



Universidad de Chile
Facultad de Ciencias Químicas y
Farmacéuticas
Departamento de Química Orgánica y Físico-
Química

Memoria de título

**ESTUDIO TEÓRICO DE HIDROGENACIÓN DE DOBLES
ENLACES MEDIANTE ACTIVACIÓN DE HIDRÓGENO CON
PARES FRUSTRADOS DE LEWIS (FLPs) BASADOS EN
BORIL N,N-DIMETILANILINAS**

Estudiante: Agustín Alonso Albornoz Monsalve

Profesor guía: Dr. Pablo César Jaque Olmedo
Laboratorio de Química Teórica y Computacional

Fecha de entrega: 18/03/2022

Agradecimientos

Este trabajo está dedicado a mi madre.

Se agradece el apoyo de mi familia y amigos, del profesor director de esta memoria, Dr. Pablo Jaque, junto con los profesores que conforman la comisión evaluadora, Dr. Gerald Zapata y Dr. Germán Gunther, en especial por lograr sacar este trabajo a pesar de la pandemia.

Proyecto Fondecyt N° 1181914, Dr. Pablo Jaque.

Tabla de Contenidos

Resumen	6
1. Introducción.....	7
2. Hipótesis	13
3. Objetivos General y Específicos.....	13
4. Metodología	14
5. Resultados y Discusión	16
5.1 Activación de Precatalizadores	18
5.1.1. Perfiles de Energía Libre de Gibbs	18
5.1.2. Análisis de las Estructuras Moleculares.....	20
5.1.3. Descriptores de reactividad DFT.....	24
5.1.4. Análisis NBO.....	25
5.2. Hidrogenación Catalítica de Eteno	27
5.2.1. Perfiles de Energía Libre de Gibbs	27
5.2.2. Análisis de TOF Teóricos.....	29
5.2.3. Análisis de las Estructuras Moleculares.....	31
5.2.4. Análisis NBO.....	35
5.3 Hidrogenación Catalítica de Formaldehído.	36
5.3.1. Perfiles de Energía Libre de Gibbs	36
5.3.2. Análisis de TOF Teóricos.....	40
5.3.3. Análisis de las Estructuras Moleculares.....	41
5.3.4. Análisis NBO.....	44
5.4 Análisis de IRC: Sincronicidad	46
6. Conclusiones.....	54
7. Referencias	56

Indice de Tablas y Figuras

Tabla 1: Energías libre de Gibbs activación del precatalizador.....	19
Tabla 2: Barreras energéticas act. del precatalizador.....	20
Tabla 3: Parámetros geométricos act. Del precatalizador	21
Tabla 4: Parámetros geométricos TS_{act}	22
Tabla 5: Parámetros geométricos TS_{mig}	24
Tabla 6: Descriptores de reactividad de precatalizadores.....	25
Tabla 7: Cargas atómicas TS_{mig}	26
Tabla 8: Energías libre de Gibbs reducción del eteno.....	28
Tabla 9: Barreras energéticas reducción del eteno.....	28
Tabla 10: X_{TOF} para la reducción del eteno.....	29
Tabla 11: TOF teóricos para la reducción del eteno.....	30
Tabla 12: Parámetros geométricos reducción del eteno.....	31
Tabla 13: Parámetros geométricos TS_1	32
Tabla 14: Parámetros geométricos TS_2	33
Tabla 15: Parámetros geométricos TS_3	33
Tabla 16: Parámetros geométricos I_2	34
Tabla 17: Cargas atómicas TS_3	35
Tabla 18: Energías libre de Gibbs reducción del formaldehído.....	37
Tabla 19: Estabilización complejo de encuentro.....	38
Tabla 20: Barreras energéticas reducción del formaldehído.....	39
Tabla 21: Comparación de barreras energéticas entre TS_{mig} y TS_2'	39
Tabla 22: X_{TOF} para la reducción del formaldehído.....	40
Tabla 23: TOF teóricos para la reducción del formaldehído.....	41
Tabla 24: Parámetros geométricos reducción del formaldehído.....	42
Tabla 25: Parámetros geométricos TS_1'	42
Tabla 26: Parámetros geométricos I_1'	44

Tabla 27: Cargas atómicas I1´	45
Tabla 28: Energía de estabilización de interacción B-H en I1´	46
Figura 1: Mecanismo propuesto para la reducción de alquinos.....	10
Figura 2: Sistemas de estudio en la investigación.....	14
Figura 3: Mecanismo de activación del precatalizador	16
Figura 4: Mecanismo de reducción catalítica del eteno.....	17
Figura 5: Mecanismo de reducción catalítica del formaldehído.....	18
Figura 6: Perfiles energéticos activación del precatalizador.....	19
Figura 7: Perfiles energéticos reducción catalítica del eteno.....	28
Figura 8: Electrofilia del precatalizador vs logTOF	30
Figura 9: Geometrías optimizadas para I2.....	34
Figura 10: Ejemplo de mecanismo común de reducciones catalíticas de FLPs	37
Figura 11: Sistemas precat y cat	38
Figura 12: Perfiles energéticos reducción catalítica del formaldehído.....	38
Figura 13: Complejo de encuentro I1´ para Acat	44
Figura 14: Sistemas de estudio para análisis IRC.....	48
Figura 15: Análisis IRC para eliminación fragmento y reducción formaldehído.....	48
Figura 16: Hidroboración del eteno.....	49
Figura 17: Activación de hidrógeno.....	53

Resumen

Las especies Boril N,N-Dimetilanilinas, clasificadas como Pares Frustrados de Lewis, con sustituyentes del tipo aceptor de electrones unidos al átomo de B, son capaces de reducir catalíticamente a especies con enlaces múltiples polares y apolares, evitando así el uso de catalizadores comunes basados en metales de transición. En el presente estudio hemos considerado tres tipos de sustituyentes; R= -CF₃; -C₆F₅ y -2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂, para así dilucidar el rol que juega el poder electrón aceptor las hidrogenaciones reductivas. La reducción del eteno ocurre previa activación de estos catalizadores, eliminando una de las sustituciones. Las especies catalíticamente activas reducen al eteno mediante una hidroboración del doble enlace, activación del enlace de hidrógeno y la eliminación del producto reducido, es decir, etano. La eficiencia catalítica de estos precatálizadores presenta una relación directa con la electrofilia definida por Parr. Estas mismas especies son capaces de reducir al formaldehído mediante un mecanismo que procede en dos pasos elementales, una activación del enlace de hidrógeno y la reducción en una etapa del formaldehído para producir metanol. Las especies sustituidas con pentafluorofenil presentan las mayores eficiencias catalíticas comparadas a especies con igual número de sustituciones con grupos electrón-atractor.

1. Introducción

En las últimas décadas el desarrollo de la catálisis homogénea ha sido dominado por el uso de complejos de metales de transición y compuestos organometálicos como catalizadores, siendo uno de los principales focos de atención la activación de moléculas inertes, tal como, la molécula de H_2 para ser empleada en subsecuentes reducciones de una gran variedad de grupos funcionales insaturados [1]. No obstante, el uso de complejos de metales de transición como catalizadores conlleva la producción de especies peligrosas y/o contaminantes. Es por ello que la búsqueda de catalizadores alternativos amigables con el medio ambiente ha cobrado gran interés durante los últimos años. En este ámbito, Stephan en el 2006 propuso el concepto de los pares frustrados de Lewis (*frustrated Lewis pairs*, FLP, en inglés), cuando identificó que aductos intermoleculares entre ácidos y bases de Lewis con una alta congestión estérica activan H_2 de manera reversible [2]. La activación del enlace H-H es conducida por la inextinguible acidez y basicidad, consecuencia del impedimento estérico que evita la formación de un aducto ácido-base de Lewis clásico. Años más tarde, Erker extendió el concepto a pares ácido/base de Lewis intramoleculares, los cuales, también mostraron activar reversiblemente el enlace H-H [3]. Una gran ventaja que presenta el desarrollo de estos nuevos compuestos descansa en el hecho que están formados por elementos representativos, los cuales son mucho más abundantes en la corteza terrestre que los metales de transición.

Uno de los aspectos que ha capturado la atención de muchos investigadores, tiene relación con el mecanismo por el que procede la activación de H₂. En general, se han aceptado dos mecanismos de reacción, el primero de ellos es el mecanismo propuesto por Pápai y colaboradores, quienes sostienen que la activación es similar a la mediada por complejos metálicos, es decir, una transferencia de electrones de manera cooperativa desde un orbital de carácter par no-compartido localizado en la base de Lewis al orbital antienlazante $\sigma^*(\text{H-H})$ y desde el enlazante $\sigma(\text{H-H})$ al orbital p vacío del centro ácido de Lewis para conducir, finalmente, hacia la disociación heterolítica de la molécula de H₂ [4]. La otra propuesta, fue sugerida por Grimme y colaboradores [5] denominada el modelo del campo eléctrico, que establece que los grupos voluminosos generan una cavidad que permite polarizar el enlace H-H como consecuencia de los campos eléctricos instantáneos dominados por las interacciones de van der Waals. Una vez el H₂ es activado, H⁺ y H⁻ están disponibles para reducciones a enlaces múltiples. En el Laboratorio de Química Teórica y Computacional se han explorado ambos procesos mediados por FLPs, basados en amino-boranos geminales a través de una caracterización teórica de ambos procesos, empleando cálculos de estructura electrónica combinados con modelos termodinámicos de reactividad química [6-7].

Con los estudios realizados durante los últimos años también se ha demostrado que moléculas que forman el aducto de Lewis clásico, pero capaces de disociar al par libre ácido/base de manera reversible, poseen la capacidad de activar las moléculas inertes y actuar como catalizadores en procesos de

hidrogenación reductiva. El estudio de hidrogenación catalítica mediante el uso de FLPs ha avanzado de gran manera, consiguiendo la hidrogenación de variados compuestos insaturados como alquenos, alquinos, iminas, carbonilos y compuestos aromáticos, hasta, más recientemente, la hidrogenación asimétrica con el uso de FLPs [8-11].

En 2013, Chernichenko y colaboradores propusieron un mecanismo de reacción para el ciclo catalítico de la hidrogenación de alquinos con diferentes grupos sustituyentes, y utilizando como precatalizador el FLP 2-[bis(pentafluorofenil)boril]-N,N-dimetilanilina. [12] Del mecanismo propuesto se planteó que después de una primera activación heterolítica del enlace H-H, liberando pentafluorobenceno y formando la especie catalíticamente activa: 2-(pentafluorofenilboril)-N,N-dimetilanilina, la etapa posterior consiste en la hidroboración del alquino (Fig. 1). Por otra parte, la especie activa en la catálisis presenta un grupo con menor habilidad de aceptor de electrones que el precursor, por lo que, durante la segunda activación de H-H, en donde, finalmente, se elimina el alqueno resultante, la capacidad para activar el hidrógeno es, consecuentemente, diferente que en el precursor.

En el mismo estudio [12] se encontró que la reducción de alquenos es posible mediante el mismo mecanismo, pero la hidroboración está favorecida en alquenos con bajo impedimento estérico. **De lo anteriormente descrito, se aprecia que el grado de acidez de Lewis del átomo de boro en estos sistemas juega un papel clave en la hidrogenación de enlaces múltiples, ya que éste debe ser capaz de reaccionar con el enlace múltiple.** Es por ello que en

la presente memoria de título, **hemos llevado a cabo un estudio sistemático para dilucidar el rol que juega el carácter electrón aceptor de los sustituyentes unidos al átomo de B en reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados.**

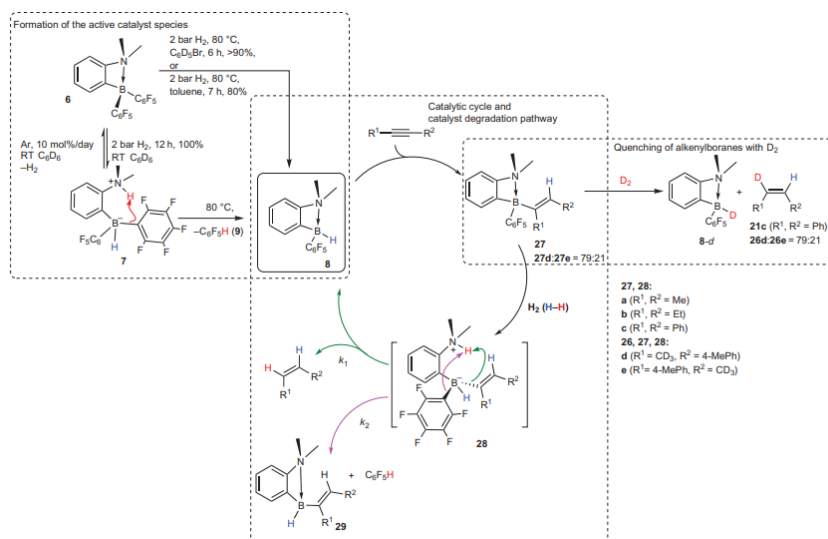


Figura 1. Mecanismo propuesto para la reducción de alquinos por FLP por Chernichenko y colaboradores. [12]

Un factor importante al estudiar la eficiencia catalítica es el TOF, número de intercambio (o *turnover frequency* en inglés). Una forma de definirlo es la cantidad de ciclos efectivos en el tiempo por concentración de catalizador, aunque durante los años han surgido diferentes definiciones de TOF, desde catálisis homogénea y heterogénea [13]. Una definición teórica del TOF tiene un alto valor puesto que proporciona un camino para comparar diferentes catalizadores en un mismo proceso.

En el 2010 Kozuch y Shaik propusieron ecuaciones para calcular TOF teóricos [14-15] basadas en un análogo a la ley de Ohm (ecs. 1 y 2), donde la

frecuencia de conversión es equivalente a la corriente y está definida como el potencial eléctrico dividido por la resistencia. Mientras que el potencial sería función de la energía de reacción e independiente del mecanismo, la resistencia dependería del mecanismo de reacción y naturaleza del catalizador. En acuerdo a lo anterior, emerge una aproximación, en donde el TOF queda definido por el denominado tramo energético δE (*energetic span* en inglés) (ec. 3), el cual se define como la diferencia de energía entre el estado de transición (TS) de mayor energía (TDTS) y el intermediario (I) de menor energía en el mecanismo de reacción (TDI) que toman lugar en el ciclo catalítico (ec. 4). Estas dos especies establecen el mayor tramo de energía dentro del ciclo catalítico, por lo que la cinética estará controlada por esta barrera energética. Por lo tanto, 2 nuevas definiciones surgen: TDTS corresponderá al estado de transición determinante del TOF y TDI el intermediario determinante del TOF.

$$\text{TOF} = \frac{k_B T}{h} \frac{e^{-\Delta G_r / RT} - 1}{\sum_{i,j=1}^N e^{(E(\text{TS}_i) - E(I_j) - \delta G_{i,j}) / RT}} \quad (1)$$

$$\text{Con } \delta G_{i,j} = \begin{cases} \Delta G_r & \text{si } i > j \\ 0 & \text{si } i \leq j \end{cases} \quad (2)$$

$$\text{TOF} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\delta E}{RT}} \quad (3)$$

$$\delta E = \begin{cases} E(\text{TDTS}) - E(\text{TDI}) & \text{si TDTS aparece después de TDI} \\ E(\text{TDTS}) - E(\text{TDI}) + \Delta G_r & \text{si TDTS aparece antes de TDI} \end{cases} \quad (4)$$

Otro factor importante descrito, es el grado de control del TOF (X_{TOF}) (ecs. 1, 5 y 6) [14-15], el que da cuenta de las contribuciones de cada intermediario o estado de transición en el ciclo catalítico en el valor del TOF. De esta definición se

encuentra que el TDTS y el TDI corresponden a las especies con valores más cercanos a 1 para el X_{TOF} .

$$X_{TOF,TS_i} = \frac{\sum_j e^{(E(TS_i)-E(I_j)-\delta G_{i,j})/RT}}{\sum_{i,j} e^{(E(TS_i)-E(I_j)-\delta G_{i,j})/RT}} \quad (5)$$

$$X_{TOF,I_j} = \frac{\sum_i e^{(E(TS_i)-E(I_j)-\delta G_{i,j})/RT}}{\sum_{i,j} e^{(E(TS_i)-E(I_j)-\delta G_{i,j})/RT}} \quad (6)$$

Ambas cantidades son herramientas teóricas de análisis que fueron utilizadas para dilucidar el rol que juega el carácter electrón aceptor de los sustituyentes adyacentes al átomo de B en compuestos de tipo 2-[bis(R)boril]-N,N-dimetilanilina, por los grupos R= -CF₃; -C₆F₅ y -2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂ y desempeño en reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados.

2. Hipótesis

La variación de sustituciones afectará la eficiencia en el proceso de hidrogenación catalítica en compuestos de tipo 2-[bis(R)boril]-N,N-dimetilanilina, por los grupos R= -CF₃; -C₆F₅ y -2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂, de diferente poder aceptor electrónico, mejorando así la acidez de Lewis del átomo de boro, consecuentemente, favoreciendo los procesos de activación de hidrógeno en las diferentes etapas del ciclo catalítico y la hidroboración de compuestos con dobles enlaces, lo que impactará en valores crecientes de TOF teóricos.

3. Objetivos General y Específicos

El objetivo general de la investigación es estudiar el efecto de la sustitución sistemática de grupos de diferente capacidad aceptora de electrones en el centro ácido que constituye el FLPs basados en 2-[bis(R)boril]-N,N-dimetilanilina, estudiando las propiedades ácido/base del FLP y su efecto en la activación de H-H; y subsecuentemente el efecto en la hidrogenación de doble enlaces para la reducción de éstos.

Los objetivos específicos son:

1. Estudiar las propiedades termodinámicas y cinéticas para el proceso de activación del precatalizador de tipo 2-[bis(R)boril]-N,N-dimetilanilina.
2. Caracterizar los perfiles energéticos de los ciclos catalíticos para la hidrogenación de doble enlaces mediante los FLPs de tipo 2-[(R)boril]-N,N-dimetilanilina con los diferentes sustituyentes a estudiar y los distintos sistemas con dobles enlace.

3. Estudiar las propiedades termodinámicas y cinéticas para cada etapa del ciclo catalítico.
4. Estudiar las propiedades termodinámicas y cinéticas para los ciclos catalíticos obtenidos.
5. Aplicar modelos de reactividad para racionalizar los diferentes efectos planteados.
6. Relacionar los valores de TOF teóricos obtenidos con propiedades electrónicas de los catalizadores.

4. Metodología

Para la investigación se considerarán como precatalizador los siguientes FLPs (Fig. 2a):

- 2-[bis(trifluorometil)boril]-N,N-dimetilanilina.
- 2-[bis(pentafluorofenil)boril]-N,N-dimetilanilina.
- 2-[bis(2,4,6-tri(trifluorometil)fenil)boril]-N,N-dimetilanilina.

Como sistema de dobles enlaces serán considerados el eteno y el formaldehído (Fig. 2b).

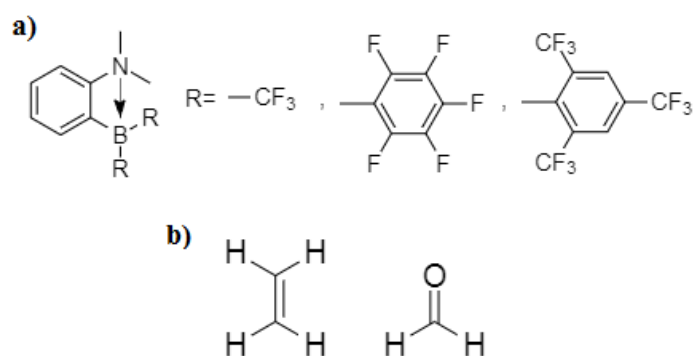


Figura 2: Sistemas de estudio en la investigación.

En el estudio teórico computacional, las optimizaciones de geometría de las estructuras estacionarias (reactantes, estados de transición, intermediarios y productos) se realizarán haciendo uso del funcional de intercambio y correlación metahíbrido M06-2X combinados con bases gaussianas de orbitales atómicos de calidad triple- ζ , Def2TZVPP. Estas geometrías estacionarias se confirmarán a través de cálculos de frecuencias armónicas, los cuales, por una parte, permiten caracterizarlas como mínimos o estados de transición en acuerdo al número de frecuencias imaginarias, 0 vs 1, respectivamente. Por otra parte, permiten incorporar las correcciones termales y entrópicas para así obtener información sobre la energía libre de Gibbs en acuerdo a la termodinámica estadística clásica. Los caminos de reacción para la caracterización del perfil energético del ciclo catalítico serán obtenidos aplicando el método de la coordenada intrínseca de reacción (IRC). El conjunto de resultados para cada proceso de los ciclos catalíticos serán examinados a la luz de modelos de reactividad química, tales como: distorsión/interacción, activación/tensión y modelos de fuerza y constantes de fuerza de reacción. [6,7,16]

Una vez obtenidos los ciclos catalíticos para todos los sistemas, se calcularán los TOF teóricos junto con los grados de control del TOF (X_{TOF}) mediante las ecuaciones 3 - 6, [14] los cuales se compararán entre ellos para estudiar el efecto de las distintas sustituciones investigadas en la hidrogenación catalítica de los distintos sistemas insaturados estudiados.

Los cálculos para los perfiles energéticos fueron se realizados haciendo uso del programa Gaussian09/16.

5. Resultados y Discusión

Para el estudio de los perfiles energéticos de la activación de los 3 precatalizadores, se referirá de ahora en adelante con las siguientes etiquetas: a la molécula sustituida con trifluorometil como **A**; con pentafluorofenil como **B**; y a la sustituida con 2,4,6-tri(trifluorometil)fenil como **C**. Siguiendo el mecanismo propuesto por Chernichenko y colaboradores [12] la molécula **B** es considerada la referencia. Este mecanismo consiste en 2 pasos elementales (Fig. 3), siendo el primero la activación heterolítica del enlace de hidrógeno, mientras que el segundo paso consiste en una migración de un átomo de hidrógeno desde el átomo de nitrógeno al pentafluorofenil, produciendo la eliminación de pentafluorobenceno y la generación de la especie catalíticamente activa. Las geometrías fueron completamente optimizadas para los reactivos (precatalizador más hidrógeno), el primer estado de transición (TS_{act}), el intermediario (I), el segundo estado de transición (TS_{mig}) y los productos (catalizador más fragmento). Cada uno de estos estados estacionarios fueron confirmados a través de los cálculos de frecuencias; mientras que para reactantes e intermediarios no presentan frecuencias imaginarias, estados de transición presentan solo una frecuencia imaginaria.

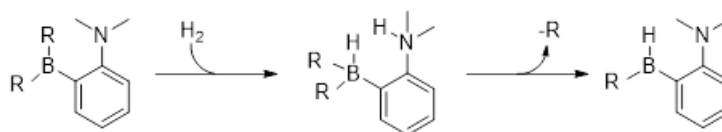


Figura 3: Mecanismo de activación del precatalizador.

A continuación, se realizó el estudio para la reducción de eteno. El mecanismo propuesto consiste en 3 pasos elementales (Fig. 4): como primer paso elemental la hidroborcación del eteno, seguido de la activación heterolítica del enlace de hidrógeno y, finalmente, una migración de un átomo de hidrógeno desde el nitrógeno al fragmento etil, para así eliminar la molécula final de etano y recuperación del catalizador. Las geometrías fueron optimizadas para los reactivos (catalizador más hidrógeno y eteno), el primer estado de transición (TS1), el primer intermediario (I1), el segundo estado de transición (TS2), el segundo intermediario (I2), el tercer estado de transición (TS3) y finalmente la molécula de etano. Se confirmaron los estados estacionarios mediante los cálculos de frecuencias siguiendo las características indicadas anteriormente.

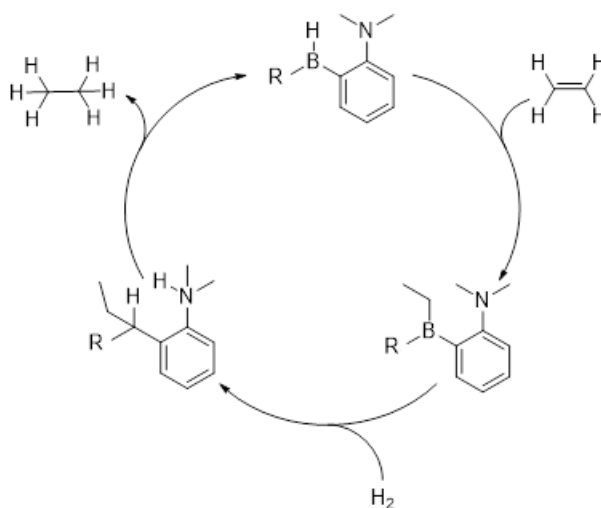


Figura 4: Mecanismo de reducción catalítica del eteno.

Se realizó el estudio para la reducción del formaldehído. El mecanismo encontrado consiste en 2 pasos elementales (Fig. 5): la activación heterolítica del

enlace H-H y la migración de los átomos de hidrógenos hacia el formaldehído para finalizar la reducción de éste. Las geometrías fueron optimizadas para los reactivos (catalizador más hidrógeno y formaldehído), el primer estado de transición ($TS1'$), el primer intermediario ($I1'$), el segundo estado de transición ($TS2'$) y finalmente la molécula de metanol. Se confirmaron los estados estacionarios mediante los cálculos de frecuencias.

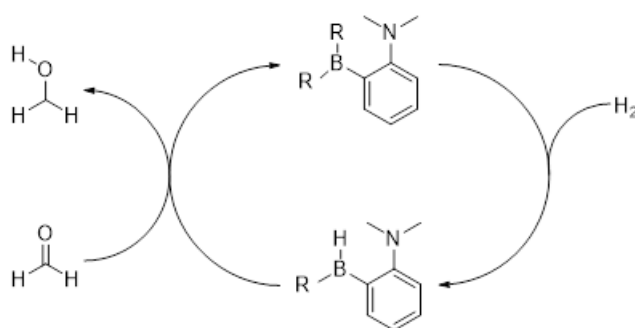


Figura 5: Mecanismo de reducción catalítica del formaldehído.

Finalmente, fueron llevado a cabo los cálculos de IRC para todos los pasos de los mecanismos estudiados.

5.1 Activación de Precatalizadores

5.1.1. Perfiles de Energía Libre de Gibbs

Se obtuvieron los perfiles de energía libre de Gibbs (ΔG) para la activación del precatalizador, la cual procede a través de dos pasos elementales: la activación de H-H y la migración de un átomo de hidrógeno desde el átomo de N hacia el sustituyente de centro ácido para los sistemas **A**, **B** y **C**. Los resultados

energéticos se obtuvieron usando M06-2X/Def2TZVPP como nivel de teoría y están compilados en Tabla 1 y Figura 6.

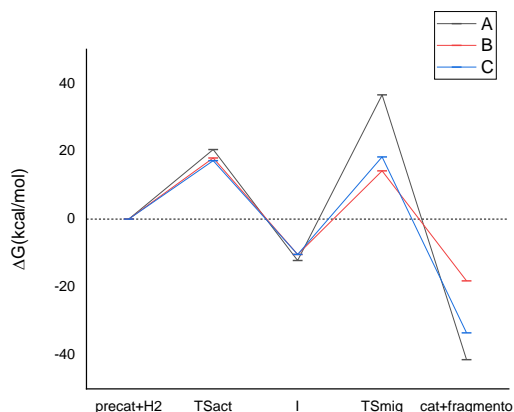


Figura 6. Perfiles energéticos de ΔG para **A**, **B** y **C**.

Tabla 1. Valores de ΔG para **A**, **B** y **C** obtenidos a M06-2X/Def2TZVPP.

Moléculas	ΔG (kcal/mol)		
	A	B	C
preCat+H ₂	0	0	0
TS _{act}	20,5	18,0	17,2
I	-12,2	-10,4	-10,4
TS _{mig}	36,6	14,2	18,3
Cat+fragmento	-41,4	-18,2	-33,5

Se aprecia, a primera vista, que tanto en **A**, **B** y **C**, la activación de H-H es cinéticamente viable para los tres sistemas siendo más favorable para **C**, mientras que la etapa determinante es el segundo paso elemental, mostrando que para el precatalizador **B** se presenta una mayor factibilidad cinética seguida por **C**, en tanto **A** muestra una pobre reactividad. Por otra parte, para el caso de **B** y **C** la diferencia entre las barreras energéticas es mucho menor que en **A**, por aproximadamente 7,0 kcal/mol y 12,0 kcal/mol, respectivamente (Tabla 2) en comparación a 28,0 kcal/mol para el precatalizador **A**. En general, podemos notar

que ambos pasos elementales están favorecidos cinéticamente para el sistema **B**. Esto puede ser debido a un adecuado balance entre propiedades ácido-base y congestión estérica.

Tabla 2. Barreras energéticas para el 1^{er} y 2^{do} paso elemental del mecanismo, los valores están en kcal/mol.

Moléculas	1° (preCat+H ₂ - TS _{act})	2° (I- TS _{mig})
A	20,5	48,8
B	18,0	24,6
C	17,2	28,7

Nótese que al ir de **A** hasta **C** no se aprecia una tendencia en los perfiles energéticos, ya que **A** presenta las barreras energéticas de mayor magnitud, pero **C** y **B** presentan las menores magnitudes para el 1° y 2° paso, respectivamente. Esto también indica la importancia de un balance de las propiedades electrónicas y los tamaños de los sustituyentes para una adecuada eficiencia del proceso.

5.1.2. Análisis de las Estructuras Moleculares

Se analizaron las geometrías para los precatalizadores estudiados, en donde se aprecian grandes diferencias al pasar de **A** ó **B** a **C** (Tabla 3). Nótese que en **A** y **B** la distancia N-B se encuentra cercano a 1,735 Å [17], que corresponde a una distancia menor a la suma de los radios de van der Waals (1,92 y 1,55 Å para B y N, respectivamente), revelando la existencia de una fuerte interacción entre los centros ácido y básico de Lewis para estas 2 moléculas, clasificándolas como un aducto clásico de Lewis. Este aspecto coincide con lo encontrado por Chernichenko y colaboradores, en donde el precatalizador **B** debe ser activado para romper el aducto a una temperatura de 80°C, por lo que se

esperaría una interacción similar o más fuerte para **A** al tener una menor distancia N-B que en **B**. En el caso de **C** podemos apreciar que debido a que la distancia N-B es próxima a la suma de los radios de van der Waals, lo cual revelaría una menor interacción entre los centros reactivos que en **A** y **B**. Por otra parte, el ángulo diedro se desvía de la planaridad por aproximadamente 15°. Esto podría resultar en un indicador de que el precatalizador **C** podría ser empleado en condiciones más suaves que **A** y **B**, debido a que éste no presenta un carácter de aducto clásico de Lewis.

Tabla 3. Parámetros geométricos de las especies de los perfiles de energía para los sistemas **A**, **B** y **C**, obtenidos al nivel de teoría M06-2X/Def2TZVPP.

Moléculas	Distancia N-B (Å)			Diedro N-C-C-B (°)		
	A	B	C	A	B	C
preCat	1,701	1,757	3,059	0,4	0,6	14,7
TS _{act}	2,876	2,887	2,970	10,4	-2,6	6,3
I	2,914	2,887	2,900	0,5	2,2	3,1
TS _{mig}	2,764	2,844	2,828	-2,5	-1,9	-7,5
Cat	1,700	1,725	1,741	-0,9	-3,8	-0,9

A continuación, se analizan los mismos parámetros estructurales a lo largo de los perfiles energéticos (Tabla 3), en donde los fragmentos serán trifluorometano para **A**, pentafluorobenceno para **B** y 1,3,5-tri(trifluorometil)benceno para **C**. Se aprecia que la distancia N-B solo varía de manera significativa en los precatalizadores, mientras que para las respectivas especies catalíticamente activas no varían significativamente, lo cual puede ser explicado por la disminución del efecto estérico al eliminar una de las sustituciones al activar al precatalizador, por lo que se podría esperar que las potenciales diferencias entre **A**, **B** y **C** en los ciclos catalíticos sean más bien causadas por los

efectos electrónicos en el átomo de boro en lugar de los efectos estéricos originados por el aumento de tamaño de los sustituyentes. En los catalizadores se aprecia una clara tendencia en la distancia N-B a aumentar junto con el poder aceptor electrónico y el tamaño del sustituyente. Por otra parte, notamos que la variación de la distancia N-B es leve en TS_{act} , I y TS_{mig} para **B**, mientras que, para **A** se encuentra una mayor variación de este parámetro geométrico, lo cual podría ser explicado por el menor tamaño del fragmento trifluorometil, pero en **C**, a diferencia de **A** y **B**, la distancia N-B presenta pequeñas variaciones para el precatalizador, TS_{act} , I y TS_{mig} , solamente disminuyendo significativamente después de eliminar el fragmento y formar el aducto clásico. Por otra parte, la distancia N-B disminuye gradualmente en **C** al ir desde el precatalizador a TS_{mig} , por lo que durante el avance de la reacción la interacción ácido-base de Lewis gradualmente aumenta. Respecto al ángulo diedro una diferencia significativa se produce en TS_{act} para **A**, en donde dicho cambio corresponde al átomo de boro fuera del plano del fenilo conector. Por lo tanto, la leve variación de estos factores estructurales podrían explicar la viabilidad cinética de **B**.

Adicionalmente, se estudiaron las distancias de enlaces en el centro reactivo en TS_{act} (Tabla 4).

Tabla 4. Parámetros geométricos para TS_{act} . Los átomos de hidrógenos de las distancias citadas son los átomos más cercanos a los átomos de boro y nitrógeno, respectivamente. Todos los valores están en Å.

TS_{act}	Distancia H-H	Distancia B-H	Distancia N-H
A	0,758	1,960	2,331
B	0,758	1,787	2,287
C	0,751	1,960	2,086

De los parámetros estudiados para TS_{act} se aprecia que la principal diferencia entre **A** y **B** se encuentra en las distancias B-H y N-H, ambas son más cortas para **B** que para **A**, mientras que para **C** la distancia N-H es menor que en **A** y **B**, lo cual explicaría la mayor factibilidad cinética para **C** en la activación del enlace H-H.

En relación al TS_{mig} (Tabla 5), que está asociado a la migración de un átomo de hidrógeno, se observa una correlación entre la distancia N-C con la barrera de energía para el segundo paso elemental, en donde estas disminuyen en el orden **A** > **C** > **B**, esto podría ser explicado debido a las geometrías de los sustituyentes del centro ácido junto con el carácter sp^3 y sp^2 del carbono que acepta al átomo de hidrógeno, ya que, pese a que el trifluorometil es de menor tamaño, este presenta mayor distribución tridimensional y un carácter sp^3 a diferencia del pentafluorofenil y 2,4,6-tri(trifluorometil)fenil, en donde el carbono sp^2 junto con la interacción de las nubes π de los 2 sustituyentes provocan menor impedimento estérico, logrando una menor distancia para la migración del hidrógeno, mientras que entre los 2 sustituyentes con carbonos sp^2 , el de mayor tamaño para **C** aumenta la distancia N-C respecto a **B**, lo cual podría explicar la menor energía de activación para **B** respecto a **C** en la segunda etapa cinética.

Tabla 5. Parámetros geométricos para TS_{mig}. C corresponde al átomo de carbono que acepta al átomo de hidrógeno para la eliminación del fragmento. Todos los valores están en Å.

TS _{mig}	Distancia B-H	Distancia N-H	Distancia C-H	Distancia N-C	Distancia B-C
A	1,924	1,335	1,378	3,035	2,337
B	2,044	1,410	1,289	2,642	1,969
C	2,249	1,200	1,591	2,783	2,504

5.1.3. Descriptores de reactividad DFT

Para los descriptores DFT (density functional theory en inglés) se utilizaron las fórmulas de potencial químico (μ), dureza química (η) y electrofilia (ω) aproximadas con los valores propios de orbitales frontera, HOMO y LUMO, definidas por Parr y colaboradores [18,19], y dadas por las siguientes ecuaciones:

$$\mu = \frac{\varepsilon_{LUMO} + \varepsilon_{HOMO}}{2} \quad (7)$$

$$\eta = \varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO} \quad (8)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (9)$$

Se calcularon estos descriptores para los precatalizadores **A**, **B** y **C** (Tabla 6), se aprecia que existen las siguientes tendencias, una disminución de μ y η ; y por otra parte, un aumento de la ω conforme incrementa el tamaño de la sustitución. A pesar de esta tendencia, la diferencia entre los valores de **A** y **B** son pequeñas, mientras que **C** presenta diferencias apreciables, como es en el caso de la electrofilia, en donde el valor en **C** es aproximadamente el doble que en **A** y **B**.

Parr definió la electrofilia como el valor absoluto de la energía electrónica que disminuye en un sistema al ser saturado con electrones, un valor mayor de esta propiedad indicaría una mayor susceptibilidad a ataques nucleofílicos. Ya que se propone que la activación del hidrógeno ocurre por un ataque nucleofílico inicial del enlace del hidrógeno al boro para después producir la ruptura del enlace H-H, un mayor valor de electrofilia facilitaría la activación de éste. Lo anterior se confirma ya que **C** presenta la menor energía de activación para el primer proceso elemental, disminuyendo esta barrera energética en el mismo orden del aumento de la electrofilia ω .

Tabla 6. Descriptores de reactividad de los precatalizadores.

preCat	HOMO (Hartree)	LUMO (Hartree)	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)
A	-0,31793	-0,00039	-4,33	8,64	1,09
B	-0,31125	-0,01156	-4,39	8,16	1,18
C	-0,26800	-0,07539	-4,67	5,24	2,08

5.1.4. Análisis NBO

Se realizó un estudio NBO (orbitales naturales enlazantes) a los estados de transición TS_{mig} obtenidos a M06-2X/Def2TZVPP. De los datos de cargas atómicas obtenidos de los orbitales atómicos naturales (NAO) (Tabla 7). Esta carga es obtenida mediante la diferencia entre el número atómico y la población electrónica obtenida mediante NAO (ec. 10). Se aprecia que en el átomo de carbono hay una depresión de carga electrónica para **A**, mientras que para **B** y **C** la carga se acumula en este centro. Para **C** se encuentra el valor más alto de carga atómica positiva para el boro.

$$q(A) = Z(A) - \rho(A) \quad (10)$$

Tabla 7. Cargas atómicas para TS_{mig} obtenidos del estudio NAO. H corresponde al átomo de hidrógeno que migra y C al carbono que lo recibe del fragmento.

TS _{mig}	B	N	H	C
A	0,33	-0,45	0,36	0,73
B	0,26	-0,44	0,43	-0,50
C	0,66	-0,49	0,49	-0,26

Se analizó la energía de estabilización de resonancia (E(LNW)), la cual es obtenida mediante un cálculo de teoría de perturbación de segundo orden. Este valor nos indica las interacciones asociadas a una transferencia de carga entre los orbitales naturales tipo Lewis (LW) y los tipos no Lewis (NLW). LW se consideran orbitales llenos dadores y NLW orbitales vacíos aceptores, por lo que E(LNW) corresponde a la estabilización de transferencia de carga entre estos orbitales. [20-21]

Este estudio muestra que para **B** existe una estabilización importante entre el orbital antienlazante C-C (siendo éstos el carbono aceptor del hidrógeno y el carbono adyacente del anillo) hacia el orbital *p* vacío del boro, con un valor de 252,67 kcal/mol. Por otra parte, la molécula **C** presenta una estabilización importante del orbital enlazante boro-carbono aceptor hacia el orbital vacío del hidrógeno que migra, con un valor de 160,18 kcal/mol. El orbital enlazante boro-carbono aceptor presenta una ocupación de 1,66. Para **A** en cambio no se encuentra ni un orbital enlazante entre boro y carbono aceptor ni una interacción importante entre el boro y el carbono aceptor.

De estos datos se concluye que la eliminación del fragmento está favorecida cuando el carbono aceptor presenta una carga negativa, en donde para fragmentos aceptores de electrones consiguen valores negativos para carbonos aceptores de hidrógeno con hibridación sp^2 , en donde esta hibridación permite la interacción del orbital p con el átomo de boro, confirmado en **B** en la interacción entre el orbital antienlazante C-C y el orbital p vacío del boro, y en **C** mediante la existencia del orbital enlazante boro-carbono; por lo tanto, la menor barrera energética se obtiene en **B**, ya que para **C** la ruptura del enlace boro-carbono es tardía.

5.2. Hidrogenación Catalítica de Eteno

5.2.1. Perfiles de Energía Libre de Gibbs

Se obtuvieron los perfiles de energía libre de Gibbs para los sistemas **A**, **B**, y **C** (Tabla 8 y Figura 7) usando M06-2X/Def2TZVPP como nivel de teoría.

Como primera observación se encuentra una dependencia entre las barreras de energía en cada uno de los pasos elementales con el poder aceptor electrónico de la sustitución, disminuyendo las barreras al aumentar el poder aceptor (Tabla 9), por lo que el mecanismo se ve afectado por las propiedades electrónicas y no el volumen de los sustituyentes. **I1** y **I2** presentan prácticamente el mismo valor de energía libre en **B**, mientras que en **I1** **A** y **B** tienen el mismo valor de energía libre, por lo que el tamaño de **C** estaría afectando la estabilidad del intermediario al éste presentar un mayor valor. Los valores de las barreras de energía para el 1° y 2° paso elemental presentan valores similares, siendo el 3° paso de eliminación de

etano la etapa determinante del mecanismo para los 3 catalizadores, presentando valores de barreras de aproximadamente el doble a las del 1° y 2° paso.

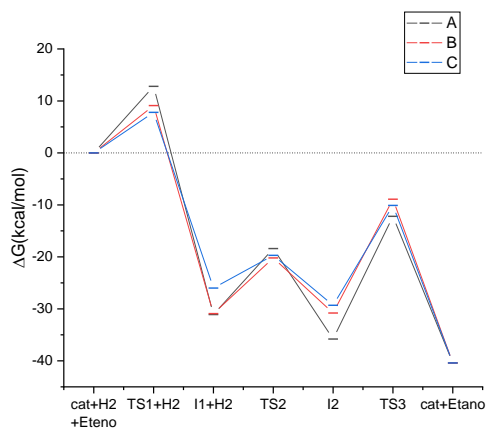


Figura 7. Perfiles energéticos de ΔG para **A**, **B** y **C**.

Tabla 8. Perfiles energéticos de ΔG para **A**, **B** y **C** obtenidos a M06-2X/Def2TZVPP.

Moléculas	ΔG (kcal/mol)		
	A	B	C
Cat+H ₂ +Etano	0	0	0
TS1 +H ₂	12,8	9,1	7,8
I1 +H ₂	-31,1	-30,9	-26,0
TS2	-18,4	-20,2	-19,7
I2	-35,8	-30,8	-29,3
TS3	-12,2	-8,9	-10,1
Cat+etano	-40,4	-40,4	-40,4

Tabla 9. Barreras energéticas entre 1^{er}, 2^{do} y 3^{er} paso elemental del mecanismo, los valores están en kcal/mol.

	1° (Cat+H ₂ +eteno- TS1 +H ₂)	2° (I1 +H ₂ - TS2)	3° (I2 - TS3)
A	12,8	12,7	23,6
B	9,1	10,7	21,9
C	7,8	6,3	19,2

5.2.2. Análisis de TOF Teóricos

Se calcularon los grados de control del TOF (X_{TOF}) (Tabla 10) mediante las ecuaciones 2, 5 y 6 con el fin de determinar los TDTS y TDI para calcular los tramos energéticos. Los cálculos fueron realizados a una temperatura de 80°C, que es según la literatura la utilizada para hidrogenaciones de alquinos [12].

$$X_{TOF,TS_i} = \frac{\sum_j e^{(E(TS_i)-E(I_j)-\delta G_{i,j})/RT}}{\sum_{i,j} e^{(E(TS_i)-E(I_j)-\delta G_{i,j})/RT}} \quad (5)$$

$$X_{TOF,I_j} = \frac{\sum_i e^{(E(TS_i)-E(I_j)-\delta G_{i,j})/RT}}{\sum_{i,j} e^{(E(TS_i)-E(I_j)-\delta G_{i,j})/RT}} \quad (6)$$

$$\text{Con } \delta G_{i,j} = \begin{cases} \Delta G_r & \text{si } i > j \\ 0 & \text{si } i \leq j \end{cases} \quad (2)$$

Tabla 10. Grado de control $X_{TOF,TS}$ y $X_{TOF,I}$ para estados de transición e intermediarios, respectivamente.

X_{TOF}	A	B	C
TS1	0	0	0
TS2	0	0	0
TS3	1	1	1
I1	0	0,54	0
I2	1	0,46	1

Para **A**, **B** y **C** se encontró que el TDTS corresponde a **TS3**, mientras que para **A** y **C** TDI es **I2**, pero **B** no presenta un TDI, ya que tanto **I1** y **I2** aportan de igual manera al valor de TOF teórico, esto se nota significativamente al comparar los valores TOF (Tabla 11) calculados con la aproximación de tramo energético (ec. 3), contra los valores usando la ecuación original (ec. 1 y 2). El TOF calculado con tramo energético en **B** es el doble que el valor calculado con la ecuación 1, lo

cual ocurre al ignorar el aporte de **12** al TOF, mientras que para **A** y **C** se puede ocupar la aproximación de tramo energético al presentar un TDTS y TDI únicos.

$$\text{TOF} = \frac{k_B T}{h} \frac{e^{\frac{\Delta G_r}{RT} - 1}}{\sum_{i,j=1}^N e^{(E(\text{TS}_i) - E(I_j) - \delta G_{i,j})/RT}} \quad (1)$$

$$\text{TOF} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\delta E}{RT}} \quad (3)$$

Tabla 11. TOF teóricos en s⁻¹ a 80°C, con TOF* calculado mediante tramo energético ocupando **11** como TDI para **B**.

	TOF*	TOF
A	0,018	0,018
B	0,178	0,095
C	9,632	9,546

Finalmente, se encontró un aumento del TOF teórico con el aumento de la electrofilia del precatizador (Figura 8).

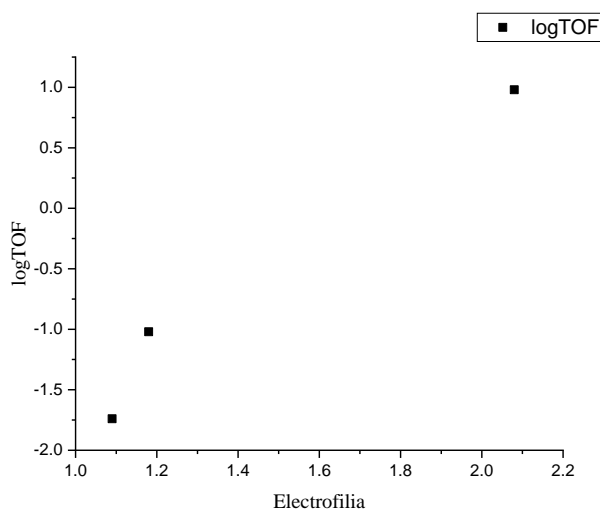


Figura 8. Electrofilia del precatizador vs logTOF.

5.2.3. Análisis de las Estructuras Moleculares

A diferencia del proceso de activación del precatalizador, las distancias del par ácido-base de Lewis N-B no varían de manera significativa a lo largo del ciclo catalítico entre **A**, **B** y **C** (Tabla 12), como tampoco, el ángulo diedro para el par de Lewis con los carbonos conectores del fenilo no presenta valores elevados que indiquen pérdida de planaridad. Una característica importante de este mecanismo, es que en el paso de la hidroboración disminuye la interacción del aducto clásico al pasar de aproximadamente 1,7 Å en el catalizador a 2,6 Å en **TS1**, pero una vez sustituido el etil, se forma nuevamente el aducto clásico ahora a una distancia de aproximadamente 1,8 Å. Por otra parte, la separación máxima se consigue en la activación de hidrógeno (**TS2**) en **A** y **C**, mientras que para **B** esta separación se consigue en **I2**, pero con una pequeña diferencia en el valor respecto a **TS2**.

Tabla 12. Parámetros geométricos de las especies en los perfiles de energía para los ciclos catalíticos en los sistemas **A**, **B** y **C**.

Moléculas	Distancia N-B (Å)			Diedro N-C-C-B (°)		
	A	B	C	A	B	C
Cat	1,700	1,725	1,741	-0,9	-3,8	-0,9
TS1	2,604	2,643	2,624	3,4	0,5	-0,6
I1	1,750	1,773	1,830	2,3	7,3	3,1
TS2	2,990	2,923	2,922	-6,3	-0,7	2,0
I2	2,937	2,935	2,842	-0,1	2,2	3,0
TS3	2,709	2,773	2,830	1,6	-0,9	-0,7

Respecto a la hidroboración del eteno (Tabla 13) se encontró que en el estado de transición (**TS1**) el eteno se acerca al boro de manera distinta en **A** que en **B** y **C**. En **A** el eteno se acerca de manera paralela al enlace Boro-Carbono (siendo el carbono del benceno conector), mientras que para **B** y **C**, éste se

aproxima de manera perpendicular al enlace mencionado. Esto explicaría la menor barrera de energía que presentan estas especies respecto a **A**, que presenta la mayor energía. La menor energía de **C** respecto a **B** no se ve reflejada en los parámetros geométricos, siendo **B** la que presenta la menor distancia entre el eteno y el boro, por lo que efectos electrónicos deberán ser estudiados.

Tabla 13. Parámetros geométricos para **TS1**. C1 y C2 corresponden a los carbonos del eteno más cercano y alejado del boro respectivamente. Valores de distancias están en Å y ángulos en °.

TS1	Distancia B-C ₁	Distancia B-C ₂	Diedro H-B-C ₁ -C ₂
A	2,438	2,467	44,9
B	2,301	2,349	152,3
C	2,384	2,402	146,8

Para la activación de hidrógeno (Tabla 14), se encontró que la distancia B-H en el estado de transición (**TS2**) disminuye de **A** a **C**, lo cual se correlaciona con la disminución de las barreras de energías de este paso, lo cual es una diferencia con la activación de hidrógeno para el precatalizador, en donde el valor de la barrera se correlaciona con la distancia N-H, lo cual se puede deber a que la especie sustituida con un etil, presenta un centro de boro menos electrofílico, por lo que el proceso de activación depende de la inserción del hidrógeno en el boro, mientras que para el precatalizador, el cual presenta un par ácido-base de Lewis más activo, la inserción es más favorecida y la distancia N-H es determinante para comenzar la ruptura del enlace H-H.

Tabla 14. Parámetros geométricos para **TS2**. Los átomos de hidrógenos de las distancias citadas son los átomos más cercanos a los átomos de boro y nitrógeno, respectivamente. Todos los valores están en Å.

TS2	Distancia H-H	Distancia B-H	Distancia N-H
A	0,760	1,851	2,146
B	0,763	1,741	2,175
C	0,764	1,691	2,034

En la eliminación del etano (Tabla 15) solo se encuentra una correlación entre la distancia B-H con la barrera de energía en el estado de transición (**TS3**), a medida que la primera aumenta, la barrera disminuye, lo cual se puede deber a una repulsión entre los átomos de boro y de hidrógeno que migra al aumentar la densidad de carga positiva en B, debido al aumento del poder aceptor del sustituyente, la cual ayudaría la interacción entre el carbono del etil con el átomo de H.

Tabla 15. Parámetros geométricos para **TS3**. C corresponde al átomo de carbono que acepta al átomo de hidrógeno para la eliminación de etano. Todos los valores están en Å.

TS3	Distancia B-H	Distancia N-H	Distancia C-H	Distancia N-C	Distancia B-C
A	1,924	1,335	1,378	3,035	2,337
B	2,044	1,410	1,289	2,642	1,969
C	2,249	1,200	1,591	2,783	2,504

Se estudiaron los parámetros geométricos de **I2**, para explicar las diferencias en energías libres de Gibbs entre **A**, **B** y **C** (Tabla 16 y Figura 9). De la figura, se aprecia que en **A** el fragmento boril rota para que el grupo etil quede a una mayor distancia del átomo de N, y en **C**, el fragmento boril rota para que el sustituyente tipo fluoromesitilo quede distanciado del átomo de N, mientras que los

hidrógenos no están en el plano del fenilo conector, como ocurre en **B**, por lo que los sustituyentes de menor tamaño permiten menor congestión estérica del intermediario, obteniendo un intermediario más estable en **A**. **B**, por otra parte, presenta un sustituyente (pentafluorofenil) de tamaño adecuado, para que el grupo etil se encuentre lo suficientemente alejado para obtener un intermediario de menor energía que **C**. Esta conformación de **B** presenta una interacción H-H, la cual presenta un carácter desestabilizante, ya que se espera un intermediario más estable en **I2** que en **I1** al ocupar el orbital *p* desocupado de B y el par de electrones del nitrógeno, pero esta interacción genera un intermediario de igual energía que **I1** en **B**.

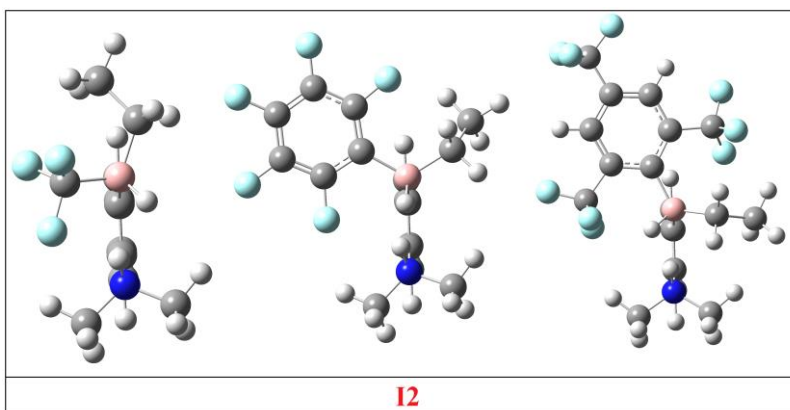


Figura 9. Geometrías optimizadas para **I2**.

Tabla 16. Parámetros geométricos para **I2**. El ángulo diedro está formado por los 2 carbonos conectores del N con el B y el hidrógeno unido al boro.

I2	Distancia H-H (Å)	Diedro C-C-B-H (°)
A	1,773	34,7
B	1,458	-5,1
C	1,551	-41,5

5.2.4. Análisis NBO

Para la etapa determinante de eliminación del etano se comenzó con el análisis de cargas atómicas (Tabla 17) del estado de transición **TS3**. A diferencia de la eliminación del fragmento, todas las especies presentan carga negativa en el carbono, lo cual es esperado ya que pasamos de sustituyentes aceptores de electrones al etil, dador de electrones.

Tabla 17. Cargas atómicas para **TS3** obtenidos del estudio NAO. H corresponde al átomo de hidrógeno que migra y C al carbono que lo recibe del etil.

TS3	B	N	H	C
A	0,04	-0,46	0,48	-0,73
B	0,14	-0,46	0,47	-0,71
C	0,12	-0,46	0,48	-0,71

Del estudio de energía de estabilización de resonancia se encuentra una interacción para las 3 especies, la cual corresponde a la interacción entre el orbital enlazante boro-carbono aceptor hacia el orbital vacío del H que migra, al igual que la encontrada para **C** en la activación del precatalizador. Estas estabilizaciones tienen un valor de 224,17; 237,85 y 222,04 kcal/mol para **A**, **B** y **C**, respectivamente.

Tomando en cuenta que **B** presenta la carga menos negativa y la mayor energía estabilización, se esperaría que esta especie presente la mayor barrera energética. Que las barreras energéticas presenten el orden descendiente **A>B>C** depende entonces de la energía del intermediario. Con ese fin se estudiaron las interacciones presentes en el intermediario I de **B**.

Este intermediario presenta una energía de estabilización de 25,42 kcal/mol para el orbital enlazante B-H al orbital antienlazante N-H. Esta misma interacción en **A** es de 8,29 kcal/mol y para **C** es de 18,20 kcal/mol. Esto nos indica que, en **B**, la estabilización de **I2** respecto a **I1** al ocupar el orbital *p* vacío del boro y el par de electrones de N con los átomos de H, disminuye al aumentar la interacción desde el enlace B-H al N-H. Esto se aprecia también en las ocupaciones del enlace B-H, siendo 1,94; 1,89 y 1,91 para **A**, **B** y **C**, respectivamente.

5.3 Hidrogenación Catalítica de Formaldehído.

5.3.1. Perfiles de Energía Libre de Gibbs

De los resultados obtenidos, se puede establecer que la reducción del formaldehído ocurre por el mecanismo común para reducciones con FLPs, en donde el FLP activa el enlace de hidrógeno seguido de la migración de los 2 átomos de hidrógeno hacia la especie a reducir (Figura 10), pero con la diferencia que la transferencia de átomos de H al formaldehído procede en un solo paso elemental. De lo siguiente, se obtienen 2 procesos elementales, el primero la activación de hidrógeno (**TS1'**) y el segundo la reducción del formaldehído (**TS2'**). De este nuevo mecanismo, diferente a la reducción catalítica del eteno, se obtiene la posibilidad de utilizar a las especies precatalizadoras para realizar la reducción del formaldehído, definiendo 6 perfiles de energías, 3 para las especies precatalizadoras, abreviadas **precat**, siendo estas las especies con doble sustitución aceptoras de electrones en el boro; y las 3 especies catalizadoras utilizadas en la reducción del eteno, abreviadas **cat**, con una sustitución aceptora de electrones y un hidrógeno en el boro (Figura 11).

Se obtuvieron los perfiles de energía libre de Gibbs para los sistemas **Aprecat**, **Bprecat**, **Cprecat**, **Acat**, **Bcat** y **Ccat** (Tabla 18 y Figura 12) usando M06-2X/Def2TZVPP como nivel de teoría.

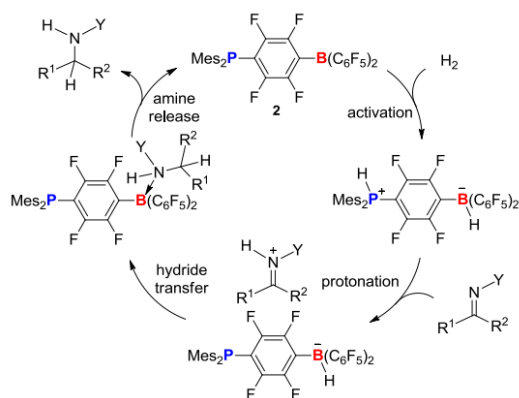


Figura 10. Ejemplo de mecanismo común de reducciones catalíticas de FLPs [8].

Se encontró una diferencia importante en $I1'$, en donde el intermediario interactúa con el formaldehído en el complejo de encuentro, previa reducción de éste. Esta interacción estabiliza al intermediario, con un valor de aproximadamente 10 kcal/mol para las especies (Tabla 19).

Tabla 18. Perfiles energéticos de ΔG para **A**, **B** y **C** obtenidos a M06-2X/Def2TZVPP.

Moléculas	ΔG (kcal/mol)					
	Acat	Bcat	Ccat	Apre	Bpre	Cpre
Cat+H ₂ +formaldehído	0	0	0	0	0	0
$TS1'$ + formaldehído	16,8	14	18,8	20,5	18	17,2
$I1'$	-16,2	-11,7	-18,5	-25,1	-20,6	-19,2
$TS2'$	-5,9	-5,4	-11,6	-5,5	-7,8	6,4
Cat+metanol	-30,8	-30,8	-30,8	-30,8	-30,8	-30,8

Tabla 19. Energías libres de Gibbs en kcal/mol para los intermediarios $I1^*$, los complejos de encuentro $I1'$ y la estabilización de la interacción (Δ).

Molécula	$I1^{**}$	$I1'$	Δ
Acat	-6,8	-16,2	-9,4
Bcat	-3,4	-11,7	-8,3
Ccat	-7,6	-18,5	-10,9
Aprecat	-12,2	-25,1	-12,9
Bprecat	-10,4	-20,6	-10,2
Cprecat	-10,4	-19,2	-8,8

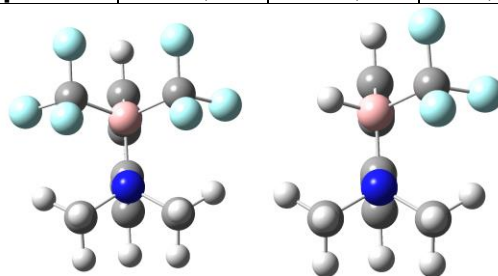


Figura 11. Aprecat a la izquierda y Acat a la derecha.

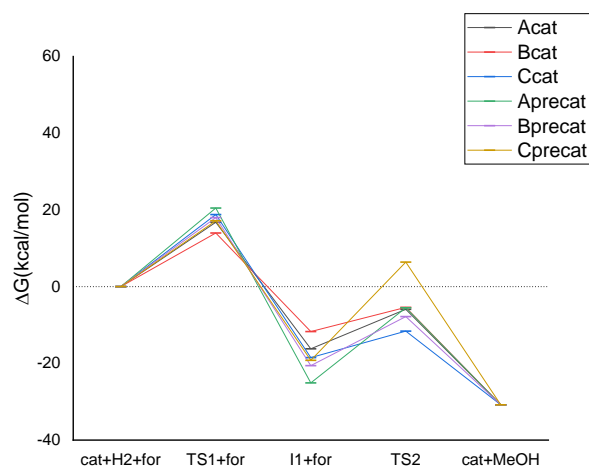


Figura 12. Perfiles energéticos de ΔG para **A**, **B** y **C**.

Del análisis de las barreras energéticas para los 2 pasos elementales (Tabla 20) se encuentra que para **Cprecat** la etapa determinante es la reducción del formaldehído, mientras que, para el resto de las especies, la etapa determinante es la activación de hidrógeno. **Cprecat** presenta la mayor barrera energética para el 2° paso y de la comparación con el perfil energético para la activación del precatálizador (Tabla 21) se encuentra que en esta molécula

compite la reducción del formaldehído con la eliminación del fragmento 1,3,5-tri(trifluorometil)benceno, activando el precatalizador y reduciendo el formaldehído por el mecanismo de **Ccat**. De este mismo análisis se encuentra que para **Aprecat** y **Bprecat** la eliminación del fragmento no compite con la reducción del formaldehído. Por otra parte, no se encuentra una relación directa entre las barreras de energía con el poder aceptor electrónico de los sustituyentes de los catalizadores, ya que el mecanismo que presenta la menor barrera de energía es **Bcat**, con solamente una sustitución de pentafluorobenceno. Además, se aprecia que para **cat** y **precat**, **B** presenta las barreras de energía más pequeñas para la reducción del formaldehído, por lo que la sustitución pentafluorofenil presenta las propiedades electrónicas y tamaño adecuado para lograr las energías más bajas ya sea al comparar moléculas con sustitución simple o doble.

Tabla 20. Barreras energéticas entre 1^{er} y 2^{do} paso elemental del mecanismo, los valores están en kcal/mol.

Moléculas	1° (Cat+H ₂ +for- TS1' + for)	2° (I1' - TS2')
Acat	16,8	10,3
Bcat	14,0	6,3
Ccat	18,0	6,9
Aprecat	20,5	19,6
Bprecat	18,0	12,9
Cprecat	17,2	25,6

Tabla 21. Comparación entre las barreras energéticas para la eliminación del fragmento para la activación del precatalizador y la reducción del formaldehído, los valores están en kcal/mol.

Moléculas	2° (I- TS _{mig})	2° (I1' - TS2')
Aprecat	48,8	19,6
Bprecat	24,6	12,9
Cprecat	28,7	25,6

5.3.2. Análisis de TOF Teóricos

Se calcularon los grados de control del TOF (X_{TOF}) (Tabla 22) para la reducción catalítica del formaldehído.

Tabla 22. Grado de control $X_{TOF,TS}$ y $X_{TOF,I}$ para estados de transición e intermedios, respectivamente.

X_{TOF}	Acat	Bcat	Ccat	Aprecat	Bprecat	Cprecat
TS1'	0	0	0,36	0	0	0
TS2'	1	1	0,64	1	1	1
I1'	1	1	1	1	1	1

Para todas las especies **TS2'** presenta el mayor grado de control del TOF, pero solamente para **Ccat** no es el TDTS. De los valores de TOF teóricos calculados (Tabla 23) se obtiene que **Bcat** presenta la mayor eficiencia, lo cual era esperado al presentar las menores barreras de energía. **Bcat** y **Ccat** presentan valores de la misma magnitud, lo cual indica que el mecanismo de reducción catalítica del formaldehído alcanza un valor óptimo para la sustitución simple de pentafluorofenil en **Bcat**, y al aumentar el poder aceptor electrónico del sustituyente junto con el tamaño la eficiencia comienza a disminuir en la sustitución simple. Para **precat** ocurre lo mismo para **B**, en donde al pasar de **A** a **B** aumenta el TOF en 3 órdenes de magnitud y se obtiene el valor óptimo, pero a diferencia de **cat**, al pasar a **C** el impedimento estérico incrementa al punto de que la catálisis se vuelve inviable.

Tabla 23. TOF teóricos en s⁻¹ a 80°C, con TOF* calculado mediante tramo energético ocupando TS2' como TDTS para **Ccat**.

	TOF*	TOF
Acat	3,105x10 ⁶	3,105x10 ⁶
Bcat	9,282x10 ⁸	9,282x10 ⁸
Ccat	3,947x10 ⁸	2,521x10 ⁸
Aprecat	5,447	5,441
Bprecat	8,805x10 ⁴	8,798x10 ⁴
Cprecat	1,054x10 ⁻³	1,054x10 ⁻³

5.3.3. Análisis de las Estructuras Moleculares

Recordando que los catalizadores y precatalizadores fueron estudiados en los mecanismos anteriores; y por otra parte TS1' corresponden a TS_{act} para el mecanismo de activación del precatalizador, nos enfocaremos en los nuevos puntos obtenidos. Para la distancia N-B (Tabla 24) **Bcat** que presenta la mejor eficiencia del proceso presenta la menor variación de la distancia a lo largo del mecanismo. Respecto al ángulo diedro para el par ácido-base de Lewis se encuentra una nueva especie, la cual está fuera del plano y corresponde al primer estado de transición para **Acat**.

Respecto al 1° paso elemental de activación de hidrógeno (Tabla 25), **Bcat** presenta la mayor separación en el enlace de hidrógeno y la menor distancia B-H, lo que nos indica un estado de transición temprano, y por tanto la molécula con menor barrera energética. Ya que para este paso las moléculas con menor valor de barreras energéticas en orden son **Bcat**, **Acat** y **Cprecat**, esto nos indica la

Tabla 24. Parámetros geométricos de las especies de los perfiles de energía para los sistemas **A**, **B** y **C**, **cat** y **precat**, obtenidos al nivel de teoría M06-2X/Def2TZVPP.

Moléculas	Distancia N-B (Å)					
	Acat	Bcat	Ccat	Aprecat	Bprecat	Cprecat
Cat	1,700	1,725	1,741	1,701	1,757	3,059
TS1'	2,979	2,953	3,158	2,876	2,887	2,970
I1'	2,810	2,948	2,874	2,942	2,941	3,040
TS2'	2,975	2,987	3,024	3,145	3,152	3,246
Moléculas	Diedro N-C-C-B (°)					
	Acat	Bcat	Ccat	Aprecat	Bprecat	Cprecat
Cat	-0,9	-3,8	-0,9	0,4	0,6	14,7
TS1'	11,0	4,8	2,1	10,4	-2,6	6,3
I1'	1,7	3,4	0,9	1,6	-2,3	-9,9
TS2'	-2,0	-1,0	-3,0	9,3	0,1	1,7

importancia del balance de efectos electrónicos y estéricos, ya que la molécula **Bcat** presenta una sustitución de suficiente poder aceptor electrónico y el tamaño adecuado, seguido de **Acat** donde el tamaño es adecuado pero la disminución del poder aceptor electrónico provoca el aumento de la energía de la barrera, seguido por la molécula más grande pero más electrofílica **Cprecat**, en donde los factores electrónicos comienzan a ser más significativos.

Tabla 25. Parámetros geométricos para TS1'. Los átomos de hidrógenos de las distancias citadas son los átomos más cercanos a los átomos de boro y nitrógeno, respectivamente. Todos los valores están en Å.

TS1'	Distancia H-H	Distancia B-H	Distancia N-H
Acat	0,752	2,073	2,375
Bcat	0,763	1,776	2,226
Ccat	0,757	1,902	2,061
Aprecat	0,758	1,960	2,331
Bprecat	0,758	1,787	2,287
Cprecat	0,751	1,960	2,086

Se estudiará el complejo de encuentro $11'$ junto con el segundo estado de transición $TS2'$ para comprender el proceso de la reducción del formaldehído. El complejo de encuentro corresponde al formaldehído formando una interacción con el catalizador, en donde se aprecia una interacción entre el hidrógeno unido al nitrógeno del catalizador y una interacción entre un hidrógeno del formaldehído con B del catalizador, esta interacción se ve de forma inmediata en **Acat** (Figura 13) y **Aprecat**, para el resto de las moléculas, el formaldehído se sale del plano del benceno conector, pero se mantienen estas interacciones. La distancia del hidrógeno unido al nitrógeno respecto al oxígeno (Tabla 26) presenta valores similares en todas las especies, encontrando una gran diferencia en la distancia del hidrógeno que interactúa con B, la cual aumenta al pasar a sustituyentes más voluminosos, en donde al pasar de **cat** a **precat** esta distancia es superior a los 3 Å. Se calcularon las diferencias en las distancias para los hidrógenos que migran hacia el oxígeno y el carbono para la reducción del formaldehído entre el complejo de encuentro y el estado de transición. De los valores obtenidos se aprecia que **Bcat** presenta la menor diferencia para las dos distancias, por lo que la menor barrera energética ocurre por un estado de transición temprano debido a la menor distancia de reordenamiento del formaldehído para llegar al estado de transición. Lo mismo ocurre para **Bprecat**, el cual también presenta una menor distancia O-H para las especies **precat**. Los mayores valores de barrera energética entre las especies **precat** respecto a **cat** se ve evidenciada por las diferencias de distancias B-H₂, las cuales pasan de aproximadamente -1,0 a -1,4 Å, por lo que este proceso es controlado, principalmente, por efectos estéricos con mayores energías de reordenamiento. Respecto a **Acat**, este presenta un valor de diferencia de

distancia C-H2 de magnitud similar a las especies **precat**, pero aun así la barrera de energía es menor, ya que el reordenamiento del formaldehído está menos impedido que para las especies **precat**.

Tabla 26. Parámetros geométricos para **I1'**. H1 corresponde al hidrógeno del formaldehído y H2 al hidrógeno unido al boro en cual se transfiere al carbono del formaldehído. Δ corresponde a la diferencia del parámetro entre **TS2'** e **I1'**. Todos los valores están en Å.

I1'	Distancia B-H1	Distancia O-H	Distancia C-H2	Δ Distancia O-H	Δ Distancia C-H2
Acat	2,705	2,076	2,858	-0,628	-1,446
Bcat	2,975	2,055	2,434	-0,564	-1,003
Ccat	2,996	2,093	2,377	-0,662	-0,936
Aprecat	3,002	2,095	2,786	-0,843	-1,484
Bprecat	3,131	2,068	2,880	-0,694	-1,546
Cprecat	3,434	2,012	3,075	-0,736	-1,746

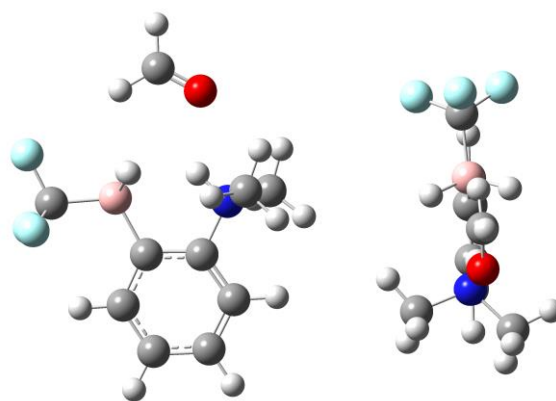


Figura 13. Complejo de encuentro **I1'** para **Acat**.

5.3.4. Análisis NBO

Se realizó el estudio NBO para los complejos de encuentro **I1'** con el fin de entender la interacción formaldehído-intermediario. Respecto al análisis de cargas (Tabla 27) se observa que el átomo de boro presenta carga negativa para todas las especies, por lo que esta estabilización, en primera instancia, es gatillada por

la transferencia de densidad electrónica hacia el átomo de boro. Esta interacción produce que el intermediario, el cual es estabilizado respecto al catalizador al ocupar su orbital p vacío, se estabilice aún más al presentar un átomo de B con densidad electrónica acumulada en lugar de un átomo deficiente en electrones. Por otra parte, la carga ganada por el oxígeno coincide con la carga cedida del átomo de hidrógeno.

Tabla 27. Cargas atómicas para **I1'** obtenidos del estudio NAO. H1 corresponde al hidrógeno del formaldehído y H2 al hidrógeno unido al oxígeno.

I1'	B	H1	O	H2
Acat	-0,33	0,16	-0,57	0,57
Bcat	-0,24	0,13	-0,59	0,53
Ccat	-0,27	0,13	-0,59	0,54
Aprecat	-0,16	0,15	-0,57	0,56
Bprecat	-0,02	0,14	-0,58	0,54
Cprecat	-0,02	0,13	-0,57	0,52

Del estudio de energía de estabilización de resonancia se detectan 2 interacciones diferentes pertinentes al estudio, la primera, una estabilización desde el orbital enlazante C-H del formaldehído al orbital antienlazante B-C conector del catalizador (Tabla 28a), y una segunda desde el orbital enlazante C-H del formaldehído al orbital antienlazante B-H del catalizador (Tabla 28b). Se encuentra una tendencia entre **cat** y **precat**, en donde para las primeras especies predomina la interacción hacia el carbono conector del catalizador, mientras que para **precat** predomina la interacción hacia el enlace B-H, por lo que el tamaño de los sustituyentes disminuye la fuerza de la interacción al impedir la entrega de carga al átomo de boro a través de más enlaces.

Tabla 28. Energía de estabilización en kcal/mol.

$11'$	a	b
Acat	0,43	0,05
Bcat	0,21	0,15
Ccat	0,36	0,27
Aprecat	0,11	0,27
Bprecat	0,11	0,16
Cprecat	0,06	0,07

Como se mencionó anteriormente, la mayor parte de esta estabilización proviene de la interacción oxígeno-hidrógeno, presentando valores que van desde aproximadamente 3 a 10 kcal/mol por interacción. Cabe destacar que para las especies **cat** las interacciones son directas desde los pares de electrones del átomo de O al orbital libre del hidrógeno, mientras que para las especies remanentes aparecen interacciones entre los enlaces C-O del formaldehído hacia el orbital libre del hidrógeno, esto debido que para **A** el formaldehído se encuentra en el plano del benceno conector del catalizador, por lo que no interacciona el doble enlace del formaldehído.

5.4 Análisis de IRC: Sincronicidad

El estudio de IRC [16,22] consiste en el análisis de la fuerza de reacción $F(\xi)$ [23] y la constante de fuerza $\kappa(\xi)$ [24] obtenidas mediante las siguientes ecuaciones:

$$F(\xi) = -\frac{dU(\xi)}{d\xi} \quad (10)$$

$$\kappa(\xi) = \frac{d^2U(\xi)}{d\xi^2} = -\frac{dF(\xi)}{d\xi} \quad (11)$$

La fuerza de reacción corresponde al negativo de la primera derivada de la energía de reacción $U(\xi)$ respecto a la coordenada de reacción ξ . La fuerza de reacción nos indica el resultante de las fuerzas actuando a lo largo de la coordenada de reacción, un valor negativo de ésta, nos indica una fuerza retardante de la reacción, mientras que un valor positivo nos indica una fuerza impulsora de la reacción, en estos casos se necesita entregar energía al sistema para superar la fuerza retardante y en el caso opuesto el sistema libera energía. De la fuerza de reacción se define la zona de transición, la cual comienza en el mínimo local y termina en el máximo local de esta función.

La constante de fuerza corresponde a la segunda derivada de la energía de reacción $U(\xi)$ respecto a la coordenada de reacción ξ . Los valores positivos nos indican que la fuerza de reacción está operando para reestablecer los puntos de equilibrio, siendo estos los productos o los intermediarios. Ésta toma valores negativos dentro de la zona de transición, en donde comienza la transición hacia los productos, produciéndose los efectos electrónicos significantes como las rupturas y formación de enlaces.

En este estudio se analizaron principalmente los grados de sincronidad y asincronidad para los IRC obtenidos para todos los mecanismos de **A** dentro de la zona de transición. Para los gráficos se utilizaron las abreviaciones **precat**, **Ecat** y **cat** para los catalizadores utilizados para los procesos, correspondiente a los catalizadores con doble sustitución de trifluorometil, sustitución de trifluorometil y etil; y sustitución simple de trifluorometil, respectivamente (Figura 14).

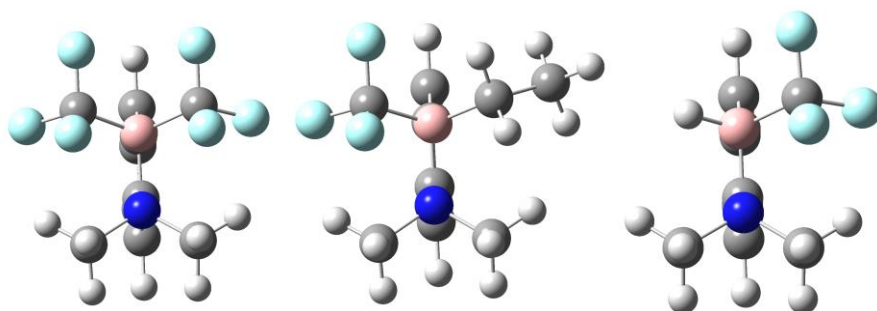


Figura 14. precat, Ecat y cat.

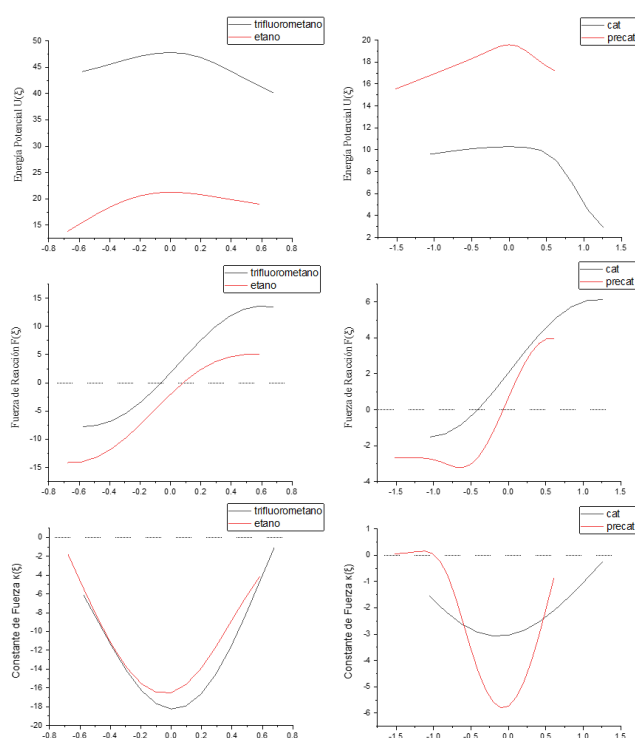


Figura 15. Análisis de $F(\xi)$ para la eliminación fragmento (izquierda) y reducción formaldehído (derecha).

Respecto a la eliminación del trifluorometil y etano (Figura 15) se encuentra un alto grado de sincronización, lo cual es lo esperado, ya que en la zona de transición solamente ocurre un movimiento simple en donde migra el hidrógeno desde el átomo de nitrógeno al de carbono. Para la reducción del formaldehído se encuentra también un alto grado de sincronización, lo cual indica que la migración

de los dos átomos de hidrógeno hacia el carbono y el oxígeno ocurre de manera próxima al unísono.

Para el proceso de hidroboración (Figura 16) se encontró un mecanismo altamente asincrónico, en donde la constante de fuerza alcanza un valor positivo entre los mínimos negativos, por lo que se pueden distinguir dos etapas. Para comprender estas etapas se evaluaron propiedades geométricas que presentan una tendencia entre las dos zonas, la distancia B-C presenta un cambio de pendiente al cambiar de etapa y junto con el ángulo diedro formado por los átomos

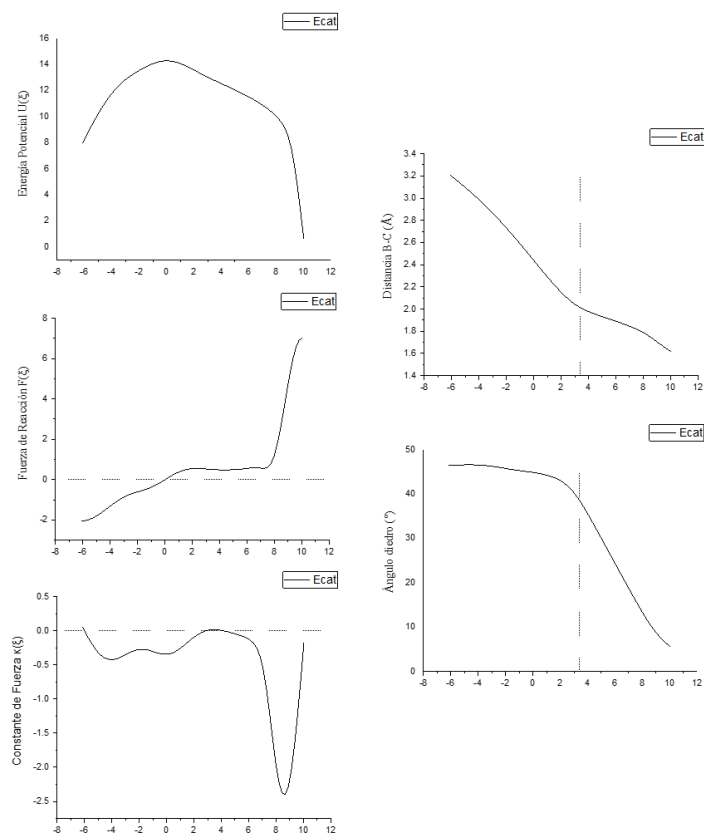


Figura 16. Análisis de $F(\xi)$ para la hidroboración del eteno.

de carbonos del eteno y el enlace boro-hidrógeno nos indican que la primera etapa consiste en la inserción del doble enlace en el boro, en donde la distancia B-C

disminuye rápidamente, y una segunda etapa en donde el eteno insertado en el B rota para que el doble enlace quede paralelo al enlace B-H, y así comenzar la ruptura del enlace B-H y la formación del enlace C-H.

Se realizó un estudio NBO para este mecanismo, en donde se usaron como puntos el mínimo local antes del estado de transición (a), el estado de transición (b), el máximo (c) y el mínimo (d) locales después del estado de transición del gráfico de la constante de fuerza de reacción.

La primera interacción importante entre los 3 primeros puntos nombrados; a, b y c, es la estabilización desde el orbital enlazante C-C del eteno hacia el orbital p vacío de B, con energías de estabilización 8,70; 54,47 y 220,41 kcal/mol, respectivamente.

En el último punto, d, aparecen dos interacciones importantes, la primera corresponde al orbital enlazante B-H hacia el orbital vacío del carbono que formará el nuevo enlace C-H, con un valor de energía de 249,36 kcal/mol, y la segunda desde el orbital enlazante B-C recién formado hacia el orbital vacío del carbono mencionado anteriormente, con una energía de 216,58 kcal/mol.

De estos datos se confirma que antes del máximo local positivo, ocurre la inserción del eteno en el boro, en donde la interacción entre los dos aumenta al avanzar en la coordenada de reacción. Después del máximo local positivo se confirma que entre c y d ocurre la formación del enlace B-C, y en el mínimo local comienza la interacción para producir la ruptura del enlace B-H y la formación del enlace C-H.

Para la activación del hidrógeno (Figura 17) también se encontró un mecanismo altamente asincrónico, en donde para la activación de hidrógeno del catalizador activado (sustitución simple de trifluorometil), el máximo positivo presenta valores mayores que para el resto. Se estudió el carácter de estas 2 etapas y se encontró una tendencia clara para la distancia B-H, en donde al pasar de una etapa a otra hay un cambio significativo de pendiente. Ya que, al monitorear las distancias N-H y H-H no se presentan cambios significativos al pasar de una etapa elemental a otra, ocurriendo estos cambios al final de la zona de transición, se puede concluir que la primera etapa corresponde a la inserción del enlace de hidrógeno en el boro seguido de una etapa donde el hidrógeno insertado se posiciona para comenzar la ruptura del enlace, lo cual se aprecia en el gráfico de distancia H-H, en donde la ruptura comienza llegando al final de la zona de transición, coincidiendo esta con el mínimo negativo en la segunda zona del mecanismo.

Para el análisis NBO se utilizaron 3 puntos, el estado de transición (e), el máximo local positivo (f) y el mínimo local negativo (g) después del estado de transición, para **cat** y **precat**.

Para los puntos e y f la interacción más importante corresponde a la estabilización desde el orbital enlazante H-H al orbital *p* vacío del boro, con un valor de 63,94 y 249,46 kcal/mol en e y f, respectivamente para **precat**, 36,14 y 297,71 kcal/mol para **cat**. En el punto g se encuentran 2 interacciones, la primera para el orbital enlazante B-H hacia el orbital vacío del hidrógeno y una segunda desde el par de electrones libres de N hacia el orbital vacío del H. Para **precat**

presentan valores de 321,41 y 131,98 kcal/mol, respectivamente y; 364,48 y 128,45 kcal/mol, respectivamente, para **cat**.

De los resultados se confirman las zonas propuestas, una primera zona antes del máximo positivo de constante de fuerza, en donde ocurre la inserción del enlace de hidrógeno en el átomo de boro, y una segunda zona después del máximo, en donde ocurre la formación del enlace B-H hasta el mínimo negativo, para después comenzar la ruptura del enlace H-H, comenzando la interacción N-H.

Se aprecia desde las energías de estabilización obtenidas, el aumento en el valor del máximo para **cat** ocurre debido a una mayor interacción entre el H-H y el átomo de boro, y, por otra parte, una interacción más débil N-H, las cuales actúan opuestas a la ruptura del enlace H-H.

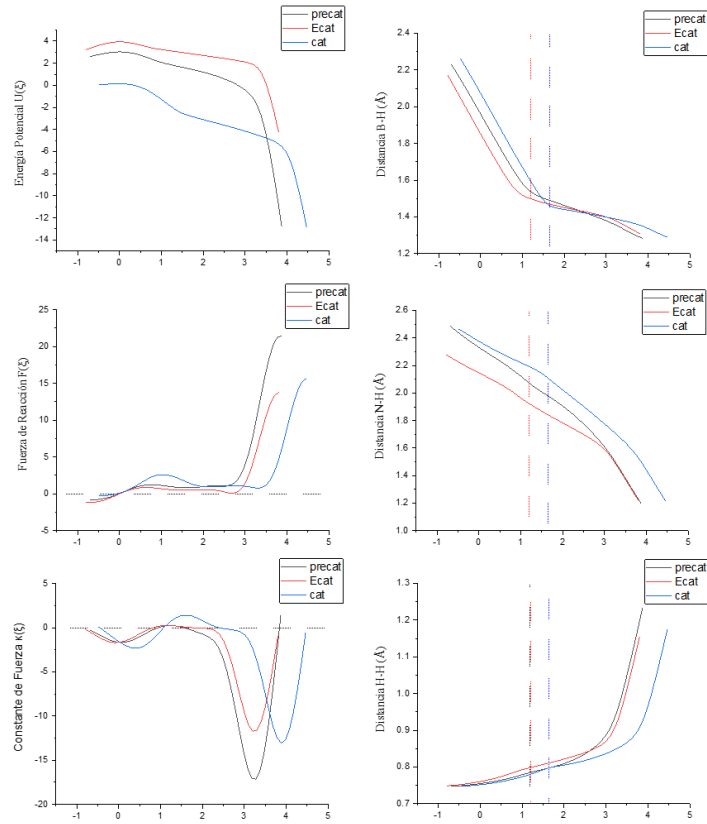


Figura 17. Análisis de $F(\xi)$ para la Activación de hidrógeno.

6. Conclusiones

Se obtuvieron y estudiaron los mecanismos para los procesos de activación del precatalizador, reducción catalítica del eteno y reducción catalítica del formaldehído.

Para la activación del precatalizador se confirmó que el mecanismo consiste en 2 pasos elementales, la activación del hidrógeno y la eliminación del fragmento. Se determinó que la etapa determinante corresponde a la eliminación del fragmento, en donde el proceso está favorecido en sustituyentes aceptores electrónicos de carácter sp^2 .

Para la reducción catalítica del eteno se confirmó el mecanismo propuesto, que consiste en 3 pasos elementales, la hidroboración del eteno, la activación del enlace H-H y la eliminación del etano. Se obtuvieron valores de TOF teóricos, los cuales presentan correlación directa con la electrofilia del precatalizador. La etapa determinante del mecanismo es la eliminación de etano, la cual está favorecida para catalizadores con sustituyentes de mayor poder aceptor electrónico.

Para la reducción catalítica del formaldehído se estableció un mecanismo de 2 pasos elementales, la activación de hidrógeno y la reducción del doble enlace C=O. De las 6 especies estudiadas, 2-(pentafluorofenil)boril-N,N-dimetilanilina se predice como el mejor catalizador. Las especies con una sustitución aceptora de electrones presentan mayores eficiencias catalíticas que las especies con doble sustitución, por lo que, pese a que la eliminación del fragmento compite con la reducción del formaldehído, la desactivación en este caso forma especies catalíticamente más activas. Finalmente, se pudo establecer que la migración de

átomos de hidrógeno en la reducción del formaldehído ocurre en una sola etapa altamente sincrónica.

7. Referencias

- [1] P. Power. *Nature*, 2010, Main-group elements as transition metals, 463, 171.
- [2] G. C. Welch, R. R. San Juan, J.D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* 2006, Reversible, Metal-Free Hydrogen Activation, 314, 1124.
- [3] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich and G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, Metal-Free Catalytic Hydrogenation of Enamines, Imines, and Conjugated Phosphinoalkenylboranes, 47, 7543.
- [4] a) T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, Rationalizing the Reactivity of Frustrated Lewis Pairs: Thermodynamics of H₂ Activation and the Role of Acid–Base Properties, 131, 10701;
b) T. A. Rokob, I. Bakó, A. Stirling, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, Reactivity Models of Hydrogen Activation by Frustrated Lewis Pairs: Synergistic Electron Transfers or Polarization by Electric Field?, 135, 4425.
- [5] a) S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, The Mechanism of Dihydrogen Activation by Frustrated Lewis Pairs Revisited, 49, 1402; *Angew. Chem.* 2010, Neue Einblicke in den Mechanismus der Diwasserstoff-Aktivierung durch frustrierte Lewis-Paare, 122, 1444;
b) B. Schirmer, S. Grimme, *Chem. Commun.* 2010, 46, 7642.
- [6] D. Yepes, P. Jaque, I. Fernández, *Chem. Eur. J.* 2016, Deeper Insight into the Factors Controlling H₂ Activation by Geminal Aminoborane-Based Frustrated Lewis Pairs. 22, 18801 - 18809
- [7] D. Yepes, P. Jaque, I. Fernández, *Chem. Eur. J.* 2018, Hydrogenation of Multiple Bonds by Geminal Aminoborane-Based Frustrated Lewis Pairs, 24, 8833 – 8840
- [8] N. Li, W. Zhang. *Chin. J. Chem.* 2020, Frustrated Lewis Pairs: Discovery and Overviews in Catalysis, 38, 1360—1370.
- [9] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan. *Metal-Free Catalytic Hydrogenation. Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 8050–8053
- [10] L. J. Hounjet, C. Bannwarth, C. N. Garon, C. B. Caputo, S. Grimme, D. W. Stephan. *Combinations of Ethers and B(C₆F₅)₃ Function as Hydrogenation Catalysts. Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 7492–7495.
- [11] D. Chen, J. Klankermayer. *Metal-Free Catalytic Hydrogenation of Imines with Tris(perfluorophenyl)borane. Chem. Commun.* 2008, 2130–2131.
- [12] K. Chernichenko, Á. Madarász, I. Pápai, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo. *Nature Chem.* 2013, A frustrated-Lewis-pair approach to catalytic reduction of alkynes to cis-alkenes, 5, 718-723.

- [13] S. Kozuch, J.M.L. Martin. ACS Catal. 2012, "Turning Over" Definitions in Catalytic Cycles, 2, 2787.
- [14] S. Kozuch, S. Shaik. Acc. Chem. Res. 2011, How to Conceptualize Catalytic Cycles? The Energetic Span Model, 44, 101 – 110.
- [15] S. Kozuch, S. Shaik. J. Am. Chem. Soc. 2006, A Combined Kinetic–Quantum Mechanical Model for Assessment of Catalytic Cycles: Application to Cross-Coupling and Heck Reactions, 128, 3355.
- [16] D. Yepes, J. I. Martínez-Araya, P. Jaque. J. Mol. Model., 2018, Solvent effect on the degree of (a)synchronicity in polar Diels-Alder reactions from the perspective of the reaction force constant analysis, 24, 33.
- [17] M. Mantina, A. Chamberlin, R. Valero, C. Cramer, D. Truhlar. J. Phys. Chem. A., 2009, Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group, 113, 5806.
- [18] R. Parr, R. Donnelly, M. Levy, W. Palke. Chem. Phys. 1978, Electronegativity: The density functional viewpoint, 68, 3801-3807.
- [19] R. Parr, L. Von Szentpaly, S. Liu. J. Am. Chem. Soc. 1999, Electrophilicity Index, 121, 1922-1924.
- [20] A.E. Reed, a.L. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev. 1988, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, 88, 899.
- [21] F. Weinhold, R.C. Landies, Discovering Chemistry With Natural Bond Orbitals, 2012.
- [22] D. Yepes, O. Donoso-Tauda, P. Pérez, J.S. Murray, P. Politzer, P. Jaque. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, The reaction force constant as an indicator of synchronicity/nonsynchronicity in [4+2] cycloaddition processes. 15(19), 7311-7320.
- [23] A. Toro-Labbé, J Phys Chem. A. 1999, Characterization of Chemical Reactions from the Profiles of Energy, Chemical Potential, and Hardness, 103:4398–4403.
- [24] P. Jaque, A. Toro-Labbé, P. Politzer, P. Geerlings, Chem. Phys. Lett. 2008, Reaction force constant and projected force constants of vibrational modes along the path of an intramolecular proton transfer reaction, 456:135–140.