

**Marta Eslava Suárez**

**CARACTERITZACIÓ  
COMPUTACIONAL DE  
L'ACOBLEMENT D'ETILÈ I CO<sub>2</sub>  
CATALITZAT PER Pd I Ni**

**Treball de Fi de Grau 2018**

**Supervisat pel Dr. Jordi Carbó Martín**

**Grau de Química**

**Departament de Química Física i Inorgànica URV**



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

**Tarragona**

**2018**



# Agraïments

Vull donar les gràcies per la col·laboració, paciència i atenció en aquest treball, principalment al meu tutor, en Jordi Carbó. També al doctorant Antoni Salom, el qual em va ensenyar a utilitzar les principals comandes i facilitats de programes emprats pels càlculs.

També volia agrair a tots els doctorants i professors del Departament de Química Física i Inorgànica, ja que sempre que he tingut un problema, no han dubtat en ajudar. Igual que als meus companys de Sala de Terminals, els quals sempre han aconseguit fer més fàcil les hores allà.

# Índex

|                                                                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Resum.....                                                                                                                                                   | 1  |
| 2. Objectius.....                                                                                                                                               | 2  |
| 3. Introducció .....                                                                                                                                            | 2  |
| 3.1. Àmbit de desenvolupament del treball .....                                                                                                                 | 2  |
| 3.2. Importància de l'ús del CO <sub>2</sub> en processos industrials.....                                                                                      | 2  |
| 3.3. Interès industrial de l'acrilat de sodi.....                                                                                                               | 3  |
| 3.4. Reacció d'acoblament de l'etilè amb el diòxid de carboni .....                                                                                             | 4  |
| 4. Fonament teòric i procediment .....                                                                                                                          | 9  |
| 4.1. Mètode computacional.....                                                                                                                                  | 9  |
| 4.2. Detalls computacionals .....                                                                                                                               | 11 |
| 4.3. Procediment.....                                                                                                                                           | 12 |
| 5. Resultats i discussió .....                                                                                                                                  | 14 |
| 5.1. Caracterització computacional del cicle catalític pel [PdP(tBu) <sub>2</sub> N(Me) <sub>2</sub> età] i [NiP(tBu) <sub>2</sub> N(Me) <sub>2</sub> età]..... | 14 |
| 5.2. Reaccions laterals .....                                                                                                                                   | 19 |
| 5.3. Comparació lligands N-P i P-P.....                                                                                                                         | 21 |
| 5.4. Comparació dels catalitzadors de Pd front els de Ni .....                                                                                                  | 27 |
| 6. Conclusions.....                                                                                                                                             | 29 |
| 7. Bibliografia.....                                                                                                                                            | 31 |
| 8. Annexos .....                                                                                                                                                | 33 |

# 1. Resum

## Català

Aquest treball de fi de grau tracta de l'estudi computacional a través del mètode de la Teoria del Funcional de la Densitat (DFT) per a la caracterització de tots els complexos, reactius, productes i estats de transició per a cicles catalítics amb catalitzadors de pal·ladi (Pd) i níquel (Ni) amb lligands N-P-hemilàbils, per tal d'aconseguir l'acoblament oxidatiu de diòxid de carboni ( $\text{CO}_2$ ) i etilè. El producte d'aquesta reacció és l'acrilat de sodi, el qual té gran interès industrial com a partida per a sintetitzar polímers absorbents d'ús quotidià.

A més d'estudiar l'efecte del centre metàl·lic i les diferències entre els dos metalls, també s'ha investigat per a l'etapa determinant de la velocitat, que correspon a l'acoblament oxidatiu entre l'etilè i el  $\text{CO}_2$ , l'efecte de la naturalesa del lligand, provant sota les mateixes condicions, dos lligands N-P i un lligand P-P.

Adicionalment, tret de que computacionalment aquesta reacció, en termes d'energia, és viable i experimentalment s'obtenen TONs (Turnover Number) baixos, s'ha volgut fer un estudi de possibles reaccions laterals amb el catalitzador de Pd, per tal d'explicar dit fet, en les quals participen lligands trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) d'elevada capacitat de coordinació que provenen del precursor de catalitzador.

## Anglès

This Bachelor's thesis deals with computational study through the Density Functional Theory method (DFT) for the characterization of all complexes, reagents, products and states of transition for catalytic cycles with catalysts of palladium (Pd) and nickel (Ni) with N-P-hemilabile ligands, in order to achieve the oxidative coupling of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) and ethylene. The product of this reaction is the sodium acrylate, which has great industrial interest as a starting material to synthesize absorbent polymers of daily use.

Moreover to study the effect of the metal center and the differences between the two metals, it has also been investigated for the determining stage of the reaction, which corresponds to the oxidative coupling between ethylene and  $\text{CO}_2$ , the effect of the nature of the ligand, testing under the same conditions, two N-P ligands and a P-P ligand.

Additionally, due to computationally this reaction, in terms of energy, is feasible and experimentally low TONs (Turnover Number) are obtained, a study of possible side reactions with the Pd catalyst has been studied, explain this fact, involving triphenylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ) ligands with a high coordination capacity that come from the catalyst precursor.

## 2. Objectius

Els objectius d'aquest treball de fi de grau es poden expressar en els següents apartats:

- La caracterització computacional d'un cicle catalític complet per catalitzadors de Pd i Ni amb un lligand bidentat de nitrogen i fòsfor (N-P-hemilàbil) per a la reacció d'acoblament d'etilè i diòxid de carboni per tal d'obtenir acrilat de sodi, emprant com a reactiu auxiliar el *terc*-butòxid de sodi, una base forta.
- La recerca de possibles reaccions laterals exergòniques que expliquin els baixos TONs obtinguts experimentalment per aquesta reacció.
- L'estudi de l'efecte del lligand en l'etapa determinant de la velocitat del cicle catalític, emprant el Pd i lligands N-P i P-P. I posterior comparació de les barreres energètiques pels dos tipus de lligands.
- La comparació i justificació de les diferències entre la catàlisi del Pd i Ni per aquesta reacció.

## 3. Introducció

### 3.1. Àmbit de desenvolupament del treball

Aquest treball de fi de grau ha estat realitzat al Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili, més específicament al laboratori de recerca 211, el qual és una sala de terminals adreçada als treballs a nivell computacional. Els càlculs realitzats són enviats a un superordinador que es troba al mateix departament.

### 3.2. Importància de l'ús del CO<sub>2</sub> en processos industrials

El consum de diòxid de carboni per a la síntesi de productes d'interès industrial comporta diversos avantatges relacionats amb el medi ambient. L'atmosfera del nostre planeta està composta per diversos gasos que permeten el pas total de la radiació tèrmica infraroja, com podrien ser l'oxigen, el nitrogen i l'argó. Però també conté altres gasos, presents en menor quantitat, que poden absorbir i reemetre la radiació infraroja produint l'anomenat efecte hivernacle<sup>[1]</sup>, com podrien ser el metà, l'òxid nítrics, el diòxid de carboni, l'ozó i el vapor d'aigua. L'efecte hivernacle provoca la retenció d'una part de l'energia proporcionada pel Sol en l'atmosfera.

Aquest efecte és indispensable per a la vida a la Terra, ja que sinó la temperatura a la superfície terrestre seria molt més baixa i no s'hauria desenvolupat la vida o almenys, tal i com la coneixem.

No obstant, la concentració dels gasos d'efecte hivernacle ha augmentat durant les últimes dècades, i això ha ocasionat un desequilibri en el balanç energètic de la nostra atmosfera, provocant l'escalfament global i canvi climàtic.

Des de l'inici de la industrialització, el consum de combustibles fòssils s'ha augmentat constantment, però en els últims anys l'increment ha estat exponencial. Les emissions actuals en forma de CO<sub>2</sub> han estat de 8.000.000.000 tones/any i amb una tendència a duplicar-se en els pròxims 50 anys. La concentració d'aquest gas és d'uns 385 ppm a l'atmosfera.

Avui dia, aquestes emissions provenen de:

- 1- Producció d'energia per combustió de carbó, petroli i gas natural
- 2- Indústria del ciment
- 3- Combustió de gasos provinents de l'extracció i refinament del petroli

Abans d'arribar a una concentració de CO<sub>2</sub> anomenada "punt de no retorn" (entre 450-500 ppm) i arribar a una situació on hi hauran danys irreparables a l'ecosistema amb una desaparició de més del 30% de les espècies i una afectació en les persones, especialment en països amb capacitat econòmica insuficient, s'han de buscar mesures que facin disminuir els gasos d'efecte hivernacle. Una de les propostes de més interès en els últims anys és l'ús aquests gasos per a la síntesi de productes industrials.

### 3.3. Interès industrial de l'acrilat de sodi

Tai i com s'ha comentat en els apartats anteriors de Resum i Objectius, el producte de la reacció estudiada en aquest treball és l'acrilat de sodi.

El monòmer d'acrilat de sodi s'utilitza per a la producció de poliacrilat de sodi, el qual va ser descobert per Robert Niles, Bobby Leroy i Billy Gene<sup>[2]</sup>, en la Companyia DowChemical.

Aquest polímer té diverses aplicacions a la vida quotidiana, algunes d'elles són:

- Com a "superabsorbents" (pels bolquers dels nadons, tovalloles higièniques o per processos químics que requereixen l'absorció d'aigua)
- Aglutinant en pintures i làtex
- Per a la producció de vidre acrílic
- Protecció a la humitat de cables i objectes electrònics
- Per a sintetitzar neu artificial
- A la indústria dels detergents
- Com agent espessidor i dispersant
- Per fer recobriments

Cal destacar que té aquesta capacitat d'absorció d'aigua degut a que en la seva estructura molecular hi ha grups de carboxilats de sodi que pengen de la cadena principal del polímer, que en contacte amb aigua, desprenen el sodi. Els anions carboxilats generats es repelen produint un allargament de la longitud de cadena i un increment del volum. Per tal de neutralitzar les càrregues dels carboxilats, es capten molècules d'aigua, a través de ponts d'hidrogen, donant-se el procés d'osmosi.

A continuació, a la Figura 1<sup>[3]</sup>, es mostra l'aspecte físic del poliacrilat de sodi en sec i en aigua:



*Figura 1: Poliacrilat de sodi en pols seca (es querra) i amb aigua (dreta).*

La producció actual de l'acrilat comença a partir del propilè el qual s'obté a partir de processos de cracking. No obstant, aquests processos s'estan optimitzant per tal de produir principalment etilè, degut a la creixent demanda d'aquest per a obtenir polietilè (l'età és més abundant i barat). I per aquest motiu, la disponibilitat de propilè s'està reduint i això fa que el seu cost augmenti<sup>[4]</sup>.

Així doncs, és desitjable una metodologia per accedir a l'acrilat de sodi a partir d'etilè, en comptes de propilè. A més, la sostenibilitat del procés també pot veure's beneficiada per l'ús de bio-etè, derivat del bio-etanol<sup>[5]</sup>.

En conclusió, l'acoblament d'etilè i diòxid de carboni es podria traduir a la síntesi d'un polímer superabsorbent “verd”, on tots els àtoms de carboni provenen de fonts renovables.

### 3.4. Reacció d'acoblament de l'etilè amb el diòxid de carboni

L'ús de CO<sub>2</sub> a la recerca industrial i acadèmica és un tema d'alt interès, tant pels motius que s'han donat a l'anterior apartat 3.2, com per la seva abundància, baix cost, no inflamabilitat i no toxicitat.

Però el seu ús com a font de carboni està obstaculitzat per la seva inèrcia química<sup>[6]</sup> i restriccions termodinàmiques i cinètiques, i per activar-lo se sol necessitar un metall de transició.

Un mètode efectiu per a superar aquesta inestabilitat del CO<sub>2</sub> és la producció d'àcid carboxílic a través de la reacció amb hidrocarburs insaturats altament reactius<sup>[7]</sup> com les olefines, diens, estirens, alquins, etc. Però hi ha un interès en particular a la reacció d'acoblament del CO<sub>2</sub> amb etilè per a formar àcid acrílic degut a la simplicitat i eficiència atòmica que presenta.

Aquesta reacció és considerada del somni<sup>[8]</sup>, ja que les matèries primes de carboni fòssil queden substituïdes pel CO<sub>2</sub>.

El primer acoblament amb èxit es va dur a terme al 1970 per Inoue i els seus col·laboradors<sup>[9]</sup>, entre el butadiè i el CO<sub>2</sub>. Posteriorment, Hoberg i Carmona<sup>[10,11]</sup>, i els seus respectius col·laboradors, van estudiar paral·lelament l'acoblament del CO<sub>2</sub> amb etilè via catàlisi amb metalls de transició tals com níquel, ferro, molibdè i tungstè. Malauradament, en aquests primers estudis no es va obtenir acrilat, sinó complexos dimèrics, en el cas del molibdè, o monomèrics, pel tungstè. El níquel, per contra, va formar una níquel-lactona de 5 membres que degut a la seva estabilitat no donava la  $\beta$ -Eliminació. Pel que fa al ferro, aquest només proporcionava àcids dicarboxílics.

Després d'anys de recerca, tant computacional com experimentalment, s'ha construït un possible mecanisme del cicle, representat a la Figura 2:

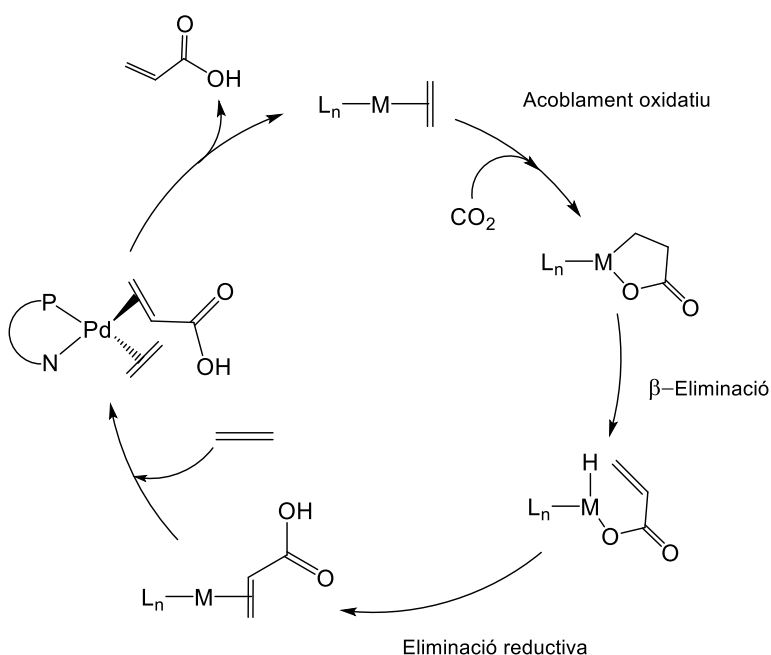


Figura 2: Cicle catalític proposat per Walther per a la síntesi d'acrilats a partir d'etilè i CO<sub>2</sub>.

Graham<sup>[12]</sup> i els seus col·laboradors van concloure que la  $\beta$ -Eliminació és l'etapa més costosa i van trobar que dissociant parcialment l'enllaç M-O es facilitava la posterior obertura de la M-lactona, gràcies a l'addició de promotors externs, tals com iodurs d'alquil, bases amb sodi o àcids de Lewis.

Al 2006, Walther i els seus col·laboradors<sup>[9]</sup>, van aconseguir obrir la M-lactona amb èxit, emprant el lligand bis(difenilfosfino)metà, representat a la Taula 1. Més tard, Riegen i Kühn, amb els seus respectius col·laboradors, van aconseguir sintetitzar el metil acrilat fent ús de MeI<sup>[11]</sup>.

Però no va ser fins al 2012 que Limbach i els seus col·laboradors<sup>[2]</sup> van realitzar l'acoblament catalític exitós de CO<sub>2</sub> i etilè, emprant el lligand 1,2-bis(di-terc-butilfosfino)età, representat a la Taula 1, i NaOtBu, com a base. El TON va ser de 10 i el producte era l'acrilat de sodi.

Va ser llavors quan Vogt i els seus col·laboradors van fer el mateix procés emprant LiI<sup>[5]</sup> com a àcid de Lewis combinat amb Et<sub>3</sub>N (base) i una petita quantitat de Zn (0) com a reductor per a obtenir Ni(0). Es va utilitzar un catalitzador de níquel amb lligand 1,3-bis(diciclohexilfosfino)propà, representat a la Taula 1, obtenint un TON de 21. L'ús de LiI condueix al cicle catalític que es mostra a la Figura 3:

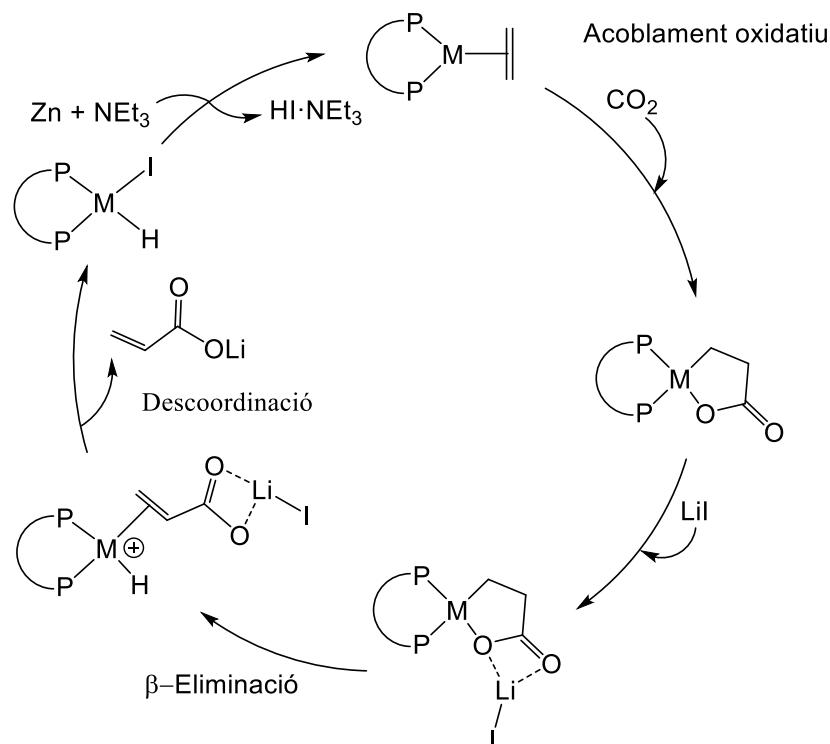


Figura 3: Cicle catalític pel Ni fent ús de l'electròfil LiI.

Només es coneixien catalitzadors de Ni que fossin catalíticament actius, però ofereixen TONs (que equival al nombre de mols de substrat que un mol de catalitzador pot convertir abans de quedar-se inactiu) baixos (10-100) i limitacions pel que fa a la poca varietat de lligands difosfina i a l'elevada estabilitat o reaccions secundàries de la níquel-lactona, per aquest motiu hi havia un alt interès en ampliar la recerca de complexos d'altres metalls de transició<sup>[14]</sup>.

El punt de partida d'aquest treball de fi de grau són els estudis que van realitzar Schaub, Stieber i Manzini<sup>[9]</sup> amb els seus respectius col·laboradors, els quals han provat aquesta reacció amb complexos de pal·ladi, amb el lligand 1,2-bis(diciclohexilfosfino)età, representat a la Taula 1, en N-ciclohexilpirrolidona com a solvent, i van obtenir un TON de 514. Van arribar a la conclusió de que aquesta major activitat del Pd és deguda a la robustesa d'aquest, permetent treballar a temperatures més altes. Amb aquestes condicions, els complexos de níquel no van mostrar activitat.

D'altra banda, Papai i el seu equip de treball, al 2004, van realitzar un treball teòric amb complexos de Ni a través d'un estudi computacional amb DFT per tal de investigar el mecanisme catalític de la reacció, per explicar amb aspectes termodinàmics el perquè de la baixa activitat catalítica, possibles reaccions secundàries, la importància dels efectes estèrics i electrònics dels lligands, efectes del solvent i vies per a millorar la  $\beta$ -eliminació basades en l'allargament de l'enllaç M-O, ja sigui amb àcids de Lewis, bases i cations<sup>[10]</sup>. Avui dia el mecanisme encara està sota debat.

Pel que fa al mecanisme catalític pel complex de pal·ladi amb el lligand 1,2-bis(diciclohexilfosfino)età, representat a la Taula 1, es va trobar una proposta inspirada en l'estudi computacional de Hofmann i el seu equip per la síntesi d'acrilat amb NaOMe. En aquest cas, es va incloure com a solvent el N,N-dimetilformamida (DMF), ja que Schaub i els seus col·laboradors<sup>[5]</sup> van observar que experimentalment dóna grans TONs, i una temperatura igual a 145°C<sup>[10]</sup>. El cicle catalític correspon al que es mostra a la Figura 4:

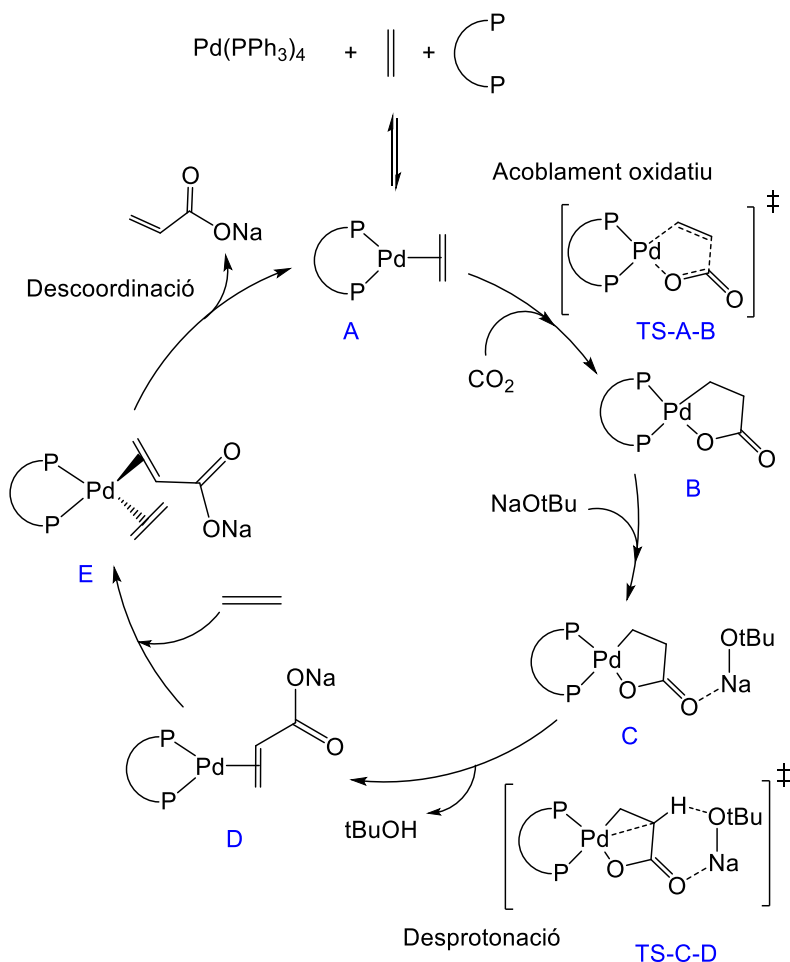


Figura 4: Cicle catalític per l'acoblament del  $\text{CO}_2$  i l'etil·l per a formar l'acrilat de sodi amb catalitzadors de Pd.

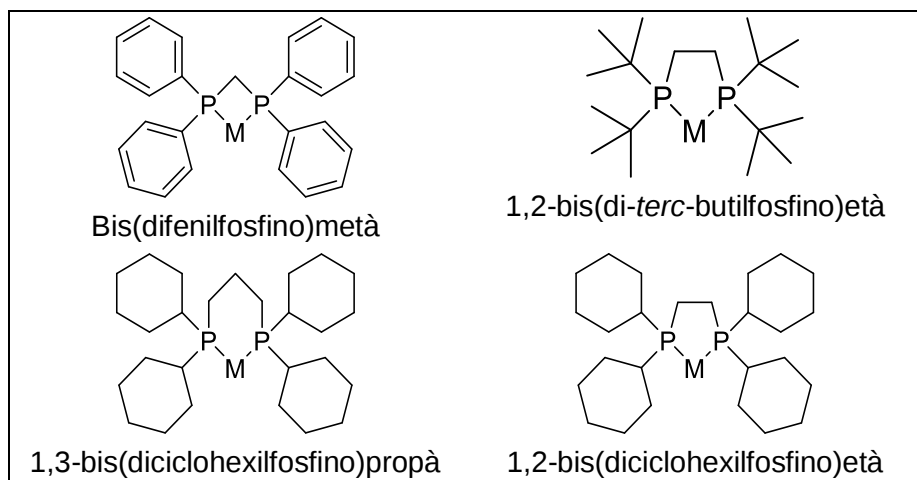
El cicle consta de les següents etapes:

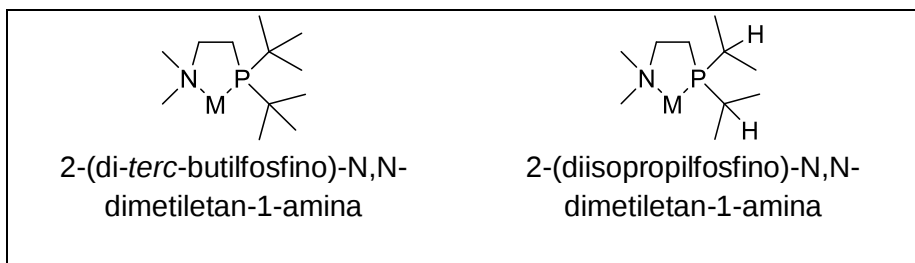
1. Pas de precursor de catalitzador  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  a l'espècie activa coordinada al lligand quelat bidentat i a l'etilè (**A**), on el metall té estat d'oxidació igual a 0. Posteriorment es comentarà que el precursor pot donar una reacció secundària coordinant  $\text{PPh}_3$  del medi.
2. Addició oxidativa del  $\text{CO}_2$  i acoblament C-C, on s'obté una metall-lactona (**B**). L'estat d'oxidació del Pd passa de 0 a II. En aquesta etapa interessen lligands que donin densitat electrònica al metall.
3. Introducció del  $\text{NaOtBu}$ , com a base forta, per tal de dissociar parcialment l'oxigen de la lactona amb el metall, ja que degut a l'estabilitat de la metall-lactona, no reaccionaria.
4. Desprotonació, despreniment de  $\text{tBuOH}$  i reducció del centre metàl·lic d'estat d'oxidació II a 0. L'alquè generat es coordina de forma bihapto (**D**). La clau d'aquesta etapa és que el catió de Na actua com enllaç entre la M-lactona i l'anió  $\text{tBuO}^-$ , fent que el  $\beta$ -hidrogen estigui més a prop del  $\text{tBuO}^-$  i es pugui formar el  $\text{tBuOH}$ .
5. Coordinació d'etilè, a través d'un mecanisme associatiu on es forma un complex tetraèdric (**E**). El centre metàl·lic continua tenint estat d'oxidació 0.
6. Alliberament de l'acrilat de sodi i regeneració del catalitzador on el metall té estat d'oxidació igual a 0.

El mecanisme de la Figura 3 és la base de l'estudi computacional d'aquest treball de fi de grau, en el qual es realitzarà la caracterització del cicle catalític de complexos de pal·ladi i níquel amb lligands N-P-dadors hemilàbils i  $\text{NaOtBu}$  com auxiliar, mitjançant tècniques computacionals DFT i amb el mateix mecanisme de reacció que el que es mostra a la Figura 3. Dits lligands contenen substituents poc voluminosos en el braç del N, i molt voluminosos en el braç del P. Aquest estudi es realitza dins d'una col·laboració amb l'empresa TOTAL S.A. i la universitat Freie Universität Berlin.

Dos dels lligands dels quals tractarà el treball són el 2-(di-*terc*-butilfosfino)-N,N-dimetiletan-1-amina i el 2-(diisopropilfosfino)-N,N-dimetiletan-1-amina, representats a la Taula 1. Del primer es realitzarà l'estudi de tot el cicle catalític amb níquel i pal·ladi.

*Taula 1: Representació dels lligands mencionats al llarg de la Introducció i dels que es tractarà al treball.*





## 4. Fonament teòric i procediment

### 4.1. Mètode computacional

Els estudis teòrics-computacionals són una de les bases en la que es fonamenta la Química Quàntica i la Catàlisi, les quals són branques de la Química de gran interès en els últims anys. Les prediccions de la Química Computacional són de gran importància a l'hora de plantejar l'estudi d'un sistema, sent el primer pas per abordar posteriorment l'estudi empíric/experimental.

La Química Computacional fonamenta els seus mètodes en l'aplicació de diverses aproximacions i algorismes per tal de resoldre les equacions plantejades per la Química Quàntica per a descriure sistemes microscòpics.

L'equació principal de la Mecànica Quàntica és l'equació de Schrödinger, representada a l'Equació 1:

$$H\psi(r) = E\psi(r) \quad (1)$$

On  $\psi(r)$  és la funció d'ona que descriu al sistema en un punt de l'espai,  $E$  és l'energia del sistema i  $H$  és l'operador Hamiltonià, amb l'expressió de l'Equació 2:

$$H(r) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \quad (2)$$

On el primer terme correspon a l'energia cinètica del sistema i el segon, al potencial.

La resolució de l'equació de Schrödinger proporciona l'energia, que és l'objectiu de tot estudi teòric-computacional.

Per a una molècula, la forma complerta del Hamiltonià s'observa a l'Equació 3, un cop s'ha aplicat l'aproximació de Born-Oppenheimer, basada en el fet que el moviment dels electrons és molt més ràpid que el moviment dels nuclis, els quals són molt més pesats:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{elec} &= \hat{T}_{elec} + \hat{V}_{nucli-electró} + \hat{V}_{electró-electró} = \\ &= -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}}\end{aligned}\quad (3)$$

Els dos primers termes, els quals estableixen, són problemes mono-electrònics, que són més fàcils de construir. Pel que fa al tercer terme, el qual és de repulsió, es tracta d'un problema bi-electrònic, que és més difícil de construir.

Per tal de resoldre aquesta equació, hi ha diversos mètodes o aproximacions, com per exemple el mètode de Hartree-Fock, mètodes semi-empírics, mètodes pertorbatius, etc.

Els algorismes computacionals operen utilitzant una sèrie de funcions de base que expressen funcions d'ona, aquestes són funcions matemàtiques que descriuen el sistema. Hi ha dos tipus de funcions de base, les de tipus gaussià (GTO) o les de tipus Slater (STO). Les GTO descriuen de forma pobre el comportament electrònic d'àtoms no hidrogenoides, però proporcionen més eficiència computacional, a diferència de les Slater. També hi ha les ones planes, les quals són molt senzilles i útils quan es parla de la periodicitat d'un material.

A més, hi ha funcions de polarització que incorporen orbitals p,d,f... a la descripció d'orbitals s,p,d... per tal d'aportar direccionalitat al conjunt de la molècula.

En aquest estudi computacional s'han emprat un conjunt de funcions 6-31G(d,p), el qual és un conjunt de funcions de tipus Pople que consta de quatre funcions primitives de tipus gaussià amb polarització d i p pels orbitals p i s.

A través de mètodes aproximats, es resol l'equació de Schrödinger. Alguns mètodes són la Mecànica Molecular (amb camps de força que descriuen els enllaços) o la Mecànica Quàntica, dins de la qual es troba la Teoria del Funcional de Densitat, el qual és una operació matemàtica que donant una funció de densitat, et dona l'energia.

Hohenberg i Kohn van demostrar al 1964 que hi ha correlació entre la densitat electrònica i l'energia electrònica de l'estat fonamental en una molècula. No obstant, el funcional que connecta la densitat electrònica i la funció d'ona no és conegut. Així cal fer un disseny adient del funcional.

Al 1965, Kohn i Sham van reintroduir el concepte d'orbitals moleculars i van separar l'energia cinètica en dos parts, una amb electrons independents (H-F) i l'altra amb la correlació electrònica.

A la Teoria del Funcional de Densitat, a diferència a la teoria de Hartree-Fock, el determinant únic d'intercanvi exacte es reemplaça per una expressió més general, la qual inclou els termes de intercanvi i energies de correlació electròniques, representada a l'Equació 4:

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{nucli-electró}[\rho] + E_{electró-electró}[\rho] \quad (4)$$

On  $T$  és l'energia cinètica,  $E_{nucli-electró}$  és la interacció nucli-electró i  $E_{electró-electró}$  inclou la  $J$ , que és la interacció coulòmbica i  $K$ , que és l'energia de bescanvi.

Com  $E_{DFT}[\rho]$  exacta no es coneix, cal fer aproximacions. Entre elles l'aproximació de densitat local de spin (LDA), on se separen la  $J$  i la  $K$  i s'assumeix que la densitat electrònica a un punt es pot tractar com la d'un gas electrònic homogeni, els funcionals corregits per gradient (GGA), que es fomenta en la idea de que la correlació depèn de la densitat electrònica i de les seves derivades, és a dir, el gradient de la densitat del núvol electrònic, i els funcionals híbrids, que utilitzen parcialment la teoria de H-F i la  $K$  és funció d'un paràmetre  $\lambda$  que caracteritza la interacció electrònica.

Dins dels funcionals híbrids estan els funcionals LYP, els quals contenen paràmetres que provenen de dades experimentals. Dins d'aquest darrer grup, es troba el funcional híbrid B3LYP. Aquesta variació de funcional utilitza correlacions locals i no-locales i ofereix bons resultats amb cost computacional baix.

Pel que fa al tractament dels metalls del catalitzador, s'utilitzen pseudopotencials LANL2DZ, els quals només consideren els electrons de valència movent-se pel potencial generat pel nucli i els electrons del core.

## 4.2. Detalls computacionals

Tots els càlculs DFT es van realitzar amb el programa Gaussian 2016. Les optimitzacions de les geometries es van dur a terme mitjançant l'ús del funcional B3LYP<sup>[15,16]</sup>, amb els conjunts de bases de valència 6-31G (d,p)<sup>[17,18]</sup> pels àtoms de C, H, N, O i Na. I pel que fa al P, Pd i Ni, pseudopotencials LANL2DZ<sup>[19]</sup>.

A més, es va tenir en compte la dispersió de Grimme<sup>[20]</sup> en les optimitzacions de les geometries, la qual és un concepte clàssic que correspon a les interaccions de London i de Van der Waals. La corba de l'energia de dispersió té una part de termoquímica i una part que fa referència a les interaccions de Van der Waals. És útil tenir-la en compte quan es tracten de complexos de mida considerable en solució.

Les energies de solvatació de totes les estructures es van obtenir mitjançant l'ús del Model de Solvatació Truhlar (SMD)<sup>[21]</sup>, emprant N,N-dimetilformamida com a solvent. Aquest model té en compte la densitat electrònica del solut per a definir les càrregues atòmiques parcials. A més, separa l'energia de solvatació en dos components, el primer fa referència a la contribució electrostàtica, i el segon, a les interaccions entre el solut i les molècules de solvatació en la primera esfera de solvatació.

Pel càlcul de  $G_{solv}$  de cada complex del cicle, les quals són les que s'utilitzaran pel càlcul de la barrera energètica de cada etapa, es realitza el càlcul de l'Equació 5:

$$G_{solv} = G_{gas} - E_{gas} + E_{solv} \quad (5)$$

Les barreres energètiques de cada etapa del cicle catalític han estat calculades segons l'Equació 6 :

$$\Delta G_{solv(etapaX)} = G_{solv(producte)} - G_{solv(reactiu)} + \Delta G_{SS(correcció)} \quad (6)$$

Les característiques del càlcul van ser les que es mostren a continuació:

- T=145°C
- Pressió CO<sub>2</sub>= 40 bar
- Pressió C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>= 10 bar
- DMF com a solvent
- Funcional B3LYP
- Conjunt de base 6-31 (d,p) pel C, H, N, O i Na
- LANL2DZ + d/f pel Pd/Ni i P

Adicionalment, també s'han fet ús dels programes: Chemcraft 1.8, GaussView 6.0.16, Molden i ChemDraw Professional 16.0.

### 4.3. Procediment

El mecanisme d'una reacció química ve descrit per tots els passos elementals que es deriven de la transformació des de reactius fins a productes, i per això, cal conèixer les geometries i energies de cada punt del camí, mitjançant els estats de transició. I aquí entra en joc la química computacional, ja que els estats de transició no es poden determinar experimentalment degut al temps de vida extremadament curt que tenen i la seva inestabilitat. A més, els estats de transició determinen les característiques del mecanisme, la velocitat de transformació i, la geometria d'aquest, determinarà l'estereoquímica de la reacció.

Els càlculs mecano-quàntics d'energia electrònica són una de les eines més potents que es disposa per tal d'avaluar la probabilitat que tingui lloc una reacció i de predir el seu comportament.

A l'hora d'estudiar la reactivitat d'un sistema molecular, cal conèixer l'energia potencial  $V$  del sistema en funció de la disposició dels àtoms.

Aplicant l'aproximació de Born Oppenheimer a l'equació de Schrödinger, es pot avaluar l'energia electrònica per a cada configuració nuclear i obtenir  $V$ . Seguint aquest procediment, s'obté un mapa d'energia potencial en funció de la posició de tots els nuclis de totes les variables internes del sistema, anomenat Superfície d'Energia Potencial (SEP).

A través d'aquesta, escollint el camí de reacció, és a dir, el camí de mínima energia que passa a través d'un punt de sella de la superfície, es construeix el perfil energètic per a la reacció estudiada.

Per tal de facilitar el treball, s'analitzen els punts estacionaris, ja que són invariants en una reacció, els quals tenen primeres derivades de l'energia respecte les coordenades del sistema igual a zero. Pel que fa als reactius, intermedis i productes, corresponen a mínims, ja que les derivades segones són positives i corresponen a les valls de les SEP. En canvi, els estats de transició en la matriu de derivades segones de l'energia, la matriu Hessiana, té un sol valor propi negatiu, el qual fa que aparegui una freqüència imaginària de la vibració normal del sistema.

En aquest treball, apart de fer un càlcul de constants de força, també es fa un càlcul de freqüències vibracionals, que serviran per l'avaluació de magnituds termoquímiques, tals com l'entalpia o l'energia lliure de Gibbs. Per calcular-les, cal afegir a l'energia electrònica, les correccions tèrmiques i l'entropia, que es poden calcular via Termodinàmica Estadística de la forma que s'expressa en l'Equació 7:

$$E_{TOTAL} = E_{vibracional} + E_{rotacional} + E_{translacional} + E_{electrònica} \quad (7)$$

El programa GAUSSIAN considera que les vibracions són harmòniques, que la rotació és equivalent a la d'un rotor rígid i que el primer i la resta d'estat excitats són inaccessibles tèrmicament.

Pels dos metalls i tots els lligands, es procedeix a la construcció de tots els intermedis, reactius i productes de la reacció d'acoblament de l'etilè amb el diòxid de carboni, amb el programa GaussView. El primer pas consta de l'optimització i càlcul de freqüències de les geometries de cada etapa. I, a continuació, es va fer el càlcul puntual amb la geometria optimitzada introduint el solvent, que és el que millor ha funcionat experimentalment i correspon al DMF (n,n-DimetilFormamida), com s'ha comentat anteriorment.

## 5. Resultats i discussió

### 5.1. Caracterització computacional del cicle catalític pel $[\text{PdP}(\text{tBu})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{età}]$ i $[\text{NiP}(\text{tBu})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{età}]$

En aquest treball s'ha caracteritzat el cicle catalític complet pel lligand 2-(di-*terc*-butilfosfino)-N,N-dimetiletan-1-amina, representat a la Taula 1, amb Ni i Pd per a la síntesi d'acrilat de sodi.

Pel que fa al cicle catalític pel Pd, amb les respectives barreres energètiques de cada etapa, es representa a la Figura 5:

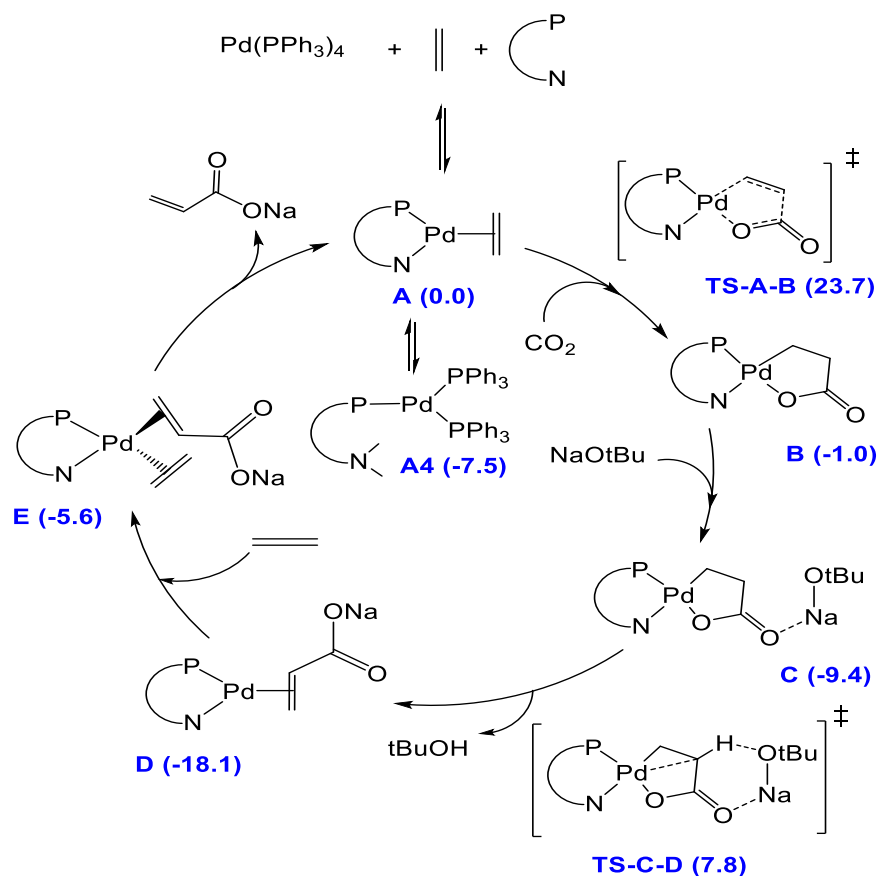
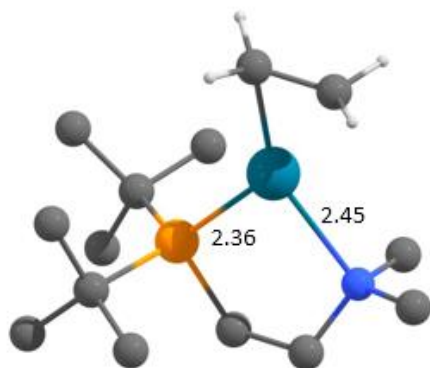


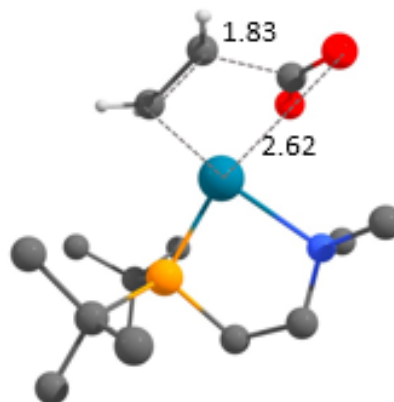
Figura 5: Cicle catalític pel catalitzador  $[\text{PdP}(\text{tBu})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{età}]$  amb les barreres energètiques de cada etapa en unitats de  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

L'etapa determinant de la velocitat, amb la barrera energètica més elevada, és l'acoblament oxidatiu entre l'etilè i el  $\text{CO}_2$  per a formar la pal·lidalactona, amb una barrera energètica de  $\Delta G_{A\text{-}TS_{A_B}}^\ddagger = 23.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . També es podria pensar que l'etapa determinant és el pas del **compost C** al **TS-C-D** amb una barrera energètica de  $\Delta G_{C\text{-}TS_{C_D}}^\ddagger = 17.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Un altre aspecte a destacar és el **compost A4**, que correspon a una reacció lateral que proporciona una nova barrera energètica i es comentarà posteriorment a l'apartat 5.2.

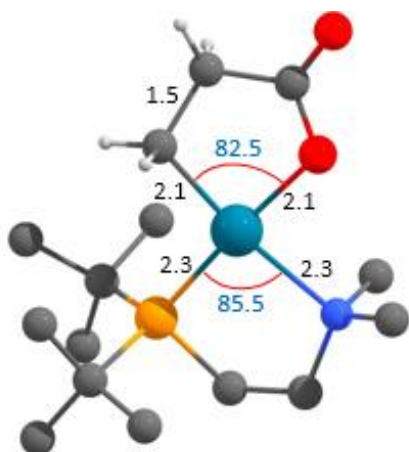
Les geometries dels complexos de cada etapa pel cas del Pd queden representades a la Figura 6:



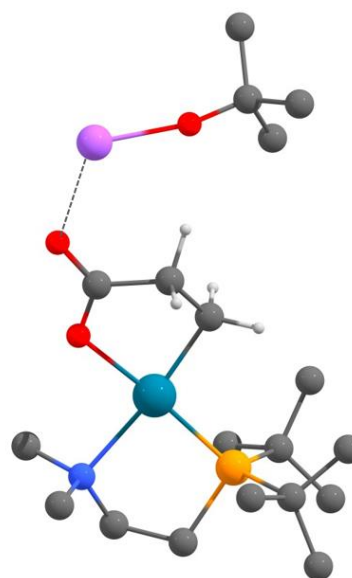
A (0.0)



TS-A-B (23.7)



B (-1.0)



C (-9.4)

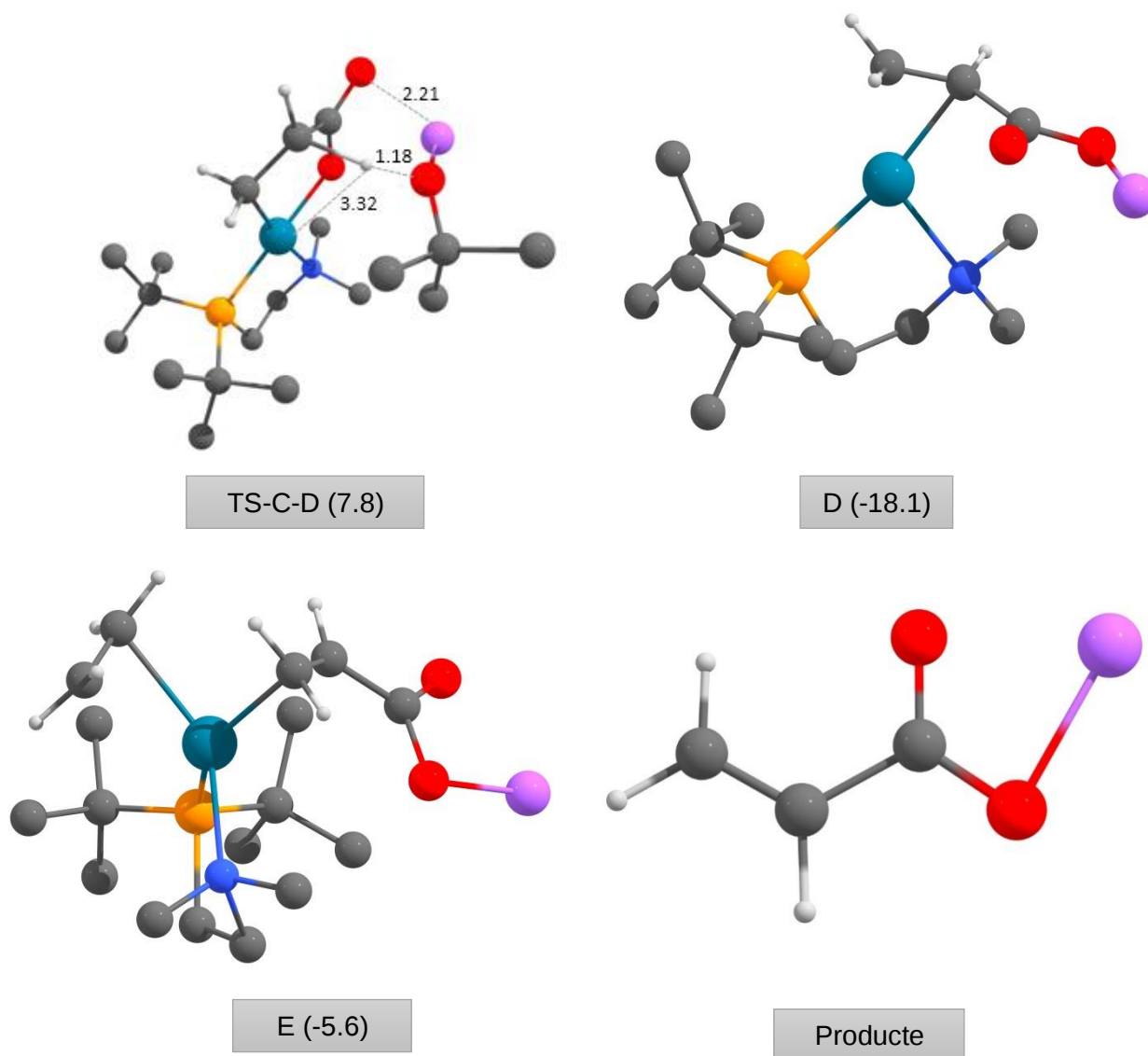


Figura 6: Representació de les geometries pel cicle catalític pel Pd amb el lligand N-P, on els hidrògens del lligand s'han omès per centrar els àtoms participants de la reacció. El Pd correspon a l'àtom central de color verd turquesa, l'àtom de N correspon al color blau, el fòsfor correspon al color taronja, l'oxigen correspon al color vermell, el sodi correspon al rosa i els carbonis al color gris. Les distàncies es donen en unitats d'Angström i entre parèntesis es mostren les barreres energètiques en kcal·mol<sup>-1</sup>.

Un aspecte que es va haver de tenir en compte és que l'acoblament entre l'etilè i el diòxid de carboni es podia donar tant pel braç del nitrogen, com pel del fòsfor, així doncs es va provar pel lligand 2-(di-*terc*-butilfosfino)-N,N-dimetiletan-1-amina, tal i com es mostra a la Figura 7:

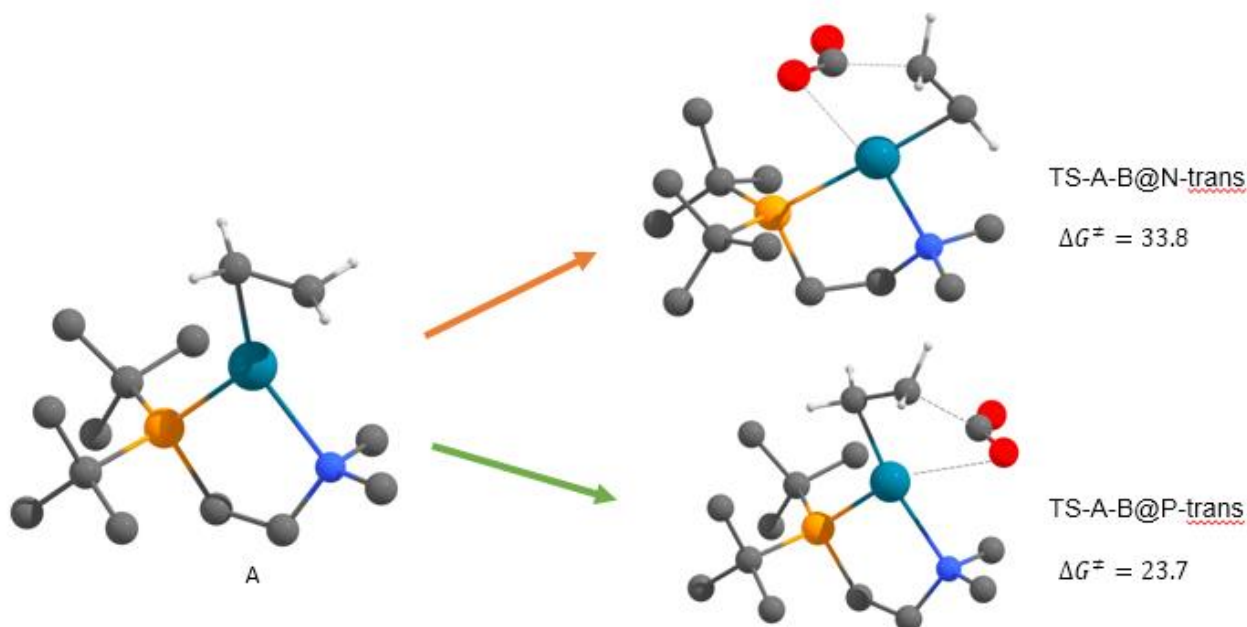


Figura 7: Representació de les dues possibles aproximacions del  $\text{CO}_2$ , pel braç N i pel braç P, i els seu respectiu cost energètic en unitats de  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

I, tal i com es mostra, pel costat del nitrogen, la barrera energètica de l'estat de transició **TS-A-B** és menor. L'explicació d'aquest fet és que per aquest costat hi ha menys impediments estèrics, que pel costat dels *terc*-butils, i així diòxid de carboni es pot aproximar més fàcilment.

Per tal de fer una comparació i estudiar l'efecte del metall de transició en aquesta reacció, s'ha provat el mateix catalitzador i condicions, canviant el pal·ladi pel níquel. Pel cas del segon, les espècies són les mateixes que en la Figura 6, i l'únic que varia és el centre metàl·lic.

El cicle catalític pel Ni amb les barreres energètiques de cada etapa és el representat a la Figura 8:

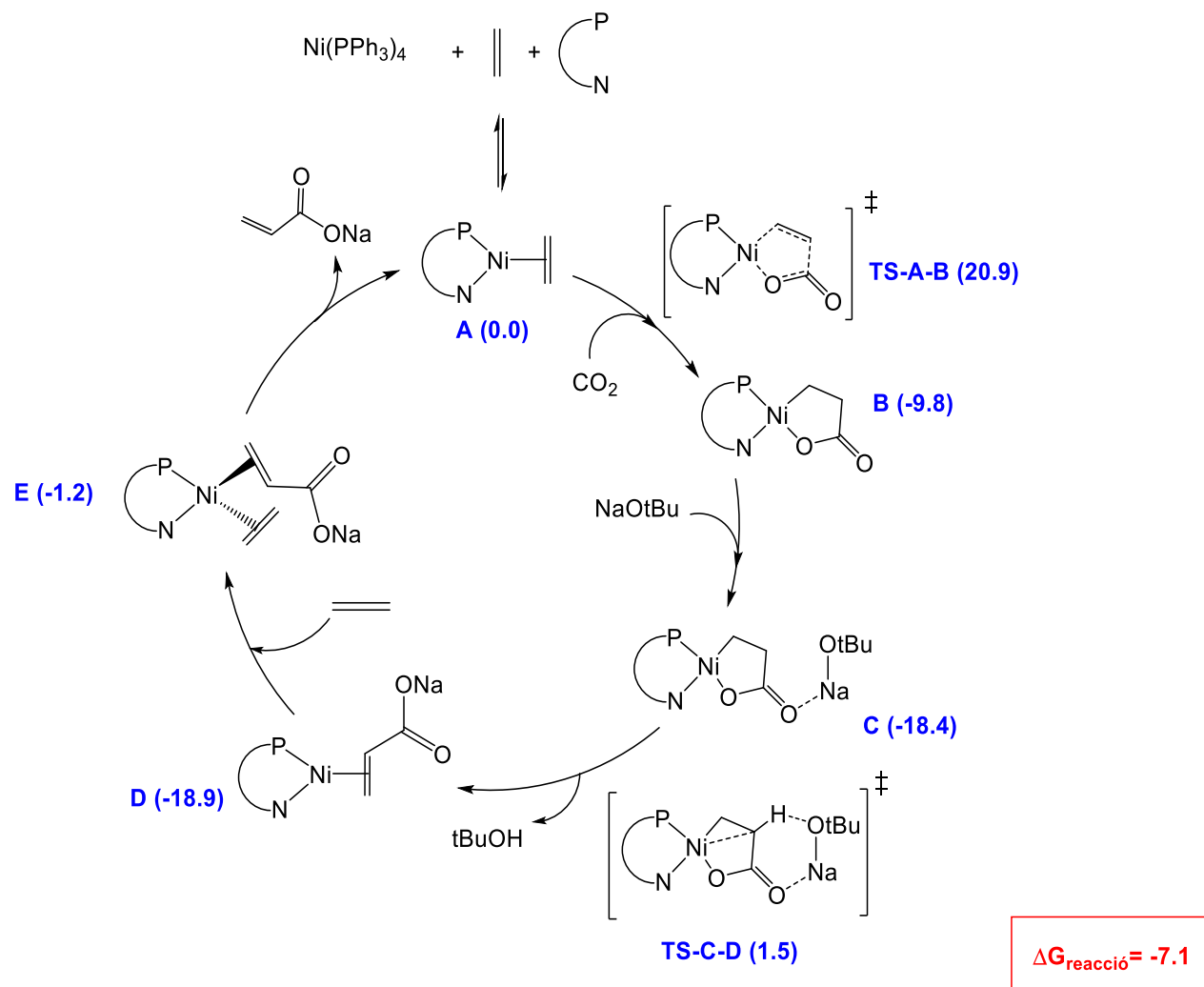


Figura 8: Cicle catalític pel catalitzador [NiP(tBu)<sub>2</sub>N(Me)<sub>2</sub>età] amb les barreres energètiques de cada etapa en unitats de kcal·mol<sup>-1</sup>.

L'etapa determinant de la velocitat és l'acoblament oxidatiu entre l'etilè i el CO<sub>2</sub> per a formar la níquel-lactona, amb una barrera energètica de  $\Delta G_{A-TS_{A,B}}^\ddagger = 20.9$  kcal·mol<sup>-1</sup>. També es podria pensar que l'etapa determinant és el pas del **compost C** al **TS-C-D** amb una barrera energètica de  $\Delta G_{C-TS_{C,D}}^\ddagger = 19.9$  kcal·mol<sup>-1</sup>.

La  $\Delta G_{\text{reacció}}$  ha estat calculada segons la reacció de la Figura 9:

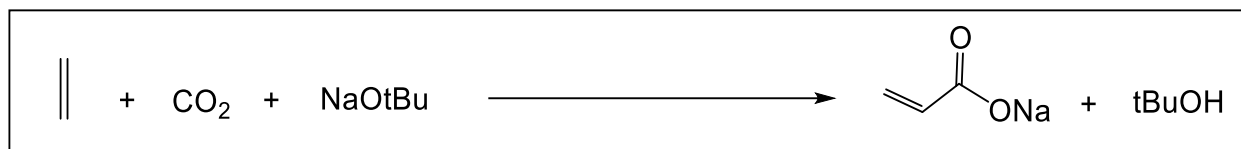


Figura 9: Reacció global de la reacció d'acoblament entre l'etilè i el  $\text{CO}_2$  amb l'auxiliar NaOtBu, per a donar el producte d'interès, és a dir, l'acrilat de sodi, i el terc-butanol.

Posteriorment es farà una comparació entre els dos catalitzadors tenint en compte les barreres energètiques de cada etapa del cicle, i es justificaran les diferències entre el Pd i el Ni per aquesta reacció.

## 5.2. Reaccions laterals

Pel que fa les possibles reaccions secundàries que deriven del **compost A**, representat a la Figura 6, i explicarien els baixos TONs obtinguts experimentalment per a la síntesi d'acrilat de sodi via catàlisi amb pal·ladi i níquel, s'han proposat diverses possibilitats i s'han provat al catalitzador  $[\text{PdP}(\text{tBu})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{età}]$ .

### - Coordinació d'un altre etilè i descoordinació del N del lligand:

El complex de la Figura 10 deriva de la reacció secundària que consisteix en la coordinació d'un altre etilè present al medi, ja que aquest és ric en pressió d'etilè. No obstant això, és una reacció endergònica ( $8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) i el **compost A** no evolucionarà al **A1**:

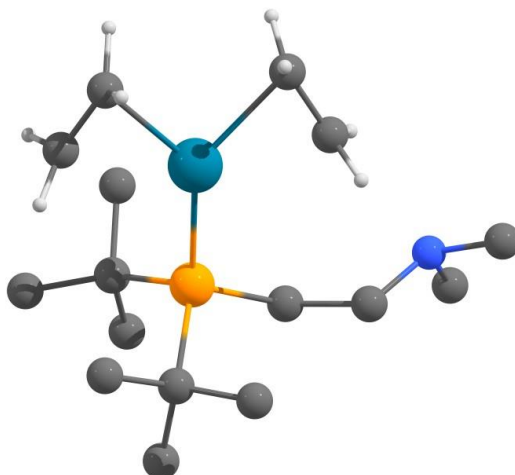
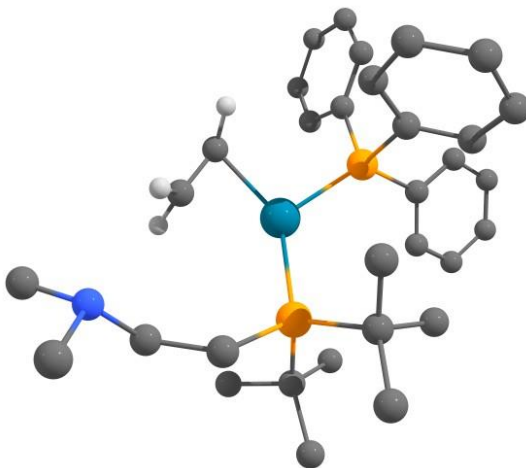


Figura 10: Compost A1 de la reacció lateral on es coordina un etilè al compost A.

- **Coordinació d'una trifenilfosfina i descoordinació del braç N del lligand:**

Aquesta reacció secundària consisteix en la coordinació d'una trifenilfosfina present al medi pel precursor de catalitzador  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  i descoordinació del braç N del lligand N-P.

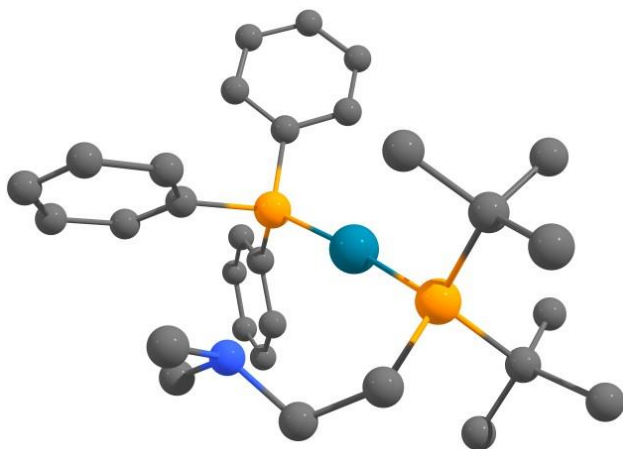
Però és una reacció endergònica ( $2.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) i el **compost A** no evolucionarà al **compost A2**, el qual es representa a la Figura 11:



*Figura 11: Compost A2 de la reacció lateral on es coordina una  $\text{PPh}_3$  i es descoordina el braç N al compost A.*

- **Descoordinació de l'etilè, coordinació d'una trifenilfosfina i descoordinació del N del lligand:**

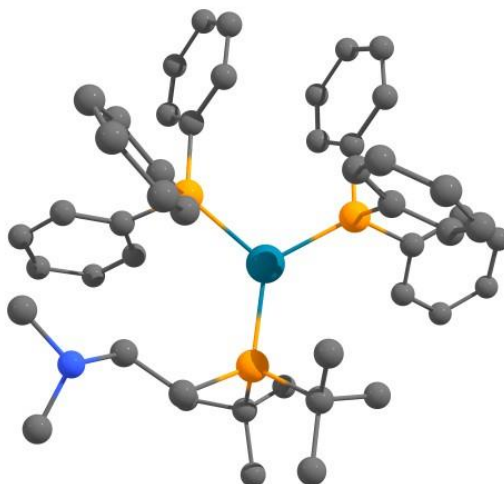
El complex de la Figura 12 deriva de la reacció secundària que consisteix en la coordinació d'una trifenilfosfina present al medi pel precursor de catalitzador  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , descoordinació del braç N del lligand N-P i de l'etilè. A diferència de les anteriors possibles reaccions laterals, aquesta és exergònica ( $-3.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) i el **compost A** podria evolucionar al **A3**:



*Figura 12: Compost A3 de la reacció lateral on es coordina una  $\text{PPh}_3$  i es descoordina el braç N i l'etilè al compost A.*

- **Descoordinació de l'etilè, coordinació de dos trifenilfosfines i descoordinació del N del lligand:**

El complex de la Figura 13 deriva de la reacció secundària que consisteix en la coordinació de dos trifenilfosfines presents al medi pel precursor de catalitzador  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , descoordinació del braç N del lligand N-P i de l'etilè. Aquesta és la reacció lateral principal ja que té una barrera energètica de  $-7.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , és la més exergònica i possiblement el **compost A** evolucionarà al **A4**, generant una nova barrera energètica en el cicle catalític de Pd per passar del compost **A4** al **TS-A-B** ( $31.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ):



*Figura 13: Compost A4 de la reacció lateral on es coordinen dues  $\text{PPh}_3$  i es descoordina el braç N i l'etilè al compost A.*

Cal afegir que les reaccions laterals estudiades pel catalitzador de Pd, també s'haurien de provar pel Ni, però per la curta durada del treball no va ser possible. A més, les reaccions secundàries es podrien donar a partir de qualsevol compost del cicle, no només en l'**A** i amb altres espècies amb capacitat de coordinació elevada, com per exemple amb acrilat de sodi.

### 5.3. Comparació lligands N-P i P-P

Un dels primers estudis computacionals per a la reacció catalítica de formació d'acrilat de sodi es va fer amb catalitzadors amb lligands quelats bidentats difosfines. A més, alguns catalitzadors amb lligands P-P s'han provat experimentalment, tal i com s'ha comentat a l'apartat de Introducció.

Per tal de comparar l'etapa determinant de la velocitat del complex de pal·ladi amb lligand N-P es va provar el catalitzador  $[\text{PdP}(\text{Cy})_2\text{P}(\text{Cy})_2\text{età}]$ .

Pel que fa a la barrera energètica per a l'etapa d'acoblament oxidatiu entre l'etilè i el  $\text{CO}_2$  correspon a la mostrada a la Figura 14:

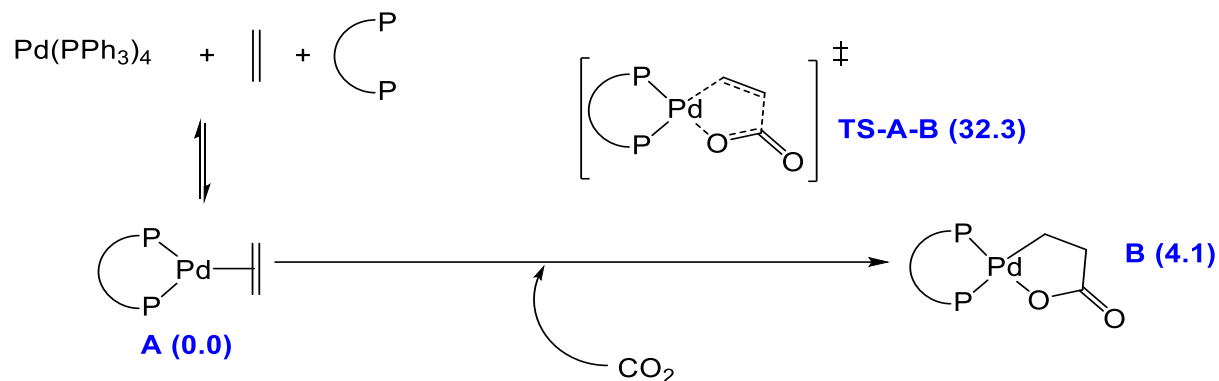
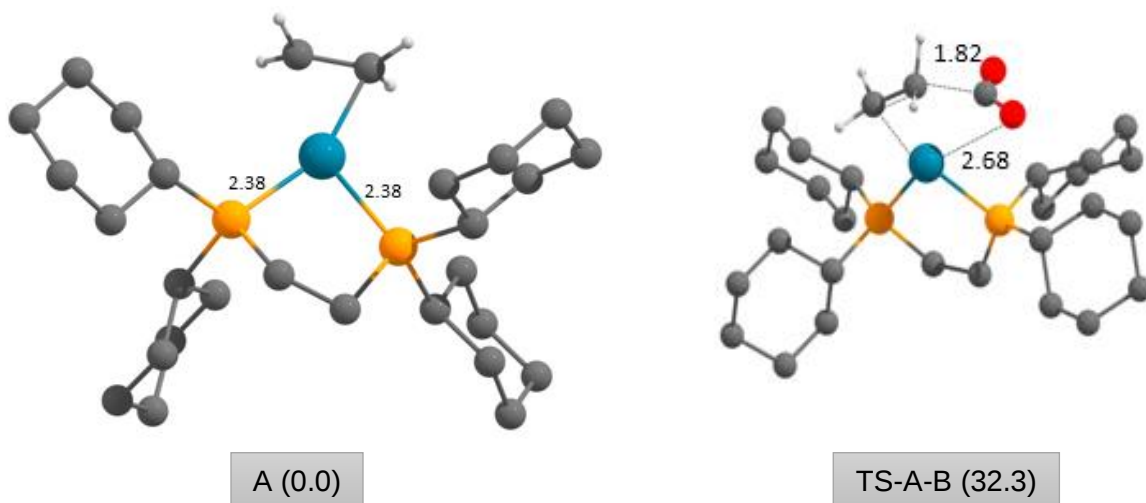
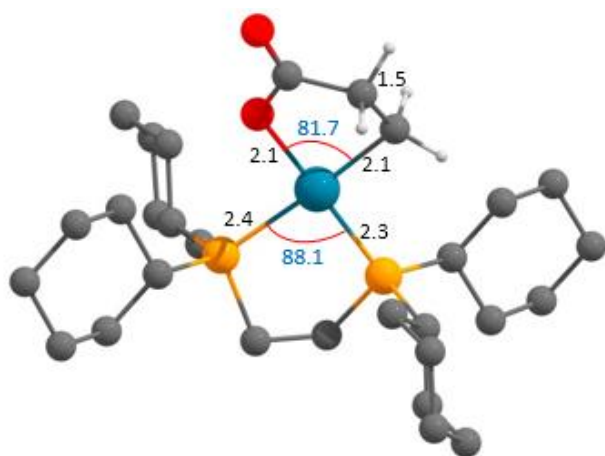


Figura 14: Etapa determinant de la velocitat pel catalitzador  $[\text{PdP(Cy)}_2\text{P(Cy)}_2\text{età}]$ , on les energies estan en unitats de  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Les geometries per aquest catalitzador són les que es representen a la Figura 15:





B (4.1)

Figura 15: Representació de les geometries dels complexos per a l'etapa determinant de la velocitat pel complex  $[PdP(Cy)_2P(Cy)_2et\grave{a}]$ , on les barreres energètiques són en unitats de  $kcal \cdot mol^{-1}$  i les distàncies en Angström.

Observant els valors de les barreres energètiques de la primera etapa del cicle recollits a la Taula 3, la qual és la determinant de la velocitat, s'arriba a la conclusió de que el lligand N-P proporciona més eficàcia, almenys computacionalment, que els lligands P-P. Aquest fet es deu a que el lligand N-P fa més actiu l'apropament del  $CO_2$  i el seu posterior acoblament amb l'etilè.

Cal afegir que també s'han provat les dos últimes reaccions laterals de l'Apartat 5.2 en el catalitzador de difosfina, donant uns valors d'energia representats a la Taula 2:

Taula 2: Reaccions laterals pel catalitzador  $[PdP(Cy)_2P(Cy)_2et\grave{a}]$  i el valor energètic en unitats de  $kcal \cdot mol^{-1}$ .

| Descripció de la reacció lateral                                                                                                    | Barrera energètica ( $kcal \cdot mol^{-1}$ ) |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Descoordinació de l'etilè, coordinació d'una trifenilfosfina i descoordinació del P del lligand, es genera el <b>compost A3</b>     | -1.8                                         |
| Descoordinació de l'etilè, coordinació de dos trifenilfosfines i descoordinació del P del lligand, generant-se el <b>compost A4</b> | -2.8                                         |

Les dues reaccions laterals proposades són exergòniques i generarien una nova barrera energètica en el cicle catalític pel lligand P-P. El **compost A4** (barrera energètica de  $35.1 kcal \cdot mol^{-1}$ ) és més estable que el **A3** (barrera energètica de  $34.1 kcal \cdot mol^{-1}$ ).

Adicionalment, al llarg d'aquest treball de fi de grau, la universitat Freie Universität Berlin van provar experimentalment el catalitzador  $[\text{PdP}(\text{iPr})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{propà}]$ . Així doncs, es va trobar oportú provar-ho computacionalment per a l'etapa determinant del cicle catalític estudiat.

Aquest lligand, a part de permetre l'estudi dels efectes electrònics i estèrics respecte el catalitzador  $[\text{PdP}(\text{tBu})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{età}]$ , suposa un repte en el sentit de que proporciona diferents conformacions, degut a que els substituents del P no són simètrics com en el cas del *terc*-butils, i poden adoptar diferents orientacions.

A més, a l'introduir un carboni més en la cadena que uneix el N i el P, dóna peu a la formació d'un cicle de sis membres que també proporciona dues possibles conformacions, la de chair i la de boat.

L'isòmer que va donar l'energia més estable va ser el que es representa a la Figura 16:

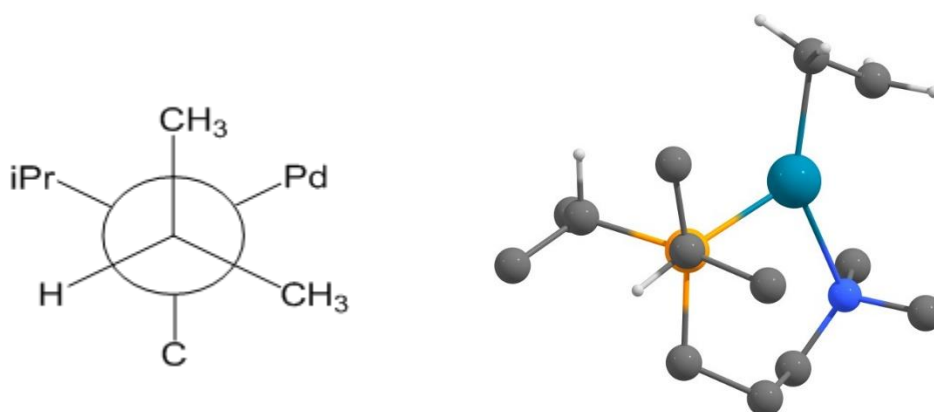


Figura 16: Representació de Newman (esquerra) i amb àtoms i enllaços (dreta) de l'isòmer que va proporcionar més estabilitat del catalitzador  $[\text{PdP}(\text{iPr})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{propà}]$ .

Una observació durant la recerca de diferents isòmers és que la conformació boat evoluciona en fer l'optimització de la geometria a chair, en tots els isòmers que es van provar.

A continuació, a la Figura 17 es mostren les barreres energètiques per a l'etapa d'acoblament oxidatiu entre l'etilè i el CO<sub>2</sub>:

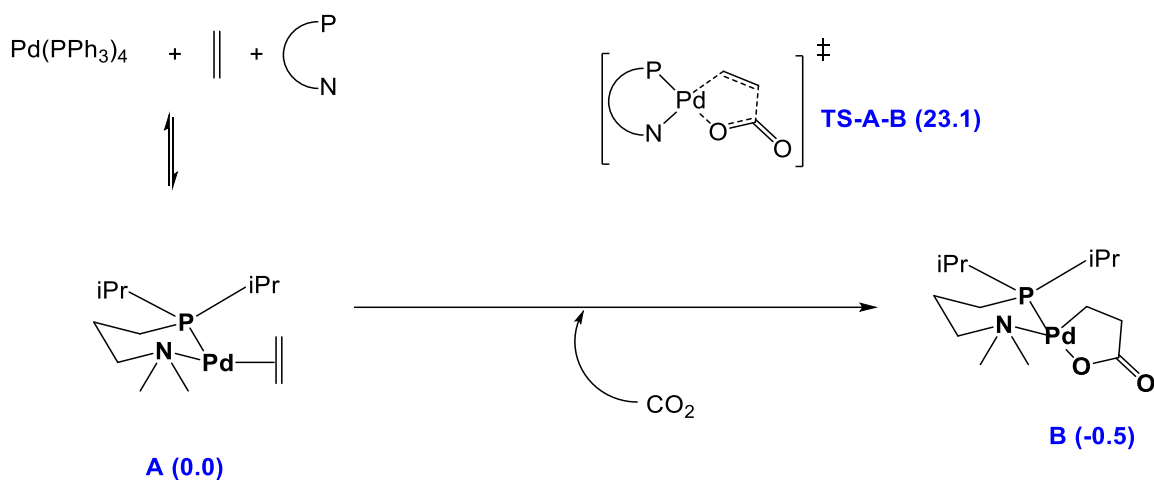
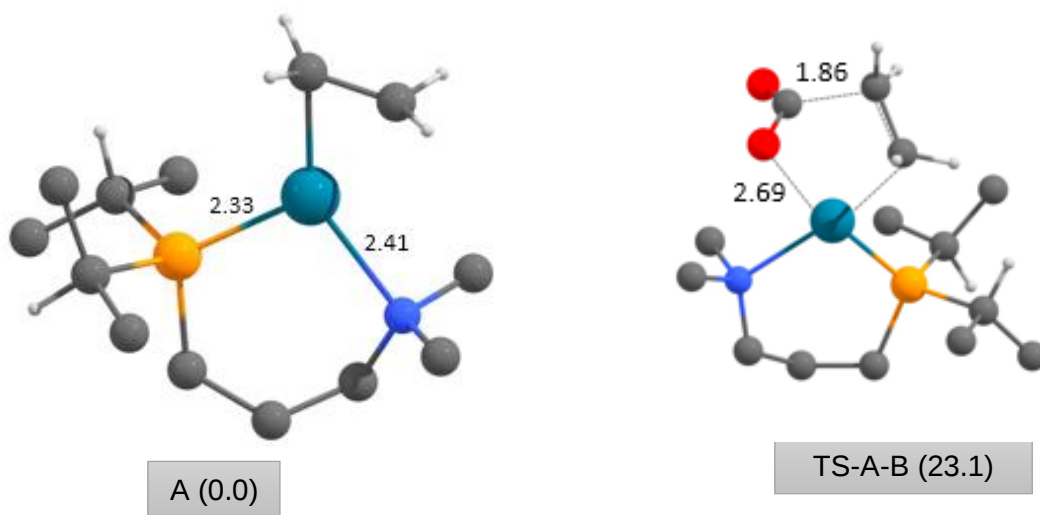
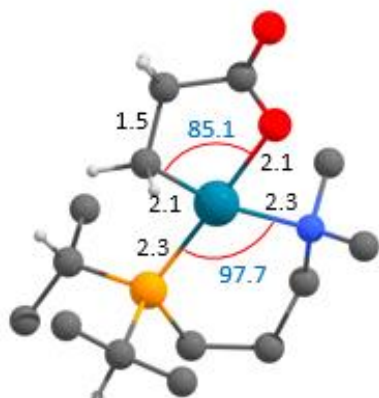


Figura 17: Etapa determinant de la velocitat pel catalitzador [PdP(iPr)<sub>2</sub>N(Me)<sub>2</sub>propà], on les energies estan en unitats de kcal·mol<sup>-1</sup>.

I, seguidament, es mostren les geometries de l'etapa determinant de la velocitat pel catalitzador [PdP(iPr)<sub>2</sub>N(Me)<sub>2</sub>propà] a la Figura 18:





B (-0.5)

Figura 18: Representació de les geometries pel catalitzador  $[\text{PdP}(\text{iPr})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{propà}]$ , on les energies estan en unitats de  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  i les distàncies en Angström.

Com es pot observar a la Taula 3, els catalitzador  $[\text{PdP}(\text{iPr})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{propà}]$  i  $[\text{PdP}(\text{tBu})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{età}]$  tenen una barrera energètica per a la primera etapa (formació **TS-A-B**) i el **complex B** molt semblants. La del primer és lleugerament menor ( $23.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), degut a que té menys impediments estèrics (té un hidrogen en comptes d'un metil, com en el segon), i això comporta a que el  $\text{CO}_2$  es pot apropar de forma més eficaç i realitzar l'acoblament amb l'etilè, per a formar la M-lactona.

Taula 3: Valors de barrera energètica en unitats de  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  per a l'etapa de A a TS-A-B pels tres catalitzadors estudiats en el treball.

|                                                       | $[\text{PdP}(\text{tBu})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{età}]$ | $[\text{PdP}(\text{iPr})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{propà}]$ | $[\text{PdP}(\text{Cy})_2\text{P}(\text{Cy})_2\text{età}]$ |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $\Delta G_{A\rightarrow\text{TS}_A\text{B}}^\ddagger$ | 23.7                                                        | 23.1                                                          | 32.3                                                       |
| <b>B (M-lactona)</b>                                  | -1                                                          | -0.5                                                          | 4.1                                                        |

A més, la M-lactona proporcionada pels lligands N-P tenen barreres energètiques considerablement menors que el lligand P-P.

## 5.4. Comparació dels catalitzadors de Pd front els de Ni

A continuació, es mostrarà a la Figura 19, un perfil energètic per aquest cicle, comparant el catalitzador de níquel  $[\text{NiP}(\text{tBu})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{età}]$  (**vermell**) amb el de pal·ladi  $[\text{PdP}(\text{tBu})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{età}]$  (**blau**):

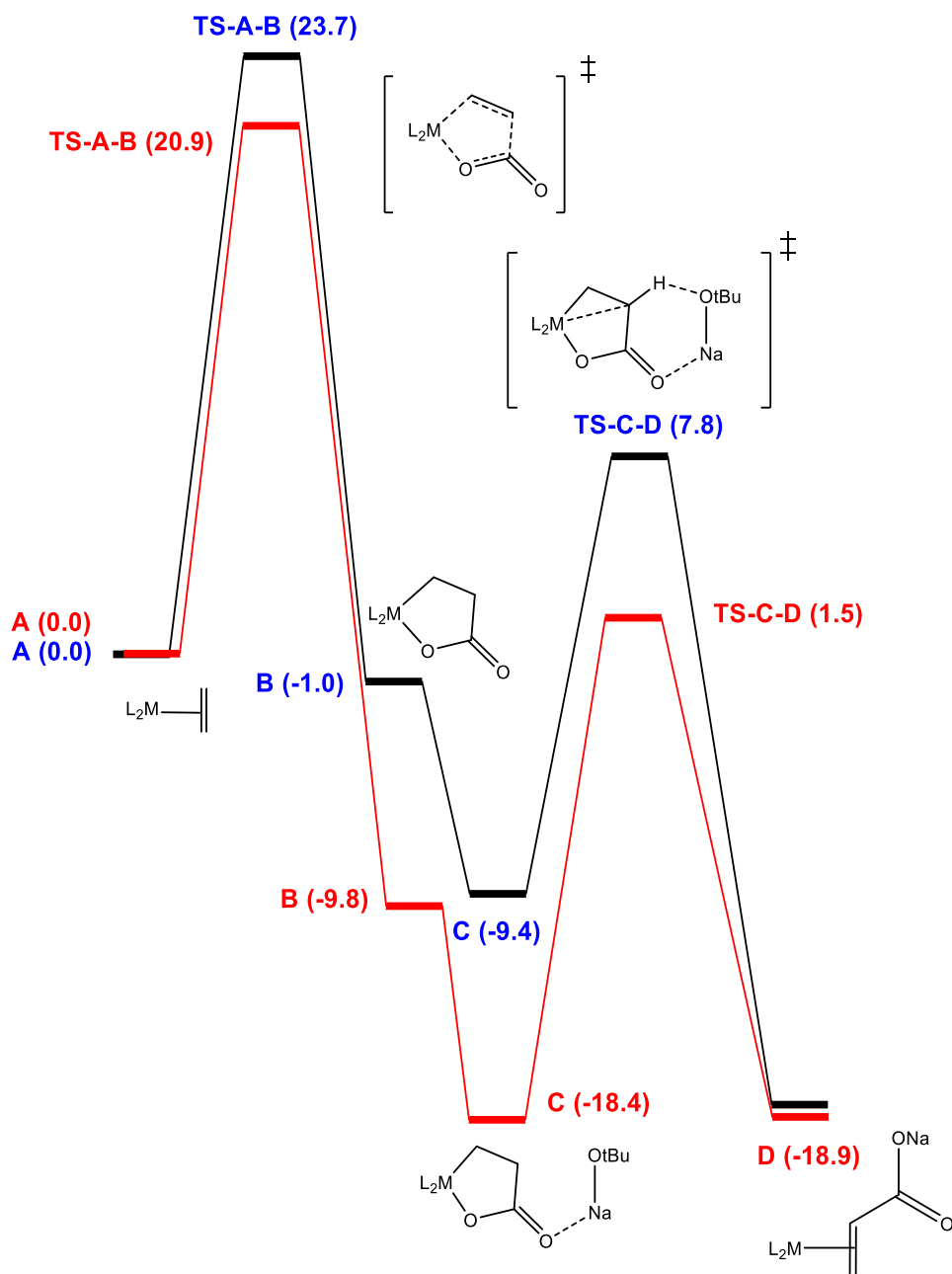


Figura 19: Perfil energètic en unitats de  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  per comparar el catalitzador  $[\text{NiP}(\text{tBu})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{età}]$  (**vermell**) amb el catalitzador  $[\text{PdP}(\text{tBu})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{età}]$ , fent ús de les mateixes condicions.

En resum, els dos catalitzadors presenten la mateixa etapa determinant de la velocitat, on el complex de níquel presenta una barrera d'energia més baixa que el corresponent complex de pal·ladi (20.9 vs. 23.7 kcal·mol<sup>-1</sup>). Aquest fet és el que es podia esperar, emprant les mateixes condicions experimentals, tenint en compte que els complexos de níquel són més actius que els corresponents de pal·ladi. Un altre aspecte a comentar és que el Ni forma compostos lactona (**B**) més estables que el Pd (-9.8 front -1 kcal·mol<sup>-1</sup>), el qual podrà evolucionar gràcies a l'ús d'una base forta com és la NaOtBu. La barrera energètica entre el **compost D** i el **TS-D-C** és menor en el cas del Pd.

Un raonament que justifica el fet de que el Pd proporcioni una barrera energètica menor en aquesta etapa, és a través dels potencials de reducció. Pel que fa el níquel, té un  $E_{\text{red}} = -0.250$  V, la qual cosa implica que és versàtil tant si s'ha d'oxidar o reduir, en comparació al pal·ladi que el seu  $E_{\text{red}} = +0.987$  V.

En l'etapa d'acoblament oxidatiu, el níquel ofereix una barrera energètica menor que el pal·ladi perquè té més facilitat per oxidar-se, per contra, a l'etapa per passar del **complex C** al **D**, on es genera el **TS-C-D**, el pal·ladi ofereix una barrera energètica menor que el níquel (17.2 front 19.9 kcal·mol<sup>-1</sup>), ja que té més facilitat per a reduir-se que el segon. Per tant, el Ni en la seva reducció proporciona una tendència inversa.

Per últim, cal afegir que en el cas del Ni, la barrera energètica per l'abstracció de l'hidrogen (**compost TS-D-C**) i el següent **compost D**, on el metall es redueix passant de Ni(II) a Ni(0), és més alta en comparació al Pd, assolint un valor proper a l'addició oxidant del CO<sub>2</sub> a l'etilè (20.4 front 20.9 kcal·mol<sup>-1</sup>).

## 6. Conclusions

### Català

Tal i com s'ha comentat a la Introducció, en la reacció d'acoblament entre el diòxid de carboni i l'etilè per a produir acrilat de sodi, s'havia provat inicialment amb catalitzadors de Ni, tant computacional com experimentalment. Però, recentment s'ha investigat per tal d'introduir catalitzadors de Pd, els quals proporcionen més robustesa en comparació al primer degut a que el Pd permet treballar a temperatures més elevades, aspecte que requereix aquesta reacció.

Un aspecte important en tota reacció catalítica és determinar quina etapa del cicle catalítica és la determinant de la velocitat, i en aquest cas, després de diversos estudis computacionals, s'ha arribat a la conclusió de que és l'acoblament oxidatiu entre el CO<sub>2</sub> i l'etilè (i). En aquesta etapa, el centre metàl·lic ha de ser ric en densitat electrònica, per tant, interessen lligands dadors.

En aquest treball s'ha demostrat que el mecanisme de formació de l'acrilat de sodi emprant les mateixes condicions i l'auxiliar NaOtBu, el qual té la funció de alliberar la tensió d'anell de la M-lactona, entre els catalitzadors de Pd i Ni, no hi ha diferències significatives pel que fa al mecanisme catalític.

El cicle consta de tres etapes principals: (i) l'acoblament oxidatiu entre l'etilè i el CO<sub>2</sub>, la qual és l'etapa determinant de la velocitat, (ii) la desprotonació de la M-lactona i (iii) l'intercanvi de lligands per tal d'alliberar el producte i regenerar el catalitzador. Però sí que existeixen diferències en quant a l'eficàcia energètica, el Ni proporciona una barrera energètica menor en l'etapa lenta de la velocitat front el Pd (20.9 front 23.7 kcal·mol<sup>-1</sup>). Aquest fet és degut a la major facilitat del Ni per oxidar-se, però com s'ha comentat anteriorment, té una tendència inversa en reduir-se.

Pel que fa al nou lligand N-P, cal remarcar que l'aproximació del CO<sub>2</sub> es dona en el braç del N degut al menor efecte estèric i al menor efecte trans per poder formar l'enllaç metall-carboni. Addicionalment, el braç del P dador afavoreix la captura nucleòfila del CO<sub>2</sub> en trans i afavoreix l'oxidació del metall.

En comparar els lligands P-P front els N-P en catalitzadors de Pd, s'observa que els segons mostren barreres energètiques significativament menors (23.1 i 23.7 front 32.3). Entre els N-P, el catalitzador [PdP(tBu)<sub>2</sub>N(Me)<sub>2</sub>età] és la nova proposta, que s'ha estudiat per primer cop en aquest treball, el qual té un comportament semblant al del catalitzador [PdP(iPr)<sub>2</sub>N(Me)<sub>2</sub>propà], que va ser provat experimentalment al llarg d'aquest treball a la universitat Freie Universität Berlin, i va proporcionar TONs baixos (Turnover Number, que equival al nombre de mols de substrat que un mol de catalitzador pot convertir abans de quedar-se inactiu). Una possible justificació de la no eficàcia experimental d'aquest lligand N-P, és perquè el braç del N tendeix a descoordinar-se, fent que es puguin introduir altres espècies presents al medi, com les trifenilfosfines, i això provoca la reducció de l'eficiència del nou catalitzador Pd-N,P. Una solució a aquest fet seria partir d'un precursor de catalitzador amb lligands amb poca capacitat de coordinació, tals com el ciclooctadiens (COD).

## Anglès

As mentioned in the introduction, in the coupling reaction between carbon dioxide and ethylene to produce sodium acrylate, it had been initially tested with Ni catalysts, both computational and experimentally. But, recently it has been investigated to introduce Pd catalysts, which provide more robustness compared to the first one because Pd allows to work at higher temperatures, an aspect that requires this reaction.

An important aspect in any catalytic reaction is to determine which stage of the catalytic cycle is the rate-determining step, and in this case, after several computational studies, it has come to the conclusion that it is the oxidative coupling between CO<sub>2</sub> and the ethylene (i). At this stage, the metal center must be rich in electronic density, therefore, interest in bonding ligands.

In this work, it has been shown that the mechanism of formation of sodium acrylate using the same conditions and NaOtBu auxiliary, which has the function of releasing the ring tension of M-lactone, among the catalysts of Pd and Ni, there are not significant differences with respect to the catalytic mechanism.

The cycle consists of three main steps: (i) the oxidative coupling between ethylene and CO<sub>2</sub>, which is the rate-determining step of the velocity, (ii) deprotonation of M-lactone and (iii) exchange of ligands in order to release the product and regenerate the catalyst. But there are differences in energy efficiency, Ni provides a minor energy barrier in the slow phase of speed against the Pd (20.9 vs 23.7 kcal·mol<sup>-1</sup>). This is due to the greater ease of the Ni to oxidize, but as discussed above, it has an inverse tendency to reduce.

Regarding the new N-P ligand, it should be noted that the approximation of CO<sub>2</sub> occurs in the arm of the N due to the lower steric effect and the smallest trans effect to be able to form the metal-carbon link. Additionally, the arm of the P donor favors the capture of nucleophilic CO<sub>2</sub> in trans and favors the oxidation of the metal.

When comparing the P-P ligands against the N-P in Pd catalysts, it is observed that the seconds show significant energy barriers (23.1 and 23.7 front, 32.3). Among the N-Ps, the catalyst [PdP(tBu)<sub>2</sub>N(Me)<sub>2</sub>ethane] is the new proposal, which has been studied for the first time in this work, which has a similar behavior to that of the catalyst [PdP(iPr)<sub>2</sub>N(Me)<sub>2</sub>propane], which was experimentally tested throughout this work at the Freie Universität Berlin University, and provided low TONs (Turnover Number, which is equivalent to the number of moles of substrate that a mol of catalyst can convert before it is inactive). A possible justification of the experimental non-efficacy of this ligand N-P is because the arm of the N tends to uncoordinate, causing other species present in the reaction medium, such as triphenylphosphines, to be introduced, which causes the reduction of the efficiency of the new catalyst Pd-N,P. A solution to this would be from a catalyst precursor with ligands with little coordination capacity, such as cyclooctadienes (COD).

## 7. Bibliografía

- (1) Power Porto, G. El calentamiento global y las emisiones de carbono. *Redalyc.org* [Online] **2009**, 27, p 101-122. <http://www.redalyc.org/html/3374/337428493007/> (accés el 27 Abril, 2018).
- (2) Darely, D. Función del Poliacrilato de sodio. <http://www.monografias.com/trabajos95/funcion-poliacrilato-sodio/funcion-poliacrilato-sodio.shtml> (accés el 4 Maig 2018), *Monografias.com*.
- (3) Poliacrilato de Sodio. <http://www.poliacrilatodesodio.com/> (accés 30 Abril, 2018).
- (4) Manzini, S.; Huguet, N.; Trapp, O.; Paciello, R. A.; Schaub, T. Synthesis of acrylates from olefins and CO<sub>2</sub> using sodium alkoxides as bases. *Catalysis Today*. **2017**, 281, 379–386.
- (5) Hendriksen, C.; Pidko, E. A.; Yang, G.; Schäffner, B. Catalytic Formation of Acrylate from Carbon Dioxide and Ethene. **2014**, 12037–12040.
- (6) Graham, D. C.; Cassandra, M.; Bruce, M. I.; Metha, G. F.; Bowie, J. H.; Buntine, M.A. Production of Acrylic Acid through Nickel-Mediated Coupling of Ethylene and Carbon Dioxide- A DFT Study. *Organometallics*. **2007**, 26, 6784-6792.
- (7) Jin, D.; Schmeier, T. J.; Williard, P. G.; Hazari, N.; Bernskoetter, W. H. Lewis Acid Induced  $\beta$ -Elimination from a Nickelalactone: Efforts toward Acrylate Production from CO<sub>2</sub> and Ethylene. *Organometallics*. **2013**.
- (8) Guo, W.; Michel, C.; Schwiedernoch, R.; Wischert, R.; Xu, X.; Sautet, P. Mechanistic Viewpoint from a Hybrid DFT Approach. *Organometallics*. **2014**.
- (9) Li, Y.; Liu, Z.; Cheng, R.; Liu, B. Mechanistic Aspects of Acrylic Acid Formation from CO<sub>2</sub> – Ethylene Coupling over Palladium- and Nickel-Based Catalysts. **2018**, No. Scheme 1, 1–12.
- (10) Aresta, M.; Pastore, C.; Giannoccaro, P.; Dibenedetto, A. Evidence for Spontaneous Release of Acrylates from a Transition-Metal Complex Upon Coupling Ethene or Propene with a Carboxylic Moiety or CO<sub>2</sub>. *Chemistry a European Journal*. **2007**, 9028–9034.
- (11) Rominger, F.; Limbach, M.; Hofmann, P. Mechanistic Details of the Nickel-Mediated Formation of Acrylates from CO<sub>2</sub>, Ethylene and Methyl Iodide. *Organometallics*. **2013**.
- (12) Plessow, P. N.; Limbach, M.; Hofmann, P. Acrylate Formation from CO<sub>2</sub> and Ethylene Mediated by Nickel Complexes: A Theoretical Study. *Organometallics*. **2014**.
- (13) Hendriksen, C.; Pidko, E. A.; Yang, G.; Schäffner, B. Catalytic Formation of Acrylate from Carbon Dioxide and Ethene. **2014**, 12037–12040.
- (14) Kageyama, T.; Jevtovikj, I.; Ariyananda, P.; Gordillo, A.; Schunk, S. A.; Rominger, F.; Hofmann, P.; Limbach, M. Acrylate formation from CO<sub>2</sub> and ethylene: Catalysis with palladium and mechanistic Insight. *Royal Society of chemistry*. **2015**, 10907–10909.
- (15) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **1988**, 37, 785–789.
- (16) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. J. Phys. Chem. **1994**, 98, 11623–11627.
- (17) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. J. Chem. Phys. **1982**, 77, 3654–3665.

- (18) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theoret. Chim. Acta* **1973**, 28, 213– 222.
- (19) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299–310.
- (20) Grimme S.; Ehrlich S.; Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comp. Chem.* **2011**, 32, 1456-65.
- (21) Marenich A. V.; Cramer C. J.; Truhlar D. G. Universal solvation model based on solute electron density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J. Phys. Chem. B.* **2009**, 113, 6378-96.

## 8. Annexos

Seguidament a la Figura 20 es mostren algunes geometries del catalitzador  $[\text{NiP}(\text{tBu})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{età}]$ , on s'indiquen alguns paràmetres geomètrics, com distàncies i angles:

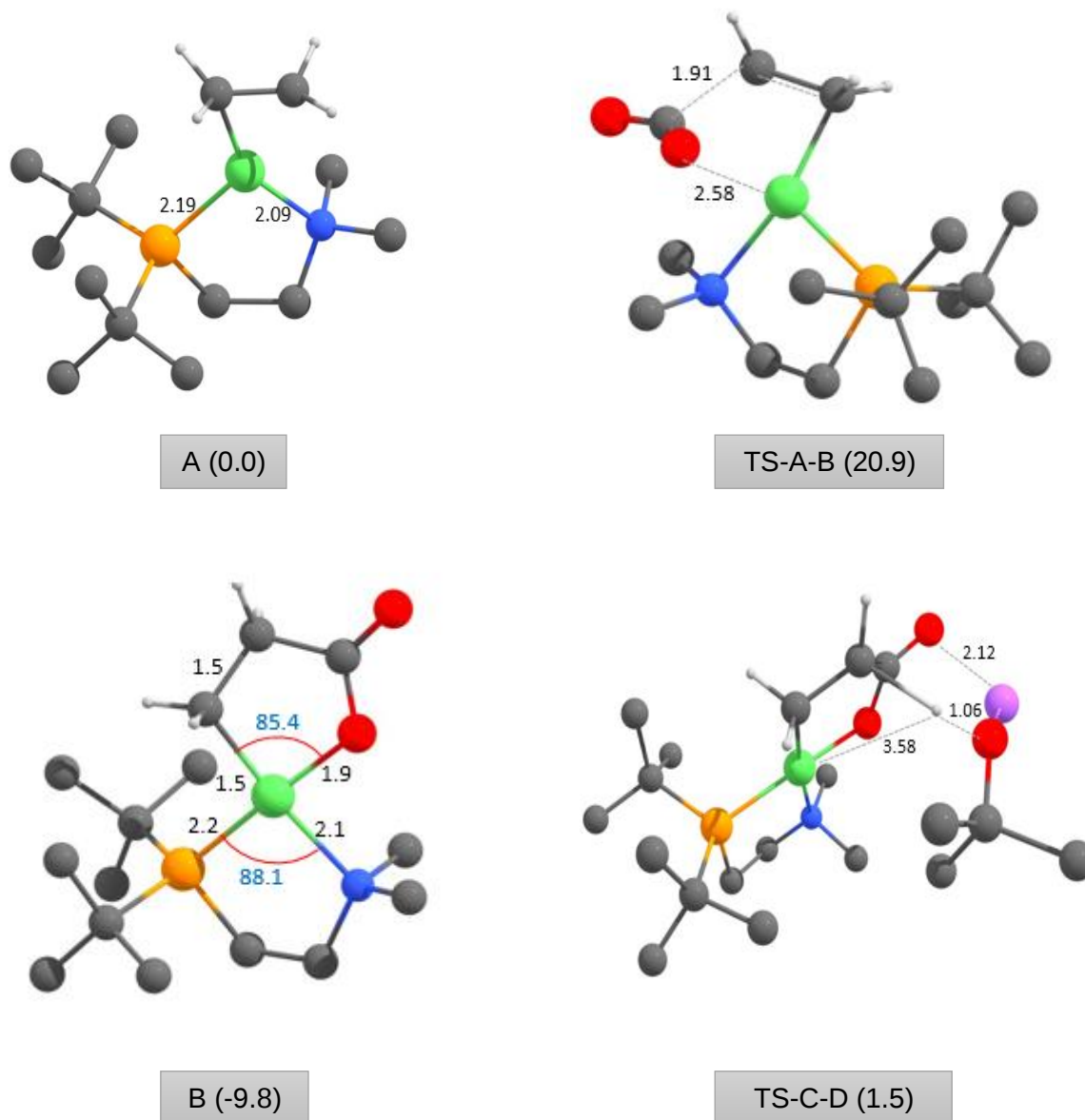


Figura 21: Representacions de les geometries d'alguns complexos del cicle catalític pel  $[\text{NiP}(\text{tBu})_2\text{N}(\text{Me})_2\text{età}]$ , on les energies estan en unitats de  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  i les distàncies en Angström.

