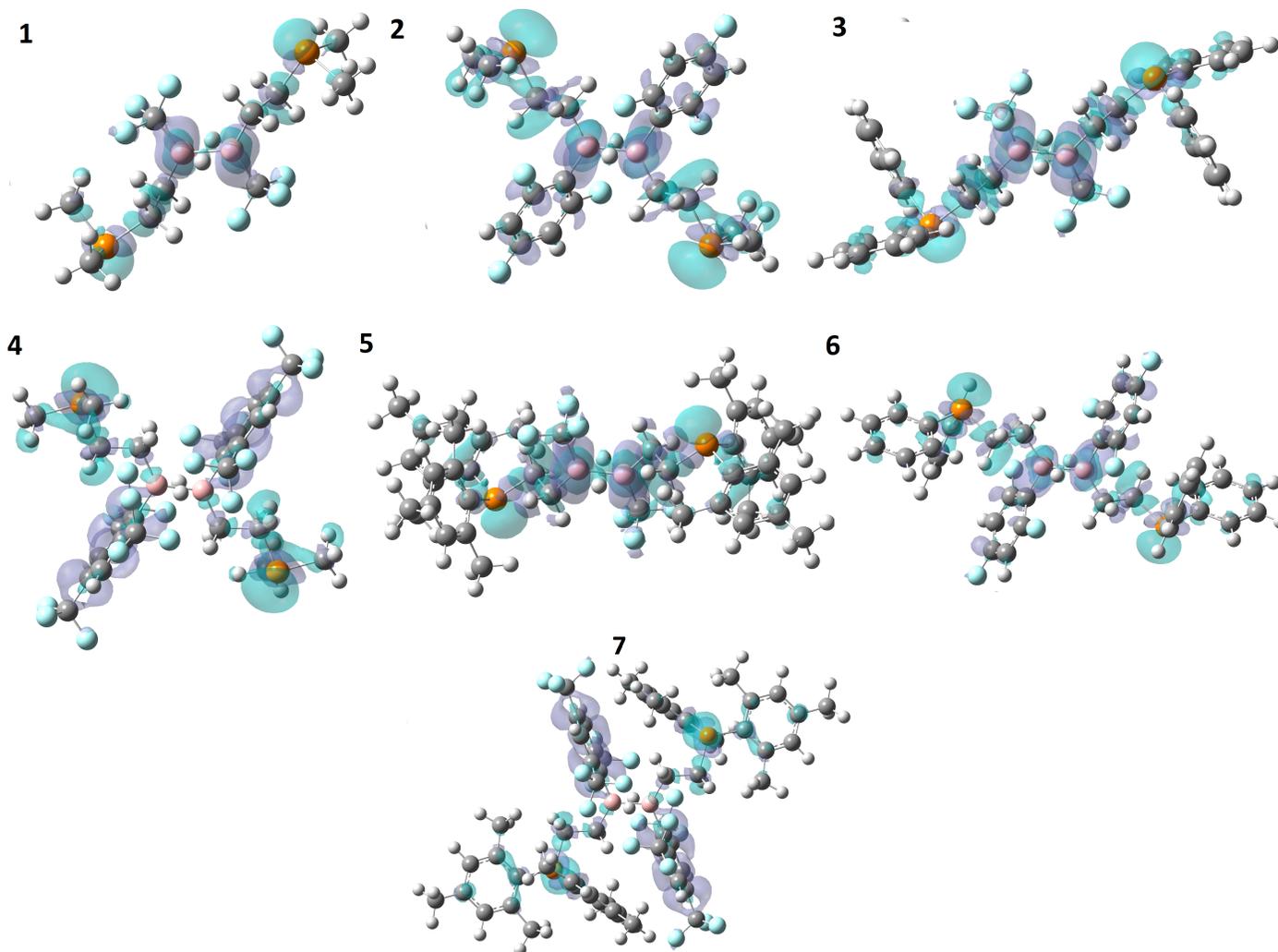


Figura 14: Descriptor dual de reactividad química, con las aproximación de diferencias finitas para los modelos 1-7.

Tabla 6: Cargas atómicas por NBO

Átomos	Modelo							$\sigma_{st}$
	m	B		P		M		
	1	2	4	3	5	6	7	
B 1	0,239	0,321	0,349	0,238	0,239	0,323	0,365	0,056
B 2	0,224	0,321	0,349	0,238	0,239	0,323	0,367	0,059
H 3	0,142	0,137	0,123	0,144	0,144	0,139	0,120	0,010
H 4	0,141	0,137	0,123	0,144	0,144	0,139	0,120	0,010
C 5	-0,688	-0,687	-0,712	-0,696	-0,699	-0,690	-0,734	0,017
C 6	-0,660	-0,675	-0,677	-0,682	-0,676	-0,680	-0,672	0,007
P 7	0,739	0,775	0,778	0,826	0,806	0,823	0,804	0,031
C 8	-0,692	-0,687	-0,712	-0,696	-0,699	-0,690	-0,734	0,017
C 9	-0,657	-0,675	-0,677	-0,682	-0,676	-0,680	-0,671	0,008
P 10	0,734	0,775	0,778	0,826	0,806	0,823	0,806	0,033
C 11	0,798	-0,422	-0,183	0,794	0,795	-0,426	-0,189	0,596
C 12	0,798	-0,422	-0,183	0,794	0,795	-0,426	-0,189	0,596

## 6.2. Mecanismo de activación y reducción de CO<sub>2</sub>: ET, IRC, SCAN

### 6.3. Reducción de CO<sub>2</sub>

Bajo el contexto de la elección del modelo 1 como válido desde un punto de vista estructural, electrónico y proporción costo/tiempo computacional, llevamos a cabo el estudio de reducción de CO<sub>2</sub> por medio de métodos computacionales y conceptuales. En primer lugar, se localizaron todos los puntos estacionarios (reactantes, estados de transición, intermediarios y productos), en fase gaseosa a lo largo de la coordenada de reacción; subsecuentemente, tanto los efectos de solvente, correcciones térmicas como entrópicas a la energía libre de Gibbs ( $\Delta G_{rxn}$ ) fueron incluidas como se describe en la ecuación 45, para así construir el perfil de energía libre  $\Delta G$  asociado a la reducción de CO<sub>2</sub> por diborano fuertemente electrofílicos, el cual se muestra en la Figura 15.

$$\Delta G_{rxn} = \Delta E_{elec} + E_{solv} + E_{evr} \quad (37)$$

En base a este diagrama se encontró, que la reducción de CO<sub>2</sub> por FLP procede por un mecanismo en 2 etapas elementales, con barreras de activación de 14.3 kcal/mol y de 14.6 kcal/mol para la primera y segunda etapa, respectivamente. Con esto se identifica que el primer paso es levemente más rápido que el segundo.

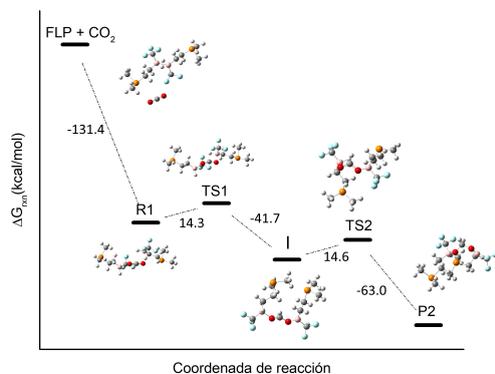


Figura 15: Activación y reducción de  $\text{CO}_2$

### 6.3.1. Formación del Complejo R1

Para racionalizar el perfil de  $\Delta G$  y la descripción de barreras energéticas de los pasos elementales para la reducción de  $\text{CO}_2$ , debemos considerar como un paso importante la formación del complejo reactante **R1**. En este proceso, los reactantes se aproximan desde un estado no perturbado a un complejo de encuentro altamente estable, con una energía de  $-131.4$  kcal/mol. Esta variación de energía libre puede atribuirse a cambios estructurales y electrónicos, que dan cuenta de rupturas y formación de nuevas interacciones para alcanzar la geometría del complejo de encuentro **R1**. En este sentido, el FLP sufre una disociación donde se rompe la estructura diborano generando 2 fragmentos, uno de ellos es propenso a conducir la primera reducción de  $\text{CO}_2$  mientras que el otro fragmento puede estabilizar cooperativamente la unión de  $\text{CO}_2$  con el primer fragmento, a través, de una interacción del tipo  $\text{B}\cdots\text{O}$ . En la Tabla 7, se resumen los principales cambios estructurales, que sufre el esqueleto del FLP modelo libre al adoptar la geometría en **R1**, en donde se puede apreciar que las distancias de B9-H10 sufre un significativo acortamiento (de aproximadamente  $0.1$  Å).

Tabla 7: Parámetros estructurales del FLP modelo vs FLP distorsionado en **R1**

	Distancias (Å)	
	FLP	FLP distorsionado
B9-H10	1,324	1,204
B9-C21	1,615	1,608
B-C8	1,575	1,552
C11-P34	1,853	1,862

Para obtener una mayor información sobre la distorsión estructural del sistema y su consecuente influencia en la componente energética del mismo, es necesario llevar a cabo un análisis de partición de la energía de formación de **R1** en las componentes de preparación e interacción. La energía de formación de **R1** ( $\Delta E_f$ ) a partir de  $\text{FLP} + \text{CO}_2$  puede ser dividida en dos contribuciones: la primera, corresponde a la energía de preparación ( $\Delta E_{prep}$ ) del sistema para obtener la geometría del complejo de encuentro; mientras que la segunda, corresponde a la energía de interacción ( $\Delta E_{int}$ ) de los fragmentos preparados. En la Tabla 8 se incluyen los datos de energía electrónica para las estructuras

no perturbadas o libres y distorsionadas para FLP y CO<sub>2</sub>, las cuales corresponde a los datos de entrada para el cálculo de  $\Delta E_{prep}$  y  $\Delta E_{int}$ , que son de -128.8 y -9.8 kcal/mol, respectivamente.

Tabla 8: Análisis de preparación e interacción para **R1** en kcal/mol. Datos de entrada son dados en Hartree,  $Eh$ .

BP	Libre	Complejo <b>R1</b>	$\Delta E_{prep}$	$\Delta E_{int}$	$\Delta E_f$
FLP	-1725,573390	-1725,784218	-132,3	-9,8	-136,6
CO <sub>2</sub>	-188,605639	-188,596909	5,5		

Podemos notar que la magnitud altamente negativa de la  $\Delta E_f$  del complejo **R1** es principalmente dada por el término de  $\Delta E_{prep}$ , el cual a su vez es conducido más bien por la preparación del FLP que por CO<sub>2</sub>, -132,6 vs 5,5 kcal/mol, siendo éste un proceso altamente exoenergético para FLP y endoenergético para CO<sub>2</sub>. Posiblemente, la relajación de la disociación de la estructura tipo diborano es conducida por el acortamiento de los enlaces B-H. En contraposición a la energía de interacción,  $\Delta E_{int}$ , entre los fragmentos preparados es mucho menor, revelando que la naturaleza de este complejo de encuentro está caracterizada por interacciones débiles.

La preparación del sistema a la geometría del complejo de encuentro, es fundamental para la aproximación entre el FLP y CO<sub>2</sub>, ya que conduce a la aparición de interacciones que promoverán el primer paso elemental de reducción de CO<sub>2</sub>. Para entender esta transición, se puede comparar la naturaleza dadora/aceptora entre los orbitales naturales NBO ocupados con los desocupados en el FLP, con aquellos que dan origen a las nuevas interacciones formadas en el complejo de encuentro **R1**. Estas interacciones pueden ser cuantificadas por medio de la energía de segundo orden,  $E(2)$ , en ambas geometrías. En la Tabla 9 compila los datos de  $E(2)$  para la estabilización del sistema diborano asociada a una transferencia de carga del tipo dador/aceptor dada entre NBO ocupados con aquellos desocupados. Mientras que la Tabla 10 contiene la naturaleza de los orbitales híbridos del tipo dador y aceptor. Las principales interacciones dador/aceptor ocurren entre los H que forman la estructura tipo diborano en el centro del FLP dimérico (dadoras para orbitales híbridos de H y de naturaleza de par libre dador) hacia ambos orbitales híbridos de B (naturaleza par libre aceptor), formando la estructura electrónica clásica del enlace de H de doble centro. También se muestra la interacción dadora y aceptor entre ambos átomos de B, en concordancia con la química clásica del enlace tricéntrico para B tipo diborano.

Tabla 9: Energías de interacción en segundo orden,  $E(2)$ , entre NBO dador - aceptor  $\geq 10$  kcal/mol para el sistema modelo BP

NBO Dador (i)	NBO Aceptor (j)	E (2)	E(j)-E(i) (a.u)	F(i,j)
LP (1) H 4	LP*(1) B 1	2073,54	0,03	0,257
LP (1) H 3	LP*(1) B 2	1979,34	0,03	0,257
LP (1) H 4	LP*(1) B 2	1877,5	0,03	0,244
LP (1) H 3	LP*(1) B 1	1774,49	0,03	0,243
LP (1) H 4	LP*(2) B 2	675,76	0,07	0,234
LP (1) H 3	LP*(2) B 1	651,6	0,07	0,234
LP (1) H 4	LP*(2) B 1	630,14	0,07	0,228
LP (1) H 3	LP*(2) B 2	616,91	0,07	0,226
CR (1) B 2	LP*(1) B 1	11,87	6,95	0,314
CR (1) B 1	LP*(1) B 2	11,84	6,95	0,313

Tabla 10: Composición híbrida para los tipos de orbitales interactuantes  $\geq 10$  kcal/mol para el sistema modelo BP

Tipo de orbital	Hibridación	Ocupación
LP*(1)B1	$s^{0,3696}p^{0,6276}$	0,66596
LP*(1)B2	$s^{0,002}p^{0,9988}$	0,66443
LP*(2)B2	$s^{0,002}p^{0,9988}$	0,52427
LP(1)H3	$s^{0,9880}p^{0,0017}$	0,85619
LP(1)H4	$s^{0,9876}p^{0,00121}$	0,85702
CR(1)B2	$s$	1,99861
CR(1)B1	$s$	1,99862

Para la activación de  $\text{CO}_2$  se requiere sacrificar la estructura diborano, rompiendo el dímero B-B y dejando libres los orbitales  $\text{LP}^*$  del B, en favor a la transformación química. La unión no covalente entre el FLP modelo y  $\text{CO}_2$ , impulsará al sistema a que se produzca la formación de **R1** y posteriormente la reducción. Ésta viene dada por el ataque reactivo de H al átomo de C electrofílico del  $\text{CO}_2$ , actuando cooperativamente con las interacciones de los átomos de B con los de O. Posteriormente, el fragmento reactivo debe unirse covalentemente al átomo de O una vez H es transferido.

Para reforzar este hecho, se analizaron las principales interacciones dador/aceptor en **R1**, que se muestran en la Tabla 11, junto a la naturaleza de los orbitales híbridos que son reportados en la Tabla 12. Los valores de  $E(2)$  más altos corresponden a la interacción dador/aceptor entre el par libre (LP) localizado sobre el átomos de O45 hacia el NBO de carácter antienlazante ( $\text{BD}^*$ ) C43-O44 (de naturaleza híbrida p y  $p^2$ , respectivamente). Además, se observa una favorable interacción entre el orbital híbrido antienlazante ( $\text{LP}^*$ ) B9 con LP del  $\text{CO}_2$  (de naturaleza  $p^2$  y sp, respectivamente). Estas interacciones promueven la aproximación de  $\text{CO}_2$  hacia el átomo de H para el primer paso de reducción. También se aprecia una interacción del tipo dador/aceptor entre el LP O44 sobre  $\text{LP}^*$  B1, que puede dar cuenta de la estabilización de una parte del otro fragmento FLP que contribuye a la formación del complejo **R1**. Con respecto a la magnitud de estas energías de segundo orden de **R1** en comparación con FLP modelo (mostradas en la Tabla 11 y 9 respectivamente), el FLP dimérico al romperse no solo pierde su configuración LP y  $\text{LP}^*$  de los centros de B para formar un posible BD B-H dador en pasos posteriores, sino que gana estabilidad termodinámica para poder activar una molécula de  $\text{CO}_2$ , lo que

explica la gran diferencia de energía libre entre el FLP y CO<sub>2</sub> aislados hacia un complejo de encuentro.

Tabla 11: Energías de interacción en segundo orden,  $E(2)$ , entre NBO dador - aceptor  $\geq 10$  kcal/mol para el complejo de encuentro **R1**

NBO Dador (i)	NBO Aceptor (j)	E (2)	E(j)-E(i) (a.u)	F(i,j)
LP ( 3) O 45	BD*( 3) C 43 - O 44	116,99	0,43	0,202
BD*( 2) C 43 - O 44	BD*( 1) C 43 - O 44	29,94	0,54	0,26
LP ( 1) O 44	BD*( 1) C 43 - O 45	19,3	1,64	0,159
LP ( 1) O 44	LP*( 1) B 1	11,09	0,94	0,092
LP ( 2) O 45	LP*( 1) B 9	8,27	0,43	0,057
LP ( 1) O 45	LP*( 1) B 9	7,62	0,94	0,077
BD ( 3) C 43 - O 44	LP*( 1) B 1	4,51	0,58	0,047
LP ( 1) P 25	BD*( 1) C 30 - H 32	3,49	0,85	0,049
LP ( 1) P 34	BD*( 1) C 35 - H 36	3,49	0,85	0,049
LP ( 1) P 34	BD*( 1) C 39 - H 41	3,48	0,85	0,049
BD ( 1) C 43 - O 45	LP*( 1) B 9	1,76	1,31	0,044
BD ( 1) C 43 - O 44	LP*( 1) B 1	1,31	1,25	0,037
BD ( 1) C 43 - O 44	LP*( 1) B 9	0,67	1,25	0,027
BD ( 1) B 9 - H 10	BD*( 2) C 43 - O 44	0,63	0,59	0,019
LP ( 1) O 44	BD*( 1) B 1 - H 2	0,2	1,38	0,015
LP ( 3) O 45	LP*( 1) B 1	0,17	0,45	0,009
BD ( 1) B 1 - H 2	BD*( 1) C 43 - O 44	0,11	1,14	0,01
LP ( 1) O 44	LP*( 1) B 9	0,07	0,93	0,007

Tabla 12: Composición híbrida para los tipos de orbitales interactuantes  $\geq 10$  kcal/mol del complejo de encuentro **R1**

Tipo de orbital	Hibridación	Ocupación
LP ( 1) O 44	$s^{0,6138}p^{0,3852}$	1,94961
LP ( 3) O 45	$s^{0,0388}p^{0,9557}$	1,89406
BD*( 2) C 43 - O 44	$0,87 * C s^{0,049} p^{0,9525} - 0,4930 * O s^{0,0508} p^{0,9440}$	0,31697
BD*( 3) C 43 - O 44	$0,8861 * C s^{0,0030} p^{0,9950} - 0,4630 * O s^{0,0019} p^{0,993}$	0,37267
BD*( 1) C 43 - O 44	$0,8147 * C s^{0,4575} p^{0,5718} - 0,5799 * O s^{0,3326} p^{0,6608}$	0,06632
LP*( 1) B 1	$s^{0,0010}p^{0,9980}$	0,11567
LP*( 1) B 9	$s^{0,0004}p^{0,9989}$	0,12305
LP ( 1) P 25	$s^{0,5105}p^{0,4893}$	1,95314
LP ( 1) P 34	$s^{0,5100}p^{0,4898}$	1,95385
BD*( 1) C 30 - H 32	$0,6230 * C s^{0,2529} p^{0,7465} - 0,7822 * H s^{0,9990}$	0,01488
BD*( 1) C 35 - H 36	$0,6232 * C s^{0,2530} p^{0,7465} - 0,7821 * H s^{0,999}$	0,01505

### 6.3.2. Caracterización de los Estados de Transición para la Reducción de CO<sub>2</sub>

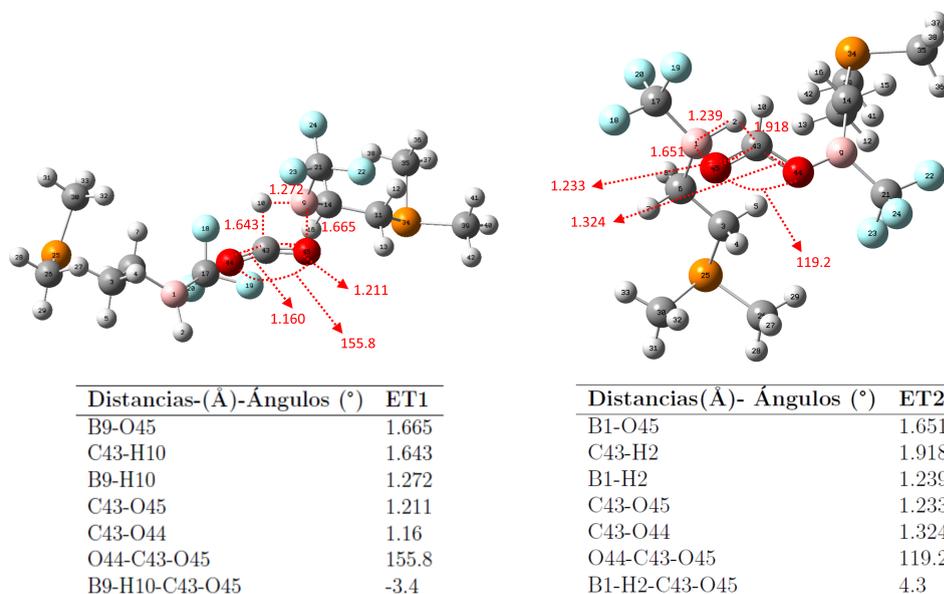


Figura 16: Geometría estados de transición para la reducción de CO<sub>2</sub>

Para estos 2 pasos elementales, se localizaron los respectivos estados de transición (ET) que se muestran en la Figura 16, junto a algunos parámetros geométricos. El primer estado de transición (ET1), presenta una única frecuencia imaginaria de  $449,25i \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde de forma simultánea al estiramiento del enlace C43-O45 hacia el átomo de H10, lo cual conlleva una concomitante aproximación de los átomos B9-O45. Éste muestra una geometría que evidencia las principales interacciones, notamos una estructura cíclica de 4 miembros formadas por los átomos de C43, O45, B9 e H10 (con un ángulo diedro de  $-3,4^\circ$ ). Además, para todas las distancias entre átomos consecutivos, se encontró que son menores a la suma de los respectivos radios de van der Waals, revelando interacciones importantes entre ellos. Por otra parte, la estructura de CO<sub>2</sub> exhibe una deformación significativa tanto en el ángulo de enlace O-C-O, como la distancia C-O que forma parte de la estructura cíclica, en acuerdo con el estudio de la activación de CO<sub>2</sub> presentada en la sección 4.1.1. De forma análoga a ET1, el segundo estado de transición (ET2) presenta una frecuencia imaginaria de  $180,33i \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la flexión del esqueleto O-C-O hacia el átomo de H2, para dar origen a la consecuente formación tanto del enlace entre el átomo de H2 con el C43 y la formación del incipiente enlace B1-O44. ET2 muestra una estructura cíclica de cuatro miembros entre CO<sub>2</sub> y el fragmento restante del FLP, encontrando características similares como un ángulo diedro entre C43, O44, B1 e H2 de  $7,7^\circ$ . Se destaca una disminución significativa del ángulo O-C-O.

De manera complementaria al análisis estructural de los estados de transición, se llevó a cabo un análisis de las interacciones no covalentes estabilizantes y desestabilizantes por medio del software NCIPLOT [58] que se muestra en la Figura 17. Este software genera superficies que clasifican el tipo de interacciones intermoleculares (color verde para interacciones débiles, color azul para interacciones atractivas y color rojo para interacciones

repulsivas). Ambos estados de transición presentan importantes interacciones dispersivas (en color verde) localizadas fuera de la estructura cíclica de cuatro miembros y de interacciones atractivas (en color azul) y repulsivas (en color rojo) entre los átomos que forman parte de esta estructura cíclica que conducen a la reducción de CO<sub>2</sub>.

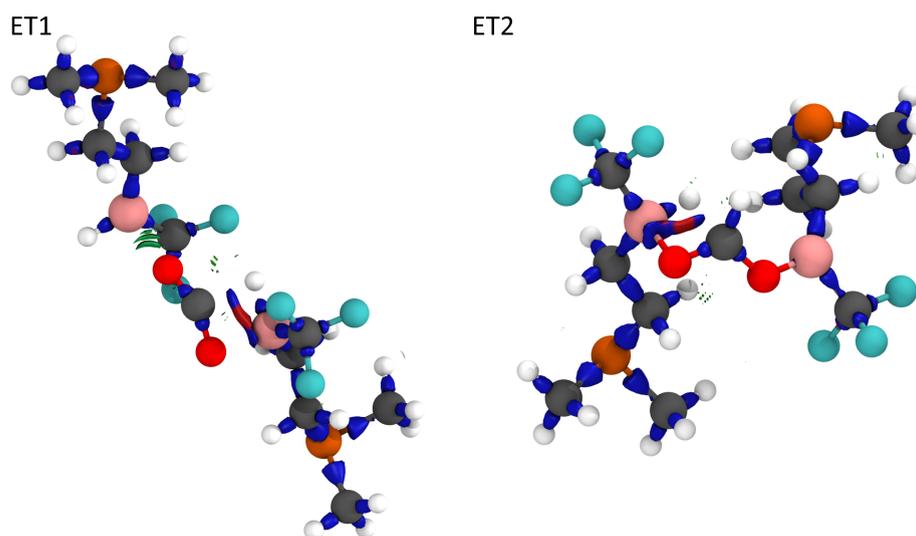


Figura 17: Interacciones obtenidas en NCIplot para ambos estados de transición

El análisis NBO provee información sobre las principales interacciones asociada a la transferencia de carga del tipo dador/aceptor que pueden ser identificadas y cuantificadas por medio de la energía de segundo orden,  $E(2)$ , para ET1 y ET2.

En la Tabla 13 se muestra las energías de interacción en segundo orden entre los orbitales dador/aceptor para ET1, junto con la hibridación orbital y su naturaleza en la Tabla 14. Se puede observar que la mayoría de las interacciones de mayor energía involucradas para ET1 se encuentran en el centro reactivo (formado por el ciclo de 4 miembros). Principalmente, éstas se deben a interacciones de tipo dador LP O45 hacia el orbital antienlazante BD\*C43-044 del CO<sub>2</sub>, como también a la interacción desde el NBO BD B9-H10 hacia el mismo orbital antienlazante. Este efecto es crucial para la migración del átomo de H hacia el carbono electrofílico. De la misma forma, el orbital dador BD B9-O45 interactúa con el orbital híbrido BD\*C43-O44, consecuencia de la formación de la estructura cíclica de 4 miembros y de la formación de un incipiente enlace B-O. La mayor ocupación se muestra en los NBO LP O45 (dador para B9, con el cual posiblemente formará un enlace) y BD C6-H8 (fragmento de naturaleza dadora adyacente a B1), mientras que los de menor ocupación corresponden a los denominados NBO de tipo no-Lewis: orbitales híbridos BD\*C43-O44/BD\*C43-O45 (parte de CO<sub>2</sub>) y LP\*B1 (que al parecer estabiliza a CO<sub>2</sub>).

Tabla 13: Energías de interacción en segundo orden,  $E(2)$ , entre NBO dador - aceptor  $\geq 10$  kcal/mol para ET1

NBO Dador (i)	NBO Aceptor (j)	E (2)	E(j)-E(i) (a.u)	F(i,j)
LP(2)O45	BD*(3)C43-O44	123,96	0,42	0,204
BD(1)B9-H10	BD*(1)C43-O44	90,8	0,43	0,182
BD(1)B9-O45	BD*(2)C43-O44	27,84	1,4	0,181
BD(1)B9-O45	BD*(1)C43-O44	22,06	0,66	0,116
LP(1)O45	BD*(1)C43-O44	20,74	0,82	0,127
LP(1)O44	RY*(1)C43	18,75	2,08	0,178
BD(1)C6-H8	LP*(1)B 1	15,6	0,56	0,084
LP(1)O44	BD*(1)C43-O45	14,36	1,45	0,129
LP(1)O44	LP*(1)B 1	10,74	0,91	0,09
LP(2)O45	BD*(1)C43-O44	8,82	0,56	0,084

Tabla 14: Composición híbrida para los tipos de orbitales interactuantes  $\geq 10$  kcal/mol para ET1

Tipo de orbital	Hibridación	Ocupación
LP(1)O45	$s^{0,5767}p^{0,4644}$	1,92396
LP(2)O45	$s^{0,5359}p^{0,4644}$	1,92396
LP(1)O44	$s^{0,5767}p^{0,4220}$	1,947
BD(1)B9-H10	$0,6691 * Bs^{0,2524}p^{0,7463} + 0,7432 * Hs^{0,9934}p^{0,0064}$	1,72617
BD(1)B9-O45	$0,4124 * Bs^{0,1447}p^{0,8533} + 0,9110 * Os^{0,1477}p^{0,8473}$	1,86246
BD(1)C6-H8	$0,7913 * Cs^{0,1856}p^{0,8124} + 0,6114 * Hs^{0,9989}$	1,93586
RY*(1)C43	$s^{0,0366}p^{0,9543}$	0,02094
LP*(1)B1	$sp^{0,99}$	0,1131
BD*(1)C43-O45	$0,8120 * Cs^{0,4994}p^{0,4998} - 0,5837 * Os^{0,3157}p^{0,6776}$	0,04864
BD*(3)C43-O44	$0,8668 * Cs^{0,0024}p^{0,9961} - 0,4986 * Os^{0,001}p^{0,9953}d^{0,044}$	0,32341
BD*(1)C43-O44	$0,8811 * Cs^{0,093}p^{0,9052} - 0,4729 * Os^{0,0014}p^{0,9942}d^{0,042}$	0,39954
BD*(2)C43-O44	$0,8098 * Cs^{0,4042}p^{0,5953} - 0,5868 * Os^{0,4209}p^{0,5720}d^{0,044}$	0,03396

En la Tabla 15 y Tabla 16 se muestran las energías de interacción  $E(2)$  entre NBO ocupados y desocupados y su naturaleza híbrida, respectivamente, para ET2. Las principales interacciones dador/aceptor están determinadas por la estabilización B1-O45 y la interacción B1-H2 con LP\* de C43 (correspondiente a la transferencia del átomo H2 a la molécula para finalizar la reducción). Las interacciones restantes corresponden al rompimiento y la formación de los nuevos enlaces entre B1 y O45. En cuanto a la composición de estos enlaces, la mayor ocupación se encuentra en los O y B1, en contraparte LP\*C43 que tiene una ocupación más baja, este completará su configuración cuando se forme el enlace con el átomo de H restante (para llegar a una geometría  $sp^3$ ).

Tanto para en el análisis NBO de ET1 y ET2, no se encontró de forma explícita información sobre la naturaleza o carácter del átomo de H.

Tabla 15: Energías de interacción en segundo orden,  $E(2)$  entre NBO dador - aceptor  $\geq 10$  kcal/mol para ET2

Donor NBO (i)	Aceptor NBO (j)	$E(2)$ (kcal/mol)	$E(j)-E(i)$ (a.u)	$F(i,j)$
BD ( 1) B 1 - O 45	LP*( 1) C 43	110,16	0,44	0,219
LP ( 2) O 44	LP*( 1) C 43	87,27	0,28	0,155
BD ( 1) B 1 - H 2	LP*( 1) C 43	78	0,28	0,151
LP ( 2) O 44	LP*( 1) B 9	54,32	0,46	0,143
LP ( 2) O 45	BD*( 1) C 43 - O 44	27,32	0,85	0,138
LP ( 2) O 45	BD*( 1) H 10 - C 43	12,48	0,82	0,092
LP ( 1) O 45	BD*( 1) B 1 - O 45	11,54	0,98	0,095

Tabla 16: Composición híbrida para los tipos de orbitales interactuantes  $\geq 10$  kcal/mol para ET2

Tipo de orbital	Hibridación	Ocupación
BD*( 1) B 1 - O 45	$0,9 * B_s^{0,151} p^{0,8468} - 0,4357 * O_s^{0,1151} p^{0,8799}$	0,0636
BD*( 1) C 43 - O 44	$0,8245 * C_s^{0,2976} p^{0,7019} - 0,5659 * O_s^{0,3113} p^{0,6850}$	0,07741
BD*( 1) H 10 - C 43	$0,78 * H_s^{0,990} - 0,6258 * C_s^{0,3535} p^{0,6459}$	0,06092
BD ( 1) B 1 - H 2	$0,6720 * B_s^{0,2802} p^{0,7193} + 0,7406 * H_s^{0,9948}$	1,83116
LP ( 1) O 45	$s^{0,4699} p^{0,5283}$	1,92262
LP ( 2) O 45	$s^{0,0734} p^{0,9232}$	1,85435
BD ( 1) B 1 - O 45	$0,4357 * B_s^{0,1511} p^{0,8468} + 0,9001 * O_s^{0,1151} p^{0,8799}$	1,751
LP ( 2) O 44	$s^{0,0182} p^{0,9792}$	1,7313

## 6.4. Análisis del Descriptor Dual de Reactividad Química

EL análisis de la reactividad de los estados de transición se puede analizar con el uso del descriptor dual. El descriptor dual es una herramienta que nos da información sobre la susceptibilidad de los sitios frente a ataques nucleofílicos y electrofílicos en una única imagen, cuando su valor es mayor a cero (color púrpura) el sitio puede recibir ataques nucleofílicos, y si es menor a cero (color cian) puede recibir ataques electrofílicos.

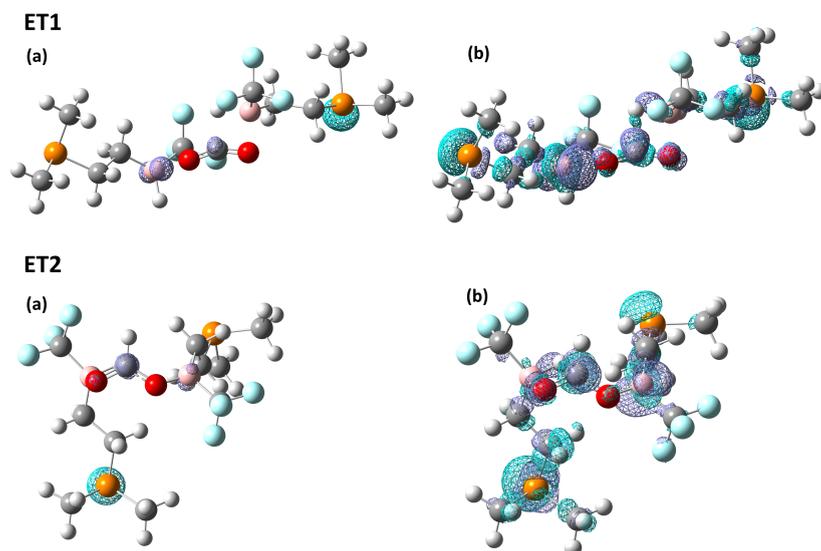


Figura 18: Descriptor dual para ET1 y ET2. Aproximación de orbitales frontera (a), aproximación de diferencias finitas(b)

En el ET1, se observa que el átomo de C es susceptible a un ataque nucleofílico por un átomo de H. Al analizar la densidad electrónica del  $\text{CO}_2$  activado en ET1, se puede observar una disposición para recibir el ataque del H y también una deformación de la densidad electrónica por la acción de B1 en el oxígeno adyacente al centro reactivo. Uno de los átomos de B (B9), asiste la activación de  $\text{CO}_2$  y es fundamental para el desarrollo de la reacción (este formará un enlace covalente posteriormente con la especie activada  $\text{CO}_2$ ). El átomo de B del fragmento que no participa en la formación del ciclo de 4 miembros, también influencia al  $\text{CO}_2$  en la reacción química, aunque se mantiene a una distancia más larga sólo por interacciones de mayor alcance. En la Figura 18, se muestra las diferencias entre ambas aproximaciones del descriptor dual, ambas aproximaciones muestran aparentes diferencias. Aunque se mantienen las principales zonas electrofílicas y nucleofílicas del sistema, existe una pérdida de información debido a la relajación orbitalaria que existe en el sistema. Por ende, la descripción más fiable para la interpretación de estos resultados es la aproximación de diferencias finita otorgando mayor cantidad de información.

En ET2 ocurre la transferencia de H. En ambas aproximaciones se muestra un centro electrofílico cerca del C del  $\text{CO}_2$  pese a ya estar previamente activado por el paso anterior. Existe un efecto de polarización en el hidrógeno activado, es decir, la porción positiva se encuentra de forma transversal a porción negativa. Es importante resaltar que este efecto se muestra cuando el  $\text{CO}_2$  se encuentra de forma contigua al FLP, facilitando el ataque al carbono electrofílico. También se muestra interacción favorable para la formación del nuevo enlace B-O. La especie activada se encuentra en una disposición similar a la especie  $\text{HCO}_2^-$  que se muestra en la sección anterior, aun así este paso que está favorecido termodinámicamente se estabilizará la carga por acción del protón para luego terminar en la reducción de  $\text{CO}_2$ .

## 6.5. Análisis de la Fuerza de la reacción para IRC1 e IRC2

Posteriormente, para ambos estados de transición, se determinó el perfil de energía potencial a lo largo de la coordenada intrínseca de la reacción (IRC), como se muestran en los gráficos a la izquierda de la Figura 19, de los cuales se extrae directamente información cinética y termodinámica de ambas etapas de la reducción de CO<sub>2</sub> por FLP. La primera etapa, la cual corresponde a la etapa determinante, presenta una barrera de energía de 11,2 kcal/mol y un cambio global de energía de -20 kcal/mol. Mientras que la segunda, muestra una barrera de energía de 10,6 kcal/mol y un cambio global de energía de -30 kcal/mol. Notamos que estos valores de barreras de energía se correlacionan con los valores de las frecuencias imaginarias mencionadas anteriormente (11 vs 9 kcal/mol, 449,25i vs 180,33i cm<sup>-1</sup>). Para ganar comprensión sobre los mecanismos de reacción e interacciones específicas que operan en una transformación química, se han propuesto varios modelos termodinámicos tales como: distorsión/interacción, activación/tensión, y el modelo de fuerza de la reacción, los cuales principalmente dividen las barreras de energía en contribuciones estructurales y electrónicas. En el presente trabajo hemos utilizado este último modelo (ver Marco Teórico) para así comprender en mayor detalle ambas etapas elementales de la reducción de CO<sub>2</sub> por FLP basados en diboranos fuertemente electrofílicos. En los gráficos centrales de la Figura 19, se encuentran los perfiles de  $F(\zeta)$ , donde se destacan los puntos críticos de éste: un mínimo en  $\zeta_1$  y un máximo en  $\zeta_2$ , que permiten dividir el perfil completo en regiones de reactantes, de transición y de productos, y así obtener mayor información sobre los procesos de activación ( $\zeta_R \rightarrow \zeta_{ET}$ ) y de relajación ( $\zeta_{ET} \rightarrow \zeta_P$ ). En este sentido, la barrera de energía se puede descomponer en 2 contribuciones como lo indica la ecuación 42: una contribución asociada a un reordenamiento estructural y otra a un reordenamiento de naturaleza electrónica. En la Tabla 17, observamos que la componente  $\Delta E_{act,1}$  es mayor que  $\Delta E_{act,2}$  por 5,9 y 0,6 kcal/mol para la primera y segunda etapa, respectivamente.

Tabla 17: Contribuciones asociadas a la energía de activación en kcal/mol

Etapa	$\Delta E_{act}$	$\Delta E_{act,1}$	$\Delta E_{act,2}$
1	13,5	9,7	3,8
2	8,6	4,6	4,0

Las diferencias en  $\Delta E_{act,1}$  en ambas etapas elementales pueden ser discernidas a la luz de la evolución de algunos parámetros geométricos que presentan una significativa variación a lo largo del camino de mínima energía, poniendo especial atención en el proceso de activación (es decir, desde el complejo reactivo hasta el estado de transición). La Figura 20 muestra la variación de algunas distancias y ángulos a lo largo de  $\zeta$  en ambas etapas elementales. Podemos observar que la reacción comienza con la aproximación del CO<sub>2</sub> al FLP para formar el complejo reactivo **R1**, el cual presenta una disociación parcial de la estructura dimérica del FLP. La primera etapa viene dada por una disminución del ángulo B1-O1-C, que conlleva una concomitante disminución de la distancia C-H, manteniendo las distancias B1-H, B1-O1 y el ángulo O1-C-O2 aproximadamente constante. La migración del átomo de H desde el átomo de B1 al átomo de C continúa con una significativa disminución del ángulo O1-C-O2 (activación de CO<sub>2</sub>), junto con el incremento del ángulo B1-O1-C y el consecuente alargamiento de las distancias B-H y B1-O1 conforme avanza la

reacción para alcanzar el intermediario de reacción, pasando por una estructura cíclica de cuatro miembros en ET1. En la segunda etapa cinética, podemos notar un patrón bastante similar al antes descrito para la migración del segundo átomo de H, desde el fragmento restante de la estructura dimérica del FLP al átomo de C del CO<sub>2</sub>, para así obtener el producto final de reacción. La principal diferencia en ambos procesos de migración de H desde el átomo B2 a C recae en una menor distancia C-H inicial para la segunda etapa que para la primera. Por lo tanto, tal característica podría explicar un menor valor de  $\Delta E_{act,1}$  asociado para la segunda migración de átomo de H.

El modelo termodinámico de fuerza de la reacción proporciona adicionalmente información sobre el grado de sincronía/asincronía en la ruptura y formación de enlaces en reacciones multi-enlace (reacciones que ocurren con formación y ruptura de 2 o más enlaces). En este ámbito, la constante de fuerza de la reacción ( $\kappa(\zeta)$ ) definida como la segunda derivada del perfil de energía potencial con respecto a la coordenada de reacción, ha sido propuesta como un indicativo del grado de sincronicidad en una etapa elemental dependiendo de la estructura fina de  $\kappa(\zeta)$  en la región de transición: 1 mínimo de  $\kappa(\zeta)$  para un proceso síncrono y 2 mínimos de  $\kappa(\zeta)$  para un proceso asíncrono. En otras palabras, implica cuan acoplado o desacoplados ocurren los procesos primitivos, respectivamente. Los perfiles de  $\kappa(\zeta)$  para ambos pasos elementales son mostrados a la derecha en la Figura 19, donde se observa que esta propiedad presenta valores positivos en la región de reactantes y productos, y negativos a lo largo de la región de transición (región donde predomina la ruptura y formación de enlaces). Para el primer paso elemental, se observa un mínimo global de  $\kappa(\zeta)$  en la posición del ET y un mínimo local próximo a  $\zeta_2$  indicando un proceso levemente asíncrono. Los cálculos de frecuencia en ambos puntos revelan las características de los procesos primitivos que toman lugar a lo largo de la región de transición, encontrando que el primer mínimo está asociado al estiramiento del centro O-C-O hacia el átomo de H y a la formación del enlace B-O, mientras que el segundo mínimo muestra que una frecuencia imaginaria de  $124,61i \text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento del enlace B-H. En el segundo paso elemental se identifica solo un mínimo global de  $\kappa(\zeta)$  en la posición del ET, que corresponde a la flexión del esqueleto O-C(H)-O hacia el átomo de H para dar origen a la consecuente formación tanto del enlace entre el átomo de H con el C central y la formación del enlace de B con O terminal, sugiriendo que estos procesos primitivos toman lugar próximos al unísono.

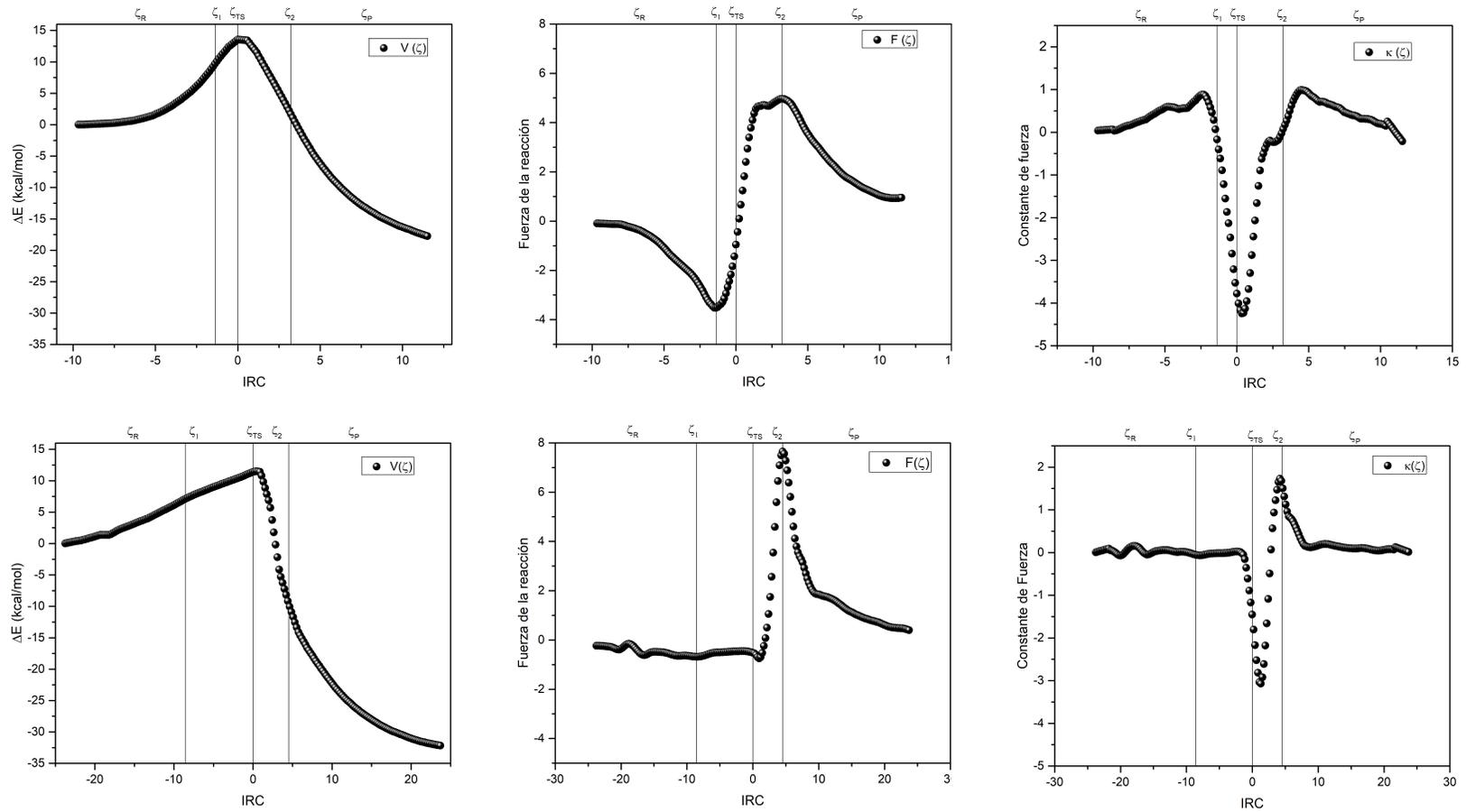


Figura 19: Fila 1: IRC1, Fuerza de la reacción y constante de fuerza a través de IRC1. Fila 2: IRC2, Fuerza de la reacción y constante de fuerza a través de IRC2

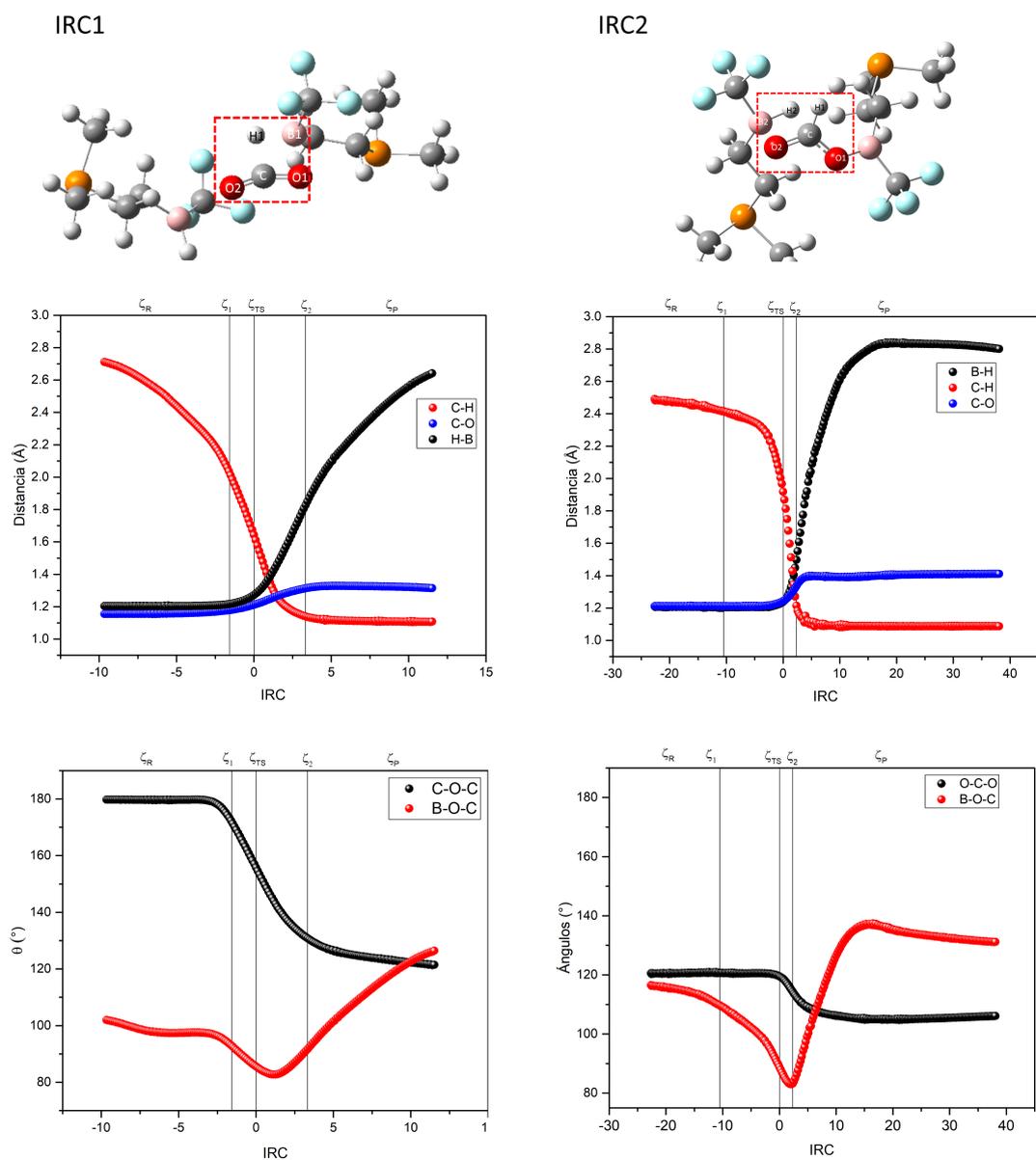


Figura 20: Cambios estructurales para la reducción de  $\text{CO}_2$

## 6.6. Origen de las Barreras de Energía: Análisis NBO

El mecanismo de reducción de  $\text{CO}_2$  puede ser racionalizado desde un punto de vista electrónico, a través de la evolución de propiedades electrónica a lo largo de  $\zeta$ , lo cual permite identificar la naturaleza física de las barreras de energía que gobiernan la transformación química. En este sentido, hemos realizado un análisis de cargas atómicas naturales a lo largo de  $\zeta$ . Para ello se realizaron estudios comparativos de las cargas atómicas naturales de los centros atómicos, que participan directamente en los procesos de migración de átomos de H hacia el átomo de C desde los átomos de B (los resultados se muestran en la Figura 21). En primer lugar, notamos que las cargas atómicas de los átomos de B1

e H2, los cuales no participan del proceso de migración en el primer paso elemental, y las correspondientes a los átomos B9 e H10 para la segunda etapa elemental, se mantienen constante a lo largo de  $\zeta$  (ver Figura 21 (a) y (b)). Mientras que, los centros atómicos que participan directamente de los procesos de migración de H presentan una mayor variación en las cargas atómicas en cada uno de los pasos elementales, tales variaciones indican cómo la carga electrónica se reorganiza conforme la reacción avanza. Por otra parte, se observa que la mayor reorganización de la carga electrónica toma lugar en la región de transición (es decir, desde  $\zeta_1$  a  $\zeta_2$ ), lo cual confirma que es en esta región donde, principalmente, toman lugar los procesos de ruptura y de formación de enlaces. Un aspecto a destacar es la reducción del átomo de C del  $\text{CO}_2$ , notamos una considerable disminución de su carga atómica en ambas etapas cinéticas, adicionalmente, los átomos de H que son transferidos desde el FLP presenta un leve carácter de hidruro en la etapa inicial, en acuerdo a carga negativa, la cual cambia a un leve valor positivo cuando el intermediario y producto de reacción son alcanzados.

A partir de los datos de cargas atómicas se puede definir la transferencia de carga (TC) entre fragmentos (F), el TC está definido como la sumatoria de las cargas atómicas de los centros que pertenecen al fragmento como:

$$TC = \sum_{A \in F} q_A. \quad (38)$$

Para la primera etapa, se consideró la carga de  $\text{CO}_2$ , del H que migra y del fragmento del FLP que participa en la primera etapa de reducción de  $\text{CO}_2$  etiquetado como F1, mientras que en la segunda se muestran las cargas del fragmento  $\text{HCO}_2$ , F1, H y del fragmento restante (etiquetado como F2), los resultados son mostrados en las Figuras 21 (c) y (d), respectivamente. Podemos observar que en ambos procesos los átomos de H presentan una leve transición desde un centro que acumula carga electrónica en la región de reactante, a uno que exhibe una depresión de carga en la región de producto. El  $\text{CO}_2$  en la primera etapa experimenta una depresión de carga en la región de activación, mientras que acumula carga en la región de relajación del proceso (debido a la interacción con el O del FLP y con el átomo de H), un comportamiento inverso a éste muestra F1. En la segundo paso elemental, los fragmentos  $\text{HCO}_2$  y F2 presentan un comportamiento similar a  $\text{CO}_2$  y F1 de la primera etapa respectivamente, por otra parte, el F1 muestra una leve variación en su carga. Adicionalmente, este análisis proporciona información sobre la identificación de interacciones específicas que controlan cada paso elemental. En este sentido, observamos que las cargas de  $\text{CO}_2$ , H y F1, en la etapa 1, presentan valores en un pequeño rango en la región de reactantes a diferencia de la región de productos, lo cual es un indicativo de fenómenos de deslocalización/localización de carga electrónica, respectivamente, sugiriendo que el proceso de activación de esta etapa es controlada por interacciones *a través del enlace*, mientras que el proceso de relajación está dominado por interacciones *a través del espacio*. Esto último posiblemente explica la estabilidad del intermediario de reacción. La segunda etapa muestra un patrón que va desde una mediana localización de carga en la región de reactantes a una mayor localización en la región de productos (nuevamente esta característica explicaría la alta estabilidad del producto final de reacción), indicando el predominio de interacciones *a través del espacio* que gobiernan dicha transformación. A la luz de estos resultados, la componente  $\Delta E_{act,2}$  es menor para la primera etapa que para la segunda, debido a la transición de interacciones

a través del enlace a través del espacio, mientras que en la segunda etapa notamos que son las interacciones a través del espacio las que predominan y deben ser acentuadas para alcanzar los productos de reacción.

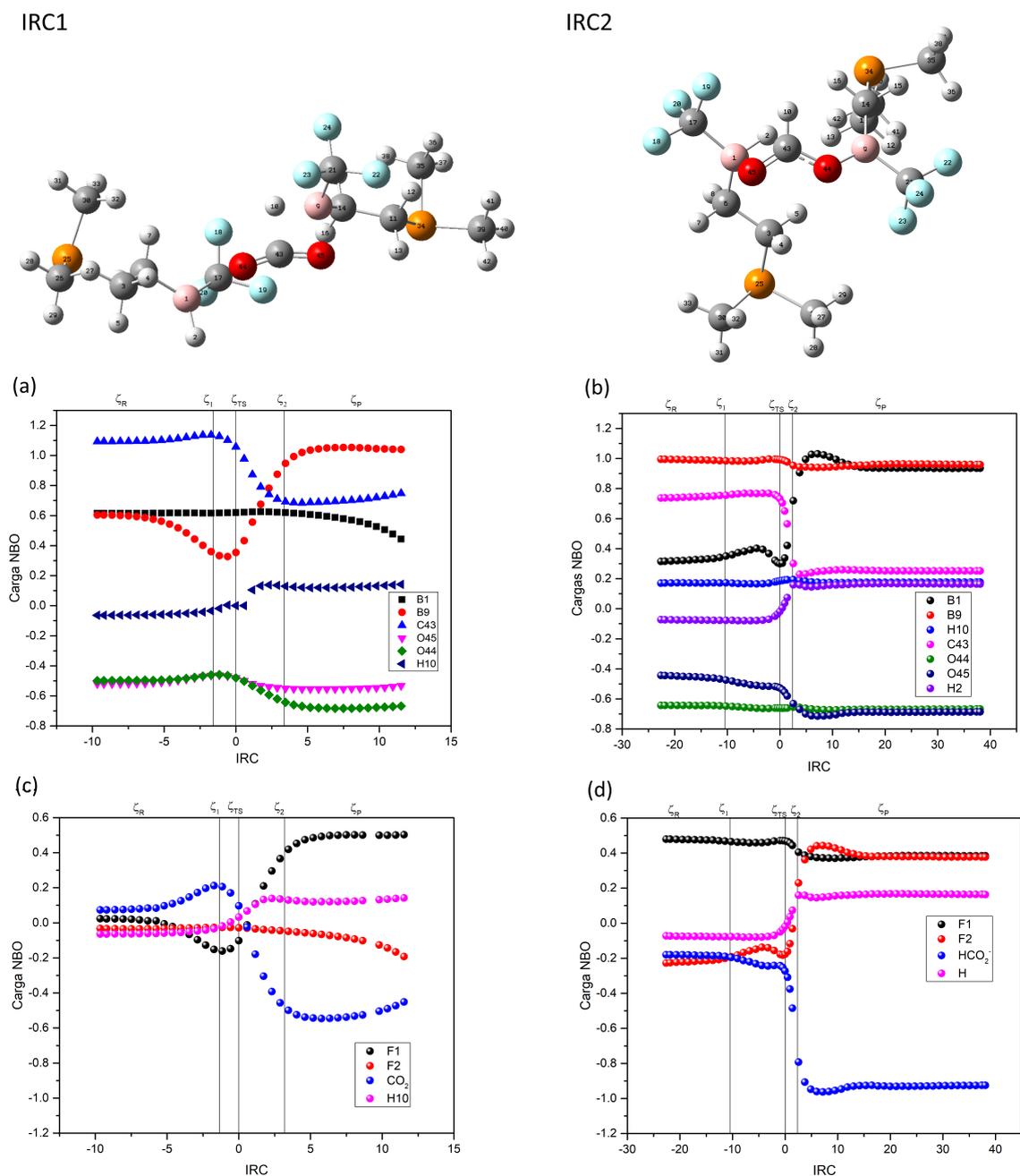


Figura 21: Cargas atómicas naturales a lo largo del IRC para las dos etapas elementales

## 6.7. Efecto de la Acidez/Basicidad en la Reducción de CO<sub>2</sub>

### 6.7.1. Formación de FLP Isoestructurales al Diborano.

Para potenciar el desempeño de un catalizador, comúnmente se llevan a cabo estudios experimentales, donde se modifican las moléculas/sólidos/superficies para crear un ambiente propicio y así mejorar el rendimiento de los procesos químicos. Por otra parte, la aplicación de modelos teóricos termoquímicos/cinéticos para el diseño racional de catalizadores, supone una mejora notable en el tiempo y en los recursos. En este contexto, un paso inicial es realizar un cambio en los átomos reactivos que constituyen el FLP bajo estudio (por ejemplo, los centros básicos y ácidos), para posteriormente, abordar el efecto de otros factores tales como: el grado de congestión estérica, solvente, etc. En el presente trabajo se realizaron cambios sistemáticos en los centros ácidos/básicos del modelo químico para entender si éstos otorgan un cambio de mecanismo y/o disminución de la energía de activación de las etapas involucradas.

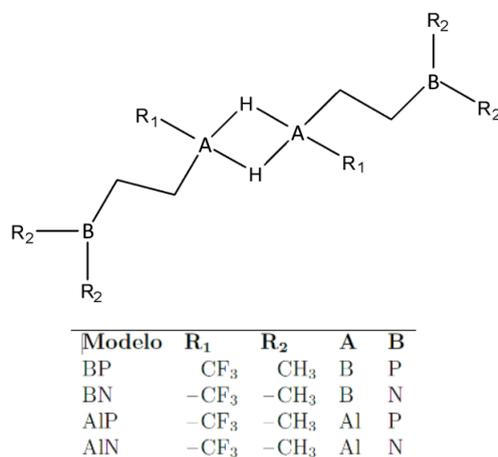


Figura 22: Esquema sobre sustituciones en los modelos para exploración de propiedades

En este trabajo se estudió sistemáticamente el efecto del cambio ácido de Lewis (AL) de B por Al y del cambio de la base de Lewis (BL) de P por N obteniendo un conjunto de 4 moléculas isoestructurales al diborano, como se muestra en la Figura 22. En primer lugar notamos que los principales cambios estructurales están en el centro de la estructura tipo diborano, la cual corresponde a la región reactiva de este tipo de sistema frente a CO<sub>2</sub>. Específicamente, al reemplazar B por Al se observa un incremento de la distancia entre los centros ácidos de aproximadamente 0.8 Å junto con el concomitante incremento de la distancia del AL y los átomos de H puente de la estructura en aproximadamente 0.4 Å, y del ángulo AL-H-AL en aproximadamente 14°. Por otra parte, el reemplazo de la BL de P a N conlleva una disminución del grado de piramidalización de la BL. Complementariamente, se han calculado propiedades electrónicas tales como:  $\mu$ ,  $\eta$ ,  $\omega$  y momento dipolar,  $\mu_d$  para estas estructuras, las cuales permiten caracterizar la reactividad química global, los datos son reportadas en la Tabla 19. El cambio de P por N conlleva una disminución de la tendencia a transferir carga y un incremento de la resistencia del sistema a transferir carga, resultando en un leve incremento de la electrofilia de la estructura tipo

diborano. Además se observa una disminución del  $\mu_d$ , lo cual es posiblemente debido a la disminución del grado de piramidalización del centro básico. Mientras que el cambio de B por Al incrementa tanto la tendencia como la resistencia del sistema a transferir carga, resultando en una leve disminución de la electrofilia del sistema. En relación al momento dipolar se observa que la sustitución de B por Al induce a un mayor grado de localización de la distribución electrónica, lo cual es un indicativo de que interacciones *a través del espacio* predominan en la estabilización de los sistemas basados en Al.

Tabla 18: Comparación Parámetros estructurales para FLP modelo BX- y AlX (X=P, N).

Distancias-(Å)-Ángulos (°)	BP	BN	AIP	AIN
AL1-AL2	1,766	1,762	2,593	2,594
AL1-H3	1,324	1,325	1,734	1,723
AL2-H3	1,324	1,313	1,726	1,731
AL1-H4	1,319	1,313	1,731	1,732
AL2-H4	1,322	1,325	1,731	1,726
AL1-H3-AL2	83,7	83,8	97,1	97,1
AL1-H4-AL2	84,0	83,8	97,1	97,2
AL2-C5-C6-BL7	173,2	-179,3	177,2	168,5
AL1-C8-C9-BL10	-171,9	179,4	-179,7	-173,4
C11-BL1-BL2-C12	-177,3	-180,0	179,3	179,3
C8-BL1-BL2-C5	177,7	180,0	-178,4	-178,0
Piramidalización en BL	64,3	27,5	63,7	27,1

Tabla 19: Propiedades electrónicas de los sistemas tipo BX y AlX (X=P,N): Energía de OMF es dada en Eh, índices de reactividad global son dados en eV y momento dipolar en Debyes.

FLP	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$\mu$	$\eta$	$\omega$	$\mu_d$
BP	-0,28024	-0,02786	-4,19	6,87	1,28	0,5784
BN	-0,28733	-0,02848	-4,30	7,04	1,31	0,0001
AIP	-0,28062	-0,02316	-4,13	7,01	1,22	1,2988
AIN	-0,2861	-0,0232	-4,21	7,15	1,24	0,9827

**Partición de la Energía de Estabilización.** Estos sistemas FLP isoestructurales al diboranos también son caracterizados desde un punto de vista energético, a través de la energía de estabilización de los diboranos resultantes ( $\Delta E_{estb}$ ), los datos están incluidos en la Tabla 20, donde notamos que complejos basados en Al generan estructuras más estables que aquellos basados en B por 7 kcal/mol aproximadamente. Por otra parte, observamos que el cambio de P por N no induce un mayor cambio en los valores de  $\Delta E_{estb}$ . Para racionalizar estos datos hemos llevado a cabo una partición de la energía de estabilización en términos de la energía de preparación ( $\Delta E_{prep}$ ) e interacción ( $\Delta E_{int}$ ), los respectivos datos son incluidos en la Tabla 20. Se observa que la formación de FLP basados en Al requieren una menor energía de preparación e interacción que los correspondientes sistemas basados en B, sugiriendo que estos últimos requieren una mayor preparación para así favorecer las interacciones *a través del enlace* que los estabilizan, mientras que los primeros requieren un menor costo energético en la preparación para así favorecer las interacciones *a través del espacio* que los estabilizan.

Tabla 20: Energía de estabilización, preparación e interacción para la formación de los FLP isoestructurales al diborano. Los valores son dados en kcal/mol.

<b>FLP</b>	$\Delta E_{estb}$	$\Delta E_{prep}$	$\Delta E_{int}$
BP	-30,3	29,6	-89,5
BN	-31,7	20,2	-72,2
AlP	-37,7	13,3	-64,2
AlN	-37,5	13,9	-65,3

**Análisis NBO.** En las Tablas 21 y 22 se muestran las energías de interacción de segundo orden para los orbitales híbridos dadores/aceptores NBO mayores a 10 kcal/mol y su composición, hibridación y ocupación, respectivamente. Podemos ver grandes diferencias entre las energías de segundo orden ( $E(2)$ ) de los FLP basados en B y Al, como también de la composición de los orbitales híbridos. Para los sistemas tipo B, las interacciones dador/aceptor que prevalecen se encuentran entre los LP de los átomos de H con los LP\* de los átomos B (con ocupaciones de 0,8 y 0,6, respectivamente), provocando así una mayor magnitud de  $E(2)$  asociados a efectos de deslocalización debido a sus bajas ocupaciones, conduciendo consecuentemente a una alta estabilidad electrónica del enlace de tricéntrico para los sistemas tipo diboranos. Para los sistemas de tipo Al, las principales interacciones dador/aceptor provienen del orbital BD (Al-H) a LP\* Al (con ocupaciones de 1,6 y 0,4, respectivamente), que muestran un mayor efecto de localización de carga que las especies con B. Si se comparan las ocupaciones de los orbitales híbridos interactuantes para ambos tipos de sistemas, los FLP tipo B poseen interacciones con menor ocupación, evidencia de una gran interacción entre los fragmentos centrales y, consecuentemente, una menor localización de la carga al contrario de los FLP tipo Al. Por lo tanto, basados en la identificación de los efectos de localización de carga para los FLP tipo Al versus los efectos de deslocalización para los sistemas tipo B, puede ser una explicación razonable a la mayor energía de interacción en los últimos.

Tabla 21: Energías de interacción en segundo orden,  $E(2)$ , entre NBO dador - aceptor  $\geq 10$  kcal/mol para FLP tipo BX y AIX (X=P, N).

Donor NBO (i)	Aceptor NBO (j)	E (2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u)	F(i,j)
<b>BP</b>				
LP (1) H 4	LP*(1) B 1	2073,54	0,03	0,257
LP (1) H 3	LP*(1) B 2	1979,34	0,03	0,257
LP (1) H 4	LP*(1) B 2	1877,5	0,03	0,244
LP (1) H 3	LP*(1) B 1	1774,49	0,03	0,243
LP (1) H 4	LP*(2) B 2	675,76	0,07	0,234
LP (1) H 3	LP*(2) B 1	651,6	0,07	0,234
LP (1) H 4	LP*(2) B 1	630,14	0,07	0,228
LP (1) H 3	LP*(2) B 2	616,91	0,07	0,226
CR (1) B 2	LP*(1) B 1	11,87	6,95	0,314
CR (1) B 1	LP*(1) B 2	11,84	6,95	0,313
<b>BN</b>				
LP (1) H 3	LP*(1) B 2	2217,71	0,03	0,267
LP (1) H 4	LP*(1) B 1	2217,51	0,03	0,267
LP (1) H 4	LP*(1) B 2	1699,12	0,03	0,234
LP (1) H 3	LP*(1) B 1	1698,81	0,03	0,234
LP (1) H 4	LP*(2) B 2	714,45	0,07	0,24
LP (1) H 3	LP*(2) B 1	714,43	0,07	0,24
LP (1) H 4	LP*(2) B 1	609,67	0,07	0,222
LP (1) H 3	LP*(2) B 2	609,63	0,07	0,222
CR (1) B 1	LP*(1) B 2	11,99	6,95	0,315
CR (1) B 2	LP*(1) B 1	11,99	6,95	0,315
<b>AIP</b>				
BD (1) H 2 -Al 40	LP*(1)Al 39	131,38	0,46	0,222
BD (1) H 1 -Al 40	LP*(1)Al 39	125,16	0,46	0,217
BD (1) H 1 -Al 40	LP*(2)Al 39	33,87	0,46	0,114
BD (1) H 2 -Al 40	LP*(2)Al 39	31,36	0,46	0,11
BD (1) H 2 -Al 40	BD*(1) C 7 -Al 39	10,36	0,57	0,073
BD (1) H 1 -Al 40	BD*(1) C 7 -Al 39	10,09	0,57	0,072
<b>AIN</b>				
BD (1) H 1 -Al 42	LP*(1)Al 41	130,32	0,46	0,22
BD (1) H 2 -Al 42	LP*(1)Al 41	127,57	0,46	0,219
BD (1) H 2 -Al 42	LP*(2)Al 41	33,02	0,46	0,113
BD (1) H 1 -Al 42	LP*(2)Al 41	32,29	0,46	0,112
BD (1) H 2 -Al 42	BD*(1) C 7 -Al 41	10,57	0,57	0,074

Tabla 22: Composición híbrida para los tipos de orbitales interactuantes  $\geq 10$  kcal/mol para compuestos BX y AlX (X=P, N).

Tipo de orbital	Hibridación	Ocupación
<b>BP</b>		
LP*(1)B1	$s^{0,3696}p^{0,6276}$	0,66596
LP*(1)B2	$s^{0,002}p^{0,9988}$	0,66443
LP*(2)B2	$s^{0,002}p^{0,9988}$	0,52427
LP(1)H3	$s^{0,9880}p^{0,0017}$	0,85619
LP(1)H4	$s^{0,9876}p^{0,00121}$	0,85702
CR(1)B2	$s$	1,99861
CR(1)B1	$s$	1,99862
<b>BN</b>		
LP ( 1) H 3	$s^{0,9879}p^{0,018}$	0,85532
LP ( 1) H 4	$s^{0,9879}p^{0,018}$	0,85532
LP*( 1) B 2	$s^{0,3667}p^{0,6305}$	0,66616
LP*( 1) B 1	$s^{0,366}p^{0,6305}$	0,66616
LP*( 2) B 1	$s^{0,005}p^{0,9986}$	0,52339
LP*( 2) B 2	$s^{0,005}p^{0,9986}$	0,52339
CR ( 1) B 1	$s$	1,99867
CR ( 1) B 2	$s$	1,99867
<b>AIP</b>		
BD ( 1) H 1 -Al 40	$0,9045 * H s^{0,9878}p^{0,01} + 0,4265 * Al s^{0,1717}p^{0,82}$	1,67079
BD ( 1) H 2 -Al 40	$0,9059 * H s^{0,9878}p^{0,01} + 0,4235 * Al s^{0,1717}p^{0,82}$	1,66707
LP*( 1)Al 39	$s^{0,1552}p^{0,8391}$	0,37491
BD*( 1) C 7 -Al 39	$0,4896 * C s^{0,3542}p^{0,6455} - 0,8720 * Al s^{0,35423}p^{0,6381}$	0,08505
<b>AIN</b>		
BD ( 1) H 1 -Al 42	$0,9060 * H s^{0,9878}p^{0,01} + 0,4323 * Al s^{0,1706}p^{0,85} + d^{0,04}$	1,66575
BD ( 1) H 2 -Al 42	$0,9050 * H s^{0,9878}p^{0,01} + 0,4323 * Al s^{0,1756}p^{0,85} + d^{0,04}$	1,66933
LP*( 1)Al 41	$s^{0,1554}p^{0,8393}$	0,37623
BD*( 1) C 7 -Al 41	$0,4899 * C s^{0,3541}p^{0,6455} - 0,8718 * Al s^{0,3541}p^{0,6386}$	0,08493

## 6.8. Reducción de CO<sub>2</sub> por FLP Isoestructurales de Diborano.

La Figura 23 muestra los perfiles de energía libre para la reducción de CO<sub>2</sub> usando los modelos de FLP isoestructurales de diborano BX y AlX (X=P, N), para su construcción se realizaron optimizaciones de geometrías y los correspondientes análisis vibracional para los punto estacionarios: reactantes, estados de transición, intermediarios y productos, adicionalmente se incluyó el efecto del solvente a través un cálculo de energía usando el modelo SMD (benceno), como lo indica la Ecuación 39. La Tabla 23 contiene los valores energéticos asociados a los diferentes procesos que toman lugar a lo largo del mecanismo de reacción.

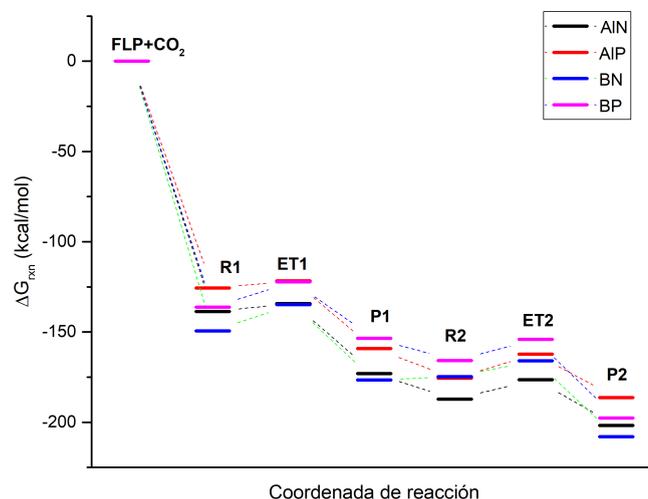


Figura 23: Perfil de energía libre para la reducción de  $\text{CO}_2$  con FLP isoestructurales de diborano

Tabla 23: Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) entre los diferentes estados estacionarios para la reducción de  $\text{CO}_2$  con FLP isoestructurales de diborano. Todos los datos están en kcal/mol.

Pasos	BP	BN	AIP	AIN
FLP+CO2-R1	-131,4	-147,9	-112,7	-127,2
R1-ET1	14,3	18,3	5,1	5,7
ET2-P1	-25,7	-31,3	-35,3	-35,5
P1-I	-16,0	-21,2	-20,7	-18,0
I-ET2	14,6	25,9	18,5	15,6
ET2-P2	-63,0	-55,0	-27,2	-26,7

### 6.8.1. Formación del Complejo R1

Podemos observar que los complejos reactivos (**R1**) formados a partir de FLP isoestructurales a diborano y  $\text{CO}_2$  son más estables en FLP basados en B que en Al por alrededor de 20 kcal/mol. Por otra parte, FLP basados en N conducen a complejos más estables que aquellos basados en P por aproximadamente 15 kcal/mol.

En la Tabla 24 se encuentran los principales cambios estructurales en el complejo reactante (**R1**). Se puede apreciar que existe una disociación de la estructura dimérica del FLP que promueve la interacción con  $\text{CO}_2$ , esta separación es mayor para los FLP tipo B por alrededor a 0,5 Å. También podemos observar una disminución de la distancia AL-H en 0,1 Å para los FLP tipo B y de 0,2 Å para los FLP tipo Al en comparación con el FLP dimérico. Al comparar los FLP tipo B y Al, se muestra un aumento de la distancia AL-H de 0,3 Å y del ángulo AL-H-AL en 15° aproximadamente. También se observa que el cambio en los FLP de P por N lleva a una disminución del grado de piramidalización en la BL de alrededor de 35°.

Tabla 24: Parámetros estructurales para **R1**. Distancias son dadas en Å y ángulos en grados.

Parámetro	BP	BN	AIP	AIN
AL1-AL2	5,017	4,998	4,455	4,609
AL1-H3	1,204	1,202	1,576	1,578
AL2-H3	-	-		
AL1-H4	-	-		
AL2-H4	1,201	1,201	1,573	1,572
AL1-H3-AL2	129,9	132,0	143,6	147,0
AL1-H4-AL2	50,1	50,0	23,1	24,5
AL2-C5-C6-BL7	178,0	171,6	175,2	162,1
AL1-C8-C9-BL10	-171,0	-165,7	179,5	-174,4
C11-BL1-BL2-C12	-	-	-	-
C8-BL1-BL2-C5	-	-	-	-
Piramidalización en BL	63,6	24,8	63,6	24,6

**Partición de la Energía de Estabilización.** La formación del complejo de encuentro entre CO<sub>2</sub> y el sistema FLP dimérico (**R1**) se caracterizó a través de la energía de estabilización ( $\Delta E_{estb}$ ) y la partición de ésta en componentes de preparación ( $\Delta E_{prep}$ ) e interacción ( $\Delta E_{int}$ ) que dan cuenta de los cambios estructurales y electrónicos asociados a la formación de **R1**. La Tabla 25 contiene la información energética, donde observamos que los complejos basados en FLP tipo B son más estables que los correspondientes complejos basados en FLP tipo Al por 11 kcal/mol. Por otra parte, notamos que los complejos que contienen N como BL son más estables que los correspondientes complejos que contienen P por 13 kcal/mol, probablemente, debido a su bajo ángulo de piramidalización. A partir de las componentes de  $\Delta E_{prep}$  y  $\Delta E_{int}$ , observamos que la primera corresponde a un proceso exoenergético para el sistema FLP y endoenergético para CO<sub>2</sub>, mientras que la segunda revela ser un proceso exoenergético. El proceso de preparación del FLP para formar el complejo **R1** es termodinámicamente favorecido pese a la ruptura de la estructura dimérica, lo cual sugiere una estabilización de las interacciones intrafragmento, y es mayormente favorecido en sistemas que contienen B que aquellos que contienen Al por 19 kcal/mol. Mientras que la preparación de CO<sub>2</sub> corresponde a un proceso endoenergético, el cual está asociado conjuntamente a la elongación de los enlaces C-O y una leve disminución del ángulo O-C-O, dicha característica es más significativa para el complejo AIN. Por otra parte, la energía de interacción revela que es de naturaleza más estabilizante en complejos basados en FLP tipo Al que en aquellos formados por B por 7,4 kcal/mol y 14,6 kcal/mol, usando P y N como BL, respectivamente. En acuerdo a este esquema de partición de la  $\Delta E_{estb}$  podemos concluir que está principalmente determinada por la energía de preparación del FLP que por las otras componentes, es decir, la energía de preparación del CO<sub>2</sub> y la  $\Delta E_{int}$  de los fragmentos estructuralmente preparados, como se muestra en la Figura 24.

Tabla 25: Análisis de preparación/interacción para la formación de **R1**. Los datos de energía electrónica de las especies son dadas en Eh mientras que  $\Delta E_{estb}$ ,  $\Delta E_{prep}$ , y  $\Delta E_{int}$  son dadas en kcal/mol.

	$E(\text{FLP})$	$E(\text{FLP})\mathbf{R1}$	$E(\text{CO}_2)$	$E(\text{CO}_2\mathbf{R1})$	$\Delta E_{prep}(\text{FLP})$	$\Delta E_{prep}(\text{CO}_2)$	$\Delta E_{prep}$	$\Delta E_{estb}$	$\Delta E_{int}$
BP	-1725,573	-1725,784	-188,606	-188,597	-132,3	5,5	-126,8	-136,6	-9,8
BN	-1152,322	-1152,554		-188,597	-145,8	5,5	-140,3	-149,8	-9,5
AlP	-2160,743	-2160,925		-188,597	-113,8	5,6	-108,2	-125,4	-17,2
AlN	-1587,492	-1587,693		-188,586	-126,5	12,1	-114,4	-138,5	-24,1

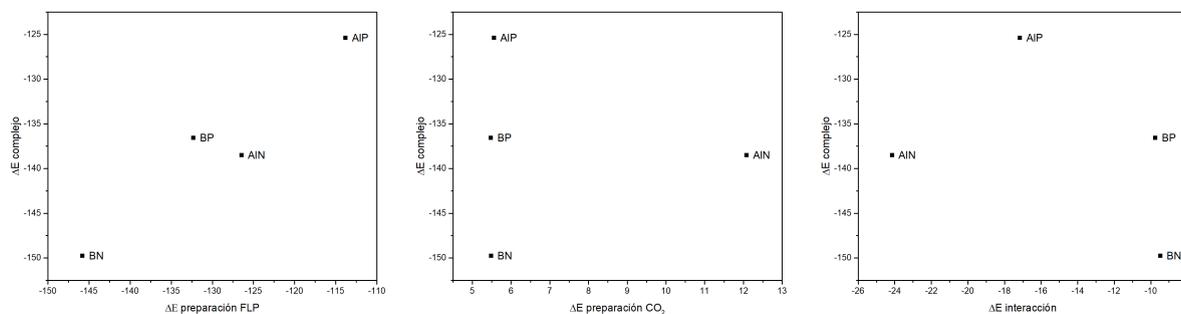


Figura 24:  $\Delta E_{estb}$  vs  $\Delta E_{prep}(\text{FLP})$ ,  $\Delta E_{estb}$  vs  $\Delta E_{prep}(\text{CO}_2)$  y  $\Delta E_{prep}(\text{FLP})$  vs  $\Delta E_{int}$

En las Tablas 26 y 27 se muestran  $E(2)$  para los complejos reactantes **R1** formados por los FLP tipo B y Al con los respectivos orbitales híbridos. Se aprecia que las principales interacciones de transferencia de carga que toman lugar en **R1**, se pueden clasificar como interacciones intrafragmento e interfragmento. Las primeras, corresponden a interacciones entre orbitales híbridos dador/aceptor tanto en  $\text{CO}_2$  y como en el FLP, en  $\text{CO}_2$  son de mayor magnitud y presentan un carácter del tipo  $LP(O) \rightarrow BD * (C - O)$ , mientras que en FLP son de menor magnitud y están asociadas a la transferencia de carga desde el LP centrado en la BL a orbitales del esqueleto restante. Esta última interacción es más significativa cuando P es reemplazado por N, debido a una disminución del grado de piramidalización. El análisis NBO revela que las interacciones interfragmento vienen principalmente dadas por la transferencia de carga del tipo  $LP(O) \rightarrow LP * (AL)$ , las cuales son de mayor magnitud para Al que B. Por otra parte, la suma de estos valores de  $E(2)$  permiten explicar la tendencia de los valores de  $\Delta E_{int}$  reportados en la Tabla 25 (mientras más estabilizante es la interacción entre los fragmentos deformados mayor es la suma de las  $\Delta E_{estb}$ : 27,0; 25,6; 46,8 y 56,4 kcal/mol para BP, BN, ALP y AlN, respectivamente).

Tabla 26: Energías de interacción en segundo orden,  $E(2)$ , entre NBO dador - aceptor  $\geq 10$  kcal/mol para FLP **R1** tipo BX y AlX (X=P, N).

Donor NBO (i)	Aceptor NBO (j)	E (2) (kcal/mol)	E(j)-E(i) (a.u)	F(i,j)
<b>BP</b>				
LP (3) O 45	BD*(3) C 43 - O 44	116,99	0,43	0,202
BD*(2) C 43 - O 44	BD*(1) C 43 - O 44	29,94	0,54	0,26
LP (1) O 44	BD*(1) C 43 - O 45	19,3	1,64	0,159
LP (1) O 44	LP*(1) B 1	11,09	0,94	0,092
LP (2) O 45	LP*(1) B 9	8,27	0,43	0,057
LP (1) O 45	LP*(1) B 9	7,62	0,94	0,077
BD (3) C 43 - O 44	LP*(1) B 1	4,51	0,58	0,047
LP (1) P 25	BD*(1) C 30 - H 32	3,49	0,85	0,049
LP (1) P 34	BD*(1) C 35 - H 36	3,49	0,85	0,049
LP (1) P 34	BD*(1) C 39 - H 41	3,48	0,85	0,049
BD (1) C 43 - O 45	LP*(1) B 9	1,76	1,31	0,044
BD (1) C 43 - O 44	LP*(1) B 1	1,31	1,25	0,037
BD (1) C 43 - O 44	LP*(1) B 9	0,67	1,25	0,027
BD (1) B 9 - H 10	BD*(2) C 43 - O 44	0,63	0,59	0,019
LP (1) O 44	BD*(1) B 1 - H 2	0,2	1,38	0,015
LP (3) O 45	LP*(1) B 1	0,17	0,45	0,009
BD (1) B 1 - H 2	BD*(1) C 43 - O 44	0,11	1,14	0,01
LP (1) O 44	LP*(1) B 9	0,07	0,93	0,007
<b>BN</b>				
LP (3) O 39	BD*(3) C 38 - O 40	184,66	0,45	0,261
LP (2) O 39	BD*(2) C 38 - O 40	126,08	0,47	0,22
LP (1) O 40	BD*(1) C 38 - O 39	19,4	1,62	0,159
LP (1) O 39	LP*(1) B 43	11,22	0,93	0,093
LP (1) N 42	BD*(1) C 1 - H 2	11,18	0,73	0,083
LP (1) N 41	BD*(1) C 8 - H 9	11,16	0,73	0,083
LP (1) N 41	BD*(1) C 30 - H 31	10,63	0,74	0,081
BD (3) C 38 - O 40	LP*(1) B 45	7,71	0,58	0,061
LP (2) O 39	LP*(1) B 43	7,6	0,43	0,055
LP (1) O 40	LP*(1) B 45	6,75	0,94	0,072
BD (1) C 38 - O 40	LP*(1) B 45	1,58	1,29	0,042
BD (1) C 38 - O 39	LP*(1) B 43	1,41	1,27	0,039
LP (3) O 39	LP*(1) B 45	0,43	0,45	0,014
BD (1) H 7 - B 45	BD*(3) C 38 - O 40	0,34	0,5	0,013
LP (3) O 39	LP*(1) B 43	0,14	0,45	0,008
BD (1) B 43 - H 44	BD*(1) C 38 - O 39	0,11	1,19	0,01
LP (1) O 40	LP*(1) B 43	0,05	0,94	0,006
<b>AIP</b>				
BD*(2) C 40 - O 42	BD*(1) C 40 - O 41	1065,8	0,08	0,664
BD*(1) C 40 - O 42	BD*(2) C 40 - O 41	595,66	0,22	0,856
LP (1) O 41	LP*(1)Al 44	30,85	1,02	0,158
LP (1) O 42	LP*(1)Al 43	15,99	0,97	0,112
BD (3) C 40 - O 42	LP*(1)Al 43	10,21	0,61	0,071
BD (1) C 40 - O 42	LP*(1)Al 43	3,61	0,87	0,051
LP (1) P 31	BD*(1) C 32 - H 33	3,48	0,85	0,049
LP (1) P 22	BD*(1) C 27 - H 29	3,41	0,86	0,049
BD (1) C 40 - O 41	LP*(1)Al 43	2,15	0,92	0,04
BD (2) C 40 - O 41	LP*(1)Al 44	1,95	0,67	0,033
BD (2) C 40 - O 41	LP*(1)Al 43	1,78	0,61	0,03
BD (1) C 40 - O 42	LP*(1)Al 44	1,69	0,92	0,036
BD (1)Al 44 - H 45	BD*(1) C 40 - O 41	0,34	1,34	0,02
LP (1) O 41	LP*(1)Al 43	0,28	0,97	0,015
<b>AlN</b>				
BD*(2) C 38 - O 40	BD*(1) C 38 - O 39	357,54	0,28	0,675
BD*(3) C 38 - O 40	BD*(2) C 38 - O 40	293,07	0,33	0,554
LP (1) O 39	LP*(1)Al 42	28,41	1,02	0,152
LP (1) O 40	LP*(1)Al 41	18,39	0,98	0,12
BD (3) C 38 - O 40	LP*(1)Al 41	12,34	0,57	0,075
LP (1) N 45	BD*(1) C 1 - H 2	10,68	0,74	0,081
LP (1) N 44	BD*(1) C 30 - H 31	10,61	0,74	0,081
LP (1) N 45	BD*(1) C 22 - H 23	10,08	0,75	0,08
LP (2) O 39	LP*(1)Al 42	9,61	0,56	0,071
BD (1) C 38 - O 40	LP*(1)Al 41	4,01	0,98	0,056
BD (2) C 38 - O 39	LP*(1)Al 42	2,34	0,74	0,038
BD (2) C 38 - O 39	LP*(1)Al 41	2,05	0,69	0,034
BD (1) C 38 - O 39	LP*(1)Al 41	1,97	0,83	0,037
BD (2) C 38 - O 40	LP*(1)Al 41	1,93	0,69	0,033
BD (1) H 7 - Al 41	BD*(3) C 38 - O 40	0,54	0,83	0,02
LP (1) O 39	LP*(1)Al 41	0,28	0,97	0,015
BD (1)Al 42 - H 43	BD*(1) C 38 - O 39	0,25	1,42	0,017
LP (1) O 40	LP*(1)Al 42	0,2	1,02	0,013

Tabla 27: Composición híbrida para los tipos de orbitales interactuantes  $\geq 10$  kcal/mol para compuestos **R1** BX y AlX (X=P, N).

Tipo de orbital	Hibridación	Ocupación
<b>BP</b>		
LP ( 1) O 44	$s^{0,6138}p^{0,3852}$	1,94961
LP ( 3) O 45	$s^{0,0388}p^{0,9557}$	1,89406
BD*( 2) C 43 - O 44	$0,87 * C_s^{0,049}p^{0,9525} - 0,4930 * O_s^{0,0508}p^{0,9440}$	0,31697
BD*( 3) C 43 - O 44	$0,8861 * C_s^{0,0030}p^{0,9950} - 0,4630 * O_s^{0,0019}p^{0,993}$	0,37267
BD*( 1) C 43 - O 44	$0,8147 * C_s^{0,4575}p^{0,5718} - 0,5799 * O_s^{0,3326}p^{0,6608}$	0,06632
LP*( 1) B 1	$s^{0,0010}p^{0,9980}$	0,11567
LP*( 1) B 9	$s^{0,0004}p^{0,9989}$	0,12305
LP ( 1) P 25	$s^{0,5105}p^{0,4893}$	1,95314
LP ( 1) P 34	$s^{0,5100}p^{0,4898}$	1,95385
BD*( 1) C 30 - H 32	$0,6230 * C_s^{0,2529}p^{0,7465} - 0,7822 * H_s^{0,9990}$	0,01488
BD*( 1) C 35 - H 36	$0,6232 * C_s^{0,2530}p^{0,7465} - 0,7821 * H_s^{0,999}$	0,01505
<b>BN</b>		
LP ( 3) O 39	$s^{0,053}p^{0,9414}$	1,58366
LP ( 1) O 39	$s^{0,009}p^{0,9981}$	0,11741
LP ( 2) O 39	$s^{0,0016}p^{0,9935}$	1,636698
BD*( 3) C 38 - O 40	$0,8816 * C_s^{0,0008}p^{0,9971} - 0,4722 * O_s^{0,0082}p^{0,9867}$	0,36463
BD*( 2) C 38 - O 40	$0,8736 * C_s^{0,0248}p^{0,9733} - 0,4867 * C_s^{0,0258}p^{0,9688}$	0,32656
BD*( 1) C 38 - O 39	$0,8151 * C_s^{0,4880}p^{0,8112} - 0,5794 * O_s^{0,3304}p^{0,6630}$	0,07254
BD ( 1) C 11 - H 12	$0,7883 * C_s^{0,1913}p^{0,8069} + 0,6152 * H_s^{0,9990}$	0,193631
LP*( 1) B 45	$s^{0,0002}p^{0,9990}$	0,12359
LP ( 1) N 42	$s^{0,1512}p^{0,8475}$	1,86486
LP ( 1) N 41	$s^{0,1481}p^{0,8506}$	1,86294
BD*( 1) C 1 - H 2	$0,6394 * C_s^{0,2243}p^{0,741} - 0,7690 * H_s^{0,9996}$	0,04276
BD*( 1) C 30 - H 31	$0,64 * C_s^{0,243}p^{0,7565} - 0,7684 * H_s^{0,9991}$	0,03381
<b>AIP</b>		
BD*( 2) C 40 - O 42	$0,8636 * C_s^{0,2886}p^{0,5080}d^{0,2031} - 0,5042 * O_s^{0,2310}p^{0,7626}$	0,11459
BD*( 1) C 40 - O 42	$0,88 * C_s^{0,1715}p^{0,6199}d^{0,2084} - 0,4749 * O_s^{0,1414}p^{0,8527}$	0,17596
BD*( 1) C 40 - O 41	$0,8616 * C_s^{0,3209}p^{0,4978} - 0,5082 * O_s^{0,2429}p^{0,7515}$	0,12095
BD*( 2) C 40 - O 41	$0,9049 * C_s^{0,1791}p^{0,4972}d^{0,3230}$	0,17267
LP ( 1) O 41	$s^{0,6025}p^{0,3964}$	,1,92204
LP ( 1) O 42	$s^{0,6032}p^{0,3956}$	1,94416
LP*( 1)Al 44	$s^{0,0082}p^{0,9796}d^{0,0116}$	0,07514
LP*( 1)Al 43	$s^{0,0021}p^{0,9925}d^{0,0050}$	0,06707
LP ( 1) P 31	$s^{0,5143}p^{0,485}$	1,95196
LP ( 1) P 22	$s^{0,5130}p^{0,4869}$	1,95553
BD*( 1) C 32 - H 33	$0,6234 * C_s^{0,2526}p^{0,7468} - 0,7819 * H_s^{0,9990}$	0,01508
BD*( 1) C 27 - H 29	$0,6222 * C_s^{0,2566}p^{0,7429} - 0,7828H * s^{0,9992}$	0,01544
<b>AIN</b>		
BD*( 2) C 38 - O 40	$0,8843 * C_s^{0,1247}p^{0,6909}d^{0,1841} - 0,4670 * O_s^{0,1094}p^{0,8850}d^{0,005}$	0,20685
BD*( 3) C 38 - O 40	$0,9017 * C_s^{0,0325}p^{0,8349}d^{0,1325} - 0,4323 * O_s^{0,0221}p^{0,9731}d^{0,046}$	0,29875
LP ( 1) O 39	$s^{0,0268}p^{0,9691}d^{0,0039}$	1,63537
LP ( 1) O 40	$s^{0,6040}p^{0,3949}d^{0,0012}$	1,9406
BD*( 1) C 38 - O 39	$0,8739 * C_s^{0,2715}p^{0,5074}d^{0,2207} - 0,4860 * O_s^{0,211}p^{0,7833}d^{0,053}$	0,13732
LP*( 1)Al 42	$s^{0,0062}p^{0,982}d^{0,0105}$	0,07119
LP*( 1)Al 41	$s^{0,018}p^{0,9926}$	0,07397
BD ( 3) C 38 - O 40	$0,4323 * C_s^{0,0325}p^{0,8349}d^{0,1325} + 0,9017 * O_s^{0,021}p^{0,9731}$	1,91929
LP ( 1) N 44	$s^0, 15p^{0,8487}$	1,86171
LP ( 1) N 45	$s^{0,1571}p^{0,8415}d^{0,0012}$	1,86724
BD*( 1) C 8 - H 9	$0,6401 * C_s^{0,2206}p^{0,778} - 0,7683 * H_s^{0,9996}$	0,04401
BD*( 1) C 1 - H 2	$0,6412 * C_s^{0,2242}p^{0,7745} - 0,7673 * H_s^{0,9996}$	0,04547
BD*( 1) C 30 - H 31	$0,6407 * C_s^{0,2420}p^{0,7575} - 0,7678 * H_s^{0,9991}$	0,03409

### 6.8.2. Caracterización de los Estados de Transición

Desde la Tabla 23 observamos que ambos sistemas FLP proceden por el mismo mecanismo de reacción, sin embargo, las barreras de energías son más bajas para los FLP basados en el ácido de Lewis que corresponde a aluminio (etiquetados como **AIP** y **AIN**) para la primera etapa elemental, mientras que los sistemas **BP** y **AIN** presentan una mayor factibilidad cinética para la segunda etapa del mecanismo de reducción de  $\text{CO}_2$ .

De acuerdo a estas sustituciones se optimizaron los estados de transición (ET1 y ET2), para los cuales se identificaron una única frecuencia imaginaria para este mismo:

Tabla 28: Identificación de los dos estados de transición. Los valores de las frecuencias imaginarias están dados en  $\text{icm}^{-1}$ ).

Molécula	ET1	ET2
BP	449,3	180,3
BN	445,2	176,4
AIP	431,1	599,0
AIN	440,5	597,3

Con estos estados de transición se generaron los perfiles de reacción mostrados en las Figuras 25, 26 y 27 a través de la coordenada intrínseca de la reacción, los cuales están directamente relacionado con los átomos que participan directamente en las etapas elementales.

Para los dos estados de transición asociados a los dos pasos elementales en la reducción de  $\text{CO}_2$  por FLP isoestructurales al diborano, se analizaron las principales diferencias estructurales y electrónicas para así comprender cómo estos cambios influyen en el mecanismo de reacción (ver Tabla 29). Ambos estados de transición presentan estructura cíclica de 4 miembros, notamos que para ET1 las distancias AL9-O45, C43-H10, AL9-H10, y C43-O44 son más largas para el sistema con  $\text{AL}=\text{Al}$  que con  $\text{AL}=\text{B}$ , mientras que la distancia C43-O45 es más corta para los sistemas FLP basados en Al. Por otra parte, es posible notar que la flexión del ángulo de enlace del  $\text{CO}_2$  requerida para alcanzar el ET1 es en un menor grado para el sistema FLP basados en Al, posiblemente, estas últimas características estructurales juegan un rol clave en las bajas barrera de energía para sistemas basados en Al (**AIP** y **AIN**).

Adicionalmente, el ET2 es posible notar que las distancias AL1-O45, Al1-H2, y C43-O45 son más largas para el FLP basado en Al. Mientras que las distancias C43-H2 y C43-O44 son más cortas para este FLP, lo cual, nuevamente, podrías explicar la factibilidad cinéticas para este tipo de FLP en comparación a los sistemas basados en B.

Tabla 29: Parámetros estructurales para **ET1** y **ET2**. Distancias son dadas en Å y ángulos en grados.

Parámetro	BP	BN	AIP	AIN
<b>ET1</b>				
AL9-O45	1,665	1,655	2,140	2,122
C43-H10	1,643	1,633	1,927	1,916
AL9-H10	1,272	1,273	1,616	1,620
C43-O45	1,211	1,212	1,177	1,179
C43-O44	1,160	1,161	1,679	1,674
O44-C43-O45	155,8	155,5	162,7	162,0
AL9-H10-C43-O45	-3,4	-2,6	3,6	-5,1
<b>ET2</b>				
AL1-O45	1,651	1,668	1,813	1,815
C43-H2	1,918	1,944	1,700	1,707
AL1-H2	1,239	1,235	1,679	1,683
C43-O45	1,233	1,240	1,304	1,300
C43-O44	1,324	1,325	1,292	1,294
O44-C43-O45	119,2	119,6	120,3	120,1
AL1-H2-C43-O45	4,3	3,8	-13,9	-10,3

**Análisis NBO.** Para comprender el efecto de los cambios en los centros reactivos en la estructura diborano y los concomitante cambios electrónicos, se utilizó la energía de interacción en segundo orden,  $E(2)$ , de los NBO dadores y aceptores. En la Tabla 30 y 32 se resumen las principales interacciones tanto para ET1 como ET2 y se compararán con su análogo discutido anteriormente.

Energías de interacción en segundo orden,  $E(2)$ , entre NBO dador - aceptor  $\geq 10$  kcal/mol para FLP **R1** tipo BX y AlX (X=P, N).

Tabla 30: Energías de interacción en segundo orden,  $E(2)$ , entre NBO dador - aceptor para ET1. Los valores están dados en kcal/mol.

Donor NBO (i)	Aceptor NBO (j)	E (2)	E(j)-E(i) (a.u)	F(i,j) (a.u)
<b>BP</b>				
LP (2) O 45	BD*(3) C 43 - O 44	123,96	0,42	0,204
BD (1) B 9 - H 10	BD*(1) C 43 - O 44	90,8	0,43	0,182
BD (1) B 9 - O 45	BD*(2) C 43 - O 44	27,84	1,4	0,181
BD (1) B 9 - O 45	BD*(1) C 43 - O 44	22,06	0,66	0,116
LP (1) O 45	BD*(1) C 43 - O 44	20,74	0,82	0,127
LP (1) O 44	BD*(1) C 43 - O 45	14,36	1,45	0,129
LP (1) O 44	LP*(1) B 1	10,74	0,91	0,09
LP (2) O 45	BD*(1) C 43 - O 44	8,82	0,4	0,054
BD (1) B 9 - H 10	BD*(3) C 43 - O 44	8,2	0,44	0,055
LP (1) O 45	BD*(1) B 9 - O 45	8,13	1,04	0,083
BD (1) B 9 - O 45	BD*(1) C 43 - O 45	7,12	1,26	0,086
BD*(1) C 43 - O 44	BD*(1) C 43 - O 45	6,08	0,6	0,113
BD*(3) C 43 - O 44	LP*(1) B 1	5,83	0,04	0,029
BD (1) B 9 - H 10	BD*(1) C 43 - O 45	3,99	1,02	0,061
LP (1) P 34	BD*(1) C 35 - H 36	3,49	0,85	0,049
LP (1) P 25	BD*(1) C 30 - H 32	3,48	0,85	0,049
BD (3) C 43 - O 44	LP*(1) B 1	3,09	0,59	0,039
<b>BN</b>				
LP (2) O 40	BD*(3) C 38 - O 39	120,82	0,42	0,201
BD (1) H 7 - B 45	BD*(1) C 38 - O 39	91,01	0,43	0,182
BD (1) O 40 - B 45	BD*(2) C 38 - O 39	28,14	1,4	0,182
BD (1) O 40 - B 45	BD*(1) C 38 - O 39	20,64	0,66	0,112
LP (1) O 40	BD*(1) C 38 - O 39	20,36	0,82	0,126
LP (1) O 39	BD*(1) C 38 - O 40	14,26	1,45	0,129
LP (2) O 40	BD*(1) C 38 - O 39	11,99	0,4	0,063
BD (1) H 7 - B 45	BD*(3) C 38 - O 39	11	0,44	0,063
LP (1) O 39	LP*(1) B 43	10,55	0,91	0,089
LP (1) N 41	BD*(1) C 30 - H 31	10,55	0,74	0,081
LP (1) N 42	BD*(1) C 22 - H 23	10,41	0,75	0,081
LP (1) O 40	BD*(1) O 40 - B 45	7,98	1,04	0,082
BD (1) O 40 - B 45	BD*(1) C 38 - O 40	7,2	1,26	0,087
BD*(1) C 38 - O 39	BD*(1) C 38 - O 40	6,18	0,59	0,114
BD*(3) C 38 - O 39	LP*(1) B 43	5,75	0,04	0,028
BD (1) H 7 - B 45	BD*(1) C 38 - O 40	4,11	1,02	0,062
BD (3) C 38 - O 39	LP*(1) B 43	2,89	0,58	0,038
<b>AIP</b>				
BD (1) O 42 -Al 43	BD*(3) C 40 - O 41	65,93	0,46	0,16
LP (2) O 42	BD*(3) C 40 - O 41	61,1	0,43	0,146
BD*(2) C 40 - O 41	BD*(1) C 40 - O 42	58,09	0,08	0,189
BD*(1) C 40 - O 41	BD*(2) C 40 - O 41	55,97	0,4	0,287
LP (2) O 42	BD*(1) C 40 - O 41	52,34	0,57	0,159
LP (2) O 42	BD*(1) C 40 - O 42	45,51	1,06	0,214
LP (1) O 41	LP*(1)Al 44	37,69	1,02	0,175
BD (1) O 42 -Al 43	BD*(2) C 40 - O 41	30,63	1	0,162
BD (1) H 7 -Al 43	BD*(3) C 40 - O 41	30,17	0,37	0,101
LP (2) O 42	BD*(2) C 40 - O 41	28,58	0,97	0,16
LP (1) O 41	BD*(1) C 40 - O 42	14,39	1,5	0,132
BD*(1) C 40 - O 41	BD*(1) C 40 - O 42	7,14	0,49	0,121
BD (1) H 7 -Al 43	BD*(1) C 40 - O 41	6,12	0,51	0,052
BD (2) C 40 - O 41	LP*(1)Al 44	4,53	1,27	0,069
BD*(3) C 40 - O 41	BD*(1) C 40 - O 42	3,8	0,62	0,089
LP (1) P 31	BD*(1) C 32 - H 33	3,51	0,85	0,049
LP (1) P 22	BD*(1) C 27 - H 29	3,49	0,86	0,049
BD (1) H 7 -Al 43	BD*(2) C 40 - O 41	2,66	0,91	0,044
<b>AIN</b>				
BD*(1) C 38 - O 39	BD*(2) C 38 - O 39	74,82	0,34	0,306
LP (2) O 40	BD*(3) C 38 - O 39	68,49	0,43	0,154
BD (1) O 40 -Al 41	BD*(3) C 38 - O 39	60,29	0,46	0,154
LP (2) O 40	BD*(1) C 38 - O 39	42,61	0,6	0,148
BD*(2) C 38 - O 39	BD*(1) C 38 - O 40	39,29	0,12	0,182
LP (2) O 40	BD*(1) C 38 - O 40	38,27	1,06	0,197
LP (1) O 39	LP*(1)Al 42	38,23	1,02	0,177
BD (1) O 40 -Al 41	BD*(2) C 38 - O 39	32,21	0,97	0,163
BD (1) H 7 -Al 41	BD*(3) C 38 - O 39	30,99	0,37	0,102
LP (2) O 40	BD*(2) C 38 - O 39	27,49	0,94	0,154
LP (1) N 45	BD*(1) C 1 - H 2	10,71	0,74	0,081
LP (1) N 44	BD*(1) C 30 - H 31	10,59	0,74	0,081
BD*(1) C 38 - O 39	BD*(1) C 38 - O 40	8,66	0,46	0,133
BD (1) H 7 -Al 41	BD*(1) C 38 - O 39	5,59	0,54	0,05
BD (2) C 38 - O 39	LP*(1)Al 42	4,38	1,24	0,067
BD*(3) C 38 - O 39	BD*(1) C 38 - O 40	4,37	0,63	0,096
BD (1) H 7 -Al 41	BD*(2) C 38 - O 39	3,11	0,88	0,047

Tabla 31: Composición híbrida para los tipos de orbitales interactuantes para ET1

Tipo de orbital	Hibridación	Ocupación
<b>BP</b>		
BD (1) B 9 - H 10	$0,6691 * B_s^{0,2524} p^{0,7463} + 0,6114 * H_s^{0,9989}$	1,72617
BD (1) B 9 - O 45	$0,4124 * B_s^{0,1447} p^{0,8533} + 0,9110 * O_s^{0,1477} p^{0,8473}$	1,86246
LP (1) O 45	$s^{0,5339} p^{0,4644}$	1,92396
LP (1) O 44	$s^{0,5767} p^{0,4220}$	1,947
LP (2) O 45	$s^{0,0019} p^{0,9925}$	1,66596
BD*(1) C 43 - O 44	$0,8811 * C_s^{0,0093} p^{0,9052} - 0,4729 * O_s^{0,0014} p^{0,9942}$	0,39954
BD*(3) C 43 - O 44	$0,8668 * C_s^{0,0024} p^{0,9961} - 0,4986 * O_p^{0,9954}$	0,32341
LP (1) P 34	$s^{0,5108} p^{0,4891}$	1,95426
LP (1) P 25	$s^{0,5107} p^{0,4891}$	1,95299
BD (3) C 43 - O 44	$0,4986 * C_s^{0,024} p^{0,9961} + 0,8668 * O_s^{0,001} p^{0,9953}$	1,98611
BD*(3) C 43 - O 44	$0,4986 * C_s^{0,0024} p^{0,9961} + 0,8668 * O_s^{0,001} p^{0,9953}$	1,98611
BD*(2) C 43 - O 44	$0,8098 * C_s^{0,4042} p^{0,5953} - 0,5868 * O_s^{0,4209} p^{0,5720}$	0,03396
BD*(1) C 43 - O 45	$0,8120 * C_s^{0,4995} p^{0,4998} - 0,5837 * O_s^{0,3157} p^{0,6776}$	0,04864
LP*(1) B 1	$s^{0,008} p^{0,9981}$	0,1131
BD*(1) B 9 - O 45	$0,9110 * B_s^{0,1447} p^{0,8533} - 0,4124 * O_s^{0,1477} p^{0,8473}$	0,1131
BD*(1) C 35 - H 36	$0,6229 * C_s^{0,2530} p^{0,7464} - 0,7823 * H_s^{0,9990}$	0,01491
BD*(1) C 30 - H 32	$0,6230 * C_s^{0,2530} p^{0,7465} - 0,7822 * H_s^{0,999}$	0,01487
<b>BN</b>		
BD (1) H 7 - B 45	$0,7437 * H_s^{0,9933} + 0,6685 * B_s^{0,2533} p^{0,7454}$	1,72019
BD (1) O 40 - B 45	$0,9107 * O_s^{0,1478} p^{0,8471} + 0,4130 * B_s^{0,1441} p^{0,8539}$	0,413
LP (1) O 40	$s^{0,5342} p^{0,4641}$	1,92475
LP (1) O 39	$s^{0,5771} p^{0,4317}$	1,94742
LP (2) O 40	$s^{0,0016} p^{0,9927}$	1,66585
LP (1) N 41	$s^{0,1497} p^{0,8490}$	1,86478
LP (1) N 42	$s^{0,1510} p^{0,8477}$	1,86481
BD (3) C 38 - O 39	$0,4985 * C_s^{0,0034} p^{0,9950} + 0,8669 * O_s^{0,001} p^{0,9953}$	1,98633
BD*(3) C 38 - O 39	$0,8669 * C_s^{0,0034} p^{0,9950} - 0,4985 * O_s^{0,001} p^{0,9953}$	0,32632
BD*(1) C 38 - O 39	$0,8807 * C_s^{0,0947} p^{0,904} - 0,4737 * O_s^{0,0017} p^{0,9938}$	0,39898
BD*(2) C 38 - O 39	$0,8096 * C_s^{0,4015} p^{0,5980} - 0,5870 * O_s^{0,4202} p^{0,5726}$	0,03475
LP*(1) B 43	$s^{0,007} p^{0,9981}$	0,11441
BD*(1) C 30 - H 31	$0,6400 * C_s^{0,2430} p^{0,7564} - 0,7684 * H_s^{0,9991}$	0,03362
BD*(1) C 22 - H 23	$0,6400 * C_s^{0,4536} p^{0,7658} - 0,7684 * H_s^{0,991}$	0,03294
BD*(1) O 40 - B 45	$0,4130 * O_s^{0,1478} p^{0,8471} - 0,9107 * B_s^{0,1441} p^{0,8539}$	0,05746
<b>AIP</b>		
BD (1) O 42 -Al 43	$0,9858 * O_s^{0,0107} p^{0,9843} + 0,1681 * Al_s^{0,0882} p^{0,8684} d^{0,0418}$	1,71945
LP (2) O 42	$s^{0,0503} p^{0,9439}$	1,58739
LP (1) O 41	$s^{0,588} p^{0,4105}$	1,90862
BD (1) H 7 -Al 43	$0,8775 * H_s^{0,9915} + 0,4795 * Al_s^{0,2753} p^{0,7191}$	1,82593
LP (1) P 31	$s^{0,5146} p^{0,4853}$	1,95158
LP (1) P 22	$s^{0,5126} p^{0,4873}$	1,95521
BD*(3) C 40 - O 41	$0,8926 * C_s^{0,0331} p^{0,9649} - 0,4508 * O_s^{0,01} p^{0,9865}$	0,3995
BD*(1) C 40 - O 42	$0,8206 * C_s^{0,4899} p^{0,5091} - 0,5715 * O_s^{0,335} p^{0,6599}$	0,08134
BD*(2) C 40 - O 41	$0,8332 * C_s^{0,2378} p^{0,7616} - 0,5530 * O_s^{0,3154} p^{0,6788}$	0,13843
LP*(1) Al 44	$s^{0,0128} p^{0,9740}$	0,08765
BD*(1) C 32 - H 33	$0,6234 * C_s^{0,2529} p^{0,7466} - 0,7918 * H_s^{0,999}$	0,01512
BD*(1) C 27 - H 29	$0,6229 * C_s^{0,2562} p^{0,7432} - 0,7823 * H_s^{0,9992}$	0,0158
<b>AIN</b>		
BD*(1) C 38 - O 39	$0,8633 * C_s^{0,2503} p^{0,7478} - 0,5043 * O_s^{0,1048} p^{0,8903}$	0,28005
LP (2) O 40	$s^{0,0468} p^{0,9475}$	1,59627
BD (1) O 40 -Al 41	$0,9845 * O_s^{0,0097} p^{0,9853} + 0,1753 * Al_s^{0,0880} p^{0,8698}$	1,72915
BD*(2) C 38 - O 39	$0,8362 * C_s^{0,2263} p^{0,7726} - 0,5485 * O_s^{0,3014} p^{0,6929}$	0,14974
LP (1) O 39	$s^{0,5854} p^{0,4135}$	1,90728
BD (1) H 7 -Al 41	$0,8747 * H_s^{0,9916} + 0,4847 * Al_s^{0,2696} p^{0,7252}$	1,82094
LP (1) N 45	$s^{0,1560} p^{0,8426}$	1,86623
LP (1) N 44	$s^{0,1498} p^{0,8489}$	1,86233
BD (2) C 38 - O 39	$0,5485 * C_s^{0,2263} p^{0,7726} + 0,8362 * O_s^{0,3014} p^{0,6929}$	1,98502
BD*(3) C 38 - O 39	$0,8924 * C_s^{0,03} p^{0,9679} - 0,4512 * O_s^{0,0083} p^{0,9892}$	0,40057
LP*(1) Al 42	$s^{0,016} p^{0,9755}$	0,0868
BD*(1) C 1 - H 2	$0,6428 * C_s^{0,2230} p^{0,7758} - 0,7660 * H_s^{0,9996}$	0,04608
BD*(1) C 30 - H 31	$0,6404 * C_s^{0,2427} p^{0,7568} - 0,7681 * H_s^{0,991}$	0,03384

Tabla 32: Energía de interacción de segundo orden,  $E(2)$ , entre NBO dador - aceptor para ET2. Los valores están dados en kcal/mol.

Donor NBO (i)	Aceptor NBO (j)	E (2)	E(j)-E(i) (a.u)	F(i,j) (a.u)
<b>BP</b>				
BD (1) B 1 - O 45	LP*(1) C 43	110,16	0,44	0,219
LP (2) O 44	LP*(1) C 43	87,27	0,28	0,155
BD (1) B 1 - H 2	LP*(1) C 43	78	0,28	0,151
LP (2) O 44	LP*(1) B 9	54,32	0,46	0,143
LP (2) O 45	BD*(1) C 43 - O 44	27,32	0,85	0,138
LP (1) O 45	BD*(1) B 1 - O 45	11,54	0,98	0,095
LP (1) O 44	BD*(1) H 10 - C 43	7,63	0,99	0,078
LP (2) O 45	LP*(1) C 43	6,94	0,29	0,045
BD (1) C 43 - O 45	LP*(1) C 43	6,57	0,98	0,086
LP (1) O 44	BD*(1) C 43 - O 45	6,46	1,15	0,078
LP (2) O 45	BD*(1) B 1 - O 45	7,91	0,69	0,067
BD (1) C 43 - O 45	BD*(1) B 1 - O 45	5,82	1,39	0,081
LP (1) O 44	BD*(1) B 9 - C 14	5,56	1,08	0,07
LP (2) O 45	BD*(1) B 1 - C 17	4,99	0,84	0,059
LP (1) P 25	BD*(1) C 26 - H 27	3,48	0,89	0,05
LP (1) P 34	BD*(1) C 35 - H 36	3,43	0,87	0,049
<b>BN</b>				
BD (1) B 1 - O 43	LP*(1) C 41	117,58	0,43	0,222
LP (2) O 42	LP*(1) C 41	81,26	0,29	0,151
BD (1) B 1 - H 2	LP*(1) C 41	70,75	0,28	0,144
LP (2) O 42	LP*(1) B 9	54,08	0,46	0,143
LP (2) O 43	BD*(1) C 41 - O 42	28,22	0,84	0,14
LP (2) O 43	BD*(1) H 10 - C 41	12,87	0,82	0,094
LP (1) O 43	BD*(1) B 1 - O 43	12,26	0,97	0,098
LP (1) N 45	BD*(1) C 11 - H 12	10,75	0,74	0,082
LP (1) N 44	BD*(1) C 3 - H 4	10,46	0,75	0,081
LP (2) O 43	BD*(1) B 1 - O 43	7,84	0,68	0,066
LP (1) O 42	BD*(1) H 10 - C 41	7,3	0,99	0,076
LP (1) O 42	BD*(1) C 41 - O 43	6,52	1,15	0,078
BD (1) C 41 - O 43	LP*(1) C 41	6,51	0,99	0,086
LP (2) O 43	LP*(1) C 41	5,99	0,28	0,042
LP (1) O 43	BD*(1) H 10 - C 41	5,89	1,12	0,073
BD (1) C 41 - O 43	BD*(1) B 1 - O 43	5,72	1,38	0,081
<b>AIP</b>				
LP (1) H 1	BD*(2) C 22 - O 24	274,97	0,11	0,16
LP (1) H 1	LP*(1) Al 27	219,21	0,31	0,257
LP (2) O 23	LP*(1) Al 26	94,5	0,9	0,262
BD (2) C 22 - O 24	LP*(2) Al 27	83,31	0,73	0,223
LP (3) O 23	BD*(2) C 22 - O 24	72,32	0,35	0,156
LP (1) O 24	LP*(2) Al 27	47,74	0,99	0,198
LP (2) O 24	BD*(1) C 22 - O 23	22,09	0,86	0,124
BD (2) C 22 - O 24	LP*(1) Al 27	15,76	0,7	0,1
LP (1) O 23	BD*(1) C 22 - O 24	14,93	1,01	0,111
LP (2) O 24	BD*(1) H 8 - C 22	14,56	0,8	0,098
LP (2) O 23	LP*(2) Al 26	14	0,87	0,1
BD (1) C 22 - O 24	LP*(2) Al 27	12,67	1,21	0,115
LP (1) P 32	BD*(1) C 33 - H 34	3,46	0,86	0,049
LP (1) P 25	BD*(1) C 18 - H 20	3,39	4,79	0,187
<b>AIN</b>				
LP (1) H 1	BD*(2) C 23 - O 25	256,9	0,11	0,159
LP (1) H 1	LP*(1) Al 27	212,55	0,31	0,256
BD (2) C 23 - O 25	LP*(2) Al 27	78,79	0,73	0,217
LP (2) O 24	LP*(1) Al 26	78,75	0,87	0,234
LP (3) O 24	BD*(2) C 23 - O 25	75,57	0,34	0,158
LP (1) O 25	LP*(2) Al 27	48,88	0,98	0,199
LP (2) O 24	LP*(2) Al 26	30,2	0,86	0,146
LP (2) O 25	BD*(1) C 23 - O 24	22,88	0,86	0,127
LP (1) N 28	BD*(1) C 2 - H 3	15,3	0,68	0,093
BD (2) C 23 - O 25	LP*(1) Al 27	14,33	0,71	0,095
LP (2) O 25	BD*(1) H 8 - C 23	14,2	0,81	0,097
LP (1) O 25	BD*(2) C 23 - O 25	11,23	0,76	0,094
LP (1) N 32	BD*(1) C 29 - H 30	10,56	0,75	0,081
LP (1) N 28	BD*(1) C 19 - H 21	8,87	0,77	0,077

Tabla 33: Composición híbrida para los tipos de orbitales interactuantes para ET2.

Tipo de orbital	Hibridación	Ocupación
<b>BP</b>		
BD (1) B 1 - O 45	$0,4357 * B_s^{0,1511} p^{0,8468} + 0,9 * O_s^{0,1151} p^{0,8799}$	0,17571
LP (2) O 44	$s^{0,0182} p^{0,9792}$	1,7313
BD (1) B 1 - H 2	$0,6720 * B_s^{0,2802} p^{0,7193} + 0,7406 * H_s^{0,9948}$	1,83116
LP (2) O 45	$s^{0,0734} p^{0,923}$	1,85435
LP (1) O 45	$s^{0,4699} p^{0,5283}$	1,92262
LP (1) O 44	$s^{0,2367} p^{0,7615}$	1,92878
BD (1) C 43 - O 45	$0,5896 * C_s^{0,3184} p^{0,6810} + 0,8077 * O_s^{0,3408} p^{0,6525}$	1,99145
LP (1) P 25	$s^{0,5023} p^{0,4975}$	1,9538
LP (1) P 34	$s^{0,511} p^{0,4888}$	1,9538
LP*(1) C 43	$s^{0,0333} p^{0,9660}$	0,62042
LP*(1) B 9	$p^{0,9977}$	0,21306
BD*(1) C 43 - O 44	$0,8248 * C_s^{0,2976} p^{0,7119} - 0,5659 * O_s^{0,3113} p^{0,6850}$	0,07741
BD*(1) B 1 - O 45	$0,9 * B_s^{0,1511} p^{0,8468} - 0,4357 * O_s^{0,1151} p^{0,8799}$	0,0636
BD*(1) H 10 - C 43	$0,78 * H_s^{0,99} - 0,6258 * C_s^{0,3535} p^{0,6459}$	0,06092
BD*(1) C 43 - O 45	$0,8077 * C_s^{0,3184} p^{0,6810} - 0,5896 * O_s^{0,3408} p^{0,6525}$	0,02336
BD*(1) B 9 - C 14	$0,8168 * B_s^{0,4145} p^{0,5847} - 0,570 * C_s^{0,2972} p^{0,6993}$	0,02205
BD*(1) B 1 - C 17	$0,8015 * B_s^{0,2462} p^{0,7631} - 0,5980 * C_s^{0,3827} p^{0,6148}$	0,04076
BD*(1) C 26 - H 27	$0,6234 * C_s^{0,2526} p^{0,7469} - 0,7819 * H_s^{0,99}$	0,01504
BD*(1) C 35 - H 36	$0,6219 * C_s^{0,2538} p^{0,7457} - 0,7832 * H_s^{0,999}$	0,01449
<b>BN</b>		
BD (1) B 1 - O 43	$0,4319 * B_s^{0,1449} p^{0,8529} + 0,9019 * O_s^{0,1073} p^{0,8877}$	1,7428
LP (2) O 42	$s^{0,0245} p^{0,9729}$	1,73559
BD (1) B 1 - H 2	$0,6739 * B_s^{0,2829} p^{0,7165} + 0,7388 * H_s^{0,9951}$	1,843722
LP (2) O 43	$s^{0,0709} p^{0,9257}$	1,8558
LP (1) O 43	$s^{0,4757} p^{0,5224}$	1,92229
LP (1) N 45	$s^{0,1648} p^{0,8337}$	1,87157
LP (1) N 44	$s^{0,1654} p^{0,8332}$	1,87172
LP (1) O 42	$s^{0,2347} p^{0,7634}$	1,92313
BD (1) C 41 - O 43	$0,5895 * C_s^{0,3206} p^{0,6787} + 0,8078 * O_s^{0,3452} p^{0,6481}$	1,99182
LP*(1) C 41	$s^{0,0312} p^{0,9681}$	0,61822
LP*(1) B 9	$p^{0,9977}$	0,21311
BD*(1) C 41 - O 42	$0,8249 * C_s^{0,2981} p^{0,7013} - 0,5653 * O_s^{0,3130} p^{0,6835}$	0,07893
BD*(1) H 10 - C 41	$0,7793 * H_s^{0,990} - 0,6226 * C_s^{0,3527} p^{0,6467}$	0,06125
BD*(1) B 1 - O 43	$0,9018 * B_s^{0,1449} p^{0,8529} - 0,4319 * O_s^{0,1073} p^{0,8877}$	0,06645
BD*(1) C 11 - H 12	$0,6381 * C_s^{0,2278} p^{0,7709} - 0,7699 * H_s^{0,996}$	0,04135
BD*(1) C 3 - H 4	$0,6388 * C_s^{0,269} p^{0,7718} - 0,7693 * H_s^{0,9996}$	0,04218
BD*(1) C 41 - O 43	$0,8079 * C_s^{0,3206} p^{0,6787} - 0,5895 * O_s^{0,3452} p^{0,6481}$	0,02299
<b>AIP</b>		
LP (1) H 1	$s^{0,9914}$	1,26419
LP (2) O 23	$s^{0,3927} p^{0,6067}$	1,82768
BD (2) C 22 - O 24	$0,3415 * C_s^{0,0317} p^{0,9629} + 0,9399 * O_s^{0,0961} p^{0,8986}$	1,87372
LP (3) O 23	$s^{0,0136} p^{0,9854}$	1,75641
LP (1) O 24	$s^{0,6130} p^{0,3854}$	1,90558
LP (2) O 24	$p^{0,9965}$	1,88603
LP (1) O 23	$s^{0,2023} p^{0,7970}$	1,91847
BD (1) C 22 - O 24	$0,5876 * C_s^{0,2963} p^{0,7032} + 0,8092 * O_s^{0,29} p^{0,7032}$	1,98933
LP (1) P 32	$s^{0,5051} p^{0,4948}$	1,95123
LP (1) P 25	$s^{0,5124} p^{0,4875}$	1,94629
BD*(2) C 22 - O 24	$0,9399 * C_s^{0,0317} p^{0,9629} - 0,3415 * O_s^{0,0961} p^{0,8986}$	0,57985
LP*(1) Al 27	$s^{0,1043} p^{0,8906}$	0,35224
LP*(1) Al 26	$s^{0,1194} p^{0,8685}$	0,18467
LP*(2) Al 27	$s^{0,0606} p^{0,9281}$	0,17163
BD*(1) C 22 - O 23	$0,8206 * C_s^{0,3141} p^{0,6846} - 0,5714 * O_s^{0,3922} p^{0,6065}$	0,06895
BD*(1) C 22 - O 24	$0,8092 * C_s^{0,2963} p^{0,7032} - 0,5876 * O_s^{0,2907} p^{0,7032}$	0,04775
BD*(1) H 8 - C 22	$0,7787 * H_s^{0,999} - 0,6274 * C_s^{0,3691}$	0,06602
LP*(2) Al 26	$p^{0,9871} p^{0,011}$	0,11976
BD*(1) C 33 - H 34	$0,6232 * C_s^{0,2527} p^{0,7468} - 0,7821 * H_s^{0,990}$	0,01492
BD*(1) C 18 - H 20	$0,6168 * C_s^{0,2567} p^{0,7419} - 0,7871 * H_s^{0,9991}$	0,01378
<b>AIN</b>		
LP (1) H 1	$s^{0,9915}$	1,27542
BD (2) C 23 - O 25	$0,3452 * C_s^{0,0307} p^{0,9640} + 0,9385 * O_s^{0,0934} p^{0,9010}$	1,88012
LP (2) O 24	$s^{0,3604} p^{0,6389}$	1,82345
LP (3) O 24	$p^{0,9980}$	1,76623
LP (1) O 25	$s^{0,6056} p^{0,3928}$	1,90334
LP (2) O 25	$p^{0,9884}$	1,88301
LP (1) N 28	$s^{0,1419} p^{0,8571}$	1,82503
LP (1) N 32	$s^{0,1637} p^{0,8349}$	1,8694
BD*(2) C 23 - O 25	$0,9385 * C_s^{0,0307} p^{0,9640} - 0,3452 * O_s^{0,0936} p^{0,9010}$	0,57331
LP*(1) Al 27	$s^{0,1004} p^{0,8948}$	0,34914
LP*(2) Al 27	$s^{0,0602} p^{0,9292}$	0,17191
LP*(1) Al 26	$s^{0,1068} p^{0,8810}$	0,1861
LP*(2) Al 26	$p^{0,9765} p^{0,0154}$	0,12516
BD*(1) C 23 - O 24	$0,8196 * C_s^{0,3138} p^{0,6850} - 0,5730 * O_s^{0,4020} p^{0,5967}$	0,06306
BD*(1) C 2 - H 3	$0,6967 * C_s^{0,1853} p^{0,8135} - 0,7173 * H_s^{0,9992}$	0,08788
BD*(1) H 8 - C 23	$0,7785 * H_s^{0,9990} - 0,6276 * C_s^{0,3679} p^{0,6313}$	0,06622
BD*(1) C 29 - H 30	$0,6374 * C_s^{0,2241} p^{0,7746} - 0,7706 * H_s^{0,9996}$	0,04124
BD*(1) C 19 - H 21	$0,6310 * C_s^{0,25} p^{0,7495} - 0,7758 * H_s^{0,9991}$	0,02613

Podemos notar que, para los FLP tipo B, las interacciones se mantienen, siendo de mayor magnitud las asociadas al tipo BN para ET1 y ET2, las diferencias con su análogo BP son bajas y los orbitales interactuantes son de la misma hibridación. Si se compara los FLP tipo Al, estos presentan menores energías de interacción entre Al-H y C-O, aun así, el sistema favorecido corresponde a AIP en el caso de ET1. Los FLP tipo Al en ET2 poseen otras interacciones dadoras, donde no participa BD Al-H (que sería un análogo a BD B-H), sino la especie H se encuentra como dadora NBO y el orbital aceptor corresponde a BD\* C-O. Estas interacciones dador-aceptor más estabilizantes. Es interesante ya que a diferencia del mecanismo explicado para la reducción de CO<sub>2</sub> por FLP tipo BP, la ocupación del orbital LP(1)H es de 1,25 y 1,26; LP\*(1)Al de 0,35 y 0,36 (para AIP y AlN respectivamente), lo que puede suponer la aparición de un carácter hidruro. Con la información determinada por la energía de activación en relación a que el proceso determinante para los FLP tipo Al corresponde a la segunda etapa. Posiblemente, la acidez y oxifilia del Al promueven el cambio de mecanismo, haciendo la migración del segundo átomo de H la etapa determinante.

Finalmente con respecto a la proposición entregada en la sección "NBO" sobre relación entre el rompimiento del dímero como condición propicia para la activación de CO<sub>2</sub> se debe analizar la contribución de la distorsión al FLP. De acuerdo a los datos obtenidos se puede decir que la energía relacionada a la estabilización de los dímeros por enlace tricéntrico es mayor para los FLP tipo B, aunque la energía de interacción es mayor para los FLP tipo Al, claramente la acidez y oxofilia del Al juegan un papel fundamental en el desempeño de esta reacción.

### 6.8.3. Perfiles de Reacción: $V(\zeta)$ , $F(\zeta)$ y $\kappa(\zeta)$

Para racionalizar los perfiles de energía potencial,  $V(\zeta)$ , a lo largo de  $\zeta$  y así obtener información mecanística, se realizó el análisis de  $F(\zeta)$ , para las dos etapas elementales del mecanismo de reducción de CO<sub>2</sub> para los cuatro sistemas FLP basados en diborano isoestructurales, los cuales fueron divididos en dos grupos, en acuerdo, al centro reactivo B y Al. Los resultados son presentados en las Figuras 26 y 27 para la primera y segunda etapa, respectivamente.

En la Tabla 34 se resume la información sobre las  $\Delta E_{act}$ , su partición proporcionada por el análisis de  $F(\zeta)$ ,  $\Delta E_{act,1}$  y  $\Delta E_{act,2}$ , y cambios globales de energías,  $\Delta E^{\ddagger}$ . Se observa que el cambio del centro reactivo desde B a Al induce un cambio en el mecanismo de reacción, esto implica que para FLP basados en B la etapa determinante corresponde a la primera migración de un átomo de H desde el FLP hacia el CO<sub>2</sub>, mientras que para los FLP basados en Al la etapa determinante corresponde a la segunda migración de un átomo de H hacia la molécula de CO<sub>2</sub>.

Tabla 34: Energías correspondientes a las etapas diferenciadas por análisis de fuerza de la reacción.

	BP	BN	AIP	AIN
<b>Etapas 1</b>				
$\Delta E_{act}$	13,5	11,8	3,8	4,1
$\Delta E_{act,1}$	9,7	8,1	2,5	2,6
$\Delta E_{act,2}$	3,8	3,7	1,3	1,5
$\Delta E^{\ddagger}$	-31,5	-30,7	-30,5	-32,1
<b>Etapas 2</b>				
$\Delta E_{act}$	11,4	2,0	15,5	14,0
$\Delta E_{act,1}$	7,0	0,5	12,8	11,4
$\Delta E_{act,2}$	4,4	1,4	2,6	2,6
$\Delta E^{\ddagger}$	-34,9	-34,9	-7,7	-10,2

Al llevar a cabo el análisis de  $F(\zeta)$  sobre ambas etapas, podemos notar que en el primer paso elemental (ver Figura 26), las moléculas basadas en Al presentan una mayor viabilidad cinética y termodinámica que aquellas basadas en B, excepto para el sistema etiquetado como **BN**, que reveló una factibilidad termodinámica comparable a los FLP basados en Al. Esta labilidad es debido posiblemente a la alta afinidad del Al por el oxígeno, promoviendo así la migración de átomo de H hacia el  $\text{CO}_2$ , aumentando, consecuentemente, su desempeño en comparación con el B. A partir de los perfiles de  $F(\zeta)$  (ver paneles centrales en la Figura 26), se observan las diferencias entre las moléculas basadas en B y en Al. Por una parte, la fuerza que retarda el proceso (es decir,  $F(\zeta) < 0$ ) es menor en la primera etapa de la reducción para los FLP basados en Al que para aquellos basados en B (ver los valores  $\Delta E_{act,1}$  en la Tabla 34). Por otra parte, la fuerza impulsora (es decir,  $F(\zeta) > 0$ ) es mayor para las moléculas basadas en Al que aquellas basadas en B. Por lo tanto, la interconversión asociada a la primera reducción de  $\text{CO}_2$ , está favorecida cinética y termodinámicamente para los sistemas basados en Al.

Adicionalmente, los perfiles de  $\kappa(\zeta)$  nos proveen información mecanística relacionada con el grado de sincronía/asincronía con el cual los procesos de ruptura y formación de enlaces químicos (denominados procesos primitivos) toman lugar a lo largo de la región de transición. La reducción con el FLP tipo **BP**, da cuenta de un proceso moderadamente asincrónico en comparación con FLP tipo **BN** de naturaleza sincrónico (un mínimo en  $\kappa(\zeta)$  seguido de un mínimo local vs un único mínimo en  $\kappa(\zeta)$ , respectivamente). Uno de los puntos interesantes en el gráfico de  $\kappa(\zeta)$  para el sistema **BP** es la aparición de un mínimo local, dicho punto no estacionario fue caracterizado por medio de un cálculo de frecuencias armónicas, el cual reveló una frecuencia imaginaria de  $158,05i \text{ cm}^{-1}$  cuya coordenada normal indica la formación de la interacción  $\text{B}\cdots\text{O}$ , este paso previo puede ser evidencia de una influencia de esta interacción en la reactividad del sistema, que puede jugar un rol en la migración del segundo átomo de H. Para los FLP tipo Al que son sistemas que exhiben una mayor factibilidad cinética, notamos que los procesos primitivos ocurren de forma sincrónica (un solo mínimo en  $\kappa(\zeta)$  a lo largo de la región de transición), donde el rompimiento del enlace Al-H, formación de la interacción  $\text{Al}\cdots\text{O}$ , y reducción de  $\text{CO}_2$  vía formación del enlace C-H ocurren próximo al unísono. Este aspecto merece discusiones adicionales, puesto que, son los procesos más asincrónicos los que usualmente presentan  $\Delta E_{act}$ . No obstante, notamos que los anchos de barreras para los sistemas que contienen Al son menores que aquellos basados en B. Esto sugieren que las interacciones *a través*

del espacio identificadas en el complejo **R1** basados en Al pueden estar promoviendo que los procesos primitivos ocurran al unísono.

La Figura 27 muestra los perfiles de reacción para la segunda migración del átomo de H desde el FLP hacia el CO<sub>2</sub>. En primer lugar, notamos que las  $\Delta E_{act}$  incrementan para los compuesto basados en Al siendo identificados como el paso determinante para la formación del producto de reducción. Para los FLP tipo B, específicamente el reemplazo de N por P disminuye la barrera del segundo paso de la reacción y por ende el proceso se ve favorecido.

La fuerza de la reacción para los FLP tipo B es diametralmente diferente para los FLP tipo Al, donde la fuerza que retarda para así alcanzar el ET es más baja en comparación con el proceso llevado a cabo por los FLP basados en Al (ver los valores  $\Delta E_{act,1}$  en la Tabla 34), incluso para **BN** se ve favorecida y por ende esta sustitución puede ser propuesto como un buen candidato para explorarlo experimentalmente.

Por otra parte, a partir de los perfiles de  $\kappa(\zeta)$  se puede notar que los procesos primitivos toman lugar de manera sincrónica tanto para los FLP tipo B como los tipo Al. Aun así, es importante destacar que la magnitud de  $\kappa(\zeta)$  para la relajación del producto final, la cual está asociada a la fuerza impulsora, de **BN** es mucho mayor en comparación con los FLPs restantes. Nuevamente, se observa que los anchos de barreras son de una mayor extensión para los FLP basados en B que aquellos basados en Al. Esto es un indicativo de la naturaleza de las barreras de energía, es decir, *a través del enlace y a través del espacio*.

Por último, es interesante discutir en términos de desempeño de la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> por FLP basados en B y Al, posiblemente la acidez del Al puede ser más que una ventaja puede ser un problema para el segundo paso de la reacción en acuerdo al incremento de la barrera energética asociada. Sin embargo, el producto final es menos estable que el formado con FLP basados en B, lo cual puede ser visto como una ventaja debido a que puede ser viable la liberación del sistema reducido.

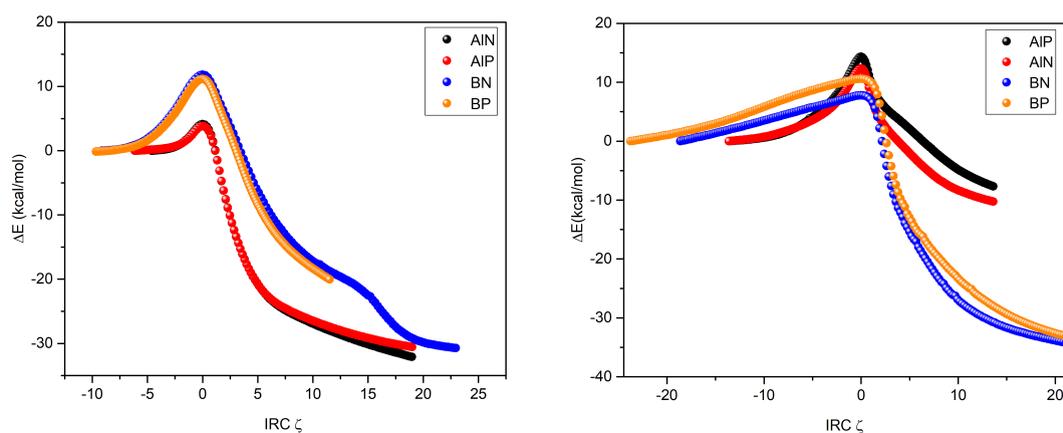


Figura 25: Primera y segunda etapa para la reducción de CO<sub>2</sub>

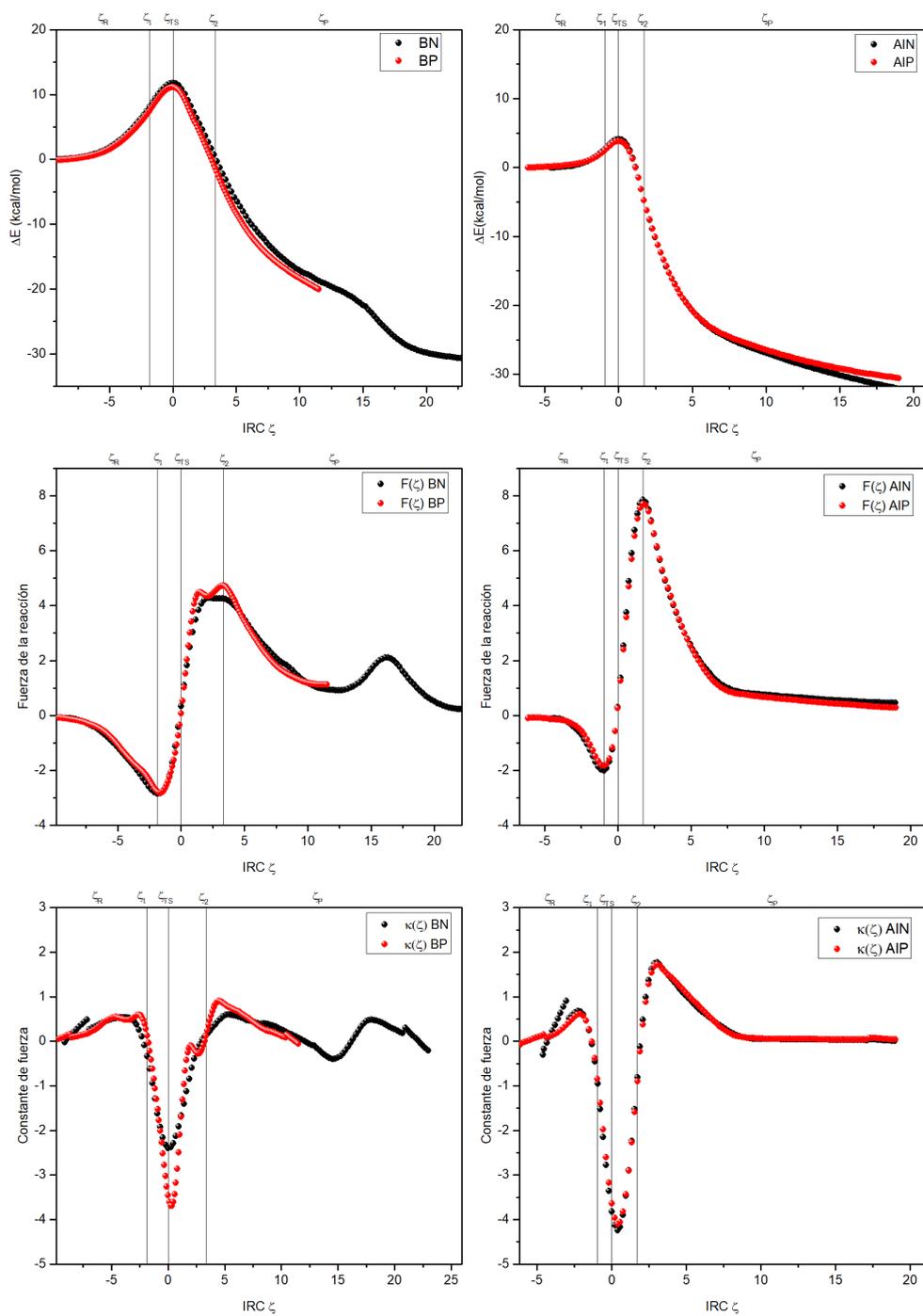


Figura 26: Energía potencial, fuerza de la reacción y constante de fuerza para la primera etapa de reducción de  $\text{CO}_2$  usando FLP basados en B (a la izquierda) y Al (a la derecha).

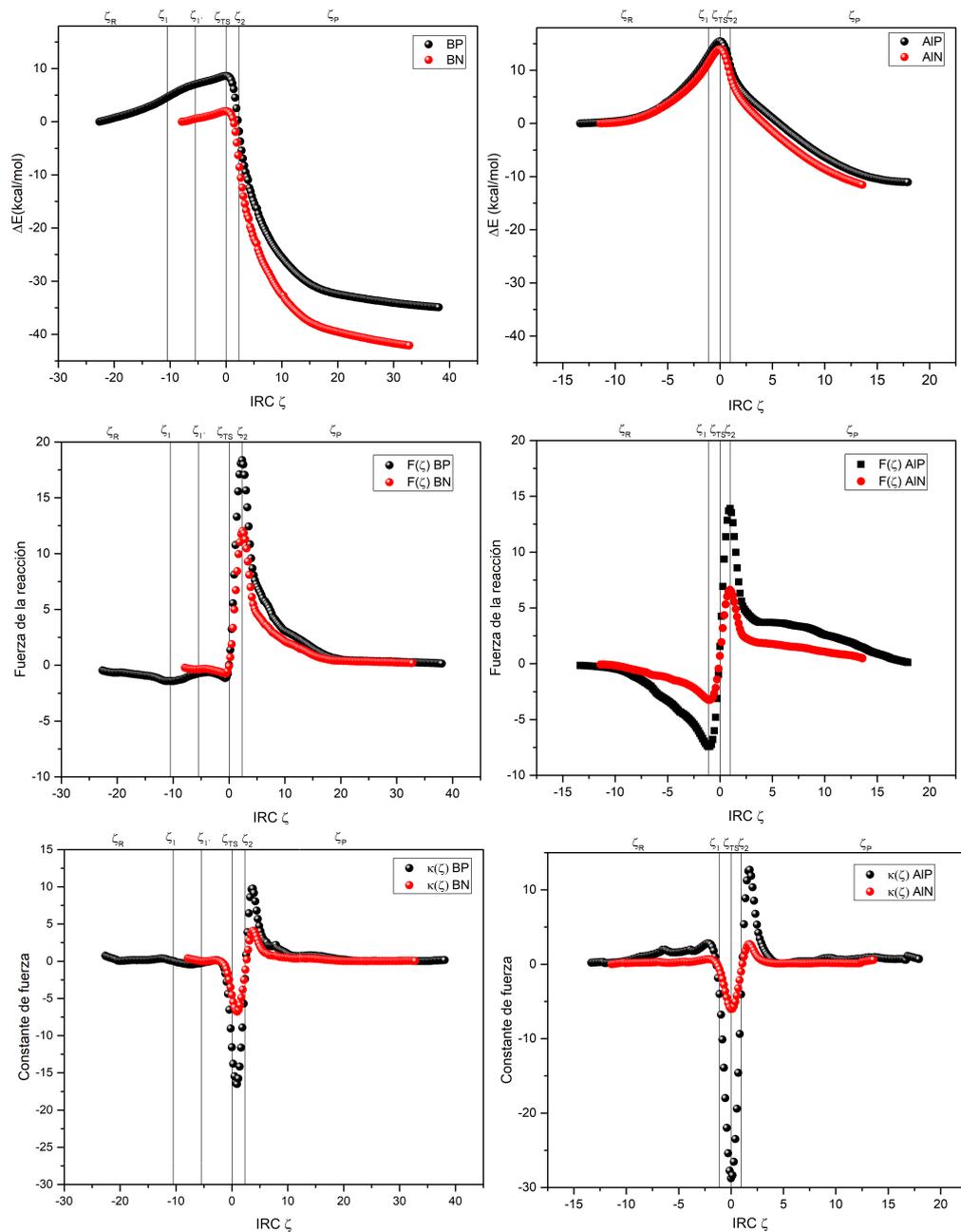
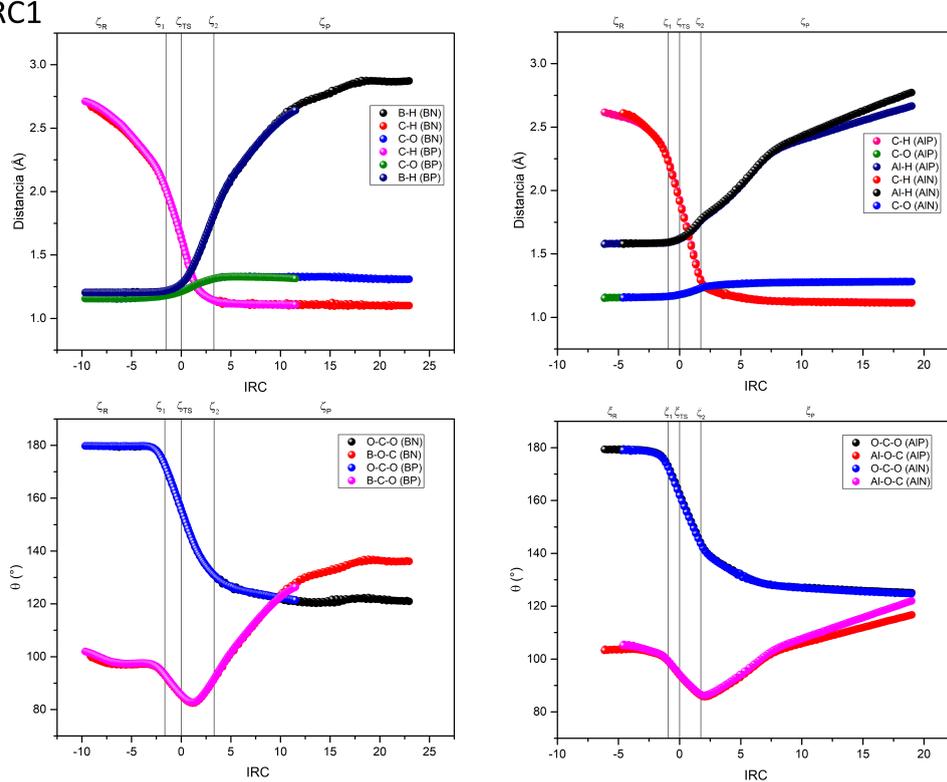


Figura 27: Energía potencial, fuerza de la reacción y constante de fuerza para la segunda etapa de reducción de  $\text{CO}_2$  usando FLP basados en B (a la izquierda) y Al (a la derecha).

### IRC1



### IRC2

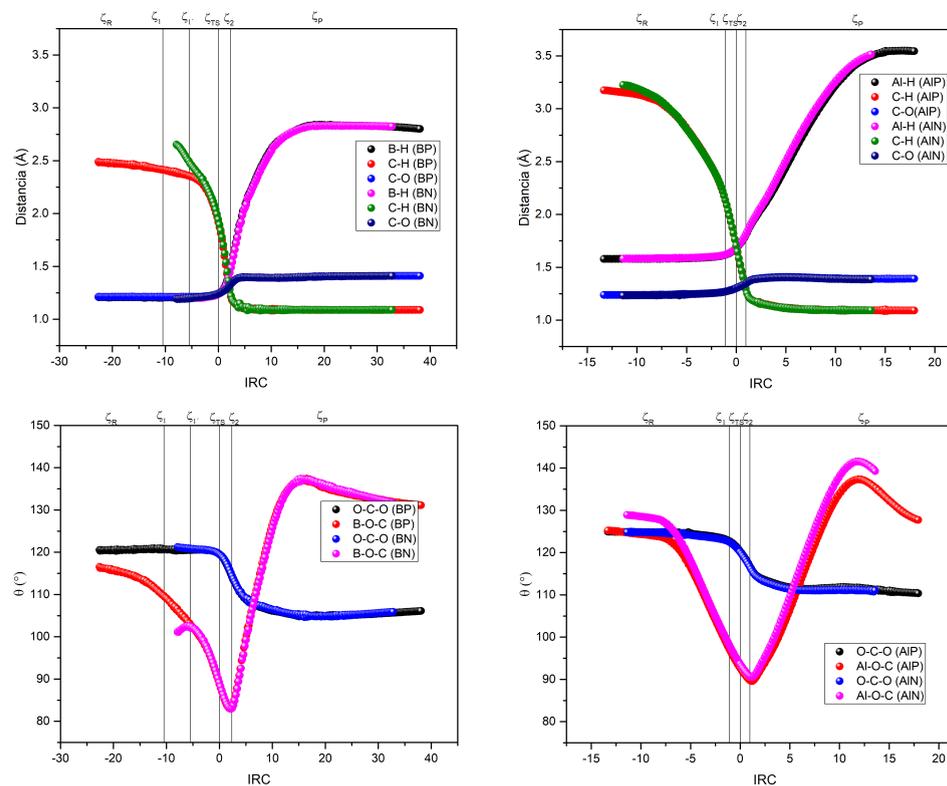


Figura 28: Cambios estructurales, comparación para los diferentes sitios reactivos para la reducción de  $\text{CO}_2$

### 6.8.4. Análisis Basado en el Modelo de Distorsión e Interacción.

El modelo de reactividad de distorsión/interacción nos ofrece otra alternativa para descomponer la  $\Delta E_{act}$  de reacciones bimoleculares en contribuciones de distorsión,  $\Delta E_{dist}$  e interacción instantánea entre los fragmentos distorsionados,  $\Delta E_{int}$ . Al llevar a cabo este análisis en las dos etapas elementales, nos permitirá evaluar el rol que juegan las sustituciones en los centros reactivos de AL y BL del FLP en la reducción de  $\text{CO}_2$ . La Tabla 35 contiene tanto los valores de estas cantidades, como de los datos de entrada. Este análisis es llevado a cabo para ET1 y ET2, mientras que para el primero es relativo al complejo de encuentro **R1**, para el segundo es relativo al intermediario de reacción, *I*. Adicionalmente, la Figura 29 muestra todas las cantidades de este análisis.

Tabla 35: Análisis de distorsión/interacción para ET1 y ET2 en los FLP basados en B y Al. Estos valores están en kcal/mol mientras que los datos de entrada en Eh.

	A	B	ET1	ET2	$\Delta E_{dist}$ (FLP)	$\Delta E_{dist}$ $\text{CO}_2$	$\Delta E_{dist}$	$\Delta E_{act}$	$\Delta E_{int}$
<b>ET1</b>									
BN	-188,597	-1152,571	-188,575	-1152,531	13,9	25,0	38,9	14,0	-24,9
BP	-188,597	-1725,802	-188,575	-1725,762	13,6	25,4	39,0	13,5	-25,5
AIN	-188,597	-1587,751	-188,586	-1587,690	6,6	38,2	44,8	4,1	-40,7
AIP	-188,597	-2160,982	-188,587	-2160,922	6,1	37,7	43,8	3,6	-40,2
<b>ET2</b>									
BP	-1051,520	-862,873	-1051,519	-862,868	0,9	3,2	4,1	8,6	4,5
BN	-764,910	-576,276	-764,903	-576,254	4,3	14,1	18,4	2,0	-16,4
AIP	-1269,091	-1080,440	-1269,078	-1080,439	8,3	0,7	8,9	15,5	6,5
AIN	-982,480	-793,824	-982,468	-793,824	7,5	-0,4	7,1	14,0	6,8

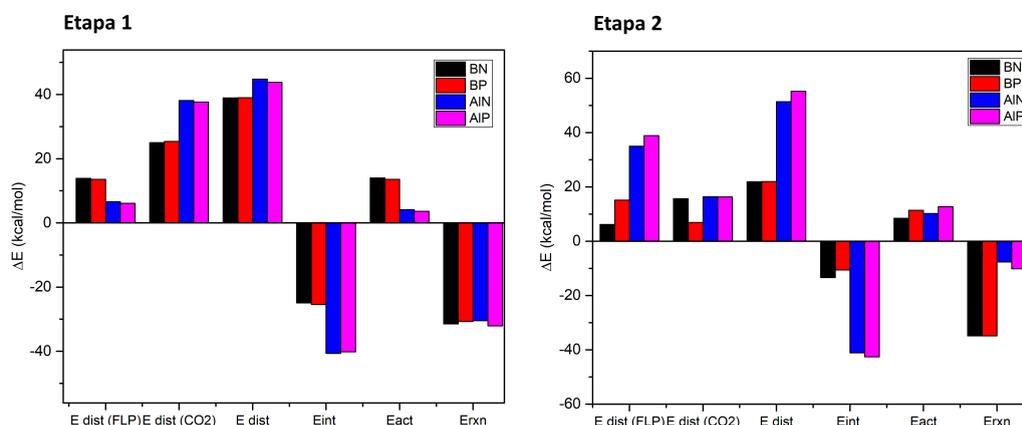


Figura 29: Análisis de distorsión/interacción para ET1 y ET2 en los FLP basados en B y Al

En primer lugar, podemos observar que las sustituciones en el AL son más significativas que aquellas realizadas en el centro BL para la primera etapa elemental. Además, observamos que  $\Delta E_{dist}$  del FLP es mayor en los sistemas basados en B que Al, lo cual implica que los primeros son más rígidos que los segundos. Contrario a esto,  $\Delta E_{dist}$  asociado a la deformación del  $\text{CO}_2$  es significativamente mayor para los FLP basados en Al que en B, en otras palabras, la rigidez del  $\text{CO}_2$  es mayor en los FLP tipo Al, posiblemente, a una fuerte interacción en el complejo de encuentro **R1** entre la molécula triatómica con este

tipo de FLP debido a alta oxofilia del aluminio. Es interesante destacar que se encuentra una relación inversa entre  $\Delta E_{act}$  con  $\Delta E_{dist}$  total, lo cual llama la atención puesto que, usualmente, esta relación es directamente proporcional en la aplicación de este modelo en el estudio de reacciones de cicloadición [59]. Por otra parte,  $\Delta E_{int}$ , revela una interacción mucho más favorable en la formación de ET1 entre los fragmentos distorsionados en FLP basados en Al que en B, nuevamente, este aspecto puede ser debido a una mayor oxofilia del Al. Finalmente, la alta energía de distorsión en el proceso de activación observada en FLP basados en Al es contrabalanceada por la alta interacción entre sus fragmentos distorsionados, conduciendo así a una mayor factibilidad cinética en la primera migración de un átomo de H desde la estructura del FLP hacia el CO<sub>2</sub>.

La aplicación de este modelo en la segunda migración de H a partir del complejo intermolecular denominado intermediario, es cinéticamente más viable para FLP basados en B que en Al. En este proceso es posible notar un efecto más notorio en las sustituciones de la BL aunque libre de alguna correlación con  $\Delta E_{act}$ . Notamos, que los FLP basados en Al son más rígidos que en aquellos basados en B, mientras que lo opuesto es obtenido para CO<sub>2</sub>, obteniendo  $\Delta E_{dist}$  más altas para FLP tipo B, lo cual revela una mayor oxofilia para este tipo de complejos, especialmente, para la combinación **BN**. En esta etapa no se encuentra una correlación entre  $\Delta E_{dist}$  total vs  $\Delta E_{act}$ . En cuanto a la  $\Delta E_{int}$  entre los fragmentos distorsionados, encontramos que es de naturaleza desestabilizante para estos sistemas, excepto para **BN**, que es estabilizante, contrabalanceando a la alta energía de distorsión y así conducir a una migración de H altamente reactiva.

Para comprender el desempeño de los sistemas isoestructurales de diborano en la reducción de CO<sub>2</sub> y, conociendo que este proceso procede por un mecanismo en dos etapas elementales representado por:



donde  $I$  es una especie intermediaria. Al aplicar la aproximación de estado estacionario:

$$\frac{dI}{dt} = k_1[FLP \cdots CO_2] - k_{-1}[I] - k_2[I] \quad (41)$$

es decir,  $d[I]/dt = 0$ , se encuentra que:

$$[I] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[FLP \cdots CO_2]. \quad (42)$$

De donde se deduce la siguiente ley de velocidad,  $v$ :

$$v = k_2 \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[FLP \cdots CO_2]. \quad (43)$$

A partir de este análisis, se encuentra que la velocidad de reacción está determinada por las constantes de velocidad ( $k$ ) de la reacción directa e inversa de la primera etapa, como también de la constante de velocidad directa, correspondiente a la segunda etapa elemental. Considerando que  $k \propto e^{-\Delta E_{act}/RT}$  en acuerdo a la ecuación de Arrhenius.

La Tabla 36 contiene las barreras de energías para las reacciones directa ( $\Delta E_{act}^d$ ) para la primera (1) y segunda etapa (2) elemental e inversa ( $\Delta E_{act}^i$ ) para la primera etapa (1) junto a sus respectivas  $k$ s.

Tabla 36: Barreras de energías para reacciones directas e inversa (en kcal/mol) y sus respectivas constantes de velocidad.

	$\Delta E_{act}^{d1}$	$\Delta E_{act}^{i1}$	$\Delta E_{act}^{d2}$	$k_1$	$k_{-1}$	$k_2$
<b>Diborano</b>						
<b>BP</b>	13,5	45,0	11,4	$1,39 \cdot 10^{-9}$	$3,00 \cdot 10^{-30}$	$3,32 \cdot 10^{-8}$
<b>BN</b>	11,8	42,5	2,0	$1,81 \cdot 10^{-8}$	$1,31 \cdot 10^{-28}$	$4,87 \cdot 10^{-2}$
<b>AIP</b>	3,8	34,3	15,4	$3,21 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-23}$	$7,88 \cdot 10^{-11}$
<b>AIN</b>	4,1	36,1	14,0	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-24}$	$6,53 \cdot 10^{-10}$

Consecuentemente, la reactividad de los FLP isoestructurales a diborano queda determinada por el primer paso elemental, siendo éste la etapa determinante para FLP basados en B, donde notamos que el sistema experimental corresponde al FLP menos reactivo en la reducción de CO<sub>2</sub>. La Tabla 36 reporta las constantes de velocidad  $k_1$  relativas a  $k_1^{BP}$  ( $k_1^{rel} = \frac{k_1^{ALBL}}{k_1^{BP}}$ ), las cuales nos indican el factor de enriquecimiento de la reactividad de los sistemas FLP isoestructurales de diboranos, indicando que la sustitución del AL por aluminio exhiben la mayor reactividad frente a la reducción de CO<sub>2</sub>. Este enriquecimiento posiblemente es debido al alta oxifilia que presenta el Al.

Tabla 37: Factor de enriquecimiento asociado a los cambios de centros reactivos

Reacción	$k_1^{rel} = \frac{k_1^{ALBL}}{k_1^{BP}}$
<b>BP</b>	1,0
<b>BN</b>	$1,3 \cdot 10^1$
<b>AIP</b>	$2,3 \cdot 10^6$
<b>AIN</b>	$1,5 \cdot 10^6$

### 6.8.5. Modelo de Tramo Energético: Cambio de Frecuencia, TOF.

El modelo de tramo energético [60] ha sido propuesto para determinar teóricamente el cambio de frecuencia, TOF (del inglés *turnover of frequency*), el cual viene definido por la siguiente expresión:

$$TOF = \frac{\Delta}{M} = \frac{k_b T}{h} \frac{e^{-\frac{\delta G}{RT}} - 1}{\sum_{i,j=1}^N e^{(T_i - I_j - \delta G'_{i,j})/RT}} \quad (44)$$

$$\delta G'_{i,j} = \begin{cases} \Delta G_r, & \text{si } i > j \\ 0, & \text{si } i \leq j \end{cases} \quad (45)$$

Para reacciones exotérmicas ( $\Delta G < 0$ ), el termino -1 se elimina y por lo tanto la ecuación 57 puede simplificarse:

$$TOF = \frac{k_b T}{h} e^{-\frac{\delta E}{RT}} \quad (46)$$

Con  $\delta E$  como el tramo energético definido como:

$$\delta E = \begin{cases} T_{TDTS} - I_{TDI}, & \text{si TDTS aparece despues del TDI} \\ T_{TDTS} - I_{TDI} + \Delta G_r, & \text{si TDTS aparece antes del TDI} \end{cases} \quad (47)$$

Según el diagrama energético de las reacciones de reducción de CO<sub>2</sub> (Figura 23) y suponiendo que los pasos de recuperación del catalizador se encuentran dentro del tramo energético, además que el TDTS (TOF-determinante por estado de transición) se encuentra en un estado superior al TDI (TOF-determinante por intermediario) el TOF puede determinarse de acuerdo a la segunda condición de borde.

Para entender cuáles son los procesos que se ven favorecidos en orden ascendente, se puede realizar un TOFr al sistema FLP menos favorecido en el ciclo termodinámico:

$$TOFr = \frac{\frac{k_b T}{h} (e^{-\frac{\delta E}{RT}})}{\frac{k_b T}{h} (e^{-\frac{\delta E_0}{RT}})} \quad (48)$$

Tabla 38: Barreras energéticas, TOF, ln TOF y ln TOFr

$\Delta E$	<b>BP</b>	<b>BN</b>	<b>AIP</b>	<b>AIN</b>
R1	0,0	0,0	0,0	0,0
ET1	13,5	14,0	3,6	4,1
I	-29,8	-25,5	-49,8	-48,0
ET2	-18,4	-17,0	-37,1	-37,8
P	-62,0	-59,2	-61,3	-63,1
TOF	$3 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13}$
<b>ln TOF</b>	14,8	14,0	31,5	30,8
<b>ln TOFr</b>	1,03	0,00	16,00	18,53

Sin embargo, para ganar comprensión sobre la aceleración y retraso de la reacción en términos de TOF, se puede determinar un esquema de partición de TOF en términos de la energía de interacción y distorsión del sistema como:

$$\begin{aligned} \delta E &= \delta E_{dist} + \delta E_{int} + \delta G_{rxn} \\ TOF &= \frac{k_b T}{h} (e^{-\frac{\delta E_{dist}}{RT}}) (e^{-\frac{\delta E_{int}}{RT}}) (e^{-\frac{\delta G_{rxn}}{RT}}) \\ TOF &= TOF_{dist} * TOF_{int} * TOF_{rxn} \end{aligned} \quad (49)$$

De la misma manera se puede construir TOFr y ln TOFr, para cada contribución energética al proceso de reducción:

$$TOFr_{dist/int} = \frac{e^{-\frac{\delta E_{dist/int}}{RT}}}{e^{-\frac{\delta E_{0,dist/int}}{RT}}} \quad (50)$$

$$TOFr_{dist/int} = e^{-\frac{\delta E_{dist/int}}{RT} + \frac{\delta E_{0,dist/int}}{RT}} \quad (51)$$

$$\ln TOFr_{dist/int} = -\frac{\delta E_{dist/int}}{RT} + \frac{\delta E_{0,dist/int}}{RT} \quad (52)$$

Tabla 39: Energía de distorsión, interacción, fuerza impulsora termodinámico y ln TOF

	$\Delta E_{dist,1}$	$\Delta E_{dist,2}$	$\Delta E_{int,1}$	$\Delta E_{int,2}$	E df	E dist	E int	ln TOF
BP	38,9	207,5	-25,5	-427,0	-88,8	-213,0	357,1	14,8
BN	39,0	258,1	-24,9	-478,6	-74,5	-256,4	416,5	14,0
AIP	44,8	172,6	-40,2	-384,6	-66,9	-161,3	311,0	31,5
AIN	43,8	172,8	-40,7	-379,9	-65,6	-161,9	306,4	30,8

Tabla 40: Contribuciones de distorsión/interacción y fuerza impulsora termodinámico para la construcción de ln TOFr

	TOF r dist ET1	TOF r dist P2	TOF r int ET1	TOF r int P2	ln TOF r df	ln TOFr dist	ln TOFr int
BP	0,1	-85,5	0,9	87,1	24,3	26,9	-85,4
BN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
AIP	-9,8	-144,3	25,8	158,7	-12,8	17,5	-154,1
AIN	-8,1	-144,0	26,6	166,6	-14,9	26,2	-152,1

Para entender la relación entre la aceleración/desaceleración de la reducción de CO<sub>2</sub> se analizaron propiedades electrónicas y termodinámicas (electrofilia y acidez) del FLP, con el objetivo de encontrar relaciones lineales de energía libre. Se consideró al monómero FLP como la porción reactiva en la primera etapa de reducción del FLP como causa de la primera etapa de reducción y ser la cota superior en el modelo de tramo energético. La electrofilia fue calculada con la definición obtenida de la TFD conceptual, que corresponde a la ecuación 21, también se analizó la electrofilia local para LA y LB.

Tabla 41: Electrofilia global y local para los monómeros FLP

FLP monómero	HOMO	LUMO	$\mu$	$\eta$	$\omega$	$f^{+LA}$	$f^{+LB}$	$\omega_{LA}^+$	$\omega_{LB}^+$
BP	-0,28958	-0,03024	-4,35	7,06	1,34	0,693	0,098	0,929	0,132
BN	-0,28699	-0,04174	-4,47	6,67	1,50	0,762	0,004	1,142	0,006
AIP	-0,27822	-0,04937	-4,46	6,23	1,60	0,872	0,021	1,391	0,033
AIN	-0,28402	-0,04827	-4,52	6,42	1,59	0,877	0,003	1,397	0,005

Para el cálculo de la acidez se hizo uso del modelo de Christe 2000 [61] de afinidad para F<sup>-</sup>, de esta forma se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 42: Afinidad por F<sup>-</sup> y pF-

	dG monomero (Eh)	dG F- (Eh)	F- (kcal/mol)	F- relat (kcal/mol)	pF
BP	-862,775876	-962,778767	-40,9	90,8	9,1
BN	-576,1489203	-676,150776	-40,2	90,1	9,0
AIP	-1080,353613	-1180,387272	-60,2	110,1	11,0
AIN	-793,728046	-893,760275	-59,3	109,2	10,9
CF3O-	-412,998283				
COF2	-313,06054				

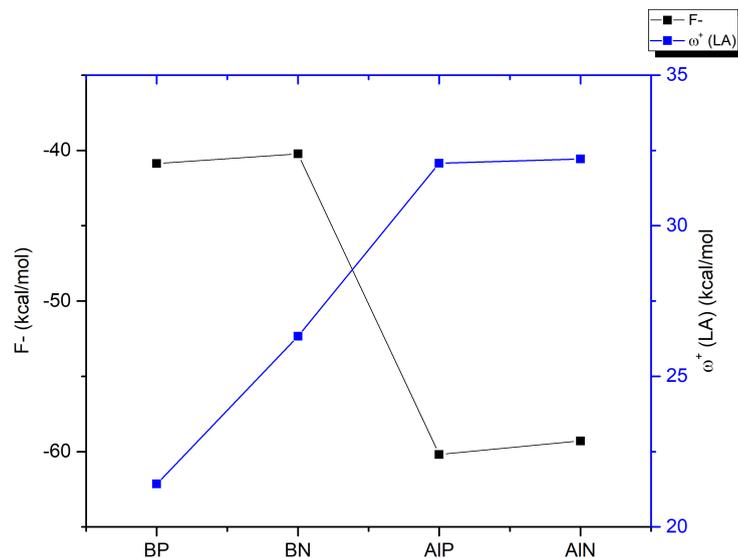


Figura 30: Relación entre afinidad por F y electrofilia para monómeros FLP

Conociendo la tendencia de las propiedades electrónicas y termodinámicas, se puede construir una relación lineal de energía libre, tomando como referencia la equivalencia de la formulación de TOF propuesta en Shaik 2010 (energéticamente equivalente por Eyring) con la relación de TOF formada por las constantes de velocidad de reacción [62].

$$TOFr_{dist/int} = \frac{\frac{k_b T}{h} e^{-\frac{\delta E_{dist/int}}{RT}}}{\frac{k_b T}{h} e^{-\frac{\delta E_{0,dist/int}}{RT}}} \quad (53)$$

$$TOFr_{dist/int} = \frac{k_{dist/int}}{k_{0,dist/int}} \quad (54)$$

$$\ln TOFr_{dist/int} = \ln\left(\frac{k_{dist/int}}{k_{0,dist/int}}\right) = ax \quad (55)$$

De esta forma se puede determinar que existe una relación similar a la ecuación de Hammett, pero considerando el sistema FLP y el esquema de partición como una forma de explicar la reactividad del grupo activador (LA) que controla la catálisis de reducción de  $\text{CO}_2$ .  $ax$  puede relacionarse directamente con propiedades fisicoquímicas y cinéticas, tanto la electrofilia como la acidez con conceptos catalíticos:

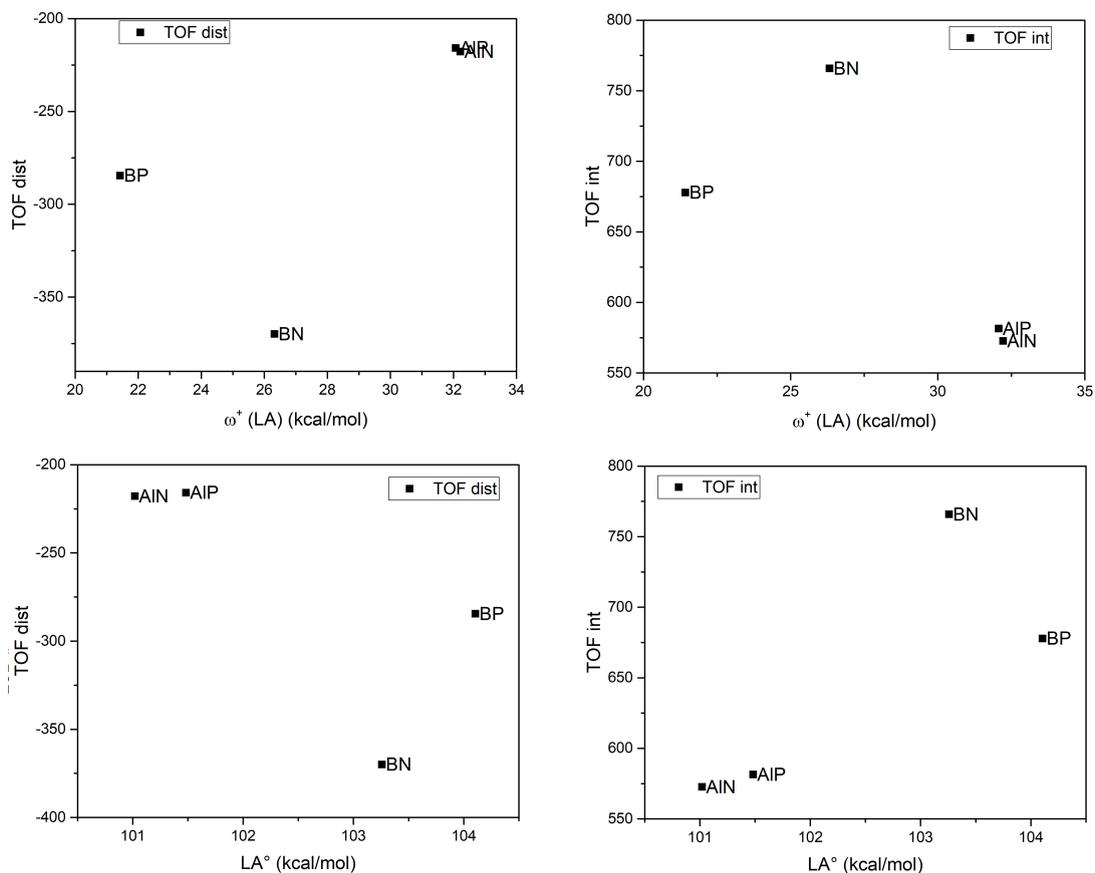


Figura 31: Tendencia de TOFdist y TOFint vs la áidez y la electrofília de los sistemas FLP

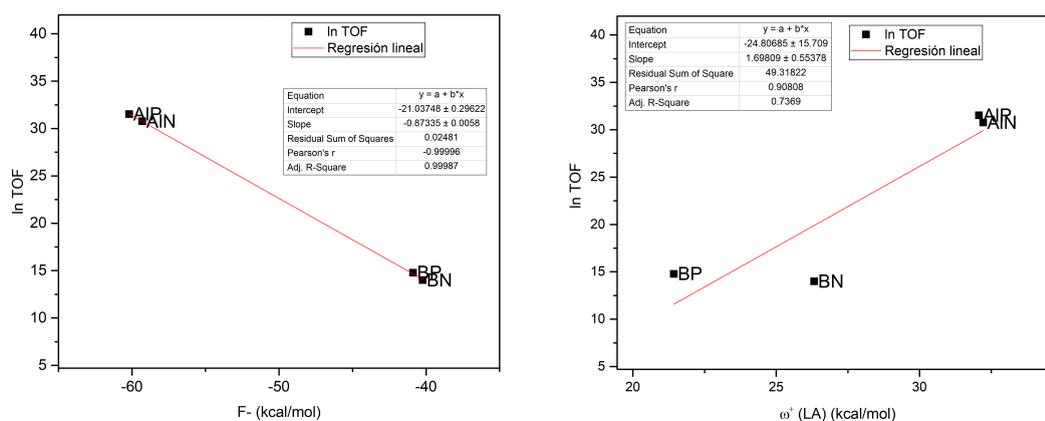


Figura 32: Relaciones lineales de energía libre

## 7. Conclusiones

El uso de la química teórica-computacional no solo nos da respuestas en relación a la explicación de los fenómenos asociados a las reacciones químicas, sino que también nos entrega herramientas para que estos procesos puedan ocurrir de manera simple. El estudio sistemático de la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  por esta nueva generación de FLP explica como el  $\text{CO}_2$  puede ser activado con el uso de FLP y como las propiedades como la acidez pueden ser relevantes en la activación de este. Las explicaciones a las principales preguntas formuladas en la hipótesis se han resuelto de forma paulatina, añadiendo nueva información para mejorar el rendimiento de este tipo de reacciones químicas. Las metas alcanzadas en este trabajo son las siguientes:

1. Se logró determinar, haciendo uso de herramientas de la químicas computacional, el mecanismo de reducción de  $\text{CO}_2$  identificando 2 etapas esenciales, el primero paso una reducción por hidruro y luego para finalizar el traspaso de un protón, ambos al C electrofílico de  $\text{CO}_2$ .
2. Se logró identificar el tipo de mecanismo de reacción y el grado de sincronía para los diferentes IRC. Donde se comprueba que para este tipo de sistemas, en el paso determinante, independiente de las sustituciones, el proceso es asíncrono.
3. En base a modelos termodinámicos, como los esquemas de partición de la energía, el análisis de la energía de distorsión/interacción se encontraron explicaciones de cuales son las etapas elementales en este tipo de sistemas y la estabilidad de estos sistemas con sus propiedades dadoras y receptoras. Desde este punto de vista, se puede desarrolló un modelo integrado, basado la formulación energéticamente equivalente de Eyring para las constantes cinéticas y el esquema de partición para generar una relación de energía libre, en términos de las contribuciones estructurales y electrónicas.
4. El análisis NBO nos entregó respuestas con respecto a los fenómenos de transferencia de carga que ocurren a través de IRC, específicamente si en ciertas regiones se favorece las interacciones a través del espacio/enlace. También se puede relacionó la magnitud de las interacciones entre fragmentos dadores/aceptores y complementarse con el modelo de distorsión/interacción-activación, explicando el aumento de la energía de interacción en FLP tipo Al en las etapas determinantes.
5. Se analizó las propiedades cinéticas en la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  haciendo uso del descriptor dual de reactividad química, como también del uso del modelo de la fuerza de la reacción, dando una explicación satisfactoria de cuales son los procesos elementales a los cuales los reactantes se transforman para formar productos.
6. La sustitución sistemática de los centros reactivos nos entregó información sobre la reactividad de estos nuevos FLP y como las sustituciones pueden provocar aumentos en el funcionamiento de los procesos, logrando en muchos casos bajar la barrera de energía de activación de forma considerable y también guiando la reacción en el tipo de mecanismo y en el manejo de cuál sería la etapa determinante del proceso. El reemplazo de AL de B por Al puede significar una mejora en la reducción de  $\text{CO}_2$ .

7. Las etapas determinantes de las reacciones por etapas no solo se establecen bajo el esquema clásico cinético. El uso del modelo de Tramo Energético relacionó otro tipo de factores, como la exotermicidad de la reacción y el tamaño de la barrera energética, para determinar las etapas elementales en reacciones de catálisis. Específicamente para los sistemas estudiados, la primera etapa corresponde a la etapa determinante y explica las mejoras en las sustituciones del AL de B por Al y BL por P por N.

Finalmente se cumplieron los objetivos relacionados al desarrollo de este trabajo con respecto a la reducción de  $\text{CO}_2$ , pero también se obtuvieron importantes lecciones con respecto al uso de diferentes herramientas para explicar un mecanismo de una reacción química. Los modelos cinéticos/termodinámicos e incluso basados en la topología, pueden integrarse para explicar los diferentes factores que aceleran/retrasan procesos químicos, enriqueciendo las conclusiones que se pueden obtener en comparación al uso de una metodología de análisis.

## Referencias

- [1] Rex J. Zedalis. International Energy Law. *International Energy Law*, 2018.
- [2] G.N. Lewis. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*. ACS monograph. Chemical Catalog Company, Incorporated, 1923.
- [3] Herbert C. Brown, H. I. Schlesinger, and Samuel Z. Cardon. Studies in Stereochemistry. I. Steric Strains as a Factor in the Relative Stability of Some Coördination Compounds of Boron. *Journal of the American Chemical Society*, 64(2):325–329, 1942.
- [4] Georg Wittig and Eberhard Benz. Über das verhalten von dehydrobenzol gegenüber nucleophilen und elektrophilen reagenzien. *Chemische Berichte*, 92(9):1999–2013, 1959.
- [5] W. Tochtermann. Structures and Reactions of Organic ate-Complexes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 5(4):351–371, 1966.
- [6] Steve Döring, Gerhard Erker, Roland Fröhlich, Oliver Meyer, and Klaus Bergander. Reaction of the lewis acid tris(pentafluorophenyl)borane with a phosphorus ylide: Competition between adduct formation and electrophilic and nucleophilic aromatic substitution pathways. *Organometallics*, 17(11):2183–2187, 1998.
- [7] Gregory C. Welch, Thorsten Holtrichter-Roessmann, and Douglas W. Stephan. Thermal rearrangement of phosphine -B(C6F5) 3 adducts. *Inorganic Chemistry*, 47(6):1904–1906, 2008.
- [8] Gregory C. Welch, Lourdes Cabrera, Preston A. Chase, Emily Hollink, Jason D. Masuda, Pingrong Wei, and Douglas W. Stephan. Tuning Lewis acidity using the reactivity of “frustrated Lewis pairs”: Facile formation of phosphine-boranes and cationic phosphonium-boranes. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, 9226(31):3407–3414, 2006.
- [9] Gregory C. Welch, Ronan R. San Juan, Jason D. Masuda, and Douglas W. Stephan. Reversible, metal-free hydrogen activation. *Science*, 314(5802):1124–1126, 2006.
- [10] Liu Leo Liu, Levy L Cao, Yue Shao, Gabriel Ménard, and Douglas W Stephan. A radical mechanism for frustrated lewis pair reactivity. *Chem*, 3(2):259–267, 2017.
- [11] Zhenpin Lu, Zhonghua Cheng, Zhenxia Chen, Linhong Weng, Zhen Hua Li, and Huadong Wang. Heterolytic cleavage of dihydrogen by “frustrated lewis pairs” comprising bis (2, 4, 6-tris (trifluoromethyl) phenyl) borane and amines: Stepwise versus concerted mechanism. *Angewandte Chemie*, 123(51):12435–12439, 2011.
- [12] Stephen J Geier, Thomas M Gilbert, and Douglas W Stephan. Activation of h2 by phosphinoboranes r2pb (c6f5) 2. *Journal of the American Chemical Society*, 130(38):12632–12633, 2008.

- [13] Matthias Ullrich, Alan J Lough, and Douglas W Stephan. Reversible, metal-free, heterolytic activation of  $\text{H}_2$  at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 131(1):52–53, 2009.
- [14] Tibor András Rokob, Andrea Hamza, Andras Stirling, and Imre Pápai. On the mechanism of  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -catalyzed direct hydrogenation of imines: inherent and thermally induced frustration. *Journal of the American Chemical Society*, 131(5):2029–2036, 2009.
- [15] Tibor Andras Rokob, Imre Bako, Andras Stirling, Andrea Hamza, and Imre Pápai. Reactivity models of hydrogen activation by frustrated lewis pairs: synergistic electron transfers or polarization by electric field? *Journal of the American Chemical Society*, 135(11):4425–4437, 2013.
- [16] Birgitta Schirmer and Stefan Grimme. Electric field induced activation of  $\text{H}_2$ —can dft do the job? *Chemical communications*, 46(42):7942–7944, 2010.
- [17] Cornelia M. Mömming, Edwin Otten, Gerald Kehr, Roland Fröhlich, Stefan Grimme, Douglas W. Stephan, and Gerhard Erker. Reversible metal-free carbon dioxide binding by frustrated lewis pairs. *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(36):6643–6646, 2009.
- [18] Ilona Peuser, Rebecca C. Neu, Xiaoxi Zhao, Matthias Ulrich, Birgitta Schirmer, Jens A. Tannert, Gerald Kehr, Roland Fröhlich, Stefan Grimme, Gerhard Erker, and Douglas W. Stephan.  $\text{CO}_2$  and formate complexes of phosphine/borane frustrated Lewis pairs. *Chemistry - A European Journal*, 17(35):9640–9650, 2011.
- [19] Andrew E Ashley, Amber L Thompson, and Dermot O’Hare. Non-metal-mediated homogeneous hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to  $\text{CH}_3\text{OH}$ . *Angewandte Chemie International Edition*, 48(52):9839–9843, 2009.
- [20] Ilona Peuser, Rebecca C Neu, Xiaoxi Zhao, Matthias Ulrich, Birgitta Schirmer, Jens A Tannert, Gerald Kehr, Roland Froehlich, Stefan Grimme, Gerhard Erker, et al.  $\text{CO}_2$  and formate complexes of phosphine/borane frustrated lewis pairs. *Chemistry—A European Journal*, 17(35):9640–9650, 2011.
- [21] Michael J Sgro, Johannes Dömer, and Douglas W Stephan. Stoichiometric  $\text{CO}_2$  reductions using a bis-borane-based frustrated lewis pair. *Chemical Communications*, 48(58):7253–7255, 2012.
- [22] Jun Li, Constantin G Daniliuc, Gerald Kehr, and Gerhard Erker. Preparation of the borane ( $\text{fmes}$ )  $\text{BH}_2$  and its utilization in the  $\text{C}_6\text{F}_5$  reduction of carbon monoxide and carbon dioxide. *Angewandte Chemie*, 131(20):6809–6813, 2019.
- [23] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [24] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.

- [25] Wenjing Zhang, Donald G. Truhlar, and Mingsheng Tang. Tests of exchange-correlation functional approximations against reliable experimental data for average bond energies of 3d transition metal compounds. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(9):3965–3977, 2013.
- [26] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker. Conceptual density functional theory. *Chemical Reviews*, 103(5):1793–1873, 2003.
- [27] Raymond P Iczkowski and John L Margrave. Electronegativity. *Journal of the American Chemical Society*, 83(17):3547–3551, 1961.
- [28] W. Yang and R. G. Parr. Hardness, softness, and the fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 82(20):6723–6726, 1985.
- [29] Robert G Parr, Laszlo v Szentpaly, and Shubin Liu. Electrophilicity index. *Journal of the American Chemical Society*, 121(9):1922–1924, 1999.
- [30] Luis R Domingo, M José Aurell, Patricia Pérez, and Renato Contreras. Quantitative characterization of the local electrophilicity of organic molecules. understanding the regioselectivity on diels- alder reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(29):6871–6875, 2002.
- [31] R Contreras, J Andres, VS Safont, P Campodonico, and JG Santos. A theoretical study on the relationship between nucleophilicity and ionization potentials in solution phase. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(29):5588–5593, 2003.
- [32] Kevin C Gross, Paul G Seybold, Zenaida Peralta-Inga, Jane S Murray, and Peter Politzer. Comparison of quantum chemical parameters and hammett constants in correlating p k a values of substituted anilines. *The Journal of organic chemistry*, 66(21):6919–6925, 2001.
- [33] Christophe Morell, Andre Grand, and Alejandro Toro-Labbe. New dual descriptor for chemical reactivity. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(1):205–212, 2005.
- [34] Jorge Ignacio Martínez-Araya. Why is the dual descriptor a more accurate local reactivity descriptor than Fukui functions? *Journal of Mathematical Chemistry*, 53(2):451–465, 2014.
- [35] Eric D. Glendening, Clark R. Landis, and Frank Weinhold. Natural bond orbital methods. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2(1):1–42, 2012.
- [36] F. Weinhold, C. R. Landis, and E. D. Glendening. What is NBO analysis and how is it useful? *International Reviews in Physical Chemistry*, 35(3):399–440, 2016.
- [37] Frank Weinhold. Natural bond orbital analysis: A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *Journal of Computational Chemistry*, 33(30):2363–2379, 2012.

- [38] Peter Politzer, Alejandro Toro-Labbé, Soledad Gutiérrez-Oliva, Bárbara Herrera, Pablo Jaque, Monica C Concha, and Jane S Murray. The reaction force: three key points along an intrinsic reaction coordinate. *Journal of Chemical Sciences*, 117(5):467–472, 2005.
- [39] Peter Politzer, Jane S. Murray, and Pablo Jaque. Perspectives on the reaction force constant. *Journal of Molecular Modeling*, 19(10):4111–4118, 2013.
- [40] M.G. Evans and M. Polanyi. Inertia and Driving Force of Chemical. *Transactions of the Faraday Society*, 34:11–24, 1938.
- [41] Keiji Morokuma. Molecular orbital studies of hydrogen bonds. iii. c= o · · · h–o hydrogen bond in h<sub>2</sub>co · · · h<sub>2</sub>o and h<sub>2</sub>co · · · 2h<sub>2</sub>o. *The Journal of Chemical Physics*, 55(3):1236–1244, 1971.
- [42] Tom Ziegler and Arvi Rauk. On the calculation of bonding energies by the hartree fock slater method. *Theoretica chimica acta*, 46(1):1–10, 1977.
- [43] F Matthias Bickelhaupt and Kendall N Houk. Analyzing reaction rates with the distortion/interaction-activation strain model. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(34):10070–10086, 2017.
- [44] Robert S Paton, Seonah Kim, Audrey G Ross, Samuel J Danishefsky, and KN Houk. Experimental diels–alder reactivities of cycloalkenones and cyclic dienes explained through transition-state distortion energies. *Angewandte Chemie*, 123(44):10550–10552, 2011.
- [45] 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. Montgomery, Jr., 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, J. M. 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian-09 Revision E.01, 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [46] Benjamin P Pritchard, Doaa Altarawy, Brett Didier, Tara D Gibson, and Theresa L Windus. New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community. *Journal of chemical information and modeling*, 59(11):4814–4820, 2019.
- [47] Ying Wang, Pragya Verma, Xinsheng Jin, Donald G Truhlar, and Xiao He. Revised m06 density functional for main-group and transition-metal chemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(41):10257–10262, 2018.

- [48] Florian Weigend and Reinhart Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(18):3297–3305, 2005.
- [49] Axel D Becke. A new mixing of hartree–fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*, 98(2):1372–1377, 1993.
- [50] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2):785, 1988.
- [51] Philip J Stephens, Frank J Devlin, Cary F Chabalowski, and Michael J Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of physical chemistry*, 98(45):11623–11627, 1994.
- [52] Arnim Hellweg and Dmitriy Rappoport. Development of new auxiliary basis functions of the karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-svpd, def2-tzvppd, and def2-qvppd) for ri-mp2 and ri-cc calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(2):1010–1017, 2015.
- [53] Kenichi Fukui. The path of chemical reactions—the irc approach. *Accounts of chemical research*, 14(12):363–368, 1981.
- [54] Aleksandr V Marenich, Christopher J Cramer, and Donald G Truhlar. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(18):6378–6396, 2009.
- [55] Russell D Johnson et al. Nist computational chemistry comparison and benchmark database. <http://srdata.nist.gov/cccbdb>, 2019.
- [56] Jean Jules Fifen, Zoubeida Dhaouadi, and Mama Nsangou. Revision of the thermodynamics of the proton in gas phase. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(46):11090–11097, 2014.
- [57] David Young. *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*. John Wiley & Sons, 2004.
- [58] Julia Contreras-garcía, Erin R Johnson, Shahar Keinan, Robin Chaudret, Jean-philip Piquemal, David N Beratan, and Weitao Yang. Nciplot: A program for plotting noncovalent interaction regions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, pages 625–632, 2011.
- [59] Daniel H Ess and KN Houk. Distortion/interaction energy control of 1, 3-dipolar cycloaddition reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, 129(35):10646–10647, 2007.
- [60] Sebastian Kozuch and Sason Shaik. How to conceptualize catalytic cycles? the energetic span model. *Accounts of chemical research*, 44(2):101–110, 2011.

- [61] Karl O Christe, David A Dixon, Douglas McLemore, William W Wilson, Jeffrey A Sheehy, and Jerry A Boatz. On a quantitative scale for lewis acidity and recent progress in polynitrogen chemistry. *Journal of Fluorine Chemistry*, 101(2):151–153, 2000.
- [62] Johannes A Christiansen. *Advanced in Catalysis, The elucidation of reaction mechanisms by the method of intermediates in quasi-stationary concentrations*. Elsevier, 1953.
- [63] Robert G Parr. Density functional theory of atoms and molecules. In *Horizons of quantum chemistry*, pages 5–15. Springer, 1980.

## 8. Apéndice

### 8.1. Desarrollo de los postulados de DFT

1. Para un sistema de partículas interactuantes en un potencial externo  $v(r)$  debido a los núcleos, el cual está determinado únicamente (excepto por una constante) por la densidad electrónica del estado basal  $n(r)$ . Esta correspondencia uno a uno permite escribir a la energía electrónica como un funcional de  $n(r)$ :

$$E[n(r)] = F[n(r)] + \int n(r)v(r)dr \quad (56)$$

donde  $F[n] = T[n] + V_{ee}[n]$  se define como un funcional universal mientras que el segundo término de la ecuación 4 define el potencial núcleo-electrón.

2. El segundo teorema demuestra que  $n(r)$  del estado fundamental es aquella que minimiza variacionalmente el funcional de energía,  $E[n(r)]$ .

A partir de estos teoremas, se implementó un método práctico para cálculos de estructura electrónica, donde para obtener la energía electrónica de un sistema, se introduce un conjunto de los llamados orbitales de Kohn-Sham para construir la densidad electrónica, y consecuentemente, se realiza un cálculo variacional. Este problema de minimización que se describe bajo la siguiente ecuación:

$$E[n(r)] = T_e[n(r)] + \int v(r)n(r)dv + V_{ee}[n(r)] \geq E_0[n_0(r)] \quad (57)$$

y sujeto a la condición de ortonormalización

$$\langle \phi_i^\sigma | \phi_j^\sigma \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'}. \quad (58)$$

Esto es equivalente al principio Rayleigh-Ritz y a la ecuación general de Schrödinger. Minimizando haciendo uso del método de multiplicadores de Lagrange se obtiene una ecuación monoeléctronica general de Kohn-Sham. [63]

$$(H_{KS}^\sigma - \varepsilon_i^\sigma)\phi_i^\sigma(r) = 0 \quad (59)$$

Donde  $\varepsilon_i$  son los valores propios y  $H_{KS}$  es el hamiltoniano efectivo.

$$H_{KS}^\sigma(r) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}^\sigma(r) \quad (60)$$

con

$$v_{KS}^\sigma(r) = v(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n_i(r, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_i(r, \sigma)} = v(r) + V_{Hartree}(r) + v_{xc}^\sigma(r) \quad (61)$$

## 8.2. DFT conceptual: Obtención de índices de reactividad desde ecuación funcional

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} dN + \int \left( \frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_N \delta v(r) dr \quad (62)$$

Por otra parte, también la energía es funcional de  $n(r)$ :

$$dE = \int \left( \frac{\delta E}{\delta n(r)} \right)_{v(r)} \delta n(r) dr \quad (63)$$

Si se minimiza la densidad electrónica sujeto a la condición de un número de electrones  $N$  constante:

$$\int dr n(r) = N \quad (64)$$

y por lo tanto, la ecuación Euler-Lagrange es de la forma:

$$\mu = \left( \frac{\delta E}{\delta n(r)} \right)_v = v(r) + \frac{\delta F[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (65)$$

Si combinamos ambas ecuaciones anteriores (10 y 12) se obtiene:

$$dE_v = \int \mu \delta n(r) dr = \mu \int \delta n(r) dr = \mu dN \quad (66)$$

Por otra parte, si se sigue la teoría de perturbación para corregir el resultado de la energía en primer orden (ecuación 14), se podrá notar que el término corresponderá a

$$dE_N^1 = \int n(r) \delta v(r) dr \quad (67)$$

Es decir, se obtiene:

$$n(r) = \left( \frac{\delta E}{\delta v(r)} \right)_N \quad (68)$$