

Albert Solé Daura

Disseny molecular de catalitzadors per l'acoblament de diòxid de carboni amb etilè.

Treball de Fi de Grau

Dirigit pel Dr. Jordi Carbó Martín

Grau de Química



Tarragona

2014

ÍNDIX

1.	ABSTRACT	1
2.	OBJECTIUS	2
3.	INTRODUCCIÓ	3
4.	FONAMENT TEÒRIC	7
5.	DETALLS COMPUTACIONALS	10
6.	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	11
6.1.	EXPLORACIÓ BIBLIOGRÀFICA.....	11
6.2.	DISSENY DE NOUS CATALITZADORS A PARTIR DE COMPLEXOS DINÍQUEL AMB HIDRUR PONT.....	15
6.3.	DISSENY DE NOUS CATALITZADORS BIMETÀL·LICS AMB LLIGANDS PONT	21
6.4.	EFFECTE DE LA NATURALESA DEL METALL DE TRANSICIÓ	26
7.	CONCLUSIONS	33
8.	REFERÈNCIES	34

1. ABSTRACT

The acrylate formation via homogeneous metal-assisted coupling reaction between CO₂ and ethylene has been a target to achieve for a long time, because the chemical industry wants to produce commodity chemicals by the most economically and sustainable way as possible. Nickelalactones are the key intermediate that may decompose through β -H transfer process, which is the rate-determining step of the catalytic cycle. In order to avoid the high potential energy barrier for this step, due to the strain imposed by the 5-membered ring of the metallacycle when it has to distort itself to reach the TS geometry, we explore the utilization of unprecedented bimetallic catalysts for this reaction. The hypothesis in which we rely our work is that an additional metal center could promote the hydrogen abstraction without ring strain. Herein we describe the process we have followed to design that new catalysts and the subsequent computational study of the β -H transfer process pathways from the corresponding nickelalactone carried out by DFT. For simple bimetallic models we have found out lower values for potential energy barrier associated with the β -H transfer process, compared with the already elucidated values for the monometallic cases. These facts are encouraging, but when we studied the PES for more realistic catalysts we dealt with higher potential energy barriers in approximately 50-60 kJ·mol⁻¹ than those of monometallic cases. We have also studied the thermochemistry for the metallalactone formation and the posterior β -H transfer reaction for monometallic catalyst built on other transition metal centers, including Mo, W, Pd, Pt and Fe. This exploratory study has revealed some trends than can be used for further attempts of catalyst design. Encouraged by the knowledge gained, we will use this work to write down a research proposal that will be presented to TOTAL ENERGIE DEVELOPPEMENT S.A.S. for the sponsoring of a master/Ph.D. grant.

2. OBJECTIUS

Els objectius principals d'aquest treball són els següents:

- Dissenyar models moleculars senzills de catalitzadors bimetal·lics per la reacció d'acoblament entre diòxid de carboni i etilè per donar acrilat, per tal de fer un primer estudi per saber si és possible que sistemes d'aquest tipus puguin donar aquesta reacció.
- Estudiar el comportament dels catalitzadors bimetal·lics proposats caracteritzant les seves respectives superfícies d'energia potencial per veure si aquests són vàlids per catalitzar la reacció ja esmentada.
- Fer un estudi del comportament d'altres metalls de transició que poden ser objecte de futurs estudis pel disseny de catalitzadors bimetal·lics homometal·lics o heterometal·lics.
- Presentar projecte a l'empresa TOTAL ENERGIE DEVELOPPEMENT S.A.S. per demanar subvenció per la realització d'un doctorat.

3. INTRODUCCIÓ

Tot i que el diòxid de carboni (CO_2) és necessari per la vida de plantes i animals, també és cert que un excés d'aquest pot suposar el final de la vida. És ben sabut que la emissió de CO_2 a l'atmosfera contribueix molt fortament a l'efecte hivernacle i conseqüentment al canvi climàtic,^[1-3] amb el desgel dels casquets polars i l'augment del nivell del mar que aquest suposa. Actualment més de 35000 bilions de tones anuals de CO_2 ^[4] són abocades a l'atmosfera, essent E.E.U.U., Xina, Rússia i la Índia (Figura 1) els països que aporten dades més preocupants. De fet, es pronostica que la meitat de la superfície glacial muntanyosa haurà desaparegut d'aquí menys de 100 anys.

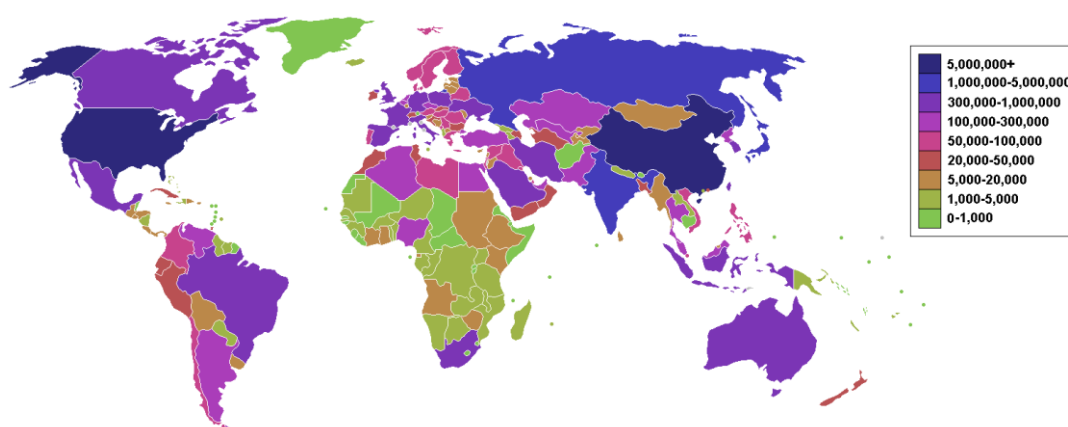


Figura 1: Mapamundi que representa les emissions de CO_2 per càpita en milers de tones anuals.

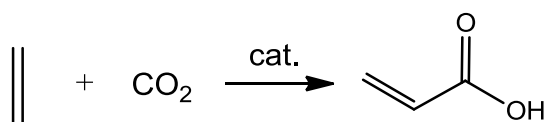
Amés del nefast impacte mediambiental que suposa, alliberar CO_2 a l'atmosfera comporta uns alts costos en forma de taxes a pagar a les empreses emissores d'aquest gas. D'aquí neix la necessitat de desenvolupar nous processos químics i vies sintètiques sostenibles per transformar aquest CO_2 en productes químics útils per a la indústria. S'ha d'entendre el CO_2 com a bloc sintètic d'un carboni abundant i barat,^[5] a partir del qual es pot d'obtenir productes valuosos per la indústria química a la vegada que es combat el canvi climàtic.

Per tal d'assolir aquest propòsit és necessari l'ús de catalitzadors amb centres metàl·lics capaços d'activar tant el CO_2 com el reactiu amb el que s'acoblarà. El fet de que el CO_2 sigui tant inert químicament restringeix considerablement el número de possibles vies sintètiques a explorar.

Diversos estudis, tant teòrics com experimentals han proposat reaccions d'acoblament del CO_2 amb amoníac per donar urea^[6] o amb etilè o acetilè per donar acrilats.^[7-20] Aquesta última, és una proposta de gran interès industrial, ja que els acrilats

constitueixen una família de productes químics d'enorme demanda, ja que són intermedis en la producció d'un amplíssim ventall de productes, des de pintures fins a polímers de gran producció com el poliacrilonitril o el polimetacrilat de metil passant per cautxús sintètics o fibres de carboni. De fet, ja hi ha diverses empreses que han incorporat aquest procés a la seva planta per tal de transformar els seus residus en beneficis. La reacció global del procés es mostra en l'Esquema 1.

Esquema 1: Reacció global de l'acoblament de CO₂ amb etilè per donar àcid acrílic.



D'aquesta manera, transformant el CO₂ procedent de qualsevol procés industrial que impliqui la combustió de matèria orgànica en àcid acrílic no només es pren part en el desenvolupament d'una indústria química més sostenible i respectuosa amb el planeta, també es transformen les despeses degudes a les taxes subjectes a l'emissió de CO₂ en beneficis, a l'obtenir un producte que té un mercat assegurat. Tal com es mostra en la Figura 2, la demanda d'àcid acrílic augmenta de forma exponencial, i es preveu que segueixi augmentant d'aquesta manera durant els pròxims anys, ja que és un intermedi industrial imperiosament necessari.

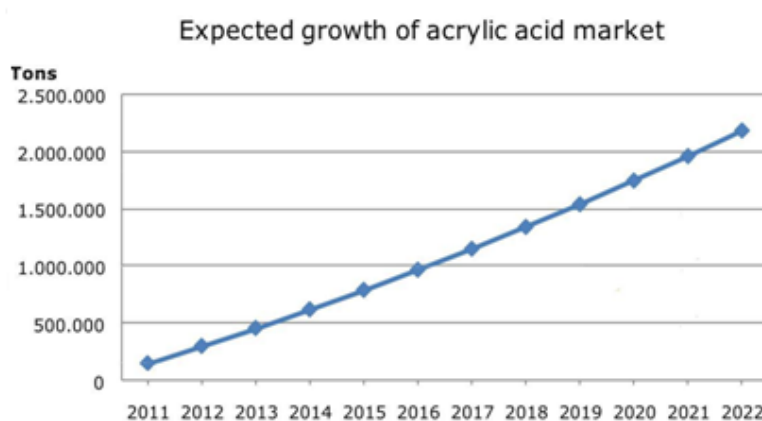


Figura 2: Gràfic que mostra el creixement de la demanda d'àcid acrílic.^[37]

En la Figura 3 es presenta el cicle catalític model per la reacció de l'Esquema 1. La primera etapa consisteix simplement en la coordinació d'una olefina al centre metàl·lic del catalitzador. En la segona etapa, una molècula de diòxid de carboni (que no és necessari que estigui dins l'esfera de coordinació del metall^[21]) s'acobla amb l'olefina

coordinada al metall en un procés de ciclació oxidant, donant lloc a la metal·lolactona corresponent. L'etapa 3 consisteix en una reacció de β -eliminació, que és l'etapa determinant de la velocitat d'aquest cicle catalític. Un cop obtingut el lligand acrilat, en l'etapa 4 ocorre una eliminació reductora, en la que el centre metàl·lic recupera la seva valència original i l'hidrur originat en la β -eliminació s'oxida a protó que és captat per l'anió acrilat. Finalment en l'etapa 5 l'àcid acrílic es descoordina del centre metàl·lic deixant una vacant coordinativa que passa a ocupar una olefina.

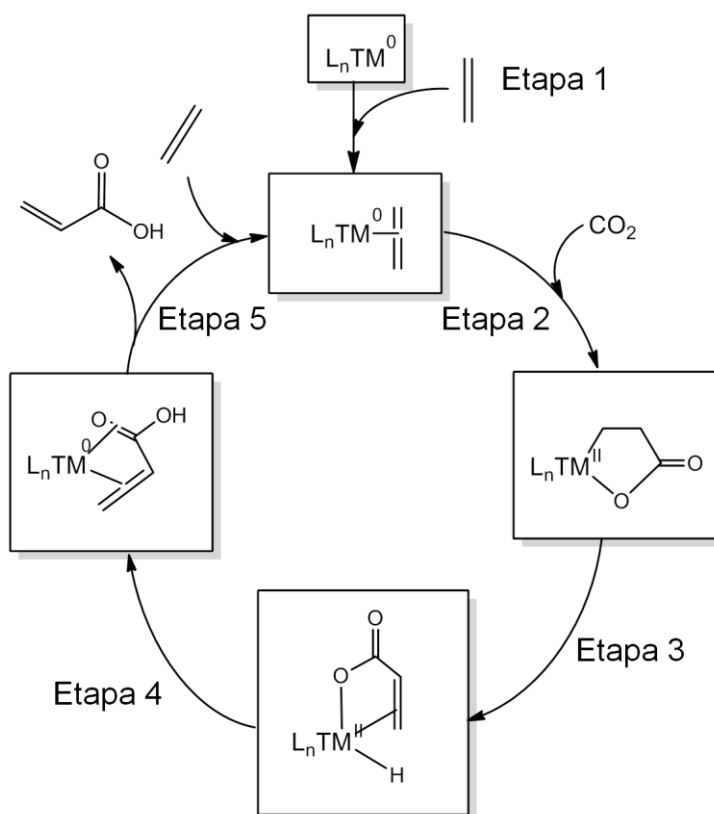


Figura 3: Cicle catalític model per la reacció d'acoblament de CO_2 amb etilè per produir àcid acrílic.

Nosaltres focalitzarem la nostra atenció en l'etapa 3 (β -eliminació), buscant una nova manera alternativa per reduir la barrera energètica d'aquesta etapa. Aparentment existeix un problema bàsic per què aquesta reacció es pugui dur a terme, que és l'alta energia del TS, deguda a la tensió imposada per l'anell de cinc membres en distorsionar-se per adoptar l'estructura del TS,^[8] ja que per què una beta eliminació es doni, el centre metàl·lic i l'àtom d'hidrogen unit al carboni en beta han d'estar en conformació cis i coplanar.

Per solucionar aquest inconvenient ja s'han proposat i desenvolupat alguns mètodes, com per exemple arrencar aquest protó unit al C en β al metall amb una base forta,^[10] o forçar l'obertura de la metal·lolactona amb un àcid de Lewis com el BAr_3^f ^[16] o amb

agents metilants susceptibles a atacs nucleòfils, com MeI^[7] o MeOTf,^[18] de tal manera que un parell d'electrons no enllaçants de l'oxigen carbonílic ataca via S_N2 el grup metil, expulsant l'anió iodur o triflat respectivament. Així, la metal·lolactona s'obre i dóna lloc a una espècie no cíclica amb un lligand (propanat de metil) des del qual la β-eliminació es dona amb molta facilitat per donar l'acrilat de metil.

La nostra proposta es basa en la utilització de sistemes bimetal·lics que idealment també ens permetrien solventar aquest problema sense la necessitat d'utilitzar cap reactiu addicional. Per una banda, sobre un centre metal·lic es produiria la reacció d'acoblament entre el CO₂ i l'etilè per donar la metal·lolactona i per altra banda tindríem un segon centre metal·lic més ric en densitat electrònica que assistiria aquesta reacció essent capaç de cedir un parell d'electrons per reduir el protó unit al C en β al primer centre metal·lic, generant finalment l'olefina i l'hidrur metal·lic.

Durant el procés d'edició d'aquesta memòria, hem trobat un article de Hoffman et al.^[38] encara no publicat, però sí disponible en la versió online de la revista *Organometallics* en el qual es veu que el cas de la β-eliminació amb catalitzadors monometal·lics és possible amb barreres energètiques més baixes a través d'intermedis dimèrics. Aquesta informació reforça la nostra hipòtesi segons la qual els complexos bimetal·lics són bons candidats per reduir la barrera energètica pel procés de β-eliminació.

4. FONAMENT TEÒRIC

La catàlisi homogènia té lloc en un seguit de reaccions que formen el que s'anomena un cicle catalític. Per estudiar aquestes reaccions, és necessari conèixer l'estructura i estabilitat (traduïda en clau d'energia) dels reactius, productes i els estats de transició (TS) que els separen. Dit d'una altra manera, cal detectar i identificar punts estacionaris en la superfície d'energia potencial (PES). Sobre aquesta superfície, els mínims (reactius i productes) i punts de sella (TSs) es troben utilitzant diferents algorismes matemàtics. Per trobar punts estacionaris, es fa la primera derivada de la funció energia potencial ($U(r)$) respecte les coordenades dels àtoms i s'obté el vector gradient, i aquest s'igual a 0. Per caracteritzar-los s'ha de tenir en compte la diferència entre mínims i punts de sella. Un mínim, ho és en totes les direccions, per tant, tots els valors de les segones derivades de $U(r)$ respecte les coordenades dels nuclis que conformen la matriu Hessiana seran positius, i conseqüentment, en diagonalitzar la matriu Hessiana totes les constants de força (K_i), i per tant, totes les freqüències (ν_i) d'aquesta estructura seran valors reals i positius (veure Equació 1).

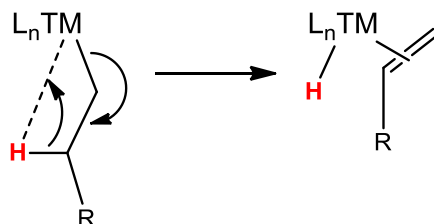
$$\nu_i = \sqrt{\frac{K_i}{\mu}} \quad (1)$$

En canvi, un estat de transició és un mínim en totes les direccions de la SEP, excepte en una, que és la coordenada de reacció, en la que serà un màxim. És per això que podem descriure un TS com un màxim en el camí de mínima energia que porta d'un reactiu a un producte. Donat que en una direcció és un màxim, apareixerà una, i només una constant de força negativa corresponent a aquesta direcció, que serà el causant de la presència d'una freqüència imaginària.

Basant-nos en això, és possible estudiar a nivell teòric la facilitat amb que una reacció del cicle catalític es donarà, comparant energies de reactius i productes i avaluant barreres d'energia potencial. Òbviament, també podem provar si una reacció serà factible amb diferents catalitzadors, cosa que permet el disseny molecular d'un catalitzador i comprovar si aquest funciona bé o no, si genera una SEP amb TSs més baixos en energia, etc., que és en el que es centra aquest treball.

La reacció de β -eliminació que nosaltres estudiarem consisteix en la transformació d'un grup alquil unit al centre metàl·lic amb hidrògens units al carboni en β a aquest, en els corresponents hidrur metàl·lic i olefina (Esquema 2).

Esquema 2: Mecanisme de reacció de la β -eliminació.



El fet que la β -eliminació involucri trencament i formació d'enllaços, requereix l'ús de mètodes de mecànica quàntica (QM) per poder tractar els electrons de forma explícita. Un gran pas per la química teòrica va ser el desenvolupament de la teoria del funcional de densitat (DFT) per Kohn i Sham, que permet tenir en compte la correlació electrònica a canvi d'un baix cost computacional i obtenir energies i geometries molt fiables a un baix cost per sistemes mitjans; és per això que s'ha convertit en un estàndard amb el què treballar en catàlisi homogènia.

DFT^[22] descriu estats electrònics amb una funció de densitat (ρ) tridimensional, cosa que suposa una gran simplificació respecte a la funció d'ona (Ψ) que és $3N$ dimensional (on N és el número d'electrons del sistema). La funció de densitat només depèn de les coordenades cartesianes x , y i z . D'aquesta manera, per cada valor de la funció densitat, tindrem un i només un valor de energia, i viceversa, per tant, podem construir el funcional $E[\rho]$, que serà una "recepta" de com produir un valor (E) a partir d'una funció (ρ). Conèixer la forma d'aquest funcional, ens permetria calcular l'Energia electrònica exacta a partir de la funció tridimensional ρ .

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{N-e}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

L'energia electrònica del sistema s'aproxima a un sumatori de quatre factors (veure Equació 2), on $T_s[\rho]$ és l'energia cinètica d'electrons no correlacionats, $E_{N-e}[\rho]$ és el potencial que existeix entre nucli i la distribució promig de càrrega electrònica, $J[\rho]$ és el terme coulòmbic, en el que es té en compte el potencial electró-electró de forma clàssica, és a dir, la interacció de cada electró amb la distribució promig de càrrega total. Per últim, $E_{xc}[\rho]$ és el terme de correlació d'intercanvi, que inclou la correcció pel terme d'energia cinètica $T_s[\rho]$, ja que aquest no té en compte l'energia cinètica d'electrons correlacionats. També inclou la correcció pel terme $J[\rho]$, ja que un electró no interacciona amb sí mateix.

Tant $T_s[\rho]$, $E_{N-e}[\rho]$ com $J[\rho]$ tenen una expressió coneguda, és a dir, proporcionen uns valors d'energia exactes. El problema rau en que $E_{xc}[\rho]$ no té una forma coneguda.

Aquest funcional conté $T_c[\rho]$, que seria l'expressió de l'energia cinètica per electrons correlacionats i $K[\rho]$, que inclou l'energia d'intercanvi deguda a la indistingibilitat dels electrons que canvien de coordenades i spin. Des de llavors, el desenvolupament d'expressions per aquest funcional ha estat un repte.

Els funcionals proposats es solen classificar en LSDA (Local Spin Density Approximation), l'expressió dels quals depèn només de la funció ρ , GGA (Generalized Gradient Approximation), que inclouen, a més de la funció ρ , el seu gradient ja que la contribució de l'intercanvi no és la mateixa en tots els punts del plot, en meta-GGA, que a més inclouen la segona derivada de ρ respecte les coordenades dels nuclis, i en híbrids, que tant poden ser GGA com meta-GGA. Els funcionals híbrids es caracteritzen per considerar un percentatge de l'intercanvi de Hartree-Fock, que és un mètode que calcula molt bé l'intercanvi.

Per tal de que aquests funcionals donin resultats fiables, tant en optimització de geometries com en càlculs energètics, en alguns funcionals es fa un ajust de paràmetres amb valors experimentals. Per desenvolupar un funcional que funcionés bé per qualsevol sistema, el conjunt de dades experimentals per parametritzar-lo seria inabastable, ja que hauria de tenir en compte totes les possibilitats reals. És per això que, segons amb quin sistema s'hagi de treballar, es tria un funcional o un altre.

5. DETALLS COMPUTACIONALS

Els càlculs DFT s'han dut a terme utilitzant el programa Gaussian 09, revisió A.02.^[31] Totes les optimitzacions d'estructures i càlculs d'energies han estat realitzats en fase gas amb el funcional meta-GGA M06L,^[32] desenvolupat per Truhlar i col·laboradors. Que sigui un funcional meta-GGA significa que depèn no només de la funció de densitat, sinó també de la primera (gradient) i segona derivada (densitat de l'energia cinètica) d'aquesta. Hem escollit aquest funcional perquè s'ha vist que funciona especialment bé per metalls de transició i compostos organometàl·lics,^[33,34] i amés, ha donat bons resultats en estudis recents duts a terme amb Níquel.^[10,16]

Els conjunts de bases utilitzats són de tipus Pople de qualitat doble- ζ , suplementades amb funcions de polarització: 6-31G(d,p) pels àtoms de C, O, P i H. Pels àtoms metàl·lics (Ni, Pd, Pt, Mo, W i Fe) hem utilitzat els pseudopotencials de Los Alamos National Laboratory amb doble- ζ pels electrons de valència (LANL2DZ). Utilitzar pseudopotencials és una manera d'abaratir el cost computacional dels càlculs. En àtoms amb molts d'electrons interns com són els metalls de transició, es considera que aquests estan apantallats. Per tant, no intervindran en la reactivitat, ja que aquesta, que és el que realment ens interessa estudiar, es donarà en els electrons de valència.

6. RESULTATS I DISCUSSIÓ

6.1. EXPLORACIÓ BIBLIOGRÀFICA

Abans de començar a dissenyar un nou catalitzador per una reacció en concret, cal fer un estudi bibliogràfic exhaustiu de tot el que ja s'ha fet relacionat amb aquest tema, per tal de, primer, no repetir quelcom que ja s'hagi fet, i segon, fer un compilat d'informació per tal de tenir una base de la què partir. És a dir, quins són els metalls capaços de formar metal·lolactones, hidrurs metàl·lics per β -eliminació, activar enllaços $C_{sp^3}-H$,^[26-30] amb quins lligands ho fan, etc. Amés, també ens interessa amb quins funcionals i bases s'han tractat aquest tipus de sistemes en estudis teòrics. A continuació, en la Taula 1 es presenta aquesta informació de forma sintetitzada :

Taula 1: Compilació d'informació bibliogràfica extreta d'estudis teòrics.

Sistema i tractament computacional	Referència	Anotacions
NiL_n, L_n=difosfina, diamina. • M06/def2-TZVP (Ni) • BP86/def2-sv(p) (resta d'àtoms)	2013/Ref. 7	El MeI indueix l'obertura de les niquelolactones, permetent la posterior β -eliminació.
NiL_n, L_n= DBU, mDBU. • B3LYP/LANL2DZ (Ni) • /6-31+G(d,p) (resta d'àtoms)	2007/Ref. 8	La β -eliminació no és possible a partir de la niquelolactona degut a la tensió imposada per l'anell. La reacció de β -eliminació està lligada a un equilibri desfavorable
MoL_n, L_n= fosfina. • B3LYP/SDDP (Mo) • /DZP (resta d'àtoms)	2003/Ref. 9	Les molibdolactones són capaces de distorsionar-se per donar les interaccions agòstiques pròpies del TS. El producte amb lligands acrilat dimeritza donant un plus d'estabilitat. El caràcter σ -dador dels lligands fosfina juga un paper important en l'etapa de ciclació oxidant.

NiL_n,		
L_n= difosfina, diamina, i		
P-N.		
• M06L/6-31+G(d) (Ni) • /6-31G(d) (resta d'àtoms)	2014/Ref. 10	Bite angles superiors a 92° desestabilitzen la niquelolactona i faciliten la β-eliminació. L'ús de bases de Na facilita la reacció.
NiL_n,		
L_n= difosfina.		
• M06L/LANL2DZ (Ni) • /6-31++G(d,p) (resta d'àtoms)	2014/Ref. 16	El catió Na ⁺ actua com a contraió del grup carboxilat, suprimint la tensió imposada per l'anell.
NiL_n,		
L_n= diamina.		
• B3LYP/LANL2DZ (Ni) • /6-31G(d) (resta d'àtoms)	2008/Ref. 23	Els lligands diamina no són bons per les reaccions d'acoblament catalitzades per Ni, perquè no són prou dadors de densitat electrònica.
NiL_n,		
L_n= difosfina, diamina.	2004/Ref. 21	-
• B3LYP/6-311++G(d,p)		

També hem fet una cerca bibliogràfica d'articles experimentals sobre catalitzadors metàl·lics capaços de formar metal·lolactones, per ampliar el nostre ventall de possibilitats a estudiar (veure Taula 2).

Taula 2: Compilació d'informació bibliogràfica extreta d'estudis teòrics.

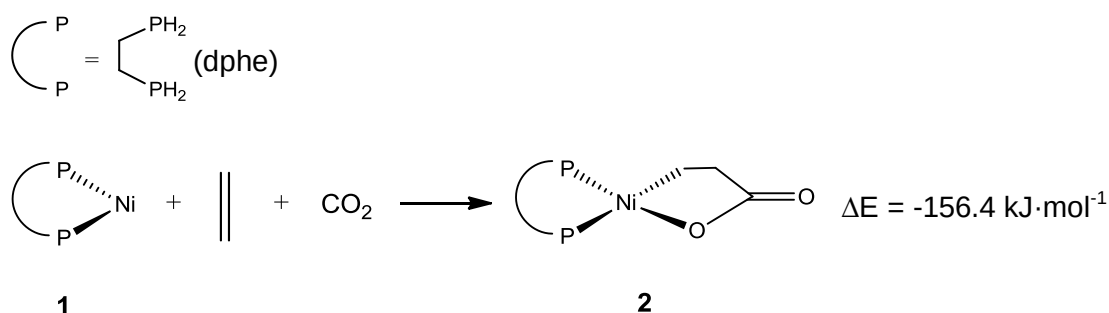
Sistema	Referència	Anotacions
NiL_n, PdL_n, L_n= difosfina, diamina.	2013/Ref. 18	La β-eliminació és possible, sota prèvia obertura del cicle assistida per un electròfil.
NiL_n, L_n= difosfina, diamina.	2014/Ref. 16	Els àcids de Lewis promouen la β-eliminació a partir de niquelolactones.
MoL_n, WL_n, L_n= difosfina.	2011/Ref. 20	L'electrofilia del metall i la seva coordinació juguen un paper important en la reacció de β-eliminació.

TiL_n , $\text{L}_n = \text{Cp}$.	1985/Ref. 24	Com a resultat de reaccions d'acoblament que involucren altes barreres d'activació s'obtenen metal·lolactones molt estables.
FeL_n , $\text{L}_n = \text{CO}$.	2002/Ref. 25	En aquest article es generen ferrolactones, però no per acoblament d'etilè amb CO_2 .

Després de fer un estudi bibliogràfic exhaustiu, veiem que els catalitzadors de Ni han donat resultats interessants per vies catalítiques alternatives a la β -eliminació convencional. Amés, una raó de pes per seleccionar el Ni per començar aquest estudi rau en el seu baix cost, ja que es tracta d'un metall que té una reactivitat similar a la del Pd o el Pt, però és 2000 i 10000 cops més barat que aquests, respectivament.^[35]

El primer que hem fet ha estat estudiar el procés de β -eliminació pel sistema monometàl·lic, a fi d'establir una referència energètica amb la qual comparar els valors que obtindrem. Per fer-ho modelem el catalitzador de níquel desactivat al que anomenem **1**. Tal com s'ha esmentat en el punt anterior, els lligands fosfina juguen un rol important en l'etapa d'acoblament entre el CO_2 i l'etilè dins l'esfera de coordinació del Ni. Com a resultat d'aquesta etapa tenim la formació de la niquelolactona **2**, a partir de la qual treballarem per estudiar la β -eliminació, que és l'etapa següent del cicle catalític. Degut al paper que tenen els lligands fosfina, hem decidit que el lligand que utilitzarem serà el 1,2-bis(difenilfosfino)età, però en definir el model, reemplacem els fenils per hidrògens, per tal de reduir el cost computacional. En tots els estudis teòrics consultats, la formació de la niquelolactona amb lligands fosfina és favorable.

Esquema 3: Formació de la niquelolactona **2** com a resultat de l'acoblament del CO_2 amb etilè en un procés de ciclació oxidant.



En el nostre cas particular, la reacció de formació de **2** té una termodinàmica favorable (Esquema 3), per tant considerem que el dppe és un lligand vàlid pel nostre estudi amb sistemes model. A partir d'aquí farem servir la nomenclatura que especifiquem en la Figura 4 per referir-nos als diferents centres de la niquelolactona **2**:

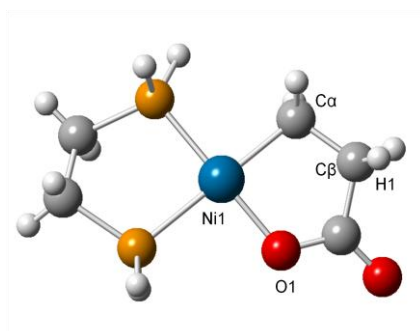
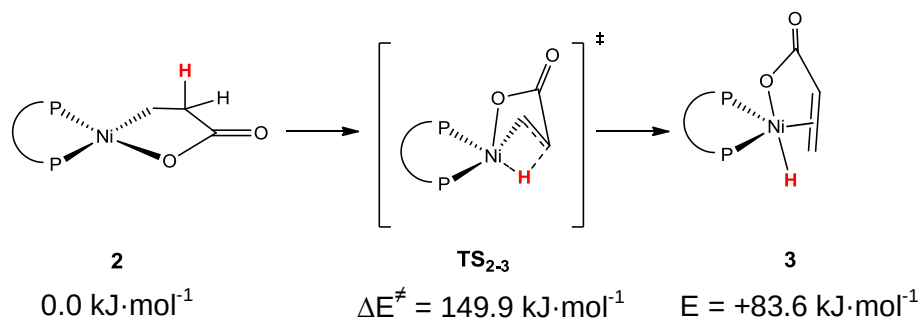


Figura 4: Nomenclatura pels diferents centres de la niquelolactona **2**.

Al Níquel sobre el qual es forma la metal·lolactona l'anomenarem Ni1, Cβ serà el carboni en β al centre metàl·lic, i H1 serà el protó que es veurà reduït a hidrur. Per evitar confusions, quan haguéssim de parlar de l'àtom d'oxigen unit directament al metall, ens referirem a ell com O1.

Prenent com a referència l'estructura de TS proposada per Pidko et al.^[10] per la β-eliminació en niquelolactones, construïm el **TS₂₋₃**, substituint els lligands del sistema de Pidko et al. per dppe i l'optimitzem obtenint la geometria que representem en la Figura 6. Un cop calculades les energies de les geometries optimitzades de **2** i **3** (Figures 5 i 7), i la del TS que les connecta, es pot visualitzar amb perspectiva el perfil energètic de la reacció de l'Esquema 4, en el qual observem una barrera energètica considerable que condueix a un producte termodinàmicament menys estable que el reactiu. Aquest fet concorda amb els resultats i conclusions publicades per Buntine et al.,^[8] en les que atribueixen l'absència d'acrilat a la desfavorable termodinàmica global de la reacció, que genera un equilibri desplaçat cap a la metal·lolactona. És a dir, l'etapa 3 (Figura 3) està termodinàmicament desfavorida, però la formació d'àcid acrílic en la següent etapa d'eliminació reductora és la que dona la força directora termodinàmica al procés.

Esquema 4: Procés de β-eliminació a partir de la niquelolactona **2**.



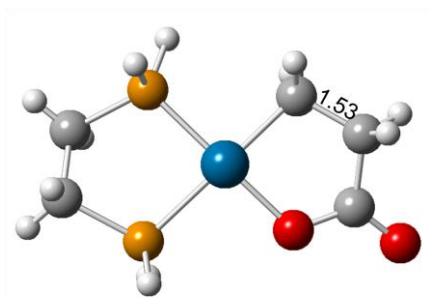


Figura 5: Estructura optimitzada de **2** (distàncies en Å).

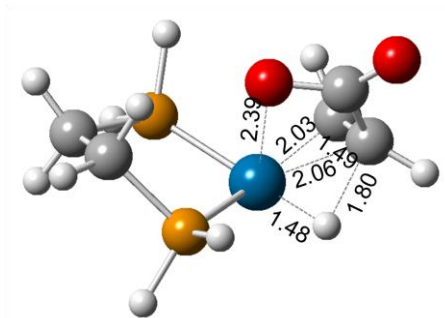


Figura 6: Estructura optimitzada de **TS₂₋₃** (distàncies en Å).

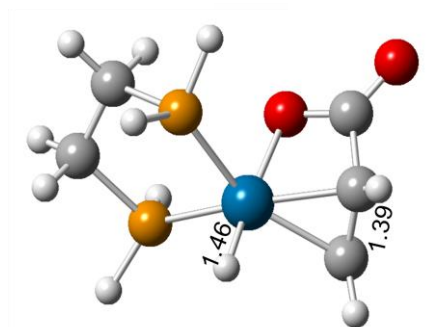


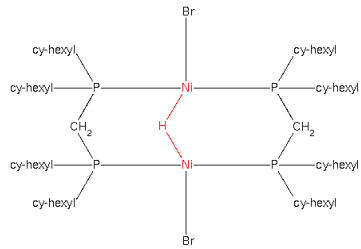
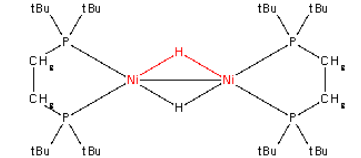
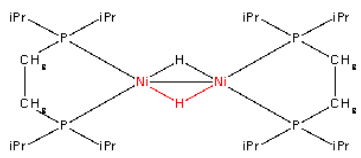
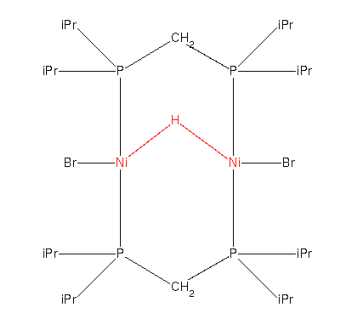
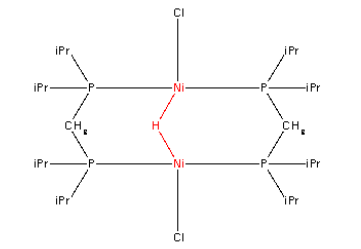
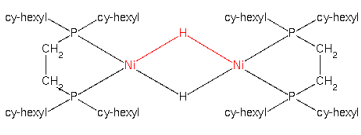
Figura 7: Estructura optimitzada de **3** (distàncies en Å).

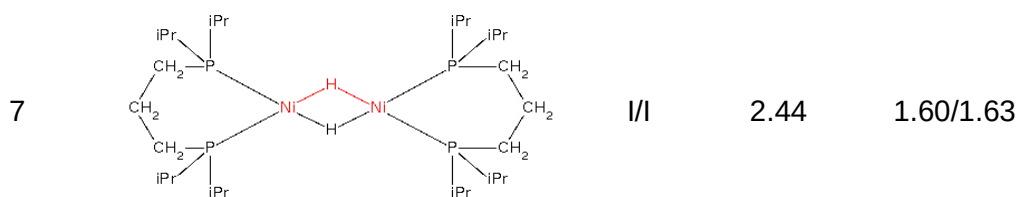
El valor d'aquesta barrera d'energia potencial ($149.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) es pendrà com a referència (límit superior) per avaluar si altres catalitzadors milloren o no l'eficiència del procés.

6.2. DISSENY DE NOUS CATALITZADORS A PARTIR DE COMPLEXOS DINÍQUEL AMB HIDRUR PONT.

Per començar a estudiar si és possible la reacció de β -eliminació assistida per un catalitzador bimetàl·lic, el primer cas que ens plantejem és l'abstracció de l'hidrògen en la posició en β mitjançant l'acció cooperativa de dos centres de Ni. Pensem que com a resultat del procés de β -eliminació podem tenir estructures amb l'hidrur pont entre Ni1 i Ni2, motiu pel qual fem una cerca d'estructures en la base de dades Cambridge Structural Database (CSD)^[36] establint com criteris de cerca que la fórmula molecular contingui "Ni₂" i que contingui el fragment Ni-H-Ni marcat en vermell en les diferents estructures de la Taula 3.

Taula 3: Selecció de resultats de la cerca a la base de dades CSD amb els criteris "Ni₂" i "Ni-H-Ni".

Entrada	Diagrama	E.O. Ni	d _{Ni-Ni} (Å)	d _{Ni-H} (Å)
1		I/II	2.92	1.59/1.59
2		I/I	2.43	1.62/1.47
3		I/I	2.37	1.64/1.46
4		I/II	3.21	1.59/1.62
5		I/II	3.22	1.60/1.62
6		I/I	2.41	1.53/1.59



A partir de les distàncies orientatives d'enllaç Ni-Ni i Ni-H-Ni del pont, construïm els dos productes model **4** i **5** (veure Esquema 5 i Figures 8 i 9) en els quals els lligands fosfina no actuen com a pont sinó com a lligands terminals. De fet, aquests complexos podrien ser el resultat de fer reaccionar els dos fragments **1** i **2** entre ells. En aquests complexos, les distàncies calculades entre níquels són 2.73 i 3.39 Å, les quals estan dins el rang de distàncies trobades en les estructures cristal·logràfiques de la cerca al CSD. Tots dos níquels tenen un estat d'oxidació I, per tant, es crea una interacció metall-metall per què els níquels puguin compartir els seus electrons i estabilitzar-se amb 16 electrons a la capa de valència cada un.

Esquema 5: Productes model **4** i **5** proposats com a resultat del procés de β -eliminació a partir del fragment que conté la niquelolactona **2** assistida pel centre metàl·lic del fragment **1**.

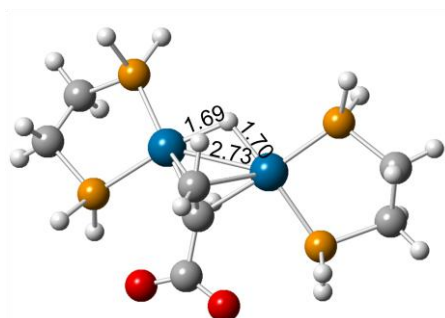
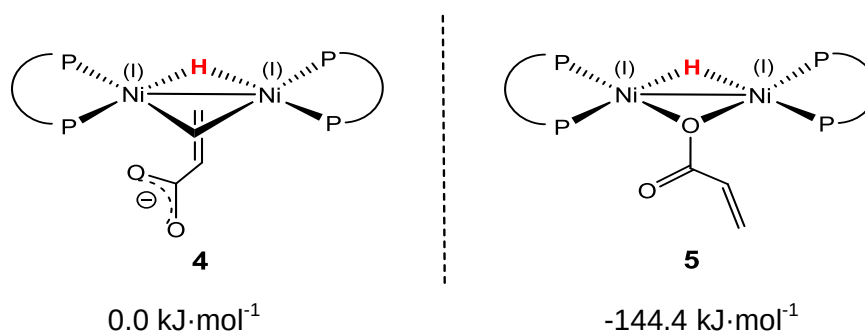


Figura 8: Estructura optimitzada de **4** (distàncies en Å).

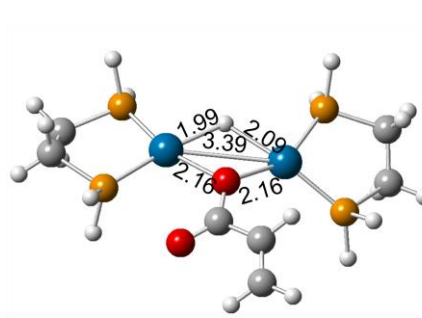


Figura 9: Estructura optimitzada de **5** (distàncies en Å).

Tot i que el compost **4** és força menys estable respecte **5**, busquem un TS a partir de l'estructura **4** mitjançant un scan de distàncies C β -H1, és a dir, en cada punt

s'optimitza la geometria de tota la molècula exceptuant la distància C β -H1, que roman congelada durant tot el càlcul fins la convergència. Això ho fem per anar trobant diferents punts al llarg de la coordenada de reacció, que sabem que correspon a la distància C β -H1, ja que és un enllaç que es trenca a mesura que avança la reacció. El punt en què apareix una freqüència imaginària atribuïda a la constant de força negativa corresponent a la coordenada de reacció l'optimitzem com a TS, obtenint el que anomenem **TS₆₋₇** i respon a la geometria que s'indica en la Figura 11. Durant el procés de cerca d'aquest TS observem que un dels lligands fosfina passa a formar un pont entre els dos níquels. L'energia del **TS₆₋₇** està 229.7 kJ·mol⁻¹ per sota de la de **4**, motiu pel qual és més que probable que l'existència de lligands pont estabilitzin l'estructura. Amés, a partir del **TS₆₋₇** amb el fósfor pont, reduint la distància C β -H1 obtenim l'intermedi **6** (Figura 10). De manera anàloga, allargant la distància en optimitzar la geometria, l'estructura cau al pou de potencial corresponent a l'estructura amb lligand acrilat **7** (Figura 12). A continuació en l'Esquema 5 presentem el perfil de reacció plantejat:

Esquema 5: Camí de reacció per la β -eliminació trobat a partir del producte model **4**.

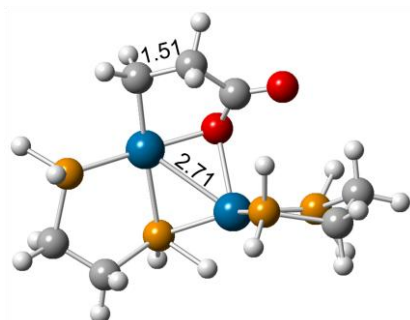
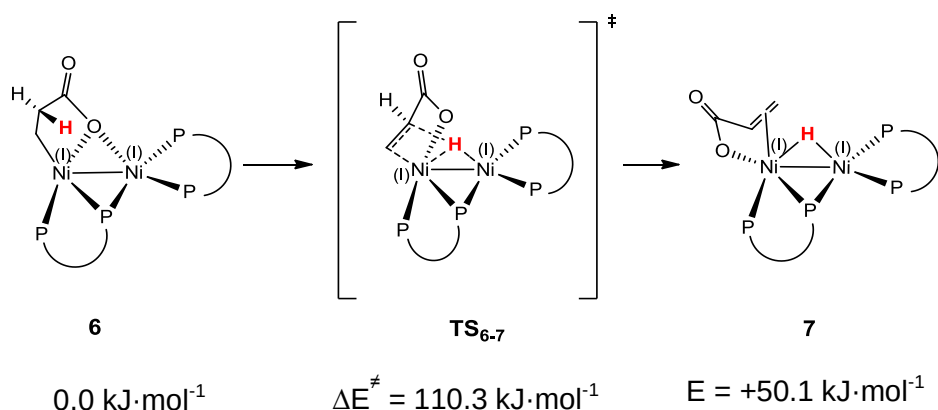


Figura 11: Estructura optimitzada de **6** (distàncies en Å).

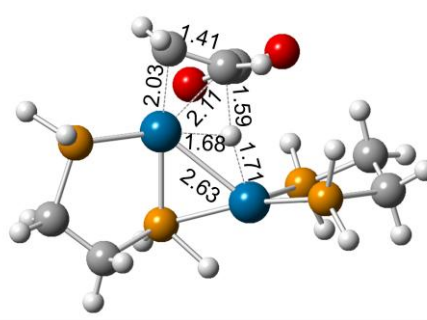


Figura 10: Estructura optimitzada de **TS₆₋₇** (distàncies en Å).

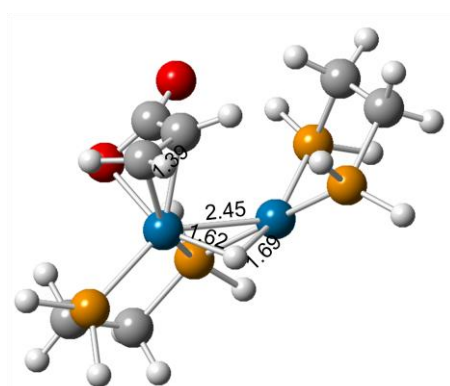
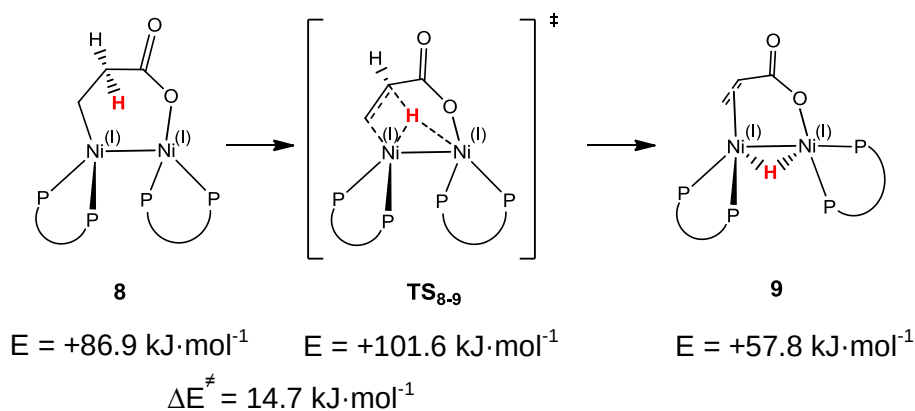


Figura 12: Estructura optimitzada de **7** (distàncies donades en Å).

La barrera energètica trobada ($110.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) és més petita que la corresponent a la β -eliminació del sistema monometàl·lic. Tot i que el producte amb el lligand acrilat **7** sigui considerablement menys estable que **6**, (que assumim que el és quelcom que va lligat a la reacció de β -eliminació amb complexos de Níquel), només ho és en $50.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aquest valor és més petit que el trobat per al cas monometàl·lic. Així que els resultats són millors tan cinèticament com termodinàmicament.

D'altra banda, a partir **5**, obtenim el **TS₈₋₉**, l'estructura del qual es mostra en la Figura 14 de la mateixa manera que hem trobat el **TS₆₋₇** a partir de l'estructura **4**. Amb el **TS₈₋₉** es segueix la mateixa estratègia que en cas anterior per buscar de quina estructura prové i a quina estructura porta. D'aquesta manera trobem les estructures **8** i **9** (Figures 13 i 15), que es permeten construir el perfil de reacció de l'Esquema 6, on les energies estan referenciades a l'energia de **6**, per poder comparar l'assequibilitat energètica dels dos TSs trobats.

Esquema 6: Camí de reacció per la β -eliminació trobat a partir del producte model **5**.



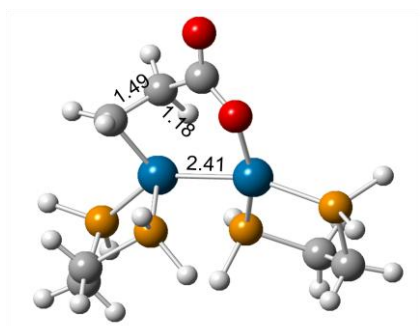


Figura 13: Estructura optimitzada de **8** (distàncies en Å).

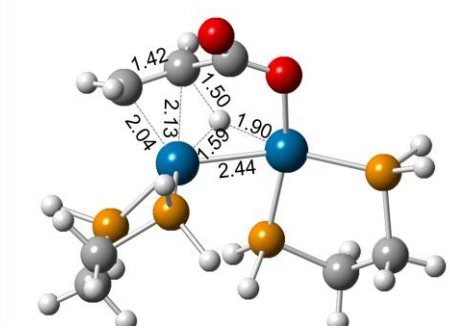


Figura 14: Estructura optimitzada de **TS_{8,9}** (distàncies en Å).

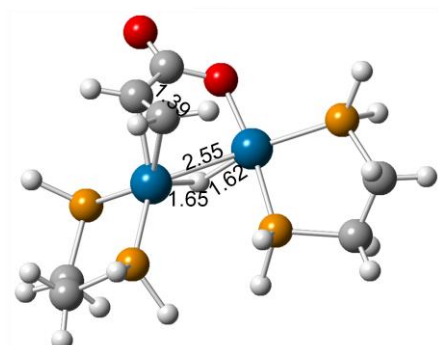


Figura 15: Estructura optimitzada de **9** (distàncies en Å).

La barrera energètica atribuïda a aquest procés és molt baixa ($14.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Tot i això, aquesta és la barrera que separa el producte amb lligand acrilat d'un intermedi ubicat en un mínim de la SEP força alt en energia, l'intermedi **8**, està molt més alt en energia que el **6**, concretament $86.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aquest fet pot ser degut a la tensió que suposa que l'angle Ni1-C α -C β sigui de 76.0° , i que la distància C β -H1 sigui d' 1.18 Å , dit amb altres paraules, que l'espècie **8** ja estigui força activada. Amés, en aquest cas no tenim la presència de cap fòsfor pont que aportí estabilitat. Tot i això, tenint en compte tots dos efectes, el **TS_{8,9}** és més assequible energèticament que el **TS_{6,7}** en $8.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La termodinàmica global de la reacció segueix estant desfavorida, però menys desfavorida que en el cas monometàl·lic.

Com a resultat d'aquest primer estudi per sistemes hipotètics hem trobat dues vies afavorides termodinàmicament i cinèticament. Una a partir del complex en el què el lligand lactona es troba en forma de lligand pont entre tots dos centres metàl·lics, i una altra a partir d'un complex en el qual la metal·lolactona està suportada sobre un centre metàl·lic i un fòsfor actua com a pont permetent col·locar un altre centre metàl·lic pròxim a la metal·lolactona, el qual assistirà l'abstracció del H1. Per tant, tenim dues vies que donen esperança de que la β -eliminació assistida per un sistema bimetal·lic sigui possible, i per tant, fa que tingui sentit seguir investigant i explorant noves vies i noves estructures de catalitzadors bimetal·lics per assistir la reacció β -eliminació.

6.3. DISSENY DE NOUS CATALITZADORS BIMETÀL·LICS AMB LLIGANDS PONT

Els resultats anteriors suggereixen que sistemes en els què els dos centres metàl·lics estiguin units per lligands pont podrien ser bons candidats per millorar l'eficiència de la β -eliminació en la metal·lolactona, i per extensió, de la reacció d'acoblament entre CO_2 i alquens. És per això que fem una segona cerca en la base de dades CSD per buscar complexos Ni^0/Ni^0 amb lligands fòsfora pont que uneixin tots dos centres metàl·lics amb la finalitat de tenir referències en el disseny d'un nou catalitzador. Els resultats d'aquesta cerca es mostren en la Figura 16.

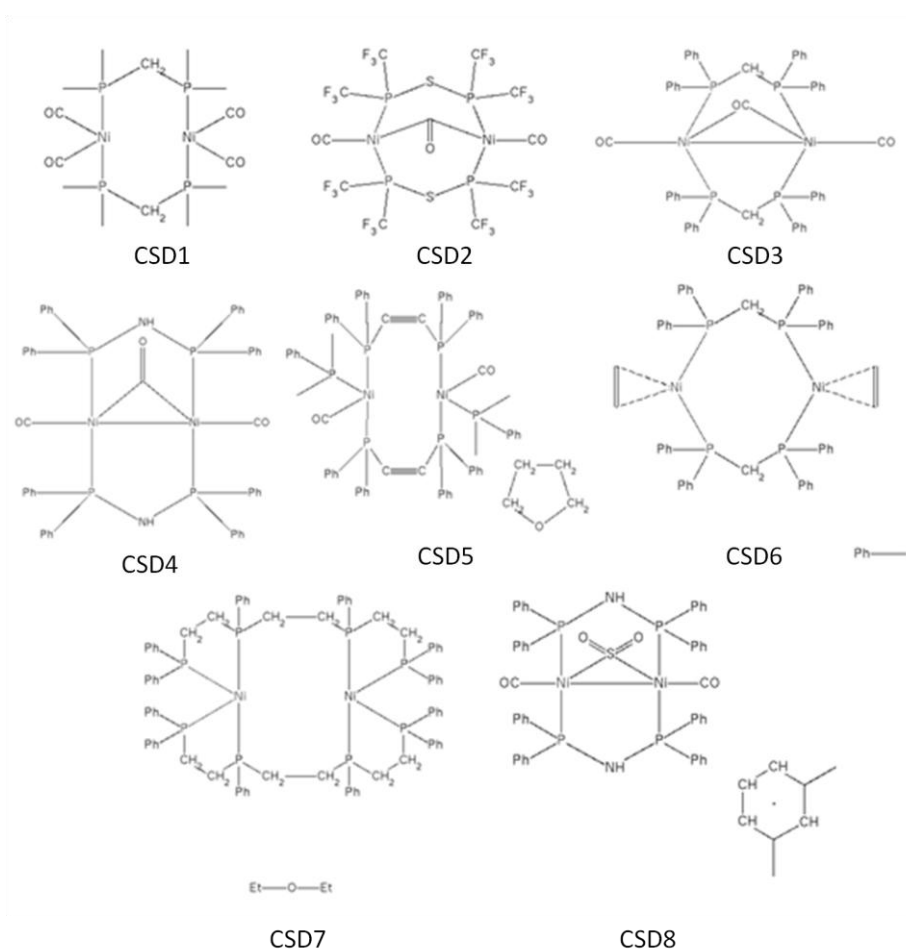
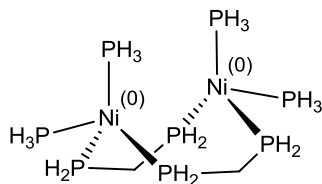


Figura 16: Resultats obtinguts de la cerca en la base de dades CSD per complexos bimetal·lics de Ni^0/Ni^0 amb lligands pont difosfina.

D'entre totes les estructures trobades seleccionem en la que anomenem CSD1, per construir **10** (Esquema 7 i figura 17), on els lligands CO han estat substituïts per PH₃, i els metils del lligand fosfina pont han estat reemplaçats per H.

Esquema 7: Estructura proposada pel precursor de catalitzador **10**.



10

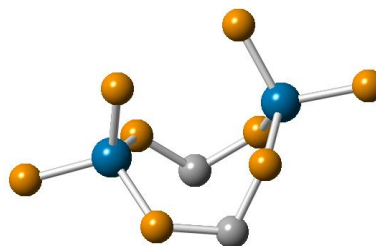
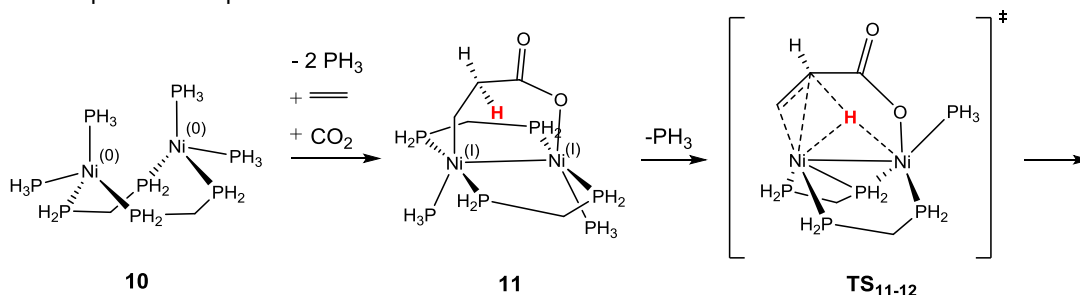


Figura 17: Estructura optimitzada de **10**. Els protons dels lligands fosfina han estat obviats.

A partir de **10** proposem una primera ruta catalítica (Esquema 7) en la que, basant-nos en el sistema **8** (Figura 13), la lactona resultant de la ciclació oxidant es forma actuant com a pont entre dos níquels formant la bimetal·lolactona **11** (Figura 19) en la que, tots dos centres metàl·lics, tindrien un estat d'oxidació I. La distància Ni-Ni en **11** és de 2.92 Å, també dins el rang de distàncies trobat en la cerca cristal·logràfica descrita en la Taula 3.

Esquema 7: Formació del complex **11** amb la lactona com a lligand pont a partir de **10**, i posterior procés de β-eliminació per donar **12**.

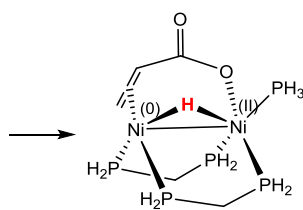


10
0.0 kJ·mol⁻¹

11
E = +185.5 kJ·mol⁻¹

TS₁₁₋₁₂
E = +209.1 kJ·mol⁻¹

$\Delta E^\ddagger = 23.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



12

E = +166.6 kJ·mol⁻¹

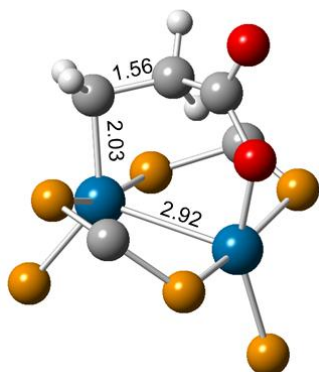


Figura 19: Estructura optimitzada de **11** (distàncies en Å). Els protons dels lligands fosfina han estat obviats.

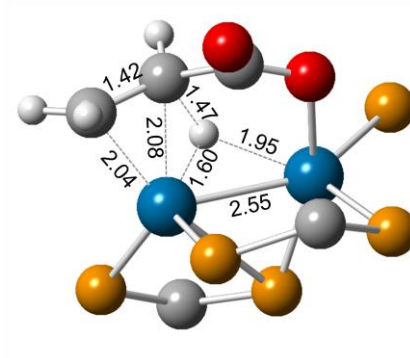


Figura 18: Estructura optimitzada de **TS₁₁₋₁₂** (distàncies en Å). Els protons dels lligands fosfina han estat obviats.

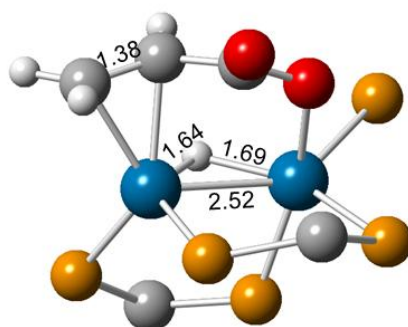


Figura 20: Estructura optimitzada de **12** (distàncies en Å). Els protons dels lligands fosfina han estat obviats.

El primer que observem a l'optimitzar la geometria de **11** (Figura 19) és que la formació del qual a partir del precursor catalític de Ni^0/Ni^0 **10** està desafavorida termodinàmicament en $185.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pot ser que sigui degut a que, realment, l'estructura de la lactona formant un pont entre els dos centres metàl·lics no sigui el que més estabilitzi el compost. També hem de fer notar que aquest és un procés que implica la descoordinació de dos monofosfines, i aquest fet requereix una aportació energètica extra. A partir de **11** hem trobat un **TS₁₁₋₁₂** (Figura 20) i el producte acrilat **12** (Figura 21) al que porta la β -eliminació. Durant la formació del **TS₁₁₋₁₂** es descoordina un lligand fosfina del Ni1, possiblement per deixar una vacant coordinativa que passarà a ocupar l'hidrur que es forma. La barrera energètica que separa el **TS₁₁₋₁₂** de l'intermedi **11** del qual prové és molt petita ($23.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Això podria ser degut al mateix fet amb què ens trobàvem en el cas del **TS₈₋₉**, és a dir, que l'intermedi **11** ja estigués força activat per la β -eliminació. De totes maneres la barrera energètica global (**10**→**TS₁₁₋₁₂**) és força alta ($+260.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) i per tant, el procés és poc probable. Per altra banda, hem obtingut un complex amb lligand acrilat **12** amb hidrur pont més

estable que **11**, motiu pel qual podem dir que la formació de l'acrilat està afavorida des de l'intermedi **11**, tot i que aquest sigui força difícil d'assolir energèticament.

A partir del precursor **10** proposem una segona via (Esquema 8) en la que la metal·lolactona es forma i és suportada per un únic centre metàl·lic, i és el segon centre metàl·lic el que assisteix el procés de β -eliminació.

Esquema 8: Formació del complex **13** amb la lactona suportada sobre un sol Níquel a partir de **10**, i posterior procés de β -eliminació per donar **14**.

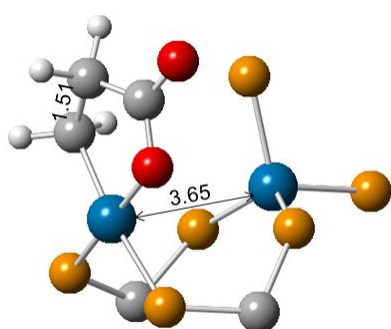
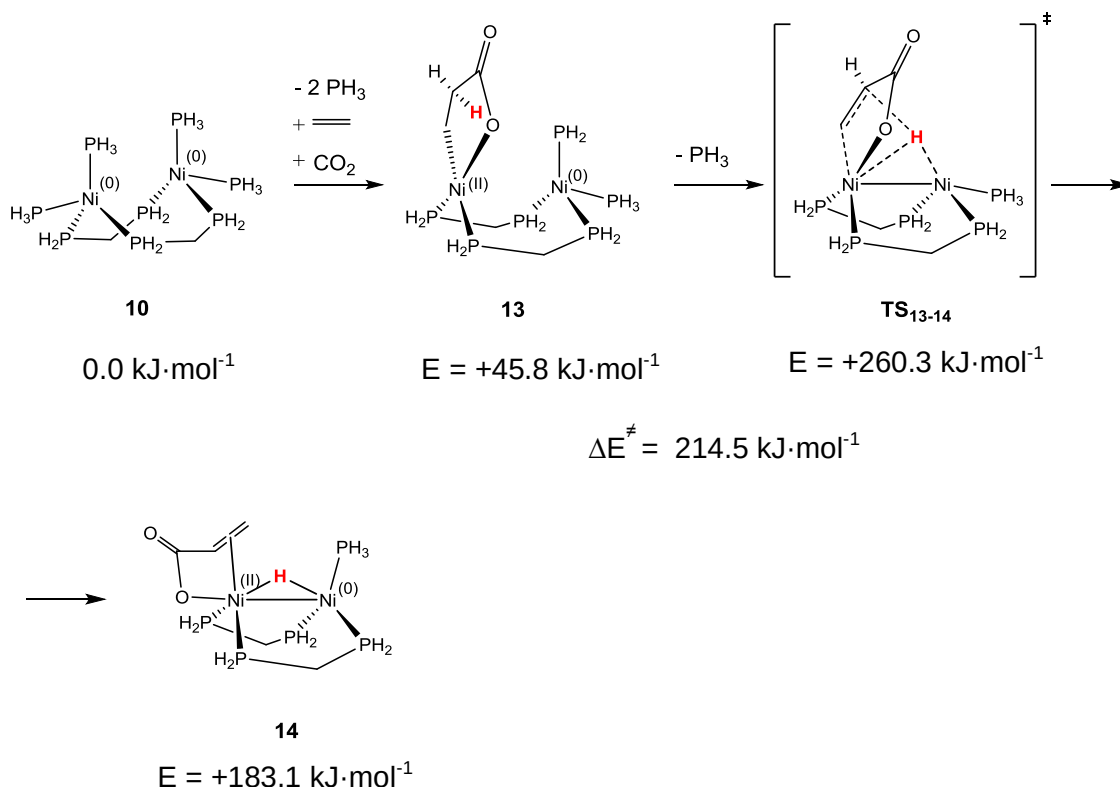


Figura 22: Estructura optimitzada de **13** (distàncies en Å). Els protons dels lligands fosfina han estat obviats.

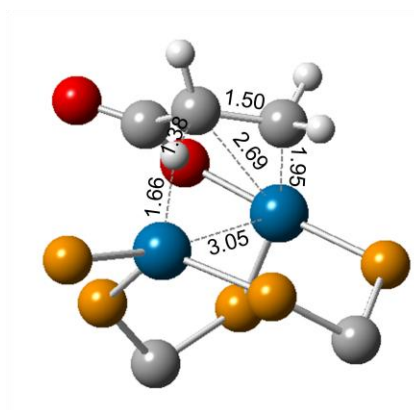


Figura 21: Estructura optimitzada de **TS₁₃₋₁₄** (distàncies en Å). Els protons dels lligands fosfina han estat obviats.

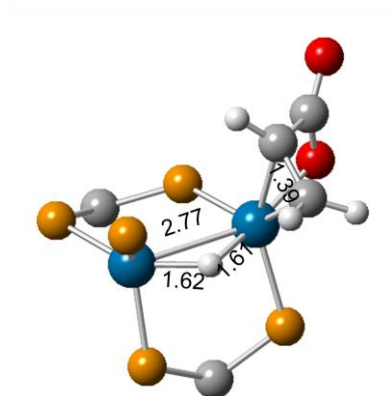


Figura 23: Estructura optimitzada de **14** (distàncies en Å). Els protons dels lligands fosfina han estat obviats.

En comparació amb el complex amb lactona pont (**11**), el complex **13** és més accessible des del punt de vista energètic ($\Delta E_{10-13} = 45.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Però la barrera energètica per assolir el **TS**₁₃₋₁₄ (Figura 22) que porta al producte de β -eliminació és força alta ($214.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), uns $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ més gran que per al cas monometàl·lic. De la mateixa manera que en el cas del catalitzador monocèntric, la formació del producte **14** (Figura 23) amb lligand acrilat està desafavorida termodinàmicament.

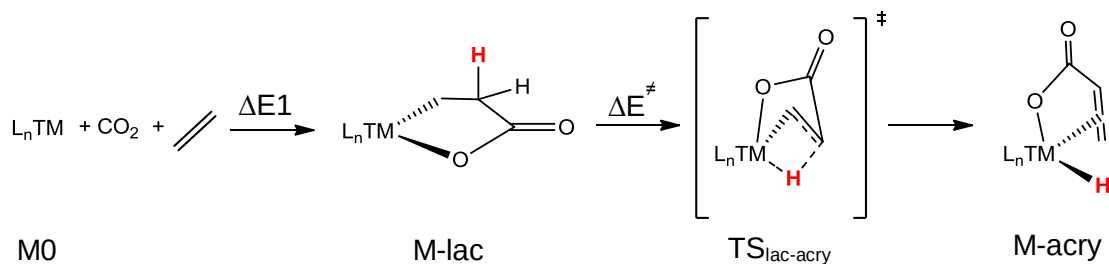
6.4. EFECTE DE LA NATURALESA DEL METALL DE TRANSICIÓ

Com l'objectiu de dissenyar un catalitzador bimetàl·lic tenint en compte totes les opcions homometàl·liques i les possibles combinacions heterometàl·liques és un projecte sobredimensionat per un treball d'aquestes característiques, per acabar hem estudiat el procés de la β -eliminació per complexos monometàl·lics amb diferents tipus de centres metàl·lics. L'objecte d'aquest estudi és deixar una porta oberta a futurs estudis, ja que podria ser que un sistema bicèntric de Níquel-Níquel com els que proposem no fos una solució al problema d'aquesta reacció, però sí que ho fos un sistema anàleg o de característiques semblants per un altre metall. També podria ser que per exemple, un metall de transició funcionés molt bé per la β -eliminació però que la termodinàmica a l'hora de formar la metal·lolactona corresponent fos desfavorable. Llavors la idea seria que la metal·lolactona es formés sobre el un centre en el qual es formés amb facilitat i que aquest segon metall assistís la β -eliminació.

Els metalls sotmesos a estudi han estat aquells que hem trobat en la bibliografia que són capaços de formar metal·lolactones amb facilitat i donar β -eliminació. Aquests són Ni, Fe, Pd, Pt, Mo i W. En l'Esquema 9 presentem la reacció genèrica per la formació de la metal·lolactona i posterior formació d'acrilat, reacció que hem estudiat pels catalitzadors monometàl·lics corresponents als metalls de transició esmentats. En la Taula 4 trobem els resultats d'aquest estudi. $\Delta E1$ ens indica l'increment d'energia corresponent a la reacció de formació de la metal·lolactona a partir de complexos insaturats, és a dir, amb vacants coordinatives. És per aquest motiu que tots els processos són molt exotèrmics. De fet, l'objectiu no seria fer un estudi precís de les energies, sinó poder establir tendències entre els catalitzadors amb diferents metalls de transició. $\Delta E2$ ens indica la termodinàmica global de la reacció de β -eliminació a partir de la metal·lolactona corresponent (veure Equació 3). Cal esmentar que degut a la impossibilitat de trobar el TS corresponent a la β -eliminació de la ferrolactona hexacoordinada, proposem la β -eliminació per al complex pentacoordinat; és a dir, per un mecanisme dissociatiu.

$$\Delta E2 = E_{M-acry} - E_{M-lac} \quad (3)$$

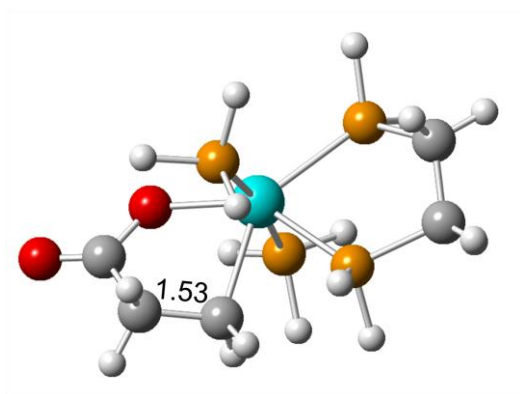
Esquema 9: Reacció genèrica per la formació d'una metal·lolactona en un catalitzador monometàl·lic, i la posterior β -eliminació a partir d'aquesta..



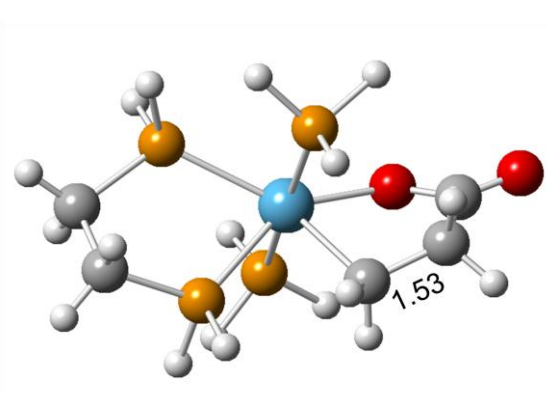
Taula 4: Resultats de l'estudi de la reacció de l'Esquema 9 per diferents metalls de transició.

Entrada	L_nTM	$\Delta E1$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta E^\ddagger$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta E2$ (kJ·mol ⁻¹)
1		-138.4	52.0	-17.0
2		-219.4	64.7	-12.0
3		-232.5	105.9	98.8
4		-156.4	149.9	83.6
5		48.1	23.6	-18.9
6		-49.8	214.5	137.3
7		-56.4	157.9	127.6
8		-142.9	189.4	127.3

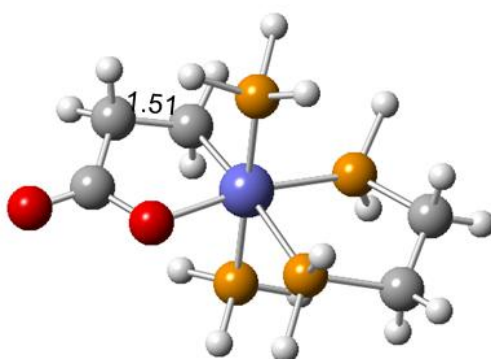
En les Figures 24, 25 i 26 estan representades les geometries optimitzades de les metal·lolactones, dels TSS i dels complexos amb lligand acrilat associats a les reaccions de les diferents entrades 1-4 i 7 i 8 de la Taula 4 respectivament.



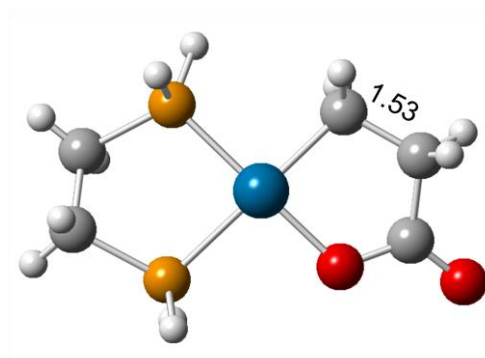
Mo-lac



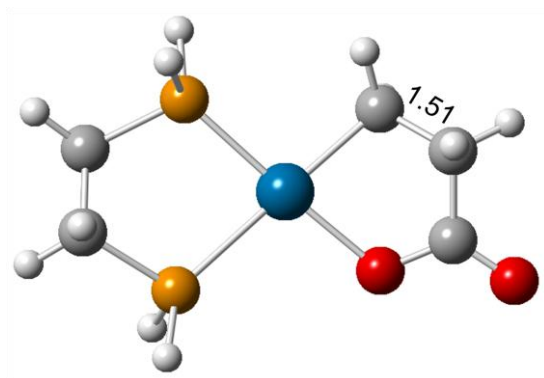
W-lac



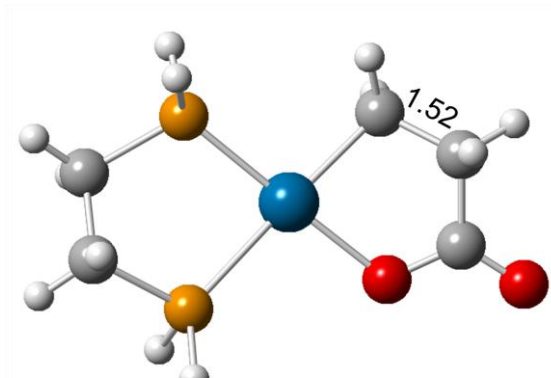
Fe-lac



Ni-lac



Pd-lac



Pt-lac

Figura 24: Estructures optimitzades de les metal·lolactones corresponents a cada procés al que fa referència la Taula 4 (distàncies en Å).

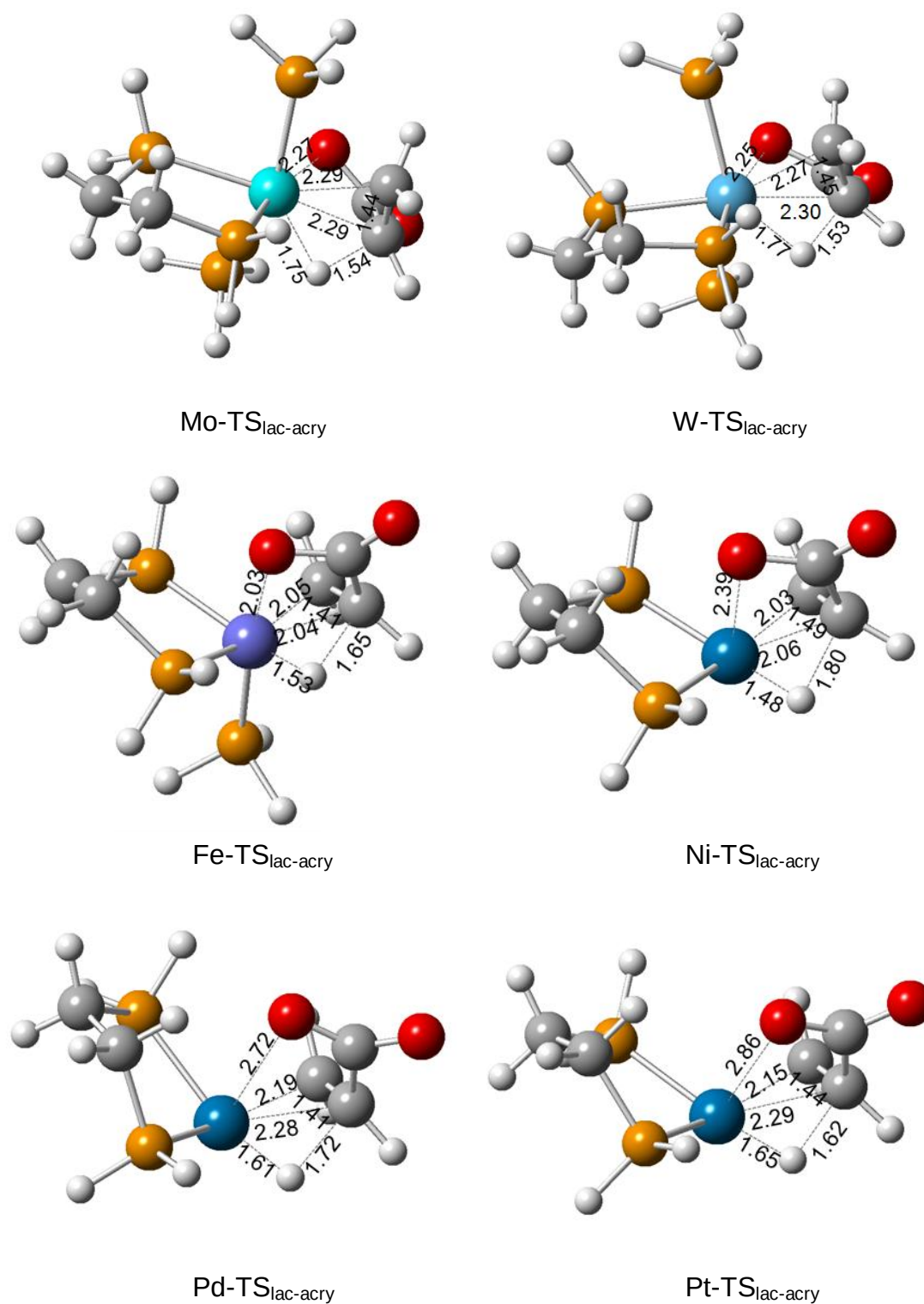


Figura 25: Estructures optimitzades dels estats de transició corresponents a cada procés al que fa referència la Taula 4 (distàncies en Å).

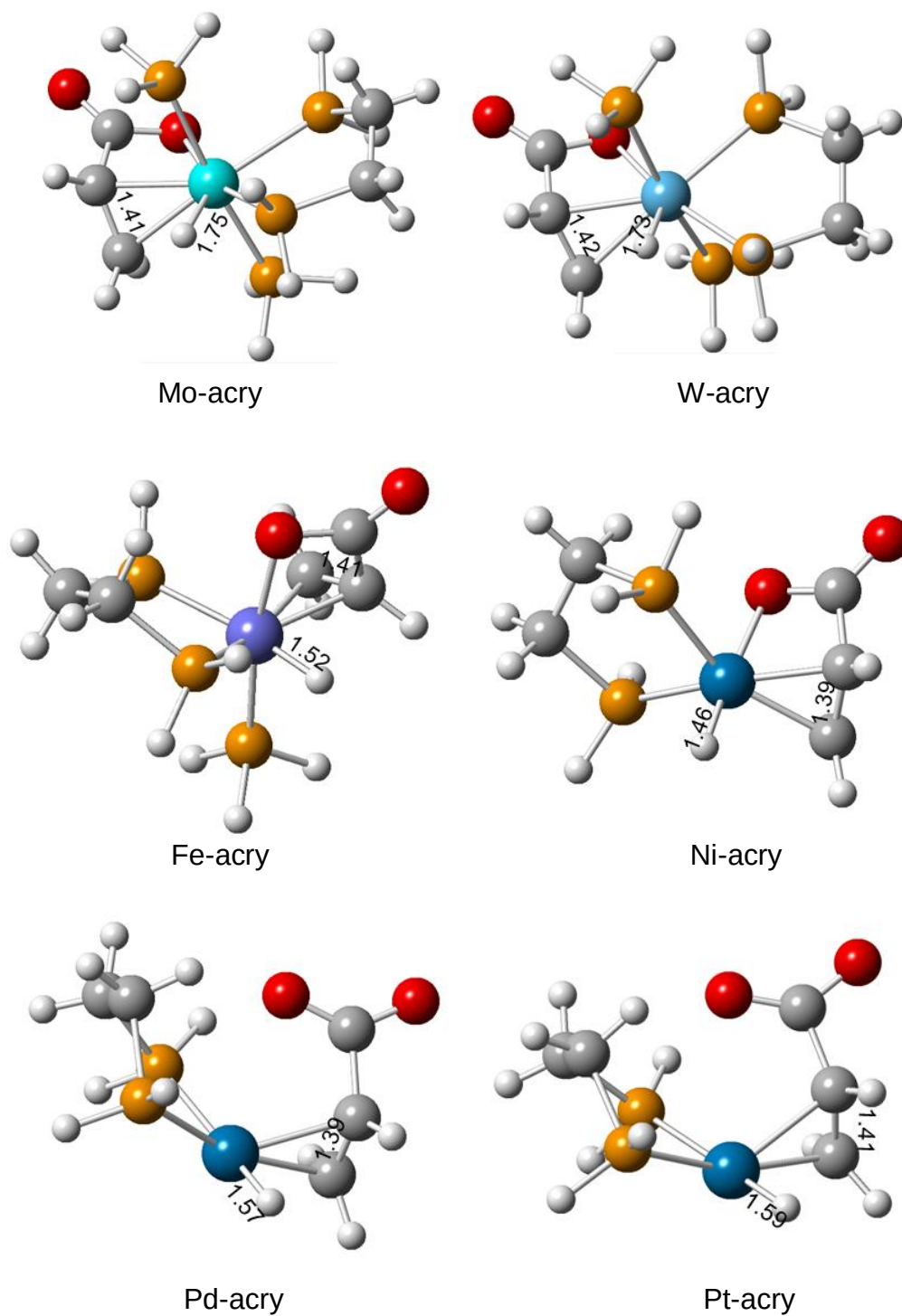


Figura 26: Estructures optimitzades dels productes amb lligand acrilat corresponents a cada procés al que fa referencia la Taula 4 (distàncies en Å).

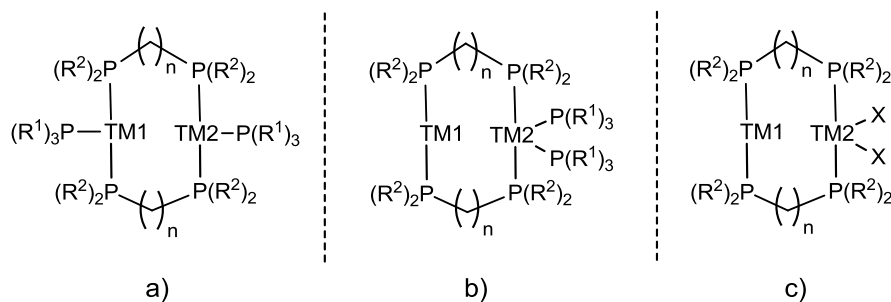
D'aquest estudi per complexos monometàl·lics en podem extreure diferents resultats. En primer lloc, observem que a mesura que baixem en el grup 10 de la taula periòdica (Ni, Pd, Pt), el procés de β -eliminació es dificulta. Del grup 6 s'ha estudiat el Mo i el W, i veiem que la "regla" de que en baixar en un grup la β -eliminació es dificulta també es compleix en aquest grup. Tot i això no sabem si aquest fet és extrapolable a la resta de grups o són casos aïllats en els que ocorre això.

Comparant els valors de les barreres d'energia potencial per la β -eliminació entre ells podem veure que en el cas del W, Mo i Fe tendeix a ser més petita motiu pel qual tots tres podrien ser objecte de futurs estudis. Amés, la formació dels productes acrilats corresponents a les reaccions catalitzades per W i Mo està afavorida. És interessant que el Fe pugui ser objecte de futurs estudis perquè és un metall de transició barat, i precisament pel fet que sigui barat, interessa ser utilitzat en el món de la indústria.

Un altre fet a tenir en compte és que tant Pd com Pt presenten més dificultat que el Ni tant per formar la lactona com per β -eliminar, per tant, quedarien descartats de cara a estudis futurs, perquè en aquest procés no poden aportar res que no pugui aportar el Ni amb més facilitat i a més baix preu.

Pel que fa al cas bimetal·lic veiem que si la lactona es forma com a lligand pont (entrada 5, Taula 4), la barrera energètica amb la que ens trobem és petita ($23.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), però l'intermedi des del què es dona la β -eliminació és inestable (la formació de la lactona requereix $48.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). D'altra banda, en el cas que la lactona es formi com a lligand terminal sobre un sol centre metàl·lic (entrada 6, Taula 4), la formació d'aquesta és més fàcil que en el cas anterior ($-49.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), però la barrera energètica per donar la β -eliminació és molt gran ($214.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). El següent pas seria modificar aquest catalitzador bimetal·lic mantenint una barrera energètica petita, però reduint l'energia de formació de la metal·lolactona.

Esquema 10: Esquema d'escombrat combinatori de lligands i metalls de transició per futurs estudis.



En l'Esquema 10 presentem un scan de les possibles modificacions que podríem realitzar per aquest tipus de complex per millorar la seva eficiència. En els casos a) i b) de l'Esquema 10 ens trobem a sistemes anàlegs als que hem estudiat, però en el cas c) proposem que sigui un metall amb estat d'oxidació II el que promogui la β -eliminació. Els canvis a realitzar es mostren en la Taula 5.

Taula 5: Propostes de possibles canvis a realitzar per millorar l'eficiència del catalitzador bimetal·lic.

R¹, R² =	Me, Ph, CF ₃ , F, OMe...
TM1, TM2 =	Ni, Fe, Mo, W.
n =	1, 2, 3.
X =	F, Br, I, Cl.
L-L =	P-P, P-N, P-C, O-O.

7. CONCLUSIONS

We have seen that the proposal of a β -H transfer process assisted by a bimetallic catalyst makes sense, and it is feasible, at least for simple molecular models with ligand vacancies. Studying the reaction pathways for these simple molecular models, we have found lower potential energy barriers for the β -H transfer process, compared with the potential energy barrier for the monometallic case ($149.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). The values of these barriers are $110.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ from the complex **6**, where the lactone ligand is supported by just one Nickel center, and $14.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ from the complex **8** with the lactone ligand acting as a bridge ligand between both metal centers, which is pretty unstable ($86.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ above complex **6**).

When we tried to study this reaction for the catalyst **10** with diphosphine bridging ligands inspired in already synthesized compounds, we have found a couple of reaction pathways for this reaction. In both cases, the formation of the nickelalactone requires an energy input. In one of them, the system must receive $185.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ to generate the complex **11** with the lactone ligand as a bridge, and it allows the β -H transfer with a potential energy barrier of $23.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. In the other one, the formation of the nickelalactone **13** just requires $45.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, but the subsequent barrier to achieve the TS is $214.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. In both cases, the complex with acrylate ligand is less stable than their corresponding metallalactone, as it also occurs in the monometallic case.

We have also observed that Mo, W, and Fe give encouraging values of potential energy barriers for the β -H transfer process, as for the corresponding metallalactone formation, therefore, they could be future study objects, and their reactivity could give the key to design a good enough bimetallic catalyst.

Finally, we think that the β -H transfer process assisted by a bimetallic catalyst may be feasible by the intensive tuning of the molecular structures of the complex. This hypothesis is supported by the results in our work that proof that placing an additional metal center can reduce the potential energy barrier of β -H transfer process via releasing the highly strained TS geometry. Thus, a tiptop bimetallic catalyst design for carbon dioxide coupling with ethylene keeps being a target to achieve, and remains an opened investigation line for future studies.

8. REFERÈNCIES

- [1] Cox, P. M.; Betts, R. A.; Jones, C. D.; Spall, S. A.; Totterdell, I. J.; *Nature* **2000**, 408, 184.
- [2] Solomon S.; Plattner, G.-K.; Knutti, R.; Friedlingstein, P.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 1704.
- [3] Parrenin, F.; Masson-Delmotte, V.; Köhler P.; Raynaud, D.; Paillard, D.; Schwander, J.; Barbante, C.; Landais, A.; Wegner, A.; Jouzel, J.; *Science* **2013**, 339, 1060.
- [4] Tollefson, J. *Nature* **2007**, 450, 327.
- [5] Cokoja, M.; Rieger, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 8510.
- [6] Aresta, M.; Dibenedetto, A.; *Industrial Utilization of Carbon Dioxide; Developments and Innovation in Carbon Dioxide Capture and Storage Technology* (Ed.: M. M. Maroto-Valer), Woodhead, Cambridge, **2010**, pp. 377-410.
- [7] Plessow, P. N.; Weigel, L.; Lindner, R.; Schäfer, A.; Rominger, F.; Limbach, M.; Hoffmann, P. *Organometallics* **2013**, 32, 3327.
- [8] Graham, D. C.; Mitchell, C.; Bruce, M. I.; Metha, G. F.; Bowie, J. H.; Buntine, M. A. *Organometallics* **2007**, 26, 6784.
- [9] Schubert, G.; Pápai, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14847.
- [10] Yang, G.; Schäffner, B.; Blug, M.; Hensel, E. J. M.; Pidko, E. A. *ChemCatChem* **2014**, 6, 800.
- [11] Alvarez, R.; Carmona, E.; Cole-Hamilton, D. J.; Galindo, A.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, A.; Poveda, M. L.; Ruiz, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5529.
- [12] Hoberg, H.; Peres, Y.; Krüger, C.; Tsay, Y.-H. *Angew. Chem.* **1987**, 99, 799.
- [13] Alvarez, R.; Carmona, E.; Galindo, A.; Gutierrez, E.; Marin, J. M.; Monge A.; Poveda, M. L.; Ruiz, C.; Savariault, J. M. *Organometallics* **1989**, 8, 2430.
- [14] Saito, S.; Nakagawa, S.; Koizumi, T.; Hirayama, K.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3975.
- [15] Takimoto, M.; Shimizu, K.; Mori, M. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3345.
- [16] Jin, D.; Williard, P. G.; Hazari, N.; Bernskoetter, W. H. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 3205.
- [17] Branchadell, V.; Dedieu, A. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3966.
- [18] Lee, S. Y. T.; Ghani, A. A.; D'Elia, V.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Basset, J. Kühn, F. E. *New J. Chem.* **2013**, 37, 3512.

- [19] Jin, D.; Schmeier, T. J.; Williard, P. G.; Hazari, N.; Bernskoetter, W. H. *Organometallics* **2013**, 32, 2152.
- [20] Bernskoetter, W. H.; Tyler, B. T. *Organometallics* **2011**, 30, 520.
- [21] Pápai, I.; Schubert, G.; Mayer, I.; Besenyei, G.; Aresta, M. *Organometallics* **2004**, 23, 5252.
- [22] Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 10757.
- [23] Li, J.; Jia, G.; Lin, Z. *Organometallics*, **2008**, 27, 3892.
- [24] Cohen, S. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **1985**, 4, 1006
- [25] Cabon, P.; Sellin, M.; Salaün, J. Y.; Patinec, V.; des Abbayes, H. *Organometallics* **2002**, 21, 2196.
- [26] Gehring, H.; Metzinger, R.; Herwig, C.; Intemann, J.; Harder, S.; Limberg, C. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 1629.
- [27] Vicic, D.; Anderson, T. J.; Cowan, J. A.; Schultz, A. J. *J. Am. Soc.* **2004**, 126, 1832.
- [28] Oonishi, Y.; Kitano, Y.; Sato, Y. *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7417.
- [29] Sofack-Kreutzer, J.; Martin, N.; Renaudat, A.; Jazzar, R.; Baudoin, O. *Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10399.
- [30] Girard, S. A.; Knauber, T.; Li, C.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 74.
- [31] Gaussian 09, Revision **A.01**, 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, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [32] Truhlar, D. G.; Zhao, Y. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 194101-1.
- [33] Gusev, D. G. *Organometallics* **2013**, 32, 4239.
- [34] Minenkov, Y.; Singstad, A.; Occhipinti, G.; Jensen, V. R. *Dalton Trans.* **2012**, 18, 5526.
- [35] Tasker, S. Z.; Standley, E. A.; Jamison, T. F. *Nature* **2014**, 509, 299.

[36] Allen, F. H. *Acta Cryst.* **2002**, B58, 380.

[37] Depth of processing: Chemistry:

<http://depthofprocessingchemistry.blogspot.com.es/2011/06/bioacrylic-projects.html> (23/04/2014).

[38] Plessow, P. N.; Schäfer, A.; Limbarch, M.; Hoffman, P. *Organometallics*, ASAP, DOI: 10.1021/om500151h



Disseny molecular de catalitzadors per l'acoblament de diòxid de carboni amb etilè. by [Solé Daura, Albert Carbó Martín, Jordi](#) is licensed under a [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License](#).

Puede hallar permisos más allá de los concedidos con esta licencia en <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ca>