

Supporting Information

for

Computational Design for Enantioselective CO₂ Capture: Asymmetric Frustrated Lewis Pairs in Epoxide Transformations

Maxime Ferrer*¹, Iñigo Iribarren², Tim Renningholtz³, Ibon Alkorta¹ and Cristina Trujillo*^{3,4}

Address: ¹Instituto de Química Médica (CSIC), Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid, Spain; ²Munich; ³Department of Chemistry, The University of Manchester, Oxford Road, Manchester, M13 9PL, UK and ⁴Trinity Biomedical Sciences Institute, School of Chemistry, The University of Dublin, Trinity College, D02 R590 Dublin 2, Ireland

Email: Maxime Ferrer - maxime.ferrer@iqm.csic.es; Cristina Trujillo - cristina.trujillodelvalle@manchester.a

* Corresponding author

SI Online

The outputs of the calculations presented can be found at the following link: <https://doi.org/10.5281/zenodo.12633864> <https://zenodo.org/uploads/12633864?token=eyJhbGciOiJIUzUxMiJ9.eyJpZCI6IjYyYxNWRjLWQ4YjEtNDYxMS04MjUxLTgxOGU1NmU2MmIyOSIsImRhdGEiOnt9LCJyYW5kb20iOiJmNTE0NmYwMGU0ZjExYTQ3OTU5NTZjODYwOTM4MDMyZiJ9.WLPI-XNIErpS5wfHiF3u4vUXM59u9DXg8FlqAp6fka5wjee4uBcBg9d2aK-0MmDeVO-v2OL4MUvNDJa2fMFNuA>

List of Figures

S1	Free-energy profiles of the capture of CO ₂ (pink) and epoxide (E) (dark) by FLP . . .	III
S2	Free energy of the adduct formed between CO ₂ and the different FLP scaffolds . . .	IV
S3	FIA and PA of the LA and LB respectively in kJ.mol ⁻¹ for the different scaffold and substituents	V
S4	Reaction profile for family 5	V
S5	IRC of the asymmetric (R)-TS (left) and (S)-TS (right). The zero energy was set to be the sum of the CO ₂ adduct energy plus the energy of the epoxide isolated.	VIII

List of Tables

S1	Energies of the first TS (FLP/E) for the capture of different epoxide by a FLP.	IV
S2	Energy matrix for families 1 and 2. The energies are given in kcal.mol ⁻¹ . A grey cell means that the stationary point does not exist for the considered catalyzed reaction. VI	VI
S3	Energy matrix for families 1 and 2. The energies are given in kcal.mol ⁻¹ . A grey cell means that the stationary point does not exist for the considered catalyzed reaction. VII	VII

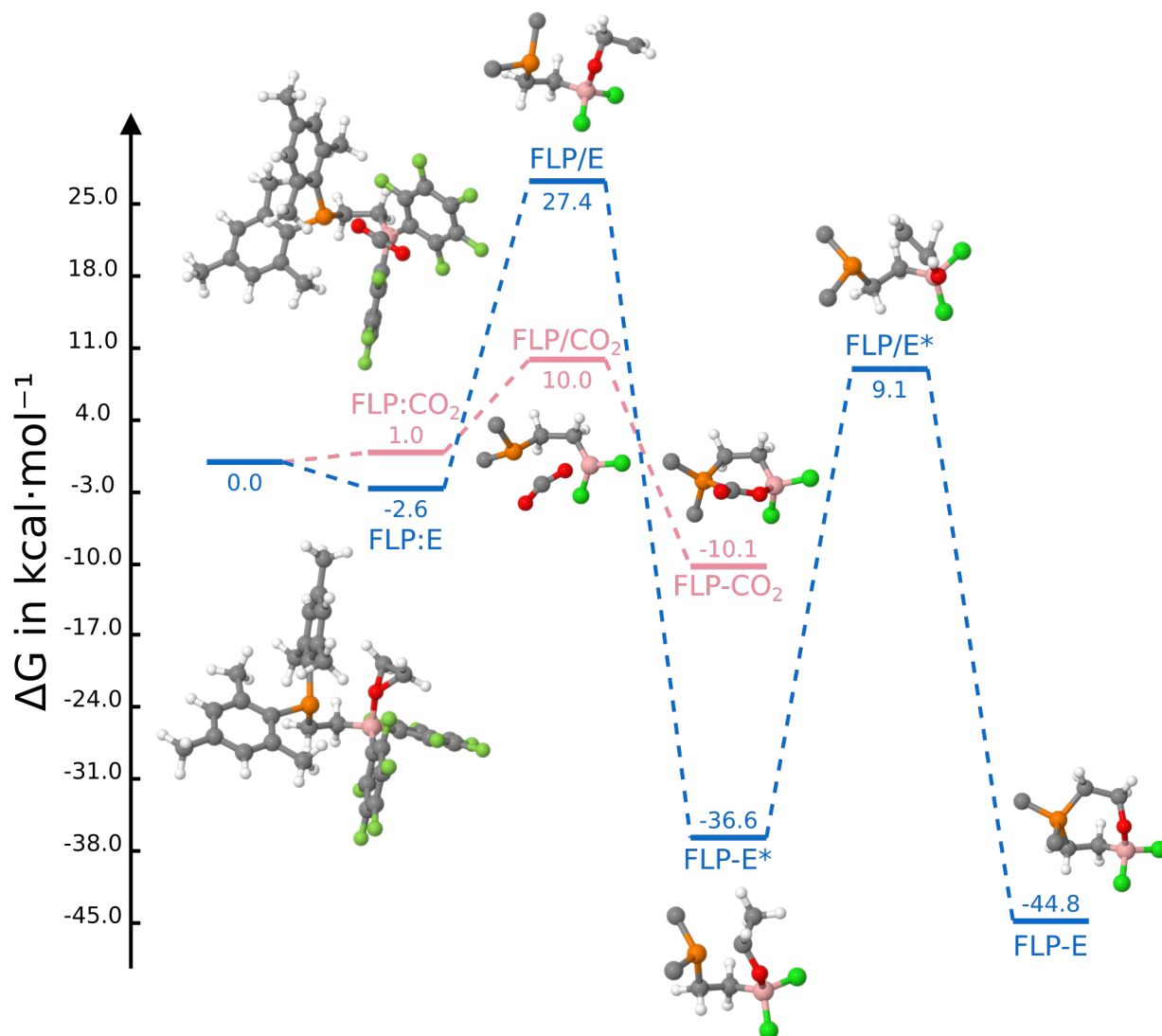


Figure S1: Free-energy profiles of the capture of CO₂ (pink) and epoxide (E) (dark) by FLP

Table S1: Energies of the first TS (FLP/E) for the capture of different epoxide by a FLP.

Substituent on the epoxide	E(TS) (Hartree)	Erel(TS) (kJ/mol)
H	-2751.723076	63.2
CH ₃	-2979.688861	69.3
Ph	-3171.518481	69.6
^t BU	-3097.689750	74.7

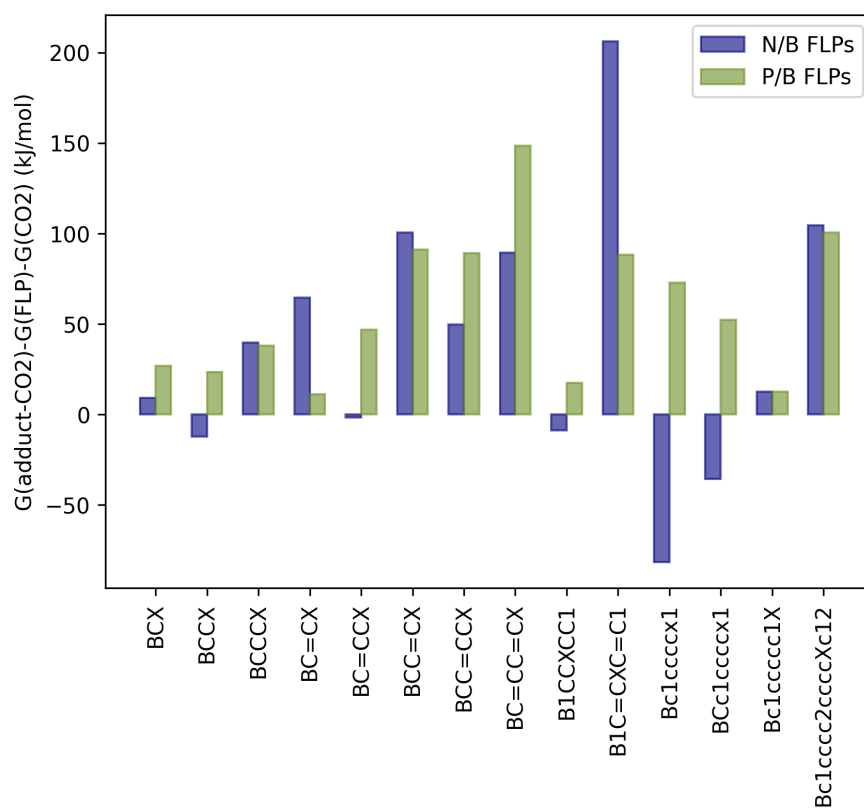


Figure S2: Free energy of the adduct formed between CO₂ and the different FLP scaffolds

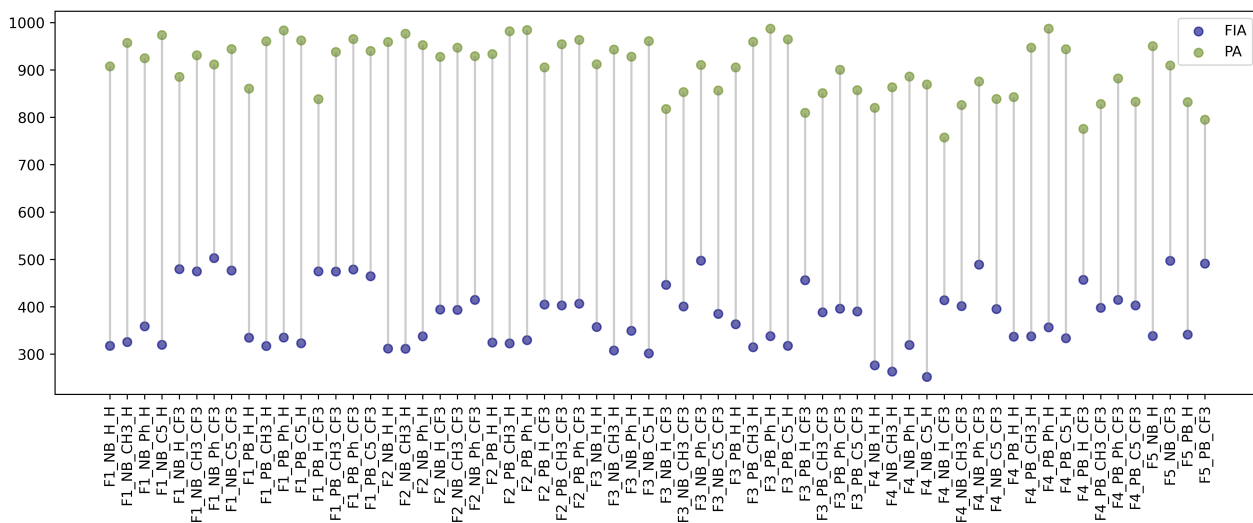


Figure S3: FIA and PA of the LA and LB respectively in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the different scaffold and substituents

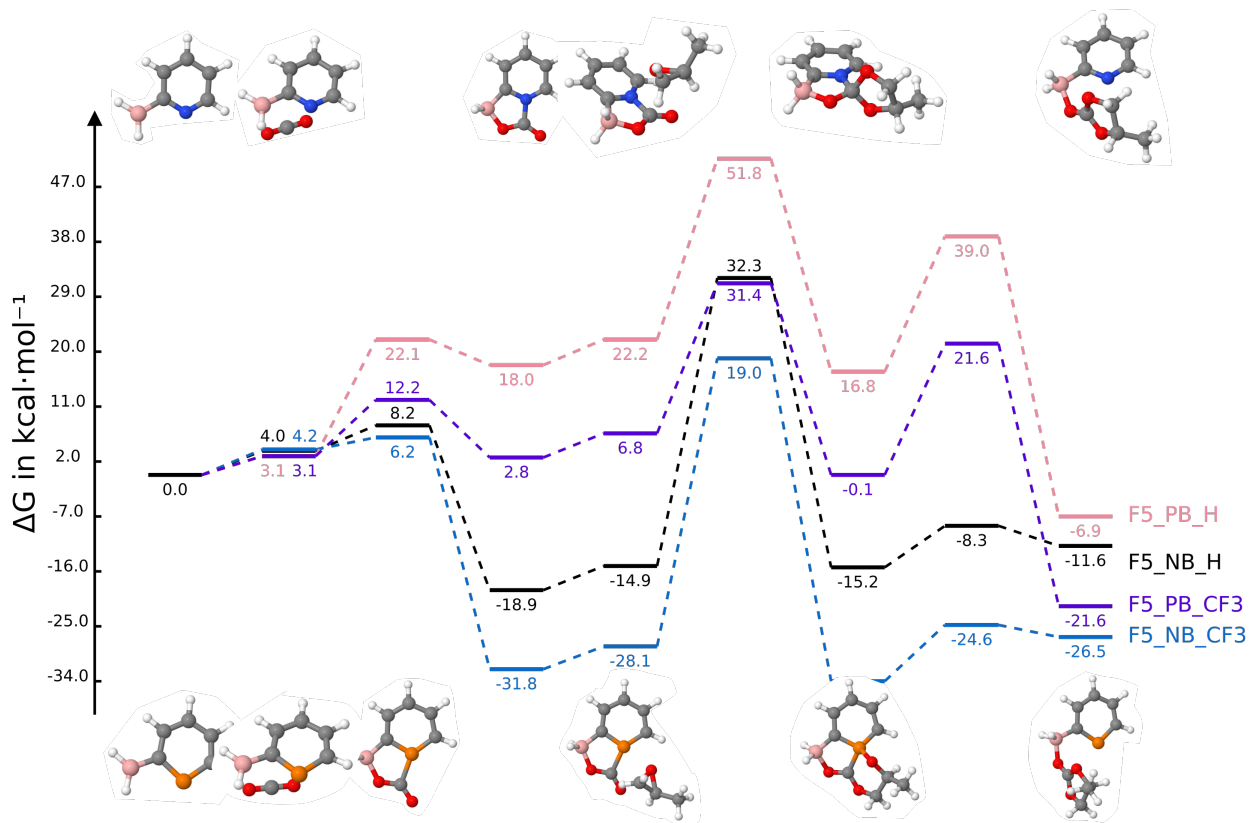


Figure S4: Reaction profile for family 5

Table S2: Energy matrix for families 1 and 2. The energies are given in kcal.mol⁻¹. A grey cell means that the stationary point does not exist for the considered catalyzed reaction.

Family	LB	Substituent	FLP	PTS01	TS01	P1	PTS12/PTS13	TS12/TS13	P2	TS23	P3	TS34	P4	PROD
1	N	H_H	0	29,7	36,1	25,1	29,6	78,8			24,8	24,8	20,4	-8,2
		CH3_H	0	5,8	12,4	2,9	6,9	53,9	-16,0	49,2	1,0	0,9	-3,9	-8,2
		Ph_H	0	11,7	29,1	28,9	33,0	47,8					2,8	-8,2
		C5_H	0	32,2	38,0	25,8	30,1	76,1	7,3	72,9	25,3	25,7	22,9	-8,2
		H_CF3	0	46,7	49,1	27,0	31,4	74,8			20,9	23,2	20,7	-8,2
		CH3_CF3	0	39,9	41,0	21,5	26,2	62,2			16,3	18,8	16,6	-8,2
		Ph_CF3	0	19,4	23,7	18,4	23,3	30,6					-6,8	-8,2
		C5_CF3	0	42,9	45,2	22,2	25,6	66,2			17,8	19,8	18,2	-8,2
1	P	H_H	0	25,3	33,7	25,3	28,1	25,6			25,6	25,6	8,3	-8,2
		CH3_H	0	26,6	34,3	19,0	23,2	19,1	0,6	61,5	19,1	27,9	18,0	-8,2
		Ph_H	0	3,8	13,5	1,6	4,6	53,6			0,4	4,9	-6,8	-8,2
		C5_H	0	23,7	32,7	18,3	21,6	17,9	-1,2	59,9	17,9	26,7	16,3	-8,2
		H_CF3	0	32,0	41,5	23,6	24,6	19,2			19,2	13,5	10,2	-8,2
		CH3_CF3	0	41,1	47,0	17,8	19,6	68,7			13,7	27,4	22,6	-8,2
		Ph_CF3	0	4,6	10,2	-15,6	-12,7	35,8			-20,1	-11,0	-15,5	-8,2
		C5_CF3	0	40,4	46,5	16,9	19,4	68,8			13,8	27,2	20,9	-8,2
2	N	H_H	0	2,6	9,2	-1,6	3,5	36,7	-22,7	44,1	0,9	4,9	-3,9	-8,2
		CH3_H	0	0,0	8,0	-3,5	1,6	47,3	-24,3	42,1	0,3	2,8	-5,5	-8,2
		Ph_H	0	4,0	17,0	11,1	15,2	60,8	-10,4	56,2	12,0	13,0	-1,5	-8,2
		H_CF3	0	2,2	9,7	-8,4	-3,3	42,8	-29,8	37,2	-8,3	-3,2	-9,0	-8,2
		CH3_CF3	0	0,7	6,2	-9,6	-4,3	41,2	-30,4	36,7	-7,7	-4,5	-6,4	-8,2
		Ph_CF3h	0	5,1	15,1	5,2	9,3	54,6	-16,6	51,4	4,1	5,5	-6,4	-8,2
2	P	H_H	0	5,4	12,8	5,6	9,8	53,4	14,0	25,5	7,1	14,1	-0,2	-8,2
		CH3_H	0	4,3	8,6	-3,9	0,2	44,7	12,9	19,9	-1,4	9,9	-1,6	-8,2
		Ph_H	0	5,2	10,5	-0,7	3,7	47,8	18,6	21,5	0,8	10,1	-0,8	-8,2
		H_CF3	0	7,1	16,8	-1,2	3,7	45,6	6,8	19,9	-0,8	6,9	-2,8	-8,2
		CH3_CF3	0	2,9	9,5	-12,3	-8,2	35,9	3,8	12,1	-11,7	1,0	-6,1	-8,2
		Ph_CF3	0	5,8	14,5	-6,6	-2,4	41,4	11,3	15,9	-7,4	3,7	-3,2	-8,2

Table S3: Energy matrix for families 1 and 2. The energies are given in kcal.mol⁻¹. A grey cell means that the stationary point does not exist for the considered catalyzed reaction.

FFamily	LB	Substituent	FLP	PTS01	TS01	P1	PTS12/PTS13	TS12/TS13	P2	TS23	P3	TS34	P4	PROD
3	N	H_H	0	-2,5	10,9	3,6	4,4	54,5			0,8	1,6	-9,3	-8,2
		C5_H	0	3,6	16,5	6,7	10,6	34,6			6,1	7,3	-3,4	-8,2
		H_CF3	0	5,2	10,7	-8,0	-8,5	37,5			-13,4	-12,9	-19,0	-8,2
		C5_CF3	0	6,7	16,7	-7,7	-2,8	37,3			-13,5	-7,9	-11,1	-8,2
3	P	H_H	0	0,9	14,8	3,8	7,8	48,1	9,4	25,0	2,9	4,3	-10,0	-8,2
		CH3_H	0	3,6	11,3	-11,4	-8,5	37,0	-34,7	28,8	-10,9	-1,0	-5,2	-8,2
		C5_H	0	4,5	11,1	-10,0	-7,8	37,7	-33,3	30,2	-9,4	0,3	-4,4	-8,2
		H_CF3	0	17,3	23,3	1,5	3,0	43,7	5,6	89,2	-3,7	0,4	-5,6	-8,2
		CH3_CF3	0	33,1	34,6	-3,4	0,7	44,6	-26,2	36,8	-7,8	8,5	9,7	-8,2
		C5_CF3N	0	30,9	34,8	-3,1	0,1	43,8	-26,3	37,2	-6,0	8,6	10,9	-8,2
4	N	H_H	0	4,1	24,5	16,0	15,9	67,2			13,8	14,0	3,8	-8,2
		Ph_H	0	3,7	26,2	24,5	30,1	45,8					-1,5	-8,2
		C5_H	0	3,4	24,8	14,3	19,2	43,3			13,5	15,8	-4,5	-8,2
		H_CF3	0	4,8	23,4	7,0	6,5	52,7			1,8	1,8	-6,4	-8,2
		CH3_CF3	0	4,5	26,5	2,9	7,9	49,2			-1,9	0,9	-1,9	-8,2
		Ph_CF3	0	-8,3	9,6	1,6	7,2	20,7					-18,5	-8,2
		C5_CF3	0	4,6	26,4	4,3	9,4	51,6			-0,5	4,0	-0,3	-8,2
4	P	H_H	0	3,7	17,8	3,3	6,6	50,3	10,9	27,6	2,7	4,6	-7,1	-8,2
		CH3_H	0	3,8	12,2	-13,6	-9,6	36,2	-32,1	30,1	-13,4	-2,9	-5,5	-8,2
		Ph_H	0	-2,0	5,9	-8,7	-3,5	40,6	-27,0	35,5	-9,8	-3,3	-7,5	-8,2
		C5_H	0	4,3	14,1	-11,6	-7,0	37,8	-30,1	32,7	-10,1	-1,0	-4,6	-8,2
		H_CF3	0	4,8	10,8	-10,7	-7,5	32,6	-3,0	12,0	-14,7	-10,8	-18,3	-8,2
		CH3_CF3	0	4,1	8,4	-28,3	-23,7	20,5	-47,3	14,2	-31,3	-18,2	-16,9	-8,2
		Ph_CF3	0	3,7	10,3	-23,3	-19,1	20,2			-26,5	-17,0	-17,0	-8,2
		C5_CF3	0	3,6	10,0	-25,5	-22,6	22,2	-45,1	16,8	-28,2	-15,8	-15,0	-8,2

IIA

□

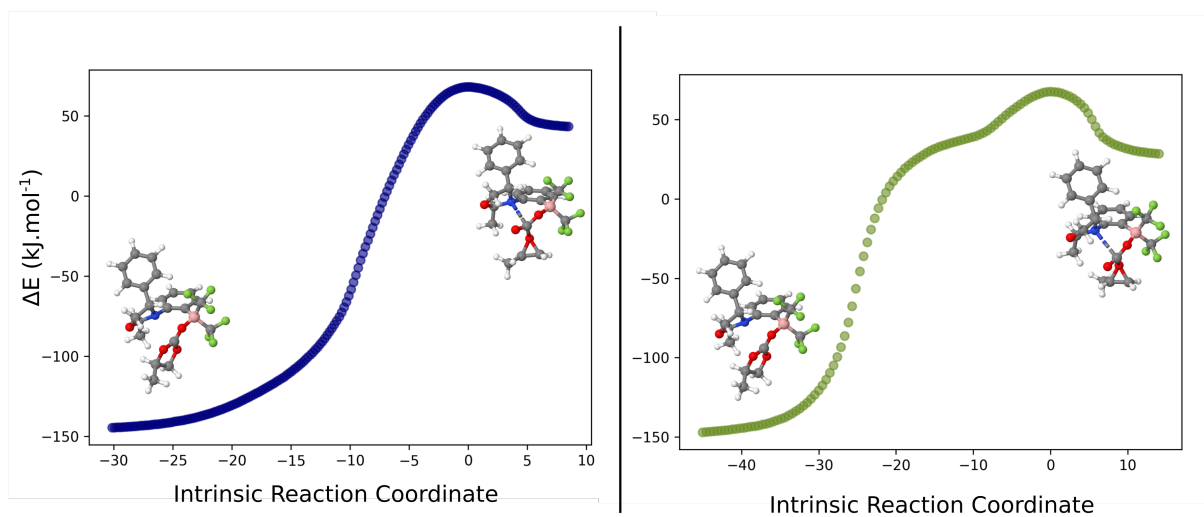


Figure S5: IRC of the asymmetric (R)-TS (left) and (S)-TS (right). The zero energy was set to be the sum of the CO₂ adduct energy plus the energy of the epoxide isolated.