



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Mérida

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**“Elucidación del mecanismo de reacción de la reducción del
dióxido de carbono con borohidruro de sodio”**

TESIS

Que presenta

Elier Enrique Abreu Martínez

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

en

Fisicoquímica

Director de Tesis:

Dr. José Gabriel Merino Hernández

Mérida, Yucatán, México

Agosto de 2023

DEDICATORIA

A mis padres, por todo su cariño, ayuda y preocupación.

AGRADECIMIENTO

William Arthur Ward, dijo:

“La gratitud puede transformar días comunes en días de acción de gracias”

Por lo tanto, me gustaría agradecer a todas aquellas personas que de una forma u otra contribuyeron a que se realizara este trabajo. Porque cualquier atención, desvelo o preocupación, aunque pequeño, siempre será recordado.

Mi familia son los primeros que quiero agradecer por ser los pilares fundamentales de mi vida. En especial a mi hermano **Elián**, mi cuñada **Dahiris**, mi abuela **Reina (Mima)**, mi abuelo **Julio (Pipo)**, mis sobrinos **Anthony** y **Liam** y por supuesto, a mis padres, **Osmaldo** y **Liset**, por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad; muchos de mis logros se los debo a ustedes entre los que se incluye este.

Agradecer a mi asesor **Gabriel Merino** por ofrecerme ser parte de su grupo de investigación y aportar a este trabajo todos sus conocimientos y experiencias. A **Fernando Murillo** por los conocimientos brindados, por la paciencia, por las charlas motivacionales y por el consejo oportuno. A los dos muchas gracias por siempre.

A mis compañeros de laboratorio, **Charly, Silvana, Alan, Fernando Martínez, Alejandra, Gaby, Gerardo Hernández, Jessica** por esa acogida tan calidad desde el primer día, por las charlas sin motivo aparente y las risas que en este año nunca faltaron.

A mis amigos y compañeros del aula y de la vida por su cariño y paciencia, en especial a **Dallely** y a mi familia cubana aquí en Mérida, **Viviana, Javi, Raúl** y **Keydis** por compartir conmigo tantas cosas. A **Yoel**, porque, aunque nos separe un mar de distancia siempre has estado pendiente de mí. No me cansaré de decirte que eres el mejor regalo que la universidad me dio y el cual espero conservar para toda la vida.

A **Gerardo González**, por tus palabras de ánimo, tu paciencia y tu apoyo constante que han sido factores clave en este logro. Gracias, por ser mi roca, mi compañero y mi mejor amigo. Estoy enormemente agradecido por tenerte a mi lado y por todo lo que has hecho por mí.

A todos los profesores del Cinvestav-Mérida que durante estos dos años aportaron a mi formación profesional y a CONAHCYT por el apoyo económico brindado.

Si alguien no fue mencionado que me disculpe y sepa que mi gratitud la tendrá por siempre.

!!!!!!A todos muchas gracias!!!!!!

RESUMEN

Las nuevas estrategias de captura de CO₂ atmosférico pretenden utilizarlo como una fuente de carbono, C1, en la síntesis de compuestos con valor agregado. En los últimos años, la hidroborcación de CO₂, ha tomado importancia, para su conversión a formiato y metóxido. En 2015, el grupo de Cummins sintetizó triformiatoborohidruro de sodio a partir de CO₂ y borohidruro de sodio (NaBH₄) en condiciones normales, sin emplear boranos con alto costo o catalizadores complejos. Sin embargo, no se reportó el mecanismo mediante el cual ocurre esta reducción.

En este trabajo elucidamos el mecanismo de reacción de tres equivalentes de CO₂ con NaBH₄, empleando la Teoría del Funcional de la Densidad. Los resultados muestran que el CO₂ se reduce mediante tres reacciones de hidroborcación produciendo formiatoborohidruro ([H₃B(OCHO)]⁻), diformiatoborohidruro ([H₂B(OCHO)₂]⁻) y triformiatoborohidruro ([HB(OCHO)₃]⁻). También indican que en dicho mecanismo no influye la naturaleza del disolvente implícito. Además, las reacciones se favorecen con la presencia de un catión de metal alcalino fuertemente coordinado, como sodio (Na⁺), litio (Li⁺) o potasio (K⁺). Por último, se encontró que el disolvente explícito reduce las barreras de energía al estabilizar los reactivos, haciendo que la reacción sea viable a temperatura ambiente.

ABSTRACT

The new strategies for capturing atmospheric CO₂ aim to use it as a carbon source, C1, in synthesizing compounds with added value. In recent years, the hydroboration has become an important method for capturing and converting CO₂ to formate and methoxide. In 2015, the Cummins group synthesized sodium triformatoborohydride from CO₂ and sodium borohydride (NaBH₄) under standard conditions, without using expensive boranes or complex catalysts. However, it was not reported, how the reaction mechanism for this CO₂ reduction happens.

In this work, we elucidate the reaction mechanism of three equivalents of CO₂ with NaBH₄, using the Density Functional Theory. The results show that CO₂ is reduced by three hydroboration reactions producing formatoborohydride ([H₃B(OCHO)]⁻), diformatoborohydride ([H₂B(OCHO)₂]⁻) and triformatoborohydride ([HB(OCHO)₃]⁻). They also indicate that the nature of the implicit solvent does not influence this mechanism. In addition, reactions are favored in the presence of a strongly coordinated alkali metal cation, such as sodium (Na⁺), lithium (Li⁺), or potassium (K⁺). Finally, the explicit solvent was found to lower energy barriers by stabilizing the reactants, making the reaction viable at room temperature.

GLOSARIO

Las abreviaturas, símbolos y acrónimos, utilizados en este trabajo, se relacionan a continuación en orden alfabético:

AM1	Austin Model 1	Modelos de Austin 1
CC	Coupled Cluster	Clúster Acoplado
CCS	Carbon capture and storage	Captura y almacenamiento de carbono
CCU	Carbon capture and utilization	Captura y utilización de carbono
CDS	Cavitation, Dispersion and Solvent	Cavitación, Dispersión y Disolvente
DFT	Density Functional Theory	Teoría del Funcional de la Densidad
ENP	Electronic, Nuclear, and Polarization	Electrónico, Nuclear y Polarización
	Polarizable continuum model	
IEF-PCM	using the integral equation formalism variant	Modelo polarizable continuo con formalismo de ecuaciones integrales
IRC	Intrinsic reaction coordinate	Coordenada intrínseca de reacción
MEP	Minimum energy Path	Camino de mínima energía
PBE0		Perdew, Burke, Ernzerhof
PES	Potential Energy Surface	Superficie de energía potencial
PM3	Parametric model 3	Método paramétrico 3
QST	Quadratic Synchronous Transit	Transito sincrónico cuadrático
RP	Reaction Path	Camino de reacción
SDRP	Steepest Descent Reaction Path	Camino de descenso más pronunciado de reacción
SMD	Solvation model based on density	Modelo de solvatación basado en densidad
TS	Transition state	Estado de transición
ZPE	Zero-point energy	Energía de punto cero

INDICE

DEDICATORIA.....	2
AGRADECIMIENTO.....	3
RESUMEN.....	4
ABSTRACT.....	5
GLOSARIO.....	6
PREFACIO.....	9
CAPÍTULO I: CAPTURA Y TRANSFORMACIÓN DEL CO ₂	10
1.1. El dióxido de carbono y su impacto ambiental	10
1.2. Captura del CO₂	10
1.3. Hidroboración del CO₂ usando borohidruros metálicos	11
1.4. Estudios teóricos sobre la hidroboración del CO₂	13
1.5. Objetivos	15
1.5.1. Objetivo general	15
1.5.2. Objetivos específicos	16
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA COMPUTACIONAL: ELUCIDACIÓN DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN.....	17
2.1. Superficies de energía potencial	17
2.2. Localización de estados de transición	19
2.3. Coordenada intrínseca de reacción	21
2.4. Modelo de solvatación basado en densidad	22
2.5. Detalles computacionales	24
CAPÍTULO III: MECANISMO DE REDUCCIÓN DE CO ₂ CON NaBH ₄	26
3.1. Mecanismo de reducción del CO₂ con BH₄⁻ en fase gaseosa	26
3.2. Mecanismo de reducción del CO₂ con BH₄⁻ en disolución de acetonitrilo	28
3.2.1. Efecto del disolvente implícito en el mecanismo de reacción	28
3.3. Efecto del Na⁺ en el mecanismo de reducción del CO₂ con BH₄⁻	29
3.3.1. Efecto de otros cationes	31
3.3.1.1. Mecanismo de reducción del CO₂ con LiBH₄	31
3.3.1.2. Mecanismo de reducción del CO₂ con KBH₄	33
3.3.1.3. Mecanismo de reducción del CO₂ con NH₄BH₄	34

3.4. Efecto del disolvente explícito en el mecanismo de reducción del CO₂ con NaBH₄	35
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE TRABAJO.....	38
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
ANEXO 1	46

PREFACIO

La emisión desmedida de dióxido de carbono a la atmósfera por causas antropogénicas ha generado efectos perjudiciales para nuestro planeta, como el calentamiento global y el cambio climático.¹ Por lo que la reducción de la concentración de CO₂ atmosférico es un tema crucial para mitigar el impacto ambiental.

Desde mediados del siglo pasado, se han investigado y propuesto diversas técnicas para capturar y utilizar el CO₂ como una fuente de carbono de bajo costo en la síntesis de compuestos químicos con valor agregado.²⁻⁶ La hidroborcación, como método de síntesis, ha tomado importancia en la captura de CO₂ para su conversión a formiato^{7,8} y metóxido.^{9,10} Los primeros trabajos relacionados con la reducción de CO₂ usando boranos datan de 1955, cuando Wartik y Pearson¹¹ describieron la reacción entre dos equivalentes de CO₂ y uno de borohidruro de sodio (NaBH₄), dando lugar a la formación de formiatometoxiborato de sodio (Na[BO(O₂CH)(OCH₃)]). Luego, en 2015, el grupo de Cummins⁸ sintetizó formiato a partir de CO₂ y NaBH₄. Dicha reacción se realizó a temperatura ambiente, en ausencia de catalizadores y usando acetonitrilo como disolvente. Sin embargo, Cummins y colaboradores no reportaron el mecanismo mediante el cual ocurre esta reducción. En este trabajo nos proponemos elucidar el mecanismo de reducción del CO₂ con NaBH₄, usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

Esta tesis se divide en cuatro capítulos. El Capítulo 1 resume todo lo relacionado con el CO₂ y su impacto ambiental, así como algunos estudios relacionados con la transformación de éste mediante hidroborcación. El siguiente capítulo incluye los conceptos básicos sobre las principales herramientas para la elucidación del mecanismo. Posteriormente, el Capítulo 3 incluye los resultados obtenidos en este trabajo, desde el mecanismo en fase gas hasta el mecanismo usando solvatación implícita y explícita, además del contraión. Finalmente, en el Capítulo 4 se plasman las conclusiones y perspectivas de este trabajo.

CAPÍTULO I: CAPTURA Y TRANSFORMACIÓN DEL CO₂

1.1. El dióxido de carbono y su impacto ambiental

El dióxido de carbono (CO₂) es una molécula lineal compuesta por un átomo central de carbono y dos átomos de oxígeno. En condiciones normales de temperatura y presión, el CO₂ se encuentra en estado gaseoso y carece de color y olor. Es conocido por ser un gas de efecto invernadero que se produce naturalmente a través de la respiración de los seres vivos, la descomposición de materia orgánica y la actividad volcánica. Sin embargo, las emisiones de CO₂ por causas antropogénicas han aumentado drásticamente en las últimas décadas debido a la quema de combustibles fósiles, la producción de cemento y otros procesos industriales.¹

Este aumento de las emisiones ha tenido un impacto significativo en el ambiente y ha contribuido al cambio climático.¹² El CO₂ y otros gases de efecto invernadero en la atmósfera absorben la radiación térmica emitida por la superficie planetaria y luego la irradian en todas las direcciones. Como parte de esta radiación es enviada de vuelta a la superficie terrestre y a la atmósfera inferior, se produce un aumento en la temperatura global del planeta. Este aumento de temperatura tiene una serie de impactos negativos, como el aumento del nivel del mar, la alteración de los patrones de lluvia y la frecuencia de eventos climáticos extremos.^{12,13}

Además del impacto en el clima, el CO₂ también tiene efectos adversos en la salud humana, como la irritación de los ojos, la nariz y la garganta, el aumento del riesgo de enfermedades respiratorias y el envenenamiento en altas concentraciones.¹⁴

1.2. Captura del CO₂

Para reducir el impacto ambiental del CO₂ se hace necesaria la disminución de la concentración de este gas en la atmósfera mediante soluciones a largo plazo, como la transición a fuentes de energía renovables,¹⁵ la mejora de la eficiencia energética¹⁶ y la captura y almacenamiento de carbono en la industria.^{17,18}

Actualmente este proceso de reducción se lleva a cabo mediante dos formas. La primera consiste en la captura y almacenamiento de carbono¹⁹ (CCS, por sus siglas en inglés) y la segunda en la captura y utilización de carbono (CCU, por sus siglas en inglés).^{20,21} La

CCS busca transferir el CO₂ a depósitos permanentes, como formaciones geológicas profundas y océanos, mientras que el CCU busca convertir el dióxido de carbono capturado en otras sustancias o productos de utilidad.²⁻⁶

El proceso de CCU ha sido atractivo para la comunidad científica hoy en día debido a la abundancia, disponibilidad y bajo costo del dióxido de carbono. Estas características convierten a este gas en un buen candidato para emplearse como fuente de carbono C1 (compuestos que contienen un solo átomo de carbono en su estructura molecular), para la síntesis de productos químicos con valor agregado.²² Sin embargo, la activación del CO₂ que da lugar a las transformaciones químicas deseadas sigue siendo un desafío. Muchos métodos de síntesis requieren condiciones de reacción extremas para activar el CO₂ debido a que es la forma de carbono más oxidada y estable termodinámicamente.²³ A pesar de su aparente falta de reactividad, el átomo de carbono del CO₂ actúa como un ácido de Lewis y el átomo de oxígeno como una base débil de Lewis,²⁴ según el entorno químico en que se encuentren. Por ejemplo, en presencia de sustratos ricos en energía (nucleófilos o electrófilos fuertes), de un catalizador favorable para reducir la barrera energética, de medios de reacción para estabilizar los intermediarios clave y/o en presencia de una fuente de energía potencial.²⁵

1.3. Hidroboración del CO₂ usando borohidruros metálicos

Hoy en día, la hidroboración es un método promisorio para la transformación química del CO₂, ya sea catalizada por metales^{7,9} u organocatalizada.^{26,27} Usando fuentes de boranos abundantes y disponibles comercialmente, se obtienen formiatos⁷ y metóxidos.^{8-10,26} Si bien todos estos procesos son catalíticos, en el 2014 el grupo de Mizuta,¹⁰ encontró que la solución comercial de BH₃ en tetrahidrofurano con 0.5 % molar de NaBH₄ es efectiva para reducir el CO₂ a trimetoxiboraxina, (MeOBO)₃, en ausencia de cualquier aditivo o catalizador. Los autores concluyeron que la clave para la reducción del CO₂ no radica en la elección del catalizador sino en la del reductor.

En 2015, el grupo de Cummins⁸ obtuvo resultados similares pero usando como agente reductor el borohidruro de sodio (NaBH₄) en presencia de acetonitrilo como disolvente y en condiciones anhidras, obteniendo triformiatoborohidruro de sodio, Na[HB(OCHO)₃], como se muestra en la Figura 1.1. Esta reacción es importante porque se logró reducir el CO₂ a

temperatura ambiente, en ausencia de catalizador y además usando NaBH_4 , un reductor que se produce anualmente a gran escala.

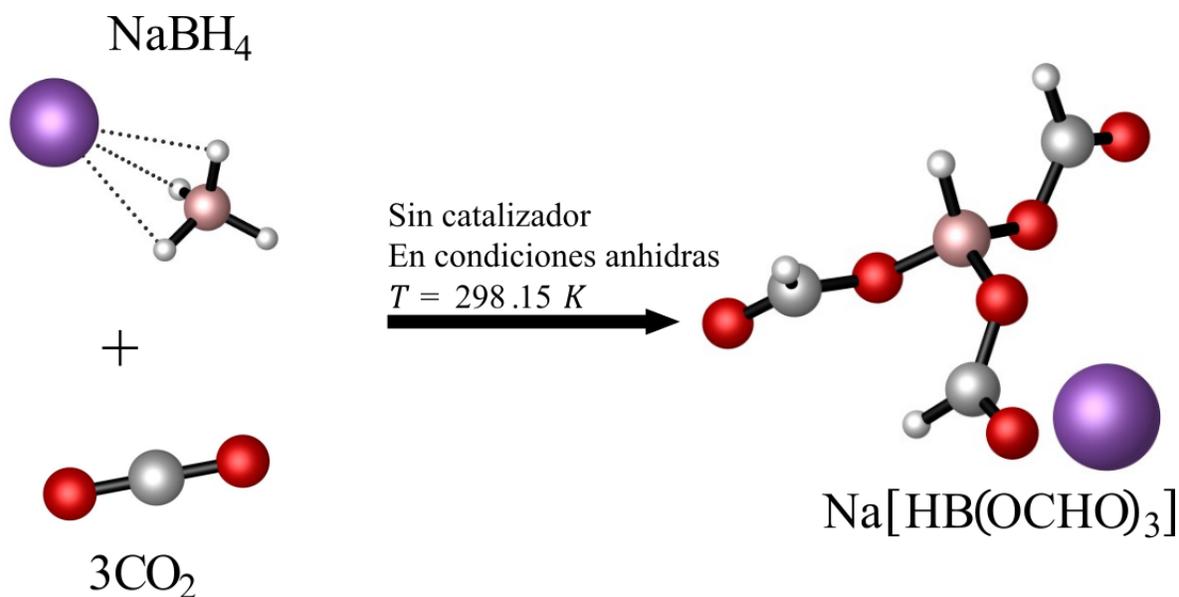


Figura 1.1. Formación del triformiatoborohidruro de sodio ($\text{Na}[\text{HB}(\text{OCHO})_3]$) a partir de la reacción de tres equivalentes de CO_2 con borohidruro de sodio ($3\text{CO}_2 + \text{NaBH}_4$).

Los primeros informes que describen la reactividad del NaBH_4 con el CO_2 datan de la década de 1950. Wartik y Pearson¹¹ reportaron la reducción de CO_2 con LiBH_4 , a 393.15 K, en ausencia de catalizador y disolvente, formando formiatotrimetoxiborato de litio, $\text{Li}[\text{B}(\text{OCH}_3)_3(\text{OCHO})]$, borato de litio, LiBO_2 , y pequeñas cantidades de diborano y dimetoxiborano, $\text{BH}(\text{OCH}_3)_2$. Cuando la reacción se llevó a cabo en dimetiléter se observó la formación de $\text{Li}[\text{BO}(\text{OCH}_3)(\text{OCHO})]$. Sin embargo, se encontró que su análogo con sodio, el $\text{Na}[\text{BO}(\text{OCH}_3)(\text{OCHO})]$, se forma al reaccionar NaBH_4 con dos equivalentes de CO_2 en ausencia de disolvente, mientras que en presencia del dimetiléter como disolvente se favorece la formación del triformiatoborohidruro de sodio, $\text{Na}[\text{HB}(\text{OCHO})_3]$.^{11,28} En general, la interacción de NaBH_4 con CO_2 depende en gran medida de las condiciones de reacción. Por ejemplo, una solución de NaBH_4 y trimetilfosfina, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, en THF absorbe CO_2 , produciendo formiato de sodio, NaOCHO , y trimetilfosfina borano, $\text{H}_3\text{B}-\text{P}(\text{CH}_3)_3$.²⁹ El primer producto también se encuentra al reaccionar NaBH_4 y CO_2 en condiciones acuosas.³⁰ Hay otros trabajos que también reportan la formación de NaOCHO mediante la reducción de CO_2 con NaBH_4 en medios acuosos.³¹⁻³³

Se ha probado la reactividad del CO₂ con otros borohidruros metálicos, como es el caso del borohidruro de potasio. Al reaccionar CO₂ con KBH₄ en medio acuoso, se determinó que el CO₂ aumenta significativamente las velocidades de reacción de hidrólisis, transformando el KBH₄ en un nuevo compuesto complejo, K₉[B₄O₅(OH)₄]₃(CO₃)(BH₄)·7H₂O y obteniendo ácido fórmico, H₂CO₂, como subproducto de la reacción.³⁴ Sin embargo, en ausencia de disolvente y catalizador se producen formiatoborohidruros de potasio, K[H_xB(OCHO)_{4-x}] (x = 1–3), como principales productos.³⁵

También se sabe que los borohidruros de metales de transición como rodio, hierro, cromo, níquel y cobre son eficientes para la reducción directa de CO₂.^{36–44} Entre ellos, los borohidruros de cobre son los más estudiados.^{36,37,41,44} Uno de estos estudios revela que la formación del anión triformiatoborohidruro, [HB(OCHO)₃]⁻ y el dianión triformiatoborohidruro, [H₂B(OCHO)₃]²⁻, a partir del (phen)Cu(PPh₃)BH₄ y CO₂ es dependiente de la temperatura.⁴¹ También se ha investigado la reacción del complejo de cobre(I)-borohidruro, [(trifosfina)Cu(BH₄)], con CO₂, disulfuro de carbono, CS₂ y sulfuro de carbonilo, COS, bajo condiciones muy suaves para dar complejos de formiato, ditioformiato o tioformiato de cobre(I), respectivamente.⁴⁵

1.4. Estudios teóricos sobre la hidroboración del CO₂

Pese a todo el estudio experimental que hay relacionado con la hidroboración del CO₂, son pocos los estudios teóricos donde se describe el mecanismo de reacción mediante el cual se llevan a cabo estos procesos de hidroboración.^{46–50}

En 2016, Cantat y colaboradores,⁴⁸ estudiaron una nueva clase de “pares de Lewis frustrados” (FLP, por sus siglas en inglés) basado en nitrógeno/silicio intramoleculares, que activan y reducen de manera catalítica el CO₂ a metanol en presencia de boranos. Los autores informaron sobre la formación y estabilidad de aductos CO₂-FLP, estableciendo la estructura de estos aductos y la influencia del entorno electrónico y estérico en el silicio sobre la formación de los aductos. También se exploraron mecanismos alternativos, usando la teoría del funcional de la densidad (DFT), para explorar el papel de los aductos, CO₂-FLP, en la reducción catalítica del CO₂ con tres boranos diferentes (9-BBN, HBcat y HBpin, Figura 1.2). Se determinó que la distribución de productos es fuertemente dependiente del sustrato

utilizado en la reacción de hidroboreación reductiva de CO₂. Así, mientras el borano 9-BBN produce principalmente bis(boril)acetal reducido a cuatro electrones, el catecolborano forma metoxiborano reducido a seis electrones. Los cálculos sugieren que la facilidad de unión del segundo borano al intermediario Fe-O(CH₂)O-BR₂ es un factor importante en la formación de bis(boril)acetal. Además, la energía requerida para la eliminación de formaldehído (HCHO) determina la formación de metoxiborano.

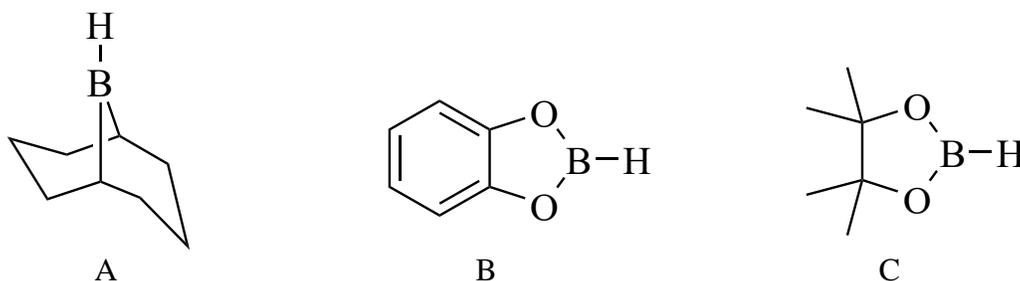


Figura 1.2. Estructura del 9-borabicyclo[3.3.1]nonano (A: 9-BBN), el catecolborano (B: HBcat) y el pinacolborano (C: HBpin)

En 2017, se estudió el mecanismo de reducción de CO₂ mediante el complejo HBpin catalizado por [Ru(CO)H(L)(PPh₃)₂].⁴⁷ Este estudio propone un mecanismo de transferencia de hidruro que implica cuatro etapas para la reducción del CO₂. Los resultados muestran que la formación de aductos de Lewis en todas las etapas del mecanismo permite la obtención de anillos más relajados en los estados de transición. El mecanismo propuesto tiene barreras de energía más bajas que los mecanismos directos no catalíticos de hidroboreación existentes.

En un reciente estudio computacional realizado en 2021, Zhang et al.⁴⁶ investigaron el mecanismo de la hidroboreación del CO₂ catalizado por complejos de tiofeno de níquel tipo pinzas con bis(fosfinito) (POCOP). Los resultados indicaron que la reacción ocurre a través de un proceso catalítico concertado que implica dos especies activas y la transferencia de hidruro por una especie de transporte. El proceso catalítico consta de cuatro ciclos: la formación de dos especies activas, la formación de una especie de transporte de transferencia de hidruro, la transferencia de hidruro CO₂ → HCOOBcat y la regeneración de las especies activas.

En el 2022, se reportó un estudio sobre la hidroboreación de CO₂ con HBpin a metil boronato catalizada por el complejo de manganeso, [Mn(Ph₂PCH₂SiMe₂)₂NH(CO)₂Br].⁵⁰ En

este estudio se emplea la DFT para investigar dos vías de reacción catalítica: la vía de asociación del grupo carbonilo y la vía de disociación del grupo carbonilo. Se encontró que el mecanismo de asociación del grupo carbonilo es más favorable que el mecanismo de disociación con una diferencia de energía de 27.0 kcal mol⁻¹. También se evaluó el efecto de diferentes ligantes *trans* en la actividad catalítica del complejo de manganeso, encontrando que los complejos aniónicos, [Mn^I-Br]⁻ y [Mn^I-H]⁻ tienen una mayor actividad catalítica.

Recientemente, se publicó un estudio sobre la hidrobtoración reductiva de CO₂ a través de un catalizador de hierro, Fe^{II}(H)₂(dmpe)₂.⁴⁹ Se determinó que la sustitución del hidruro, enlazado al átomo de hierro, por el oxígeno del grupo formiato de borilo es el paso determinante de la reacción. En el estudio se menciona que la mezcla de configuraciones electrónicas abiertas y cerradas en ciertos estados de transición puede reducir la barrera energética en la catálisis. Además, se encontró que los iones metálicos con configuraciones electrónicas abiertas son más reactivos que aquellos con configuraciones cerradas. Por otro lado, se identificó que la estereoespecificidad y la estabilización de las interacciones orbitales son los factores más importantes en la reducción de las barreras energéticas en las reacciones de hidrobtoración de CO₂.

Los estudios teóricos actuales relacionados con la hidrobtoración del CO₂, comprenden una serie de reacciones realizadas a elevadas temperatura o en presencia de catalizadores que ayudan a la activación del CO₂ y permiten disminuir las barreras de energía de activación. Pero no existen reportes en la literatura sobre un mecanismo de hidrobtoración de CO₂ que se haya realizado a temperatura ambiente y en ausencia de catalizador. Por esta razón, el trabajo publicado por Cummins y colaboradores⁸ tiene una gran relevancia porque en condiciones suaves y sin catalizadores ofrece una nueva vía para la conversión de CO₂ a compuestos orgánicos que contienen grupos formiato, los cuales tienen aplicación en diversos campos como la producción de biocombustibles, productos farmacéuticos y materiales poliméricos.⁵¹

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es elucidar el mecanismo de reacción de la reducción de CO₂ con NaBH₄, a temperatura ambiente, usando acetonitrilo como disolvente mediante la

Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), evaluando los efectos del disolvente en forma implícita y explícita. Así mismo, estudiar la reacción usando otros agentes reductores para entender la influencia del contraíón en el mecanismo de reacción.

1.5.2. Objetivos específicos

Como objetivos específicos de este trabajo tenemos:

- Estudiar el mecanismo de reacción en fase gaseosa.
- Evaluar la influencia del disolvente implícito (acetonitrilo, tetrahidrofurano y dimetilsulfóxido) en la reacción.
- Estudiar el mecanismo de reacción usando otras fuentes de borohidruro como, LiBH_4 , KBH_4 y NH_4BH_4 para entender la influencia del contraíón en las barreras de energía libre de activación.
- Valorar el efecto de una molécula de disolvente explícito en la reacción.

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA COMPUTACIONAL: ELUCIDACIÓN DE LOS MECANISMOS DE REACCIÓN

Los mecanismos de reacción proporcionan una descripción detallada de cómo ocurre una reacción química a nivel molecular. Incluyen el orden en que se rompen y forman enlaces, los intermediarios que se producen durante la reacción y el estado de transición de la reacción. Su comprensión y estudio nos permite identificar las etapas limitantes, los factores que afectan la velocidad de reacción y las condiciones óptimas para lograr un máximo rendimiento. Basado en esta comprensión, se puede llevar a cabo el diseño de rutas sintéticas eficientes, selectivas y económicamente viables para la producción de compuestos químicos de interés.⁵²

Para lograr un entendimiento detallado de los mecanismos de reacción es necesario entender que, en una reacción química, cada estructura está asociada a una energía potencial particular. De aquí surge el término de Superficie de Energía Potencial (PES, por sus siglas en inglés).

2.1. Superficies de energía potencial

Las Superficies de Energía Potencial son mapas multidimensionales que nos permiten visualizar y comprender las trayectorias y transformaciones químicas que de otra manera serían invisibles o difíciles de discernir.⁵³⁻⁵⁵

En un sistema molecular que consta de N núcleos, el número de coordenadas independientes que determinan completamente la PES (dimensionalidad de la PES) es igual a $3N - 6$ o $3N - 5$ si el sistema es lineal. Así, por ejemplo, en una molécula diatómica ($N=2$, Dimensión = $(3 \times 2) - 5 = 1$) donde el único parámetro geométrico que varía es la distancia de enlace, se obtiene una PES unidimensional representada por una línea recta.^{53,56}

En estas superficies, cada punto representa un arreglo particular de átomos, mientras que la altura refleja la energía potencial asociada a esa configuración. Podemos imaginarlo

como un recorrido por un terreno montañoso, con valles y picos, donde los valles representan estados estables y los picos corresponden a estados inestables (Figura 2.1).

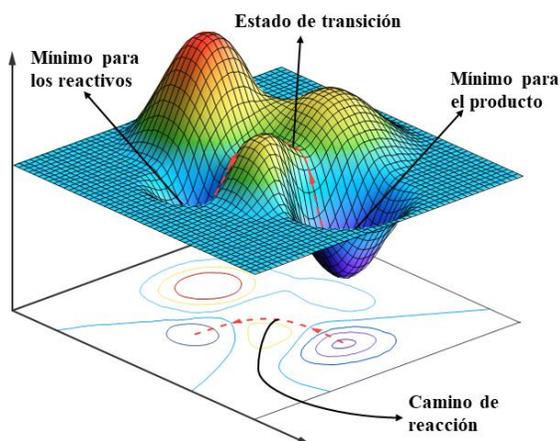


Figura 2.1. Un mapa de contorno 2D y la correspondiente superficie de energía potencial para una reacción hipotética, que ilustra los mínimos, los estados de transición y una de las vías de reacción.⁵⁷

Debido a la multidimensionalidad de la PES se dificulta su trazado para un sistema químico de más de dos átomos. Sin embargo, eso no nos impide explorarla para descubrir los senderos preferidos por las moléculas para transformarse de reactantes a productos. Estos senderos en la PES se pueden representar mediante un perfil de energía. Los perfiles de energía son superficies de energía unidimensional que definen a la energía en función de una coordenada de reacción, la cual indica el progreso del sistema de reactivos a productos (Figura 2.2).

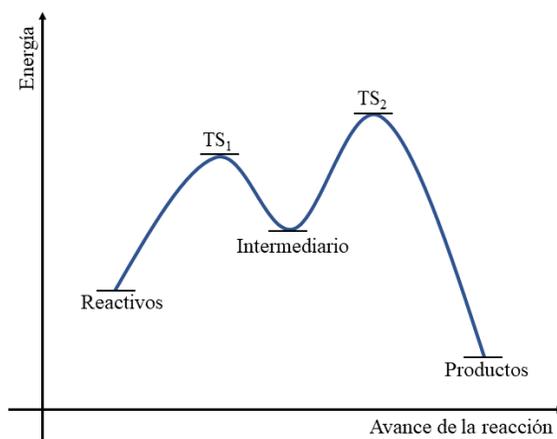


Figura 2.2. Perfil de energía con los puntos estacionarios: reactivo, estados de transición (TS_1 , TS_2), intermediario y producto.

En estos perfiles se indican los puntos estacionarios que se encontraron al explorar la PES, es decir, los mínimos (reactivos, intermediarios y productos) y los puntos de ensilladura (estados de transición). Es como si tuviéramos un plano detallado que nos muestra los atajos y desvíos que las moléculas siguen en su camino hacia la formación de nuevos enlaces y la ruptura de otros.

Matemáticamente, un punto estacionario en la PES es uno donde la primera derivada de la energía potencial para cada coordenada del sistema es cero ($\partial E/\partial q = 0$). La segunda derivada de la energía con respecto a las coordenadas atómicas distingue entre un mínimo y un estado de transición. Mientras que un mínimo es un mínimo en todas las direcciones de reacción ($\partial^2 E/\partial Q^2 > 0$), el estado de transición es un máximo a lo largo de la coordenada de reacción ($\partial^2 E/\partial q^2 < 0$) y un mínimo en otras direcciones ($\partial^2 E/\partial Q^2 > 0$).

Computacionalmente, estos puntos estacionarios se caracterizan a través de un análisis de frecuencia. El cálculo de frecuencia se realiza a partir de la diagonalización de la matriz Hessiana (la cual es una matriz de derivadas de segundo orden de la energía con respecto a las coordenadas atómicas). Por lo tanto, un punto de ensilladura de primer orden da lugar a un valor propio negativo que da como resultado una frecuencia imaginaria. En otras palabras, el análisis vibracional establece si la geometría optimizada corresponde a un estado de transición (una frecuencia imaginaria),⁵⁸ o un mínimo de energía (todas las frecuencias reales).

Actualmente, la Química Computacional basada en la Mecánica cuántica es una herramienta útil para dilucidar los mecanismos de las reacciones químicas al encontrar la ruta de reacción de energía más baja que conecta los reactivos con los productos a través de estados de transición e intermedios adecuados.

2.2. Localización de estados de transición

Una descripción completa de un mecanismo de reacción debe incluir todas las rutas posibles que podría seguir un reactivo. Sin embargo, una descripción tan detallada es un desafío debido a la necesidad de mapear una PES multidimensional. En cambio, se emplea comúnmente un enfoque simplificado llamado Teoría del Estado de Transición, el cual plantea que las reacciones químicas proceden siguiendo un camino de mínima energía (MEP, por sus siglas en inglés) en la PES, que conecta los reactivos con los productos.⁵⁹ Como ya

se mencionó, la configuración estructural que divide la PES en una región de reactivos y productos se conoce como estado de transición (TS, por sus siglas en inglés), y se encuentra en un máximo a lo largo de la coordenada de reacción ($\partial^2 E / \partial q^2 < 0$). Por lo tanto, la búsqueda de un TS debe comenzar en una región donde la coordenada de reacción ya tiene una curvatura negativa.

Existen varias metodologías para encontrar un TS. En este trabajo se utilizaron tres enfoques cuasi-newtonianos, que asumen implícitamente que la PES tiene forma cuadrática. La forma más sencilla de estimar la estructura de transición es suponer que cada átomo en una molécula se coloca entre la posición inicial (reactivo) y la posición final (producto). Este método es el Tránsito Sincrónico Cuadrático (QST, por sus siglas en inglés) desarrollado por Schlegel et al.^{60,61} y, en esencia, supone que las coordenadas del TS se encuentran a lo largo de una parábola que conecta el reactivo y el producto, por lo que el cálculo requiere geometrías optimizadas (QST2).

Una extensión lógica de lo anterior es QST3, en el que no solo se incluyen las geometrías del reactivo y del producto, sino que también se especifica una estructura de TS aproximada. Este método ayuda a explorar la ruta de reacción esperada, pero el cálculo también está sesgado por el usuario a partir del TS sugerido y potencialmente incorrecto. Las técnicas descritas son útiles para reacciones simples, pero son limitadas. La limitación más importante es que asumen reacciones de un solo paso o concertadas.

Para una reacción que tiene solo un estado de transición, pero el movimiento no es concertado (es decir, rompe un enlace y luego forma otro), es mejor usar geometrías iniciales hechas a mano, usando la experiencia química o la intuición. En ese sentido, el procedimiento habitual para optimizar el TS es el algoritmo de Berny.^{62,63}

Para una optimización precisa, es esencial que el usuario proporcione una estructura inicial razonable del TS, que podría obtenerse mediante una estimación intuitiva o bien mediante una serie de optimizaciones que permiten obtener una nueva estructura inicial, que sirva para buscar la estructura de transición utilizando enfoques más sofisticados. Este método es conocido como TS.

Por defecto, el algoritmo de optimización de Berny analiza el número de valores propios negativos en una matriz hessiana calculada en el primer punto del proceso de optimización (*calcfc*). Los valores propios negativos múltiples no serán un problema siempre

que uno de ellos sea significativamente mayor que todos los demás. El algoritmo de optimización sigue el valor propio más negativo (mayor), al mismo tiempo que reduce el gradiente de energía hasta llegar al punto de ensilladura o el estado de transición (un solo modo vibracional negativo). Sin embargo, si la optimización no tiene éxito después de n ciclos de optimización, definidos por el usuario, el trabajo se cancela y es necesario reiniciar la optimización nuevamente partiendo de otro TS tentativo.

2.3. Coordenada intrínseca de reacción

Para visualizar y comprender los cambios estructurales y energéticos que ocurren a medida que las moléculas se transforman de los reactivos a los productos, es necesario evaluar la ruta de energía más baja. Por lo tanto, es obligatorio verificar que la estructura ya identificada como TS conecte correctamente al reactivo con el producto. De aquí surge el concepto de camino de reacción (RP, por sus siglas en inglés). El RP es la curva en la PES obtenida al seguir el MEP desde el TS hacia los reactivos y productos.

El MEP se compone de dos caminos de descenso más pronunciado de reacción (SDRP, por sus siglas en inglés) que emergen de un punto de ensilladura en ambas direcciones (hacia adelante y hacia atrás) a lo largo del eje principal de curvatura negativa y entran en los dos mínimos de energía adyacentes, cada uno a lo largo del eje principal de menos curvatura.⁶⁴

Cuando hablamos del SDRP en coordenadas cartesianas ponderadas en masa,⁶⁵ nos referimos a la coordenada intrínseca de reacción (IRC, por sus siglas en inglés).

La ecuación diferencial que define la IRC⁶⁶ es:

$$\frac{dx_k^{IRC}}{ds} = \frac{g_k}{|g_k|} \quad (2.1)$$

donde x_k es un punto en la RP y g_k es el gradiente en coordenadas cartesianas ponderadas en masa. Su solución nos ofrece un método simple para encontrar un RP.

Como una primera aproximación de la ecuación 2.1 se puede dar una serie de pequeños pasos lineales con tamaño de paso s en la dirección de descenso:

$$\Delta x_k^{IRC} = x_{k+1} - x_k = -\frac{s g_k}{|g_k|} \quad (2.2)$$

El algoritmo de González-Schlegel⁶⁵ para seguir la IRC implica moverse por el RP en varios pasos con un tamaño de paso definido s . Específicamente, el proceso se inicia con

la estructura del estado de transición, como se muestra en la Figura 2.3. En un primer paso, se construye un punto inicial P_0 en el RP (mostrado en azul). Luego se construye un punto auxiliar (P_1) ubicado a $s/2$ de P_0 a lo largo de la tangente t (mostrado en naranja). Posteriormente, siguiendo la frecuencia imaginaria del estado de transición, se localiza una geometría de menor energía (P_2) con la ayuda de una hipersfera de radio $s/2$ centrada en P_1 . P_2 es el nuevo punto en el IRC.

El procedimiento se repite hasta alcanzar un mínimo de energía correspondiente a los reactivos o productos de interés. El algoritmo construye la ruta usando solo el vector de transición y los gradientes de energía. El camino resultante es continuo, diferenciable y cuadrático por partes.

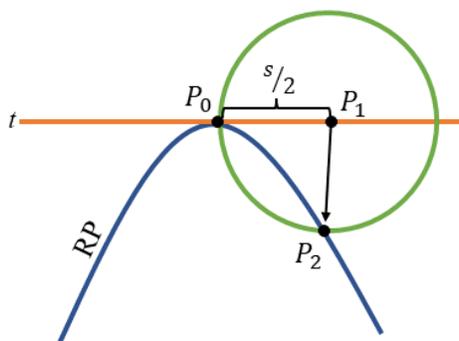


Figura 2.3. El método de la IRC. P_0 es el punto inicial del camino de la IRC, P_1 es el punto auxiliar construido y P_2 es el nuevo punto en la ruta de la IRC.

2.4. Modelo de solvatación basado en densidad

Las moléculas vecinas a un soluto en disolución pueden tener efectos drásticos en la estructura y propiedades de todo el sistema. Por lo tanto, es importante considerar los efectos del disolvente en el mecanismo de reacción. Estos efectos pueden considerarse de manera implícita mediante modelos de solvatación continuos. Sin embargo, para casos específicos, la inclusión de moléculas de disolvente explícito puede ser necesaria y los modelos de solvatación implícitos se vuelven insuficientes. La solvatación explícita también tiene sus inconvenientes, ya que puede resultar muy difícil hacer converger las propiedades a medida que aumenta el número de moléculas de disolvente explícito. Además, la PES del sistema explícitamente solvatado a menudo es plana y está salpicada de mínimos locales de diferentes estructuras de disolvente, lo que hace que las optimizaciones sean largas y tediosas.⁶⁷

En este trabajo, las reacciones discutidas ocurren en un ambiente líquido. La forma más apropiada de generar dicho medio es incluir una gran cantidad de moléculas de disolvente en los cálculos de optimización y frecuencia. Para este propósito, normalmente se usan modelos continuos implícitos para imitar las propiedades del disolvente a través de un potencial efectivo en el Hamiltoniano.

Los modelos más comunes se caracterizan por considerar el soluto encerrado en una cavidad de un medio continuo polarizable con una constante dieléctrica que depende del disolvente elegido. En otras palabras, la distribución de carga del soluto interactúa con la del disolvente. Aunque, para este último, la distribución de carga ha sido sustituida por un campo eléctrico continuo.

Algunos de estos modelos, son puramente electrostáticos y no contemplan la contribución a la energía que tiene la creación de las cavidades, ni las interacciones atractivas de van der Waals. El modelo de solvatación basado en densidad (SMD, por sus siglas en inglés) sí incluye dichas contribuciones, por lo que su uso se ha extendido.

Este modelo es una variación de los modelos de Truhlar e IEF-PCM (Modelo Polarizable Continuo con Formalismo de Ecuaciones Integrales). El SMD utiliza la densidad completa de electrones del soluto sin definir las cargas atómicas parciales, representando al disolvente como un medio dieléctrico con tensión superficial en el límite soluto-disolvente. Además, se basa en funciones paramétricas que toman como entrada propiedades físicas asociadas con un disolvente dado (como la constante dieléctrica, el índice de refracción, los parámetros de acidez y basicidad y coeficientes de tensión superficial), lo que garantiza una amplia cobertura de la funcionalidad del soluto y del disolvente (método universal).^{68,69}

SMD es el enfoque recomendado para calcular la energía libre de solvatación. La energía libre de solvatación estándar (ΔG_S°), es la energía libre de transferencia en estado estándar de la fase gaseosa a la fase condensada. En el SMD, la energía libre de solvatación en estado estándar se divide de la siguiente manera:⁶⁸

$$\Delta G_S^\circ = \Delta G_{ENP} + \Delta G_{CDS} + \Delta G_{conc}^\circ \quad (2.3)$$

El subíndice ENP en la ecuación 2.3 denota los componentes electrónicos (E), nucleares (N) y de polarización (P) de la energía libre. Si se supone que la geometría es la misma en la fase gaseosa y en la fase líquida, entonces el término ENP se convierte simplemente en un término de polarización electrónica (EP, por sus siglas en inglés). El

subíndice CDS se refiere al cambio de energía libre asociado con la cavitación del disolvente (C), los cambios en la energía de dispersión (D) y los posibles cambios en la estructura local del disolvente (S). El término final en la ecuación 2.3 representa el cambio de concentración entre el estado estándar de fase gaseosa y el estado estándar de fase líquida.

Como bien se ha descrito, este modelo separa la energía libre de solvatación en dos componentes principales. El primer componente es la contribución electrostática que surge de un tratamiento de campo de reacción autoconsistente, que implica la solución de la ecuación de Poisson no homogénea. Las cavidades para el cálculo electrostático están definidas por superposiciones de esferas con centro nuclear. El segundo componente se denomina término de estructura de disolvente de dispersión en cavidad y es la contribución que surge de las interacciones de corto alcance entre las moléculas de soluto y disolvente en la primera capa de solvatación. Esta contribución es una suma de términos que son proporcionales (con constantes de proporcionalidad dependientes de la geometría llamadas tensiones superficiales atómicas) a las áreas superficiales accesibles al disolvente de los átomos individuales del soluto⁶⁸.

El modelo SMD se aplica a cualquier disolvente o medio con descriptores que se conocen o se pueden estimar.

2.5. Detalles computacionales

La optimización de todas las geometrías durante la elucidación del mecanismo, en fase gas o en disolución de acetonitrilo, se realizó al nivel PBE0⁷⁰-D3/def2-TZVP⁷¹.

El funcional híbrido PBE0 se seleccionó debido a que tiene una buena precisión para las estructuras y propiedades moleculares a lo largo de toda la tabla periódica con una conexión directa con los principios físicos. Además, la disponibilidad de implementaciones de escalado lineal del modelo PBE0 permite el estudio de sistemas muy grandes y se pueden obtener predicciones energéticas precisas para moléculas relativamente pequeñas utilizando técnicas de extrapolación. Esto lo convierte en un funcional confiable para una amplia gama de sistemas químicos.⁷⁰ Sin embargo, PBE0 no puede describir completamente la correlación electrónica de largo alcance, también conocida como fuerzas de dispersión. Por lo tanto, para una mejor caracterización energética y geométrica, se incluyó el método D3 desarrollado por Grimme (una de las correcciones de la dispersión).⁷²

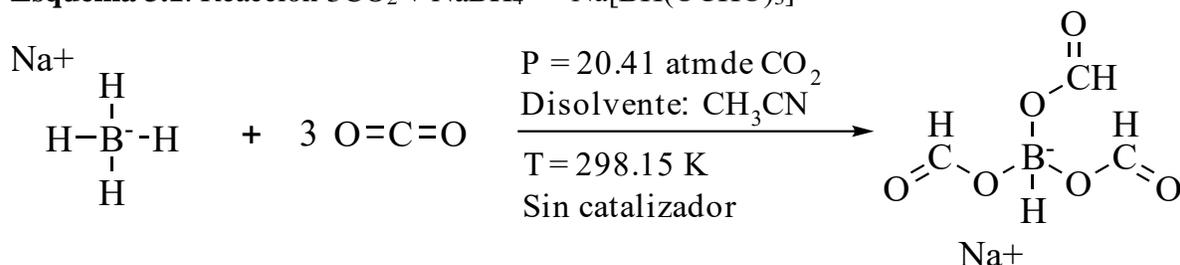
La elección del conjunto base (serie de funciones matemáticas utilizadas para describir la forma de los orbitales en un átomo) se realizó siguiendo la regla general que plantea que las energías y las geometrías convergen bastante bien en el nivel DFT cuando se utiliza un conjunto de base triple zeta polarizado balanceado como el def2-TZVP de la familia Ahlrichs,⁷¹ que también tiene la ventaja de que todos los elementos químicos involucrados en nuestro sistema de estudio están disponibles. Además, en una publicación reciente sobre las mejores prácticas en los protocolos de DFT se plantea que la combinación del funcional híbrido PBE0 con un conjunto base triple zeta da resultados precisos para el cálculo de frecuencias y geometrías, además de dar resultados confiables para las energías de reacción. Por estas razones, def2-TZVP fue el conjunto base elegido.

También las frecuencias vibracionales armónicas se calcularon para determinar la naturaleza de cada punto estacionario, es decir, si es un mínimo o un estado de transición. Se consideraron los efectos del disolvente (acetonitrilo) vía el modelo de solvatación SMD.^{68,69} Las energías libres de Gibbs se calcularon a 298.15 K y 1 atm al mismo nivel. Con el método de la IRC^{65,66,73} se garantizó que cada estado de transición conecta correctamente los reactivos y productos correspondientes. Todos los cálculos se realizaron en *Gaussian 16*.⁷⁴

CAPÍTULO III: MECANISMO DE REDUCCIÓN DE CO₂ CON NaBH₄

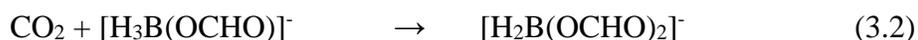
El trabajo experimental de Cummins et al. reportó la reducción de 3 equivalentes de CO₂ usando borohidruro de sodio como agente reductor (Esquema 3.1). La reacción se llevó a cabo en acetonitrilo bajo 300 psi (20.41 atm) de CO₂ en un recipiente de alta presión revestido de vidrio a temperatura ambiente.

Esquema 3.1. Reacción $3\text{CO}_2 + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{Na}[\text{BH}(\text{OCHO})_3]$



3.1. Mecanismo de reducción del CO₂ con BH₄⁻ en fase gaseosa

Iniciamos estudiando el mecanismo de reacción entre el CO₂ y el anión borohidruro (BH₄⁻) en fase gaseosa, sin considerar el contraión (Na⁺). La formación del producto esperado ocurre mediante tres reacciones concertadas.



En 3.1, el anión BH₄⁻ reacciona con el CO₂, lo que conlleva a la pérdida de la estructura lineal de este último. Al igual que en la reacción de hidroborcación convencional, ocurre la formación de un estado de transición formado por un anillo de cuatro miembros, **TS₁**, en donde el átomo de hidrógeno y el BH₃ tienen una adición *syn* al enlace π, C=O del CO₂. El **TS₁** incluye simultáneamente la transferencia de un hidruro al átomo de carbono del CO₂ y el enlace de un átomo de oxígeno del CO₂ al átomo de boro para formar el formiatoborohidruro (**1**, [H₃B(OCHO)]⁻). Esta primera reacción es exérgica respecto a los

reactivos ($\Delta G_{\text{rxn}} = 17.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) con una barrera de energía de $23.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Para la formación del diformiatoborohidruro (**2**, $[\text{H}_2\text{B}(\text{OCHO})_2]^-$), **1** reacciona con una segunda molécula de CO_2 (reacción 3.2). Esta reacción procede vía el **TS₂**, un estado de transición análogo al **TS₁**, que involucra la transferencia del hidruro para formar un grupo formiato y el enlace de un átomo de oxígeno al átomo de boro. Este paso procede con una barrera de $20.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. En la última reacción, se forma el triformiatoborohidruro (**3**, $[\text{HB}(\text{OCHO})_3]^-$) a partir de **2** y CO_2 . Como en los pasos anteriores, la reacción es concertada e implica un estado de transición con un anillo de cuatro miembros, **TS₃**. Esta reacción es exérgica ($\Delta G_{\text{rxn}} = 16.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) y la barrera de energía libre asociada a este paso de reacción es de $24.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ver Figura 3.1).

De la teoría de Eyring sabemos que las reacciones con una barrera energética de aproximadamente 23 kcal mol^{-1} o menos proceden rápidamente a temperatura ambiente. Por lo tanto, el mecanismo propuesto para la obtención de **3** es energéticamente viable en fase gas.

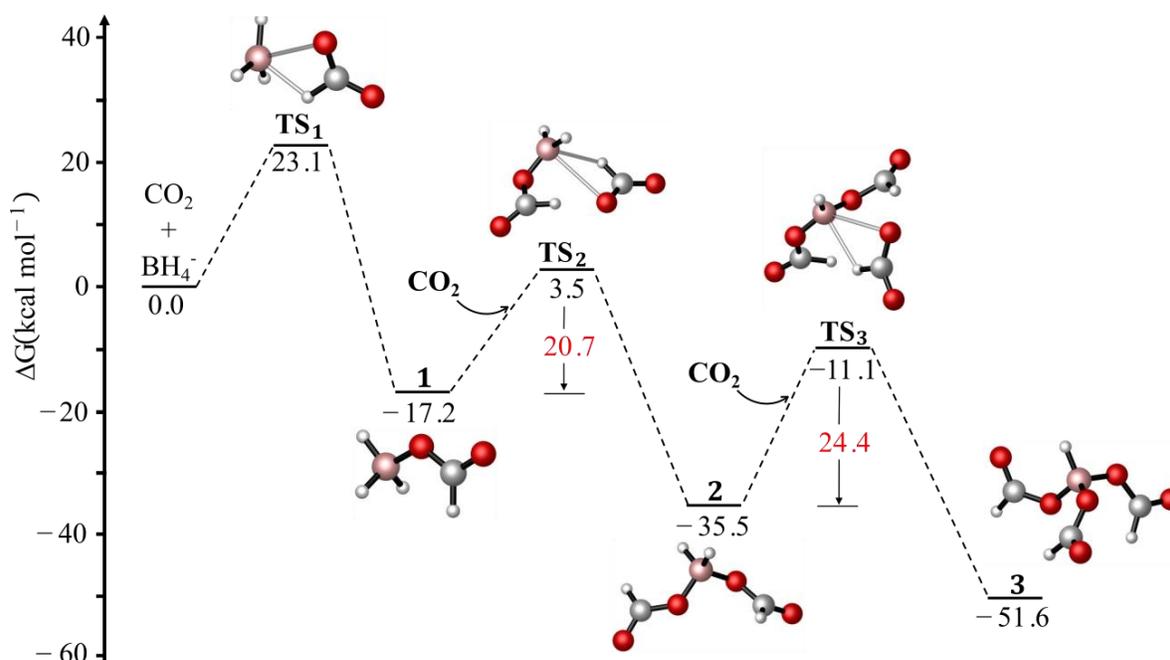


Figura 3.1. Perfil de energía del mecanismo de reacción de CO_2 y BH_4^- en fase gaseosa, calculado al nivel de teoría PBE0-D3/def2-TZVP y 298.15 K. Los valores de energías libres de Gibbs son dados en kcal mol^{-1} . Los átomos de O, B, H y C se representan en rojo, rosa, blanco y gris, respectivamente.

3.2. Mecanismo de reducción del CO₂ con BH₄⁻ en disolución de acetonitrilo

Para estudiar esta reacción en disolución, se consideró el acetonitrilo (CH₃CN, $\epsilon = 35.688$) como disolvente implícito usando el modelo SMD. Al igual que en fase gaseosa, la reacción ocurre mediante tres reacciones concertadas, como se muestra en la Figura 3.2. Sin embargo, la formación de **1** es 13.3 kcal mol⁻¹ menos exergónica en CH₃CN que en la fase gas. La barrera de energía libre TS₁₋₁ también tiene un incremento de 12.9 kcal mol⁻¹ respecto a la fase gaseosa. Luego, mientras la formación de **2** vía TS₂₋₁ involucra un ligero incremento de la barrera de energía de 3.1 kcal mol⁻¹, la formación de **3** tiene una barrera (TS₃₋₁) que es 2.3 kcal mol⁻¹ menor que en la fase gas. Por lo tanto, el disolvente tiene un efecto significativo sobre la barrera de energía libre de activación de la primera reacción (TS₁₋₁), haciéndola energéticamente inviable a temperatura ambiente.

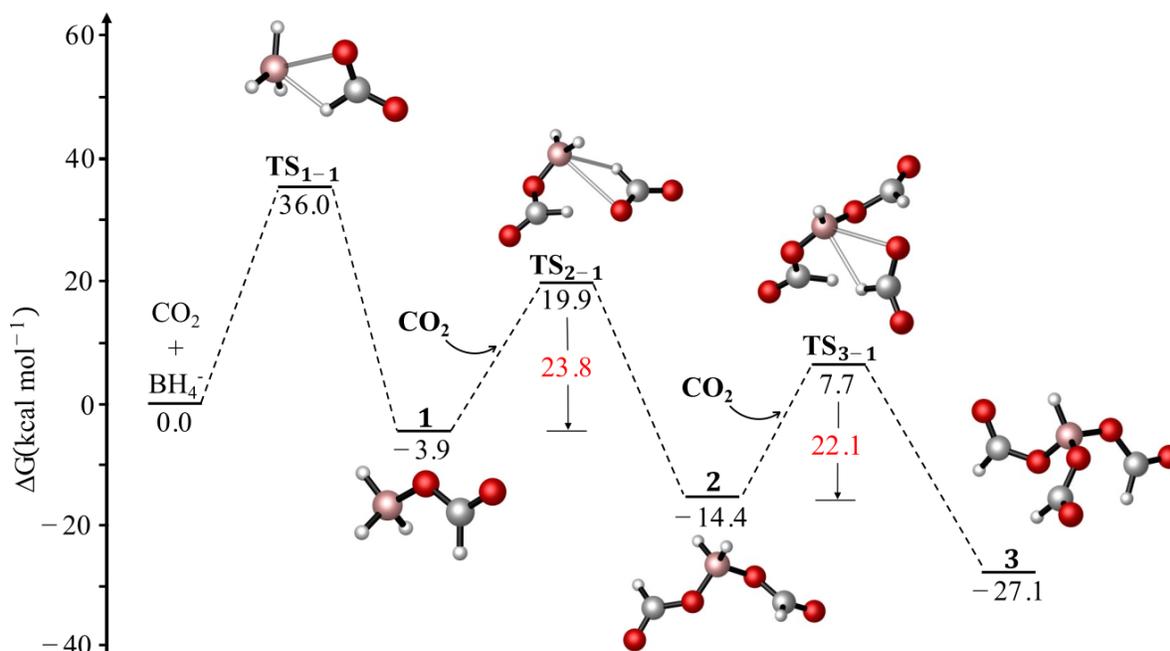


Figura 3.2. Perfil de energía del mecanismo de reacción de CO₂ y BH₄⁻ calculado al nivel de teoría SMD-PBE0-D3/def2-TZVP a 298.15 K, que incluye la solvatación implícita en acetonitrilo. Los valores de energías libres de Gibbs son dados en kcal mol⁻¹.

3.2.1. Efecto del disolvente implícito en el mecanismo de reacción

Dado que la barrera de energía libre obtenida para la formación de **1** no es viable a temperatura ambiente, se decidió evaluar el efecto del disolvente implícito en la reacción. Para ello, se estudió la reacción en agua (H₂O, $\epsilon=78.355$, disolvente más polar que el CH₃CN

con $\epsilon = 35.688$), dimetilsulfóxido (DMSO, $\epsilon = 46.826$, disolvente ligeramente más polar que el CH_3CN) y tetrahidrofurano (THF, $\epsilon = 7.4257$, disolvente menos polar que el CH_3CN). En H_2O , fallaron todos nuestros intentos por estabilizar un TS. Experimentalmente, se reportó que la transformación de CO_2 a formiato en agua usando NaBH_4 compite con la hidrólisis del anión borohidruro.^{8,33} Lo que sugiere que usar disolventes polares próticos no aprovecha todo el potencial del NaBH_4 para reducir el CO_2 a triformiato.

En DMSO y THF (ver Figuras 1 y 2 del Anexo 1) las tres reacciones ocurren en forma concertada vía estados de transición de anillos de cuatro miembros. Sin embargo, las barreras de energía libre de activación para la formación de **1**, **2** y **3**, son ligeramente superiores a las obtenidas en CH_3CN , lo cual indica que la naturaleza del disolvente implícito no influye en el mecanismo de reacción. En la Tabla 1 se puede apreciar una comparación de las barreras de energía libre de activación para las tres reacciones concertadas, tanto en fase gaseosa como en DMSO, CH_3CN y THF.

Tabla 1. Comparación de las barreras de energía libre de activación (kcal mol^{-1}) para la reacción de reducción de CO_2 con BH_4^- , en fase gaseosa y en disolución.

ΔG^\ddagger	Fase Gas	DMSO	CH_3CN	THF
(1)	23.1	37.8	36	36.6
(2)	20.7	24.8	23.8	25.1
(3)	24.4	22.5	21.9	23.5

3.3. Efecto del Na^+ en el mecanismo de reducción del CO_2 con BH_4^-

Considerando ahora la reducción de CO_2 con NaBH_4 , se puede evaluar la influencia que tiene el catión sodio (Na^+) en este mecanismo. Se encontró que el Na^+ cataliza la captura y deformación del CO_2 , ya que reduce la barrera de energía libre de activación para la primera reacción en $13.9 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Al observar la Figura 3.3 vemos que, a diferencia del caso anterior con BH_4^- , la primera reacción ocurre en dos pasos. En el primer paso, se da la interacción entre el Na^+ y uno de los átomos de oxígeno del CO_2 vía **TS₁₋₄**, dando lugar a la pérdida de su geometría lineal y a la transferencia de un hidruro del BH_4^- al átomo de carbono del CO_2 para formar el grupo formiato. En este primer paso se forma un intermediario (**Int₁**) que involucra la estabilización de la molécula de formiato de sodio (NaOCHO) y de borano (BH_3). La formación de este intermediario es endergónica ($20.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) respecto a los reactivos e involucra una barrera de energía libre de $22.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. El segundo paso que conduce a la formación del formiatoborohidruro de sodio (**1-1**, $\text{Na}[\text{H}_3\text{B}(\text{OCHO})]$) mediante **TS₂₋₄** tiene una pequeña barrera de $2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ en donde un átomo de oxígeno del CO_2 se une al átomo de boro. **1-1** es $8.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ más estable que los reactantes.

Para obtener el diformiatoborohidruro de sodio (**2-1**, $\text{Na}[\text{H}_2\text{B}(\text{OCHO})_2]$), **1-1** reacciona con CO_2 vía un mecanismo concertado a través de **TS₃₋₄**. En **TS₃₋₄**, la transferencia del hidruro para formar un grupo formiato y el enlace de un átomo de oxígeno al átomo de boro ocurren de manera simultánea. Este paso tiene una barrera razonable de $21.2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Por último, la formación del triformiatoborohidruro de sodio (**3-1**, $\text{Na}[\text{HB}(\text{OCHO})_3]$) ocurre en dos pasos a partir de la reacción entre **2-1** y una molécula de CO_2 . Primero, **2-1** transfiere un hidruro desde el átomo de boro al átomo de carbono del CO_2 vía **TS₄₋₄**, para formar un tercer grupo formiato. En este primer paso se forma un intermediario (**Int₃**) en donde el Na^+ se coordina al grupo formiato (OCHO^-) y al diformiatoborano (DFB). **TS₄₋₄** tiene una barrera baja de $13.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ y **Int₃** es ligeramente menos estable que **2-1** ($0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$). El segundo paso conduce a la formación de **3-1**, mediante **TS₅₋₄** en donde se une un átomo de oxígeno del grupo formiato al átomo de boro del DFB con una barrera de energía muy baja ($\Delta G^\ddagger = 3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). La reacción general es altamente exergónica ($\Delta G_{\text{rxn}} = 32.6 \text{ kcal mol}^{-1}$).

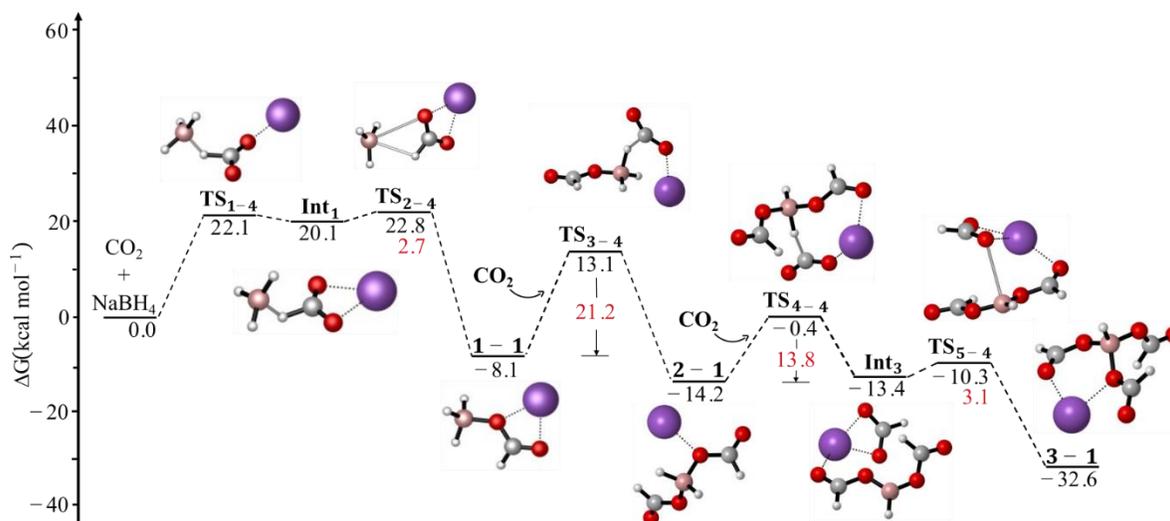


Figura 3.3. Perfil de energía libre del mecanismo de reacción de CO_2 y NaBH_4 en disolución de acetonitrilo, calculado al nivel de teoría SMD/PBE0-D3/def2-TZVP y 298.15 K. Los valores de energías libres de Gibbs están dados en kcal mol^{-1} . En morado está representado el átomo de sodio.

3.3.1. Efecto de otros cationes

Cummins y col.⁸ reportaron que esta reacción no requiere la presencia de un catión de metal alcalino fuertemente coordinado para obtener rendimientos similares a los obtenidos con Na^+ . Por lo tanto, se probó el mecanismo para otros cationes con el objetivo de demostrar que realmente la naturaleza del catión no influye en el mecanismo de reacción; es decir, sin importar la fuente de borohidruro utilizada, el mecanismo ocurre con barreras similares. Para ello, se estudió el mecanismo con el catión litio (Li^+), potasio (K^+) y amonio (NH_4^+). Cada uno de estos mecanismos son discutidos en las siguientes secciones.

3.3.1.1. Mecanismo de reducción del CO_2 con LiBH_4

En la Figura 3.4 se muestra que a partir de LiBH_4 y CO_2 , la formación del formiatoborohidruro de litio (**1-2**, $\text{Li}[\text{H}_3\text{B}(\text{OCHO})]$) ocurre concertadamente vía **TS1-5**. Como en el caso anterior con Na^+ , el Li^+ prefiere coordinarse a uno de los átomos de oxígeno del CO_2 , mientras el BH_4^- transfiere un hidruro y une su átomo de boro a los átomos de carbono y oxígeno del CO_2 , respectivamente, para formar el grupo formiato. La barrera de

este paso es $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ menor que la correspondiente para el caso anterior con Na^+ (**TS1-4**, Figura 3.3).

La obtención del diformiatoborohidruro de litio (**2-2**, $\text{Li}[\text{H}_2\text{B}(\text{OCHO})_2]$) sigue también un mecanismo concertado (**TS2-5**) que involucra la transferencia del hidruro para formar un grupo formiato y el enlace de un átomo de oxígeno al átomo de boro de manera simultánea. Comparada a **TS3-4** (Figura 3.3), **TS2-5** es $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ más alta.

Por último, al reaccionar **2-2** con CO_2 se forma el triformiatoborohidruro de litio (**3-2**, $\text{Li}[\text{HB}(\text{OCHO})_3]$). Esta reacción procede en dos pasos como en el caso con Na^+ (Figura 3.3). El primer paso (**TS3-5**) es la transferencia de un hidruro de **2-2** al átomo de carbono del CO_2 para formar el grupo formiato en el intermediario **Int3-1**. El segundo paso conduce a la formación de **3-2**, mediante **TS4-5** que enlaza un átomo de oxígeno del grupo formiato con el átomo de boro del DFB. Estas dos últimas barreras (**TS3-5** y **TS4-5**) tienen valores de 13.3 y $4.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente, siendo similares al caso anterior con Na^+ (**TS4-4** y **TS5-4**, Figura 3.3).

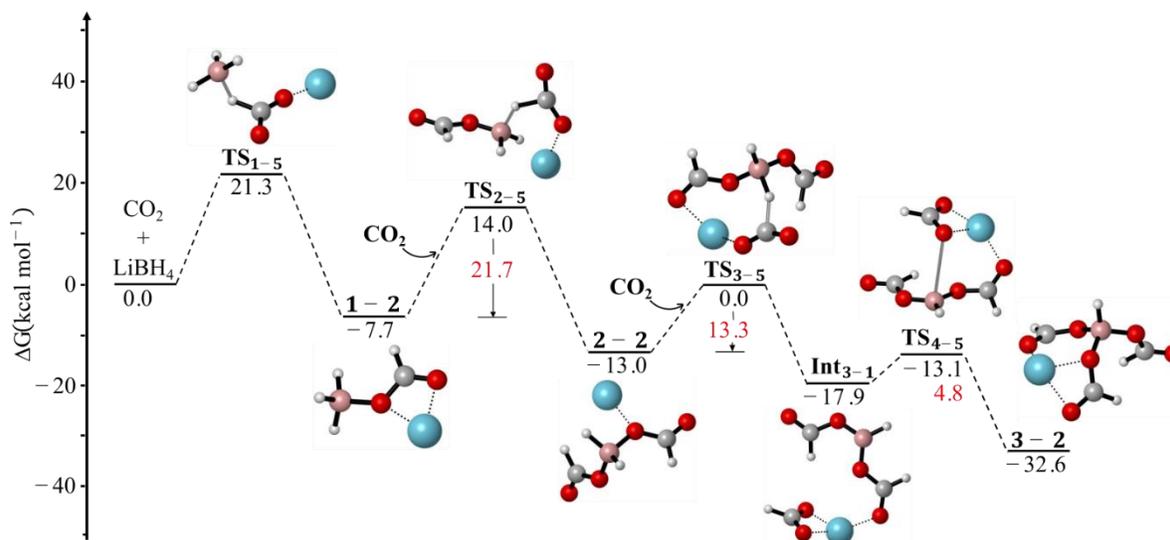


Figura 3.4. Perfil de energía libre del mecanismo de reacción de CO_2 y LiBH_4 en disolución de acetonitrilo, calculado al nivel de teoría SMD/PBE0-D3/def2-TZVP y 298.15 K. Los valores de energías libres de Gibbs son dados en kcal mol^{-1} . En azul celeste está representado el átomo de litio.

3.3.1.2. Mecanismo de reducción del CO₂ con KBH₄

La Figura 3.5 nos muestra el perfil de energía del mecanismo de reacción entre el KBH₄ y CO₂. Al igual que en el mecanismo con el Na⁺, la primera y la última reacción ocurren en dos pasos, mientras que la segunda es concertada. En la primera reacción, el K⁺ induce una barrera de 21.4 kcal mol⁻¹, vía **TS1-6**, que es muy similar a **TS1-5** (21.3 kcal mol⁻¹ con Li⁺, Figura 3.4) y ligeramente menor a **TS1-4** (22.1 kcal mol⁻¹ con Na⁺ Figura 3.3). El segundo paso de esta primera reacción conduce a la formación del formiatoborohidruro de potasio (**1-3**) vía **TS2-6** con una barrera de 5.0 kcal mol⁻¹. En la segunda reacción que da lugar a la obtención del diformiatoborohidruro de potasio (**2-3**) a través de **TS3-6**, la ΔG^\ddagger para los estados de transición **TS3-6** y **TS3-4** (con Na⁺) es de sólo 0.2 kcal mol⁻¹. La última reacción, que forma triformiatoborohidruro de potasio (**3-3**) con **2-3** y CO₂, no se favorece con la presencia del catión K⁺. Aunque ocurre en dos pasos y el segundo de ellos tiene una barrera muy baja (**TS5-6**, $\Delta G^\ddagger = 1.1$ kcal mol⁻¹), el primer paso (**TS4-6**) tiene una barrera de energía libre de 22.4 kcal mol⁻¹, que es alrededor de ~10 kcal mol⁻¹ más alta que en el caso del Na⁺ y Li⁺ (**TS4-4** y **TS3-5**, Figuras 3.3 y 3.4)

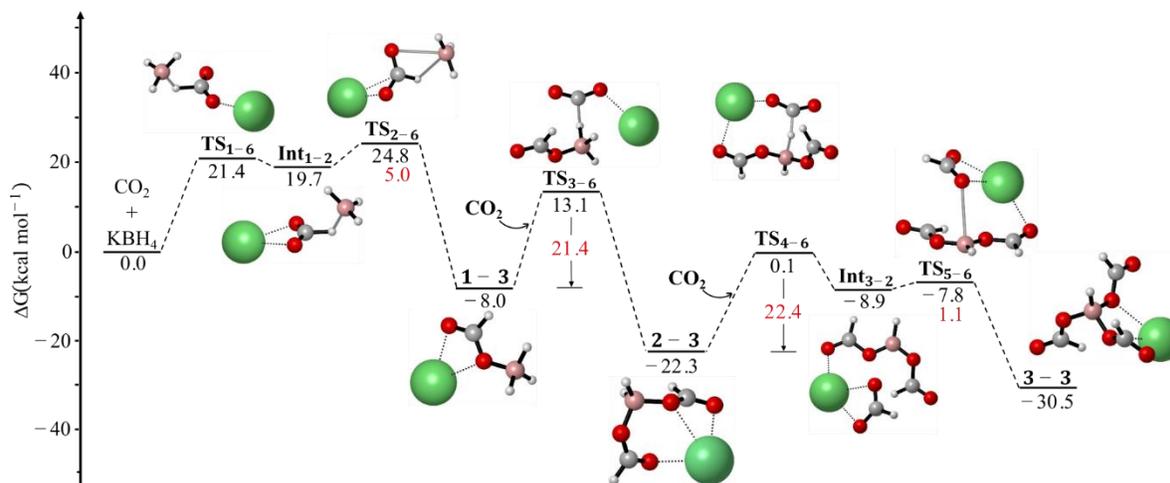


Figura 3.5. Perfil de energía libre del mecanismo de reacción de CO₂ y KBH₄ en disolución de acetonitrilo, calculado al nivel de teoría SMD/PBE0-D3/def2-TZVP y 298.15 K. Los valores de energías libres de Gibbs son dados en kcal mol⁻¹. En verde está representado el átomo de potasio.

3.3.1.3. Mecanismo de reducción del CO₂ con NH₄BH₄

En la reducción de CO₂ con NH₄BH₄, las tres reacciones siguen un mecanismo concertado, como se muestra en la Figura 3.6. La formiatoborohidruro de amonio (**1-4**) ocurre, vía **TS₁₋₇** y es exergónico respecto a los reactivos con una barrera de 21.2 kcal mol⁻¹. Esta primera barrera de energía es muy similar a la obtenida en el mecanismo con Na⁺ (**TS₁₋₄**, $\Delta G^\ddagger = 22.1$ kcal mol⁻¹), Li⁺ (**TS₁₋₅**, $\Delta G^\ddagger = 21.3$ kcal mol⁻¹) y K⁺ (**TS₁₋₄**, $\Delta G^\ddagger = 21.2$ kcal mol⁻¹).

La obtención del diformiatoborohidruro de amonio (**2-4**) a partir de **1-4** y CO₂, ocurre a través de **TS₂₋₇** con una barrera de 18.1 kcal mol⁻¹. Este paso de reacción se ve favorecido por la presencia del NH₄⁺ ya que la barrera de energía libre es ~4 kcal mol⁻¹ más baja con respecto a los mecanismos anteriores (**TS₃₋₄**, **TS₂₋₅** y **TS₃₋₆**, Figuras 3.3, 3.4 y 3.5).

Por último, la formación del triformiatoborohidruro de amonio (**3-4**) ocurre mediante **TS₃₋₇**. Al igual que en el caso del K⁺ el NH₄⁺ no favorece la formación de **3-4** ya que la barrera del tercer paso de reacción es aproximadamente 9 kcal mol⁻¹ más alta en comparación con el Na⁺ y el Li⁺ (**TS₄₋₄** y **TS₃₋₅**, Figuras 3.3 y 3.4). Esto no significa que no se pueda formar el producto, pero es probable que se obtenga experimentalmente una mezcla de diformiato y triformiato.

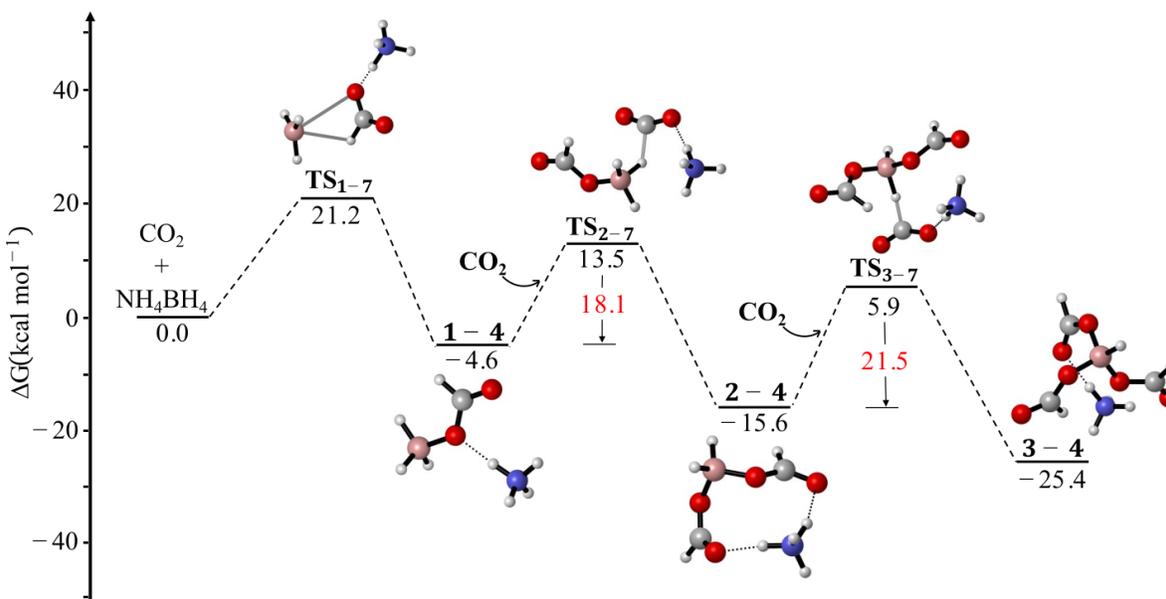


Figura 3.6. Perfil de energía libre del mecanismo de reacción de CO₂ y NH₄BH₄ en disolución de acetonitrilo, calculado al nivel de teoría SMD/PBE0-D3/def2-TZVP y 298.15

K. Los valores de energías libres de Gibbs son dados en kcal mol^{-1} . En azul está representado el átomo de N.

Al analizar los perfiles de energía de las reacciones anteriores y al comparar las barreras para cada paso de reacción, es claro que la naturaleza del contraión no influye en las barreras de energía libre para cada paso de reacción, comprobando que la reactividad del CO_2 es inherente al anión borohidruro. También, se comprueba que el tamaño del catión tiene una influencia significativa en la formación de intermediarios y los posibles TSs.

3.4. Efecto del disolvente explícito en el mecanismo de reducción del CO_2 con NaBH_4

Por último, se probó la influencia que tiene una molécula del disolvente de manera explícita en la reacción de hidroborcación del CO_2 . Esto muestra que la combinación del catión Na^+ con una molécula de acetonitrilo explícito cataliza la reacción ya que reduce la barrera de energía de activación (**TS1-9**) para la primera reacción en $17.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ en comparación con el mecanismo en solamente solución de acetonitrilo implícito (**TS1-1**, Figura 3.2).

La Figura 3.7 nos muestra que la primera reacción, al igual que en el mecanismo con únicamente el Na^+ , ocurre en dos pasos. En el primer paso, vía **TS1-9**, se da la formación del grupo formiato con una barrera de energía libre de $18.2 \text{ kcal mol}^{-1}$; es decir, una barrera que es $\sim 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ más baja que la reportada en la Figura 3.3 para el caso de **TS1-4**. En este primer paso se forma un intermediario (**Int1-3**) que es $3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ más estable que el **Int1** (Figura 3.3). El segundo paso conduce a la formación del formiatoborohidruro de sodio (**1-6**), mediante un estado de transición de un anillo de cuatro miembros (**TS2-9**). Este paso es $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ más exergónico que el producto **1-1** (Figura 3.3) del mecanismo que no tiene el disolvente explícito.

A diferencia del mecanismo con el Na^+ , la obtención del diformiatoborohidruro de sodio (**2-6**) ocurre en dos pasos. En el primero vía un **TS3-9** se forma un intermediario (**Int2-3**) en el cual el Na^+ se coordina al grupo formiato (OCHO^-) y la molécula de formiatoborano (FB). La formación de este intermediario es endergónica ($10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) respecto a los reactivos e involucra una barrera de energía libre de $17.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ la cual es $4.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ más pequeña que la **TS3-4** (Figura 3.3). La formación de **2-6** ocurre vía **TS4-9** con una

pequeñísima barrera de energía libre correspondiente a $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. El diformiato obtenido es $11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ más estable que el **2-1** obtenido en el mecanismo sin disolvente explícito.

Todos nuestros intentos por capturar algún TS relacionado con la obtención del trifomiatoborohidruro de sodio (**3-6**) han fallado. Se sigue trabajando en ello aún. Lo anterior muestra que la presencia del disolvente explícito tiene un efecto indirecto en la estabilización de los intermediarios, TSs y productos de reacción. Esto puede deberse a las interacciones soluto-disolvente. La molécula de acetonitrilo puede interactuar con los reactivos o productos a través de interacciones no covalentes. Estas interacciones soluto-disolvente podrían ayudar a estabilizar los productos y disminuir las barreras de energía de reacción.

También esto puede ser indicativo de que la capa de solvatación alrededor del ion sodio puede contribuir a la estabilización de los productos, al mantener una distribución favorable de cargas eléctricas y reducir las repulsiones electrostáticas.

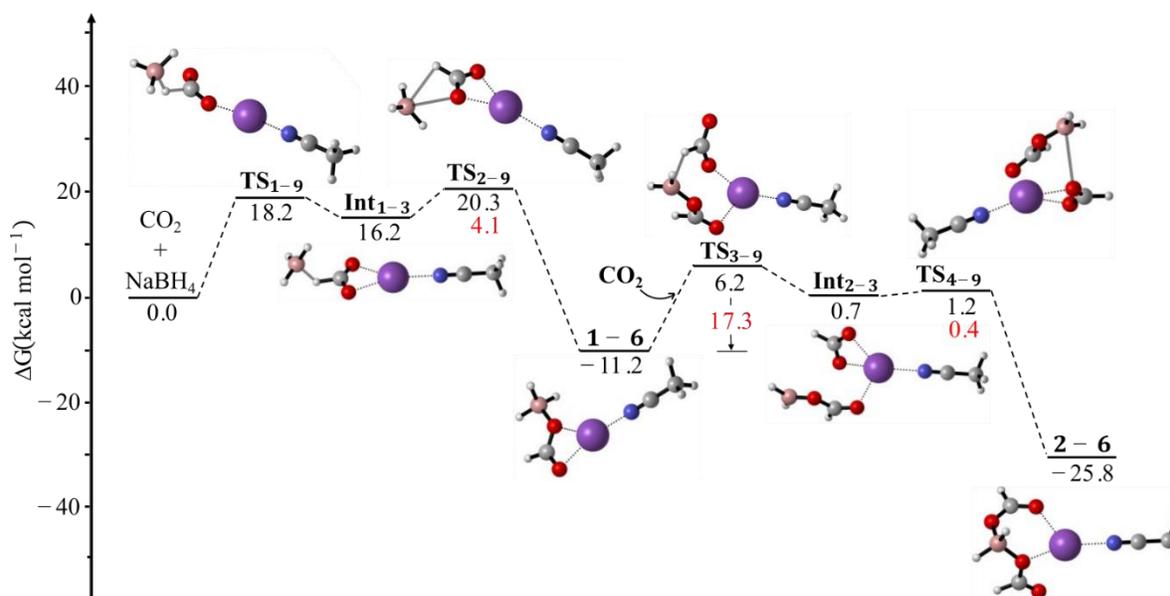


Figura 3.7. Perfil de energía libre del mecanismo de reacción de CO₂ y NaBH₄ con una molécula de acetonitrilo explícito, calculado al nivel de teoría SMD/PBE0-D3/def2-TZVP y 298.15 K. Los valores de energías libres de Gibbs son dados en kcal mol^{-1} .

Capítulo IV: Conclusiones y Perspectivas de trabajo

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE TRABAJO

La reducción del CO_2 con NaBH_4 ocurre mediante tres reacciones de hidrobtoración produciendo primero el formiatoborohidruro, luego el diformiatoborohidruro y, por último, el triformiatoborohidruro, tanto en fase gas como en disolución de acetonitrilo. A partir de CO_2 y BH_4^- , la formación de estos formiatoborohidruros siguen mecanismos concertados tanto en fase gas como en disolución. Se estudió la influencia de otros disolventes, como el H_2O , THF y el DMSO, encontrando que la naturaleza del disolvente implícito no influye en el mecanismo de reacción, ya que las barreras de energía de reacción son comparables con las obtenidas en el mecanismo con acetonitrilo. Además, al evaluar la influencia del contraión (Na^+) se apreció una disminución de la barrera de energía libre del primer paso de reacción de aproximadamente $13.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, lo cual indica que el Na^+ cataliza la reacción de hidrobtoración de CO_2 . Se estudió también el efecto de otros cationes, como Li^+ , K^+ y NH_4^+ determinando que, aunque la naturaleza del catión afecta la estabilización de los intermediarios y los estados de transición, no influye significativamente en las barreras de energía libre de activación para cada paso de reacción. Así mismo, el disolvente participa explícitamente en el mecanismo de reacción, interactuando con el contraión y estabilizando los estados de transición, reduciendo $\sim 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ las barreras de energía libre.

En trabajos futuros se pretende realizar un estudio de la microsolvatación del catión sodio, para determinar su verdadero papel en el mecanismo de reacción. Además, elucidar otros mecanismos de hidrobtoración de CO_2 que involucren diferentes agentes reductores y condiciones de reacción suaves.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Keith, D. W. Why Capture CO₂ from the Atmosphere? *Science* (1979) **2009**, 325 (5948), 1654–1655.
- (2) Benson, S. M.; Orr, F. M. Carbon Dioxide Capture and Storage. *MRS Bull.* **2008**, 33 (4), 303–305.
- (3) Cuéllar-Franca, R. M.; Azapagic, A. Carbon Capture, Storage and Utilisation Technologies: A Critical Analysis and Comparison of Their Life Cycle Environmental Impacts. *J. CO₂ Util.* **2015**, 9, 82–102.
- (4) Page, S. C.; Williamson, A. G.; Mason, I. G. Carbon Capture and Storage: Fundamental Thermodynamics and Current Technology. *Energy Policy* **2009**, 37 (9), 3314–3324.
- (5) Markewitz, P.; Kuckshinrichs, W.; Leitner, W.; Linssen, J.; Zapp, P.; Bongartz, R.; Schreiber, A.; Müller, T. E. Worldwide Innovations in the Development of Carbon Capture Technologies and the Utilization of CO₂. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 (6), 7281–7305.
- (6) Petros, P.; Moore, D. Comparing Industrial and Biotechnological Solutions for Carbon Capture and Storage. In *Aquaculture: Ocean Blue Carbon Meets UN-SDGS*; Springer, 2022; pp 177–216.
- (7) Adhikary, A.; Saha, S.; Kumar, N. S.; Oliver, A. G.; Krause, J. A.; Guan, H. Pitfalls for POCOP-Type Palladium Pincer Complexes in Catalytic Reduction of CO₂ with Catecholborane. *Organometallics* **2023**.
- (8) Knopf, I.; Cummins, C. C. Revisiting CO₂ Reduction with NaBH₄ under Aprotic Conditions: Synthesis and Characterization of Sodium Triformatoborohydride. *Organometallics* **2015**, 34 (9), 1601–1603.
- (9) Chakraborty, S.; Zhang, J.; Krause, J. A.; Guan, H. An Efficient Nickel Catalyst for the Reduction of Carbon Dioxide with a Borane. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (26), 8872–8873.
- (10) Fujiwara, K.; Yasuda, S.; Mizuta, T. Reduction of CO₂ to Trimethoxyboroxine with BH₃ in THF. *Organometallics* **2014**, 33 (22), 6692–6695.
- (11) Wartik, T.; Pearson, R. K. Reactions of Carbon Dioxide with Sodium and Lithium Borohydrides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, 7 (4), 404–411.

- (12) Chapman, L. Transport and Climate Change: A Review. *J. Transp. Geogr.* **2007**, *15* (5), 354–367.
- (13) Solomon, S.; Plattner, G. K.; Knutti, R.; Friedlingstein, P. Irreversible Climate Change Due to Carbon Dioxide Emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106* (6), 1704–1709.
- (14) Permentier, K.; Vercammen, S.; Soetaert, S.; Schellemans, C. Carbon Dioxide Poisoning: A Literature Review of an Often Forgotten Cause of Intoxication in the Emergency Department. *Int. J. Emerg. Med.* **2017**, *10* (1), 14.
- (15) Lin, B.; Zhu, J. Determinants of Renewable Energy Technological Innovation in China under CO₂ Emissions Constraint. *J. Environ. Manage.* **2019**, *247*, 662–671.
- (16) Blesl, M.; Das, A.; Fahl, U.; Remme, U. Role of Energy Efficiency Standards in Reducing CO₂ Emissions in Germany: An Assessment with TIMES. *Energy Policy* **2007**, *35* (2), 772–785.
- (17) Hu, B.; Guild, C.; Suib, S. L. Thermal, Electrochemical, and Photochemical Conversion of CO₂ to Fuels and Value-Added Products. *J. CO₂ Util.* **2013**, *1*, 18–27.
- (18) Song, C. Global Challenges and Strategies for Control, Conversion and Utilization of CO₂ for Sustainable Development Involving Energy, Catalysis, Adsorption and Chemical Processing. *Catal. Today* **2006**, *115* (1–4), 2–32.
- (19) D’Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49* (35), 6058–6082.
- (20) Sanz-Pérez, E. S.; Murdock, C. R.; Didas, S. A.; Jones, C. W. Direct Capture of CO₂ from Ambient Air. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (19), 11840–11876.
- (21) Dabral, S.; Schaub, T. The Use of Carbon Dioxide (CO₂) as a Building Block in Organic Synthesis from an Industrial Perspective. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361* (2), 223–246.
- (22) Aresta, M. Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce Its Accumulation in the Atmosphere. *Carbon Dioxide Chem. Feedstock* **2010**, 1–13.
- (23) Yin, X.; Moss, J. R. Recent Developments in the Activation of Carbon Dioxide by Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181* (1), 27–59.
- (24) Liu, Q.; Wu, L.; Jackstell, R.; Beller, M. Using Carbon Dioxide as a Building Block in Organic Synthesis. *Nat. Commun. 2015 6:1* **2015**, *6* (1), 1–15.

- (25) Hollering, M.; Dutta, B.; Kühn, F. E. Transition Metal Mediated Coupling of Carbon Dioxide and Ethene to Acrylic Acid/Acrylates. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *309*, 51–67.
- (26) Morris, L. J.; Mahawar, P.; Okuda, J. Hydroboration and Deoxygenation of CO₂ Mediated by a Gallium(I) Cation. *J. Org. Chem.* **2022**, *88*, 5090–5096.
- (27) Fiorani, G.; Guo, W.; Kleij, A. W. Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: The Advent of Organocatalysis. *Green Chem.* **2015**, *17* (3), 1375–1389.
- (28) Wartik, T.; Pearson, R. K. A New Type of Substituted Borohydride. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (4), 1075.
- (29) Weib, E.; Muller, G. Synthesis of Functional Methylphosphane-Borane Derivatives I. Convenient Syntheses of Trimethylphosphane-Borane and Trimethylphosphane-Monohaloboranes.
- (30) Eisenberg, F.; Bolden, A. H. Formate Contamination in Borohydride Reduction. *Carbohydr. Res.* **1967**, *5* (3), 349–350.
- (31) Pulidindi, I. N.; Kimchi, B. B.; Gedanken, A. Selective Chemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate Using Microwave Irradiation. *J. CO₂ Util.* **2014**, *7*, 19–22.
- (32) Zhao, Y.; Zhang, Z.; Qian, X.; Han, Y. Properties of Carbon Dioxide Absorption and Reduction by Sodium Borohydride under Atmospheric Pressure. *Fuel* **2015**, *142*, 1–8.
- (33) Grice, K. A.; Groenenboom, M. C.; Manuel, J. D. A.; Sovereign, M. A.; Keith, J. A. Examining the Selectivity of Borohydride for Carbon Dioxide and Bicarbonate Reduction in Protic Conditions. *Fuel* **2015**, *150*, 139–145.
- (34) Dovgaliuk, I.; Hagemann, H.; Leyssens, T.; Devillers, M.; Filinchuk, Y. CO₂-Promoted Hydrolysis of KBH₄ for Efficient Hydrogen Co-Generation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (34), 19603–19608.
- (35) Picasso, C. V.; Safin, D. A.; Dovgaliuk, I.; Devred, F.; Debecker, D.; Li, H. W.; Proost, J.; Filinchuk, Y. Reduction of CO₂ with KBH₄ in Solvent-Free Conditions. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41* (32), 14377–14386.
- (36) Beguin, B.; Denise, B.; Sneed, R. P. A. Hydrocondensation of CO₂: II. Reaction of Carbon Dioxide and Carbon Monoxide with [HCuPPh₃]₆. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208* (1), C18–C20.

- (37) Bianchini, C.; Ghilardi, C. A.; Meli, A.; Midollini, S.; Orlandini, A. Reactivity of Copper(I) Tetrahydroborates toward CO₂ and COS. Structure of (Triphos)Cu(H₂O₂CH). *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (6), 924–931.
- (38) Pandey, K. K.; Hemlata Garg, K.; Tiwari, S. K. Insertion Reactions of Carbonyl Sulphide, Carbon Disulphide and Carbon Dioxide in the Metal-Hydrogen Bond. *Polyhedron* **1992**, *11* (8), 947–950.
- (39) Journaux, Y.; Lozan, V.; Klingele, J.; Kersting, B. Stabilisation of a Paramagnetic BH₄⁻-Bridged Dinickel(II) Complex by a Macrodinucleating Hexaaza-Dithiophenolate Ligand. *Chem. Commun.* **2006**, *0* (1), 83–84.
- (40) Chakraborty, S.; Zhang, J.; Patel, Y. J.; Krause, J. A.; Guan, H. Pincer-Ligated Nickel Hydridoborate Complexes: The Dormant Species in Catalytic Reduction of Carbon Dioxide with Boranes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (1), 37–47.
- (41) Monica, G. La; Ardizzoia, G. A.; Cariati, F.; Cenini, S.; Pizzotti, M. Isolation of Ionic Products in the Reaction of CO₂ with (Tetrahydroborato)Copper(I) Complexes: Synthesis and Reactions of [(BiL)(Ph₃P)₂Cu][HB(O₂CH)₃] and [(BiL)(Ph₃P)₂Cu][H₂B(O₂CH)₂] (BiL = 1,10-Phenanthroline, 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-Phenanthroline). *Inorg. Chem.* **1985**, *24* (23), 3920–3923.
- (42) Dionne, M.; Hao, S.; Gambarotta, S. Preparation and Characterization of a New Series of Cr(II) Hydroborates. *Can. J. Chem.* **1995**, *73* (7), 1126–1134.
- (43) Willis, W.; Nicholas, K. M. *The Reactions of Bis (Tricyclohexyl Phosphine)-Rhodium (I) Carbonyl Tetrahydridoborate with Carbon Dioxide and Formic Acid.*; BOSTON COLL CHESTNUT HILL MA DEPT OF CHEMISTRY, 1984.
- (44) Bianchini, C.; Ghilardi, C. A.; Meli, A.; Midollini, S.; Orlandini, A. Reactivity of the Tetrahydroborate Copper (I) Complexes [(PR)₃ ₂Cu (H₂-BH₄)](R= Ph, Cy) toward CO₂, COS, and SCNPh. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255* (2), C27–C30.
- (45) Bianchini, C.; Ghilardi, C. A.; Meli, A.; Midollini, S.; Orlandini, A. Facile Reduction of Carbon Dioxide, Carbonyl Sulfide, and Carbon Disulfide by Copper(I) Borohydride. X-Ray Crystal Structure of the Complex [(Triphos)Cu(O₂CH)]. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *248* (2), c13–c14.
- (46) Ma, N.; Tu, C.; Xu, Q.; Guo, W.; Zhang, J.; Zhang, G. Computational Study on the Mechanism of Hydroboration of CO₂ Catalysed by POCOP Pincer Nickel Thiolate

- Complexes: Concerted Catalysis and Hydride Transfer by a Shuttle. *Dalton Transactions* **2021**, 50 (8), 2903–2914.
- (47) Li, L.; Zhu, H.; Liu, L.; Song, D.; Lei, M. A Hydride-Shuttle Mechanism for the Catalytic Hydroboration of CO₂. *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (6), 3054–3060.
- (48) Von Wolff, N.; Lefèvre, G.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Cantat, T. Implications of CO₂ Activation by Frustrated Lewis Pairs in the Catalytic Hydroboration of CO₂: A View Using N/Si+ Frustrated Lewis Pairs. *ACS Catal.* **2016**, 6 (7), 4526–4535.
- (49) Sen, A.; Ansari, M.; Rajaraman, G. Mechanism of Hydroboration of CO₂ Using an Fe Catalyst: What Controls the Reactivity and Product Selectivity? *Inorg. Chem.* **2023**, 62 (9), 3727–3737.
- (50) Zhang, L.; Zhao, Y.; Liu, C.; Pu, M.; Lei, M.; Cao, Z. Hydroboration of CO₂ to Methyl Boronate Catalyzed by a Manganese Pincer Complex: Insights into the Reaction Mechanism and Ligand Effect. *Inorg. Chem.* **2022**, 61 (14), 5616–5625.
- (51) Guo, Z.; Yang, B.; Jia, J.; Wei, X. Research Progress on Carbon Dioxide Reduction Coupled with the Formation of C–O Bonds to Oxygenated Compounds. *Asian. J. Org. Chem.* **2023**, e202300097.
- (52) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*; Springer Science & Business Media, 2007.
- (53) Collins, M. A. Molecular Potential-Energy Surfaces for Chemical Reaction Dynamics. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, 108 (6), 313–324.
- (54) Lewars, E. G. The Concept of the Potential Energy Surface. *Comput. Chem.* **2016**, 9–49.
- (55) Schlegel, H. B. Geometry Optimization on Potential Energy Surfaces. In *Modern Electronic Structure Theory: Part I*; World Scientific, 1995; pp 459–500.
- (56) McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *Compendium of Chemical Terminology*; Blackwell Science Oxford, 1997; Vol. 1669.
- (57) *The Potential-Energy Surface Can Be Calculated Using Quantum Mechanics.* <https://chem.libretexts.org/@go/page/14571> (accessed 2023-05-31).
- (58) Wigner, E. The Transition State Method. *Trans. Faraday Soc.* **1938**, 34, 29–41.
- (59) Henriksen, N. E.; Hansen, F. Y. *Theories of Molecular Reaction Dynamics: The Microscopic Foundation of Chemical Kinetics*; Oxford University Press, 2018.

- (60) Peng, C.; Bernhard Schlegel, H. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods to Find Transition States. *Isr. J. Chem.* **1993**, *33* (4), 449–454.
- (61) Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J. Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States.
- (62) Schlegel, H. B. Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures. *J Comput. Chem.* **1982**, *3* (2), 214–218.
- (63) Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J. Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States. *Jornual of Comput. Chem.* **1996**, *17* (1), 49–56.
- (64) Müller, K. Reaction Paths on Multidimensional Energy Hypersurfaces. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19* (1), 1–13.
- (65) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. Reaction Path Following In Mass-Weighted Internal Coordinates Cartesians and with Internal Coordinates without Mass-Weighting. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
- (66) Gonzalez, C.; Bernhard Schlegel, H. An Improved Algorithm for Reaction Path Following. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (4), 2154–2161.
- (67) Bursch, M.; Mewes, J. M.; Hansen, A.; Grimme, S. Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry**. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61* (42), e202205735.
- (68) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (18), 6378–6396.
- (69) Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Implicit Solvation Models: Equilibria, Structure, Spectra, and Dynamics. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2161–2200.
- (70) Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158–6170.
- (71) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305.

- (72) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.
- (73) Fukui, K. The Path of Chemical Reactions - The IRC Approach. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14* (12), 363–368.
- (74) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian 16 Rev. C.01. Wallingford, CT 2016.

ANEXO 1

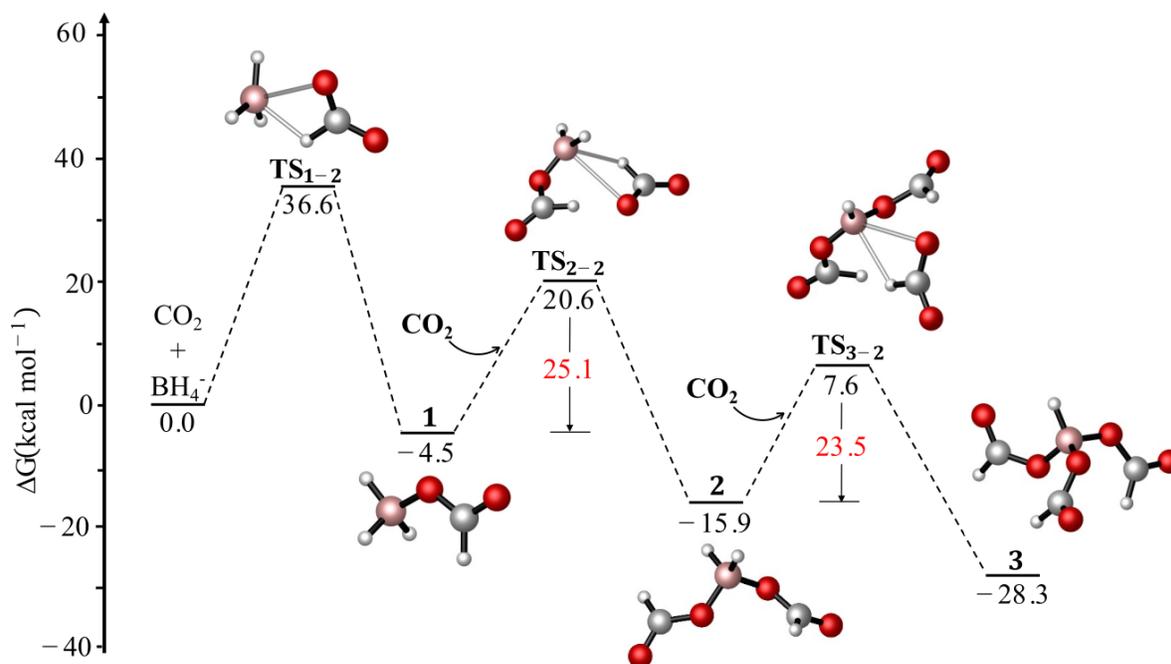


Figura 1. Perfil de energía del mecanismo de reacción de CO₂ y BH₄⁻ calculado al nivel de teoría SMD-PBE0-D3/def2-TZVP a 298.15 K, que incluye la solvatación en tetrahidrofurano. Los valores de energías libres de Gibbs son dados en kcal mol⁻¹.

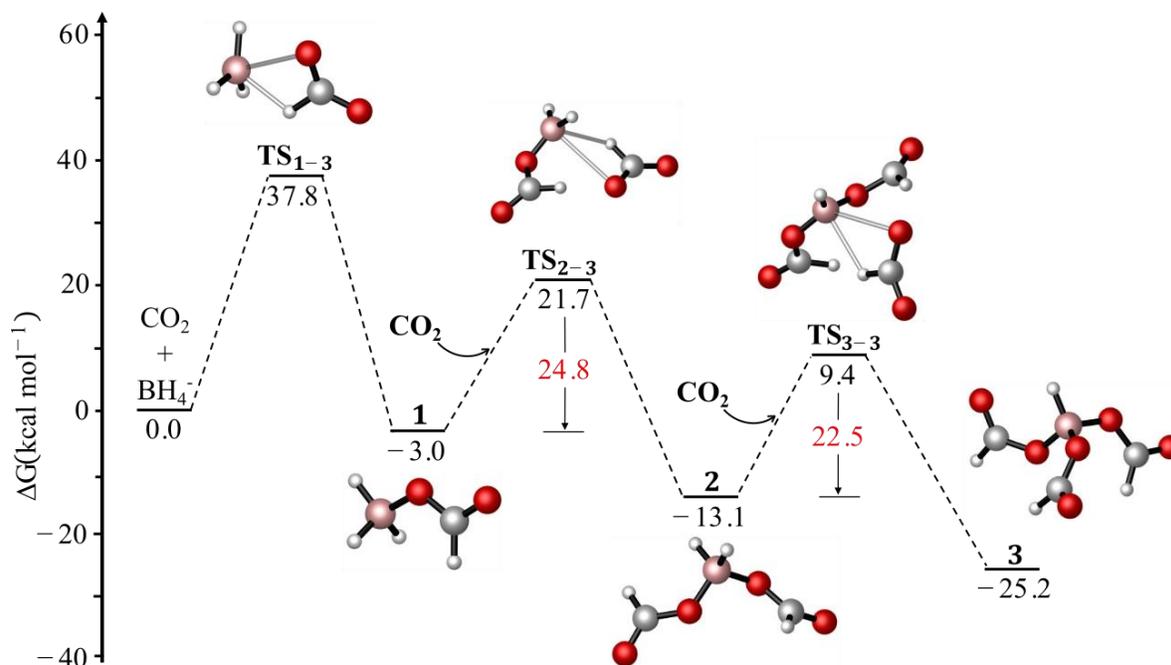


Figura 2. Perfil de energía del mecanismo de reacción de CO₂ y BH₄⁻ calculado al nivel de teoría SMD-PBE0-D3/def2-TZVP a 298.15 K, que incluye la solvatación en dimetilsulfóxido. Los valores de energías libres de Gibbs son dados en kcal mol⁻¹.