



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
ESCUELA DE POSTGRADO**

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DEL MECANISMO DE LA
REACCIÓN DEL REFORMADO DE METANOL SOBRE CATALIZADORES Cu
Y Ni SOPORTADOS EN CIRCONIA**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES**

MARÍA LUISA CERÓN VILLARROEL

**SANTIAGO DE CHILE
ENERO 2012**



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
ESCUELA DE POSTGRADO**

**ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DEL MECANISMO DE LA
REACCIÓN DEL REFORMADO DE METANOL SOBRE CATALIZADORES Cu
Y Ni SOPORTADOS EN CIRCONIA**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES**

MARÍA LUISA CERÓN VILLARROEL

**PROFESOR GUIA:
PAULO ARAYA FIGUEROA
PROFESOR CO-GUIA:
ALEJANDRO TORO-LABBÉ**

MIEMBROS DE LA COMISION:

**PROF. JOAQUÍN CORTÉS
PROF. RICARDO LETELIER
PROF. PATRICIA PÉREZ
PROF. JAVIER GIL**

**SANTIAGO DE CHILE
ENERO 2012**

Resumen

Estudio teórico y experimental del mecanismo de la Reacción del Reformado de Metanol sobre catalizadores Cu y Ni soportados en Circonia

El trabajo de tesis doctoral que se presenta a continuación tiene como objetivo el estudio de las reacciones participantes en el proceso del reformado catalítico, utilizando principalmente las reacciones de descomposición de metanol y desplazamiento de agua sobre catalizador de cobre soportado en óxido de circonio (circonia).

En este trabajo se considera el uso de herramientas teóricas tales como Energía, Fuerza, Flujo electrónico de reacción, y descriptores derivados desde la teoría de funcionales de la densidad, para comprender la reactividad del catalizador y el soporte frente a las reacciones en estudio y así explicar procesos observados experimentalmente para estos sistemas.

En una primera etapa se estudió la reacción de descomposición de metanol utilizando un catalizador modelo de CuO el cual permite establecer el estado de oxidación de la especie activa. Luego, en una segunda etapa del trabajo de tesis, es investigado el soporte considerando las fases monoclinica y tetragonal del óxido de circonio, en la cual no es incluido el catalizador. Luego es evaluado el efecto de ambos polimorfos en la reacción de desplazamiento de agua, lo que nos permite comprender la acción del soporte en el proceso de reformado de metanol. Finalmente, se realiza un estudio con ambas reacciones incorporando el catalizador cobre en el soporte utilizando ambas fases de ZrO₂.

Los resultados muestran que, cuando hay actividades electrónicas, el Cu tiende a reducir su carga, lo cual indica que Cu debe reducir su carga para que las reacciones ocurran. Por otro lado, el análisis del soporte muestra que el sistema monoclinico presenta interacciones más fuertes, lo cual permite adsorber mejor las especies y así generar intermediarios más estables, mientras que el sistema tetragonal, al no presentar interacciones fuertes, favorece la deshidrogenación. Finalmente, la incorporación del Cu al soporte nos confirma que la especie Cu es reducida para permitir el proceso. Por otra parte, a través del índice dual es posible explicar el proceso de la deshidrogenación, puesto que se propone que las zonas cercanas ricas en cargas negativas, permiten la migración de H a las vecindades del Cu, donde se recombina produciendo H₂. Finalmente, se encontró que la incorporación de Ni deja inalterada la acción del catalizador, observándose un comportamiento similar al soporte sin metales.

Se concluye que mediante herramientas teóricas es posible comprender procesos complejos como el de las reacciones participantes del reformado de metanol, puesto que nuestros modelos responden de forma satisfactoria observaciones experimentales.

A mi madre que con su amor a forjado lo que soy, y a todos los que confiaron en mi...

Agradecimientos

El presente trabajo de tesis es el resultado del esfuerzo de muchos años, donde hubo grandes satisfacciones y dificultades, en el cual participaron de manera directa e indirectamente personas, proyectos y becas, a los que ahora en unas breves líneas quiero dar mi sentida y sincera gratitud, pues sin su ayuda hubiese sido imposible afrontar con éxito la elaboración de este proyecto, en la que tanta ilusión he puesto.

Primero quiero agradecer a los distintos proyectos que hicieron posible la realización de este trabajo, estos fueron: Proyecto FONDAP Grant 1980002 (CIMAT), Proyectos Fondecyt N° 1060590, 1061236, 1090460, 11080002. Así como también a las Becas que financiaron mis estudios doctorales, tales como: Beca Santander-Universia 2006, Beca de Apoyo de Tesis Conicyt N° 24090006, Beca de Facultad de la Ciencias Físicas y Matemáticas y Beca de aranceles de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.

Mi gratitud, a mis profesores guía, Paulo Araya quien fue muy importante en momentos difíciles y quien ha apoyado, colaborado y patrocinado la elaboración de esta tesis. Profesor Alejandro Toro-Labbé quien con su apoyo incondicional, colaboración, paciencia y dedicación absoluta, me ayudo a enfrentar el desafío de realizar este proyecto. A ambos muchas gracias.

Gracias a mis compañeros del laboratorio de química teórica computacional de la facultad de química de la Pontificia Universidad Católica de Chile (mi querido QTC), a los que están actualmente Daniela, Karla, Feña, Eleonora, Silvia, Ricardo, Santanab; a los que ya se fueron: William, Vicente, Esteban, Patricio, Stefan, Jorge, Belén y por supuesto a las profesoras Soledad Gutiérrez y Bárbara Herrera, ambas fueron de gran ayuda en todos estos años. También quiero considerar al Laboratorio de Catálisis, FCFM de la Universidad de Chile, aunque fue poco el tiempo que estuve con ustedes igual guardo lindos recuerdos, entre ellos están: Prof. Francisco Gracia, Pancho Díaz, Sichem Guerrero. Y si alguien no es mencionado créame que igual fue importante para mí en este proceso.

Finalmente quiero agradecer a mi madre, mi padre, mi hermana y mi novio Ricardo, quienes son lo más importante de mi vida, quienes con su amor incondicional, paciencia y apoyo, me dieron ánimo en los momentos más difíciles, y disfrutaban conmigo los momentos más felices.

A todos muchísimas Gracias

María Luisa Cerón Villarroel.

Contenido

	Página
Resumen en español	I
Dedicatoria	II
Agradecimientos	III
Contenido	IV
Lista de Figuras	VII
Lista de Tablas	X
1. Introducción	1
1.1. Problemática medio ambiental y celdas electrolíticas	1
1.2. Producción de Hidrógeno y el Proceso del Reformado Catalítico de Metanol	2
1.3. Hipótesis y Objetivos de la Tesis	5
1.3.1. Hipótesis	5
1.3.2. Objetivo General	6
1.3.3. Objetivos Específicos	6
2. Base y Desarrollos Teóricos	9
2.1. Reactividad Química	10
2.2. Teoría de Funcionales de la Densidad y Reactividad Química	11
2.2.1. Descriptores de Reactividad Química	11
2.2.2. Otros Descriptores de Reactividad Química	16
2.3. Modelo Teórico para Mecanismos de Reacción mediante Descriptores Globales	18
2.3.1. Coordenada y Fuerza de Reacción	18
2.3.2. Flujo Electrónico de Reacción (FER)	20
2.3.3. FER y Población Electrónica	22
3. Estado Catalítico del Cu frente a la Reacción de Descomposición de Metanol	23
3.1. Introducción	24
3.2. Detalles Computacionales	25
3.3. Resultados y Discusión	26
3.3.1. Energía y fuerza de reacción	26
3.3.2. Potencial Químico y Flujo Electrónico de Reacción	30
3.3.3. Análisis de la Población Electrónica	35

Contenido (continuación)

	Página
3.4. Conclusión	40
4. Efecto de la Fase Cristalina de Circonia (Monoclínica o Tetragonal) en la Reacción de Desplazamiento de Agua	41
4.1. Introducción	42
4.2. Detalles Computacionales	44
4.3. Resultados y Discusión	44
4.3.1. Modelos para circonia monoclínica y Tetragonal	44
4.3.2. Grupo hidróxilo en los <i>clusters</i> de circonia monoclínica y tetragonal	47
4.3.3. Transferencia de carga en <i>clusters</i> de circonia monoclínica y tetragonal	49
4.3.4. Intermediarios y Energías en los <i>clusters</i> Monoclínico y Tetragonal	51
4.4. Conclusión	56
5. Reacciones de Descomposición de Metanol y Desplazamiento de Agua: Efecto del Catalizador Cu en las Fases Monoclínica y Tetragonal de Circonia	57
5.1. Introducción	58
5.2. Detalles Computacionales	60
5.3. Resultados y Discusión	61
5.3.1. Reacción de desplazamiento de agua en $Cu - ZrO_2$	61
5.3.2. Reacción de Descomposición de Metanol en $CuO - ZrO_2$	76
5.4. Conclusiones	83
6. Actividad Experimental del Reformado de Metanol sobre catalizadores $Cu - ZrO_2$ y $Ni - ZrO_2$	85
6.1. Introducción	86
6.2. Detalles Experimentales	87
6.2.1. Preparación de los Catalizadores	87
6.2.2. Seguimiento Espectroscópico (DRIFTS)	87
6.2.3. Pruebas de Actividad Catalítica	89
6.3. Resultados y Discusión	92
6.3.1. Seguimiento Espectroscópico (DRIFTS)	92
6.3.2. Pruebas de Actividad Catalítica	95
6.3.3. Aspectos de reactividad desde una perspectiva teórica $Cu - ZrO_2$ y $Ni - ZrO_2$	97
6.4. Conclusión	100
7. Conclusiones Generales	101
BIBLIOGRAFÍA	104

Contenido (continuación)

	Página
A. Presentaciones a congresos	111
B. Publicaciones generadas como parte de esta tesis	114

Lista de Figuras

Figura		Página
1.	Celda de combustible	2
2.	Reacción química de $A \rightarrow B$	18
3.	Fuerza de Reacción	19
4.	Esquema de la descomposición de metanol utilizando CuO como modelo catalítico	27
5.	(a) Perfil de energía, (b) Perfil de Fuerza de Reacción para la descomposición de metanol utilizando CuO , obtenido utilizando el método de diferencias finitas	29
6.	(a) Perfil del potencial químico y (b) Perfil del FER a lo largo de ξ para la descomposición de metanol utilizando CuO , obtenido utilizando el método de diferencias finitas	31
7.	Esquema de la partición de la supermolécula considerando el metodo <i>counterpoise</i> para calcular J_p y J_t	33
8.	(a) Contribuciones del flujo de polarización y transferencia al flujo total, utilizando los tres fragmentos presentados en la Figure 7. (b) Contribuciones individuales del flujo de polarización. La ponderación $N_i \setminus N$ no ha sido considerada.	34
9.	Poblaciones electrónicas de Mulliken involucradas en: (a) Intercambio de oxígeno (c) La transferencia protónica. (b) y (d) son las derivadas de las respectivas poblaciones	37
10.	Frecuencias de los modos vibracionales para TS y QTS	38
11.	Cargas de Mulliken para Cu a lo largo de ξ para la descomposición de Metanol utilizando CuO como catalizador	39
12.	Resumen del mecanismo de reacción describiendo los distintos estados de oxidación del Cu^{+1} durante la reacción	40
13.	Modelos para los diferentes estructuras de ZrO_2	45
14.	Esquema para los diferentes tipos de OH en <i>clusters</i> monoclinico y tetragonal	48
15.	Comparación de los distintos OH en $mZrO_2$ y $tZrO_2$ frente a la adsorción	50
16.	Comparación de los distintos OH en $mZrO_2$ y $tZrO_2$ frente a la desorción	51

Lista de Figuras (continuación)

Figura	Página
17. Reacción de desplazamiento de agua en $(OH)_{III}@mZrO_2$	52
18. Reacción de desplazamiento de agua en $(OH)_{III}@tZrO_2$	53
19. Generación de los Intermediarios bidentados II y III	54
20. Modelos para los diferentes estructuras de la $Cu - ZrO_2$	61
21. Transferencia de carga $ \Delta N $ entre las especies adsorbidas ($CO + H_2O$) en la reacción de desplazamiento de agua utilizando Cu en ambos polimorfos	62
22. Transferencia de carga $ \Delta N $ entre las especies que se liberan (H_2 y CO_2) en la reacción de desplazamiento de agua utilizando Cu en ambos polimorfos	62
23. Transferencia de carga $ \Delta N $ al Cu en ambos polimorfos	63
24. Reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$, en cuatro etapas	64
25. Reacción de desplazamiento de agua en $Cu - tZrO_2$, en cuatro etapas .	65
26. Energía para las especies absorbidas, generadas y liberadas de la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$	66
27. Energía para las especies absorbidas, generadas y liberadas de la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - tZrO_2$	67
28. Potencial químico (a) y dureza (b) para la reacción de desplazamiento de agua en los sistemas $Cu - mZrO_2$ (Linea Azul) y $Cu - tZrO_2$ (Linea Roja).	69
29. Momento dipolar para los sistemas (a) $Cu - mZrO_2$ y (b) $Cu - tZrO_2$ respectivamente	70
30. Cargas de Mulliken para los sistemas (a) $Cu - mZrO_2$ y (b) $Cu - tZrO_2$	71
31. Índice dual para las especies de la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$, en cuatro etapas; color fucsia corresponde a caracter electrofílico, color azul corresponde a caracter nucleofílico; círculo rojo = especies liberadas, círculo amarillos = Cu , círculos amarillos rellenos = intermediarios	74

Lista de Figuras (continuación)

Figura	Página
32. Índice dual para las especies de la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - tZrO_2$ en cuatro etapas; color fucsia corresponde a caracter electrofílico, color azul corresponde a caracter nucleofílico; círculo rojo = especies liberadas, círculo amarillos = Cu , círculos amarillos rellenos = intermediarios	75
33. Reacción de Descomposición de Metanol en $CuO - tZrO_2$ en sus dos etapas iniciales	76
34. Reacción de Descomposición de Metanol en $CuO - tZrO_2$, en sus dos etapas intermedias	77
35. Reacción de Descomposición de Metanol en $CuO - tZrO_2$, en sus dos etapas finales	78
36. Energía para las especies absorbidas, generadas y liberadas de la reacción de descomposición de metanol en $CuO - tZrO_2$	79
37. Dureza (a) y Potencial químico (b) de la reacción de descomposición de metanol en $CuO - tZrO_2$	80
38. Momento dipolar para las especies de la reacción de descomposición de metanol en $CuO - tZrO_2$	81
39. Cargas de Mulliken para las especies de la Reacción de descomposición de metanol en $CuO - tZrO_2$	82
40. Esquema del equipo e reacción	91
41. Espectros Infrarojos para los sistemas : (a) $Cu - ZrO_2$ y (b) $Ni - ZrO_2$	94
42. Espectros Infrarojos para ZrO_2	95
43. Pruebas de actividad catalítica para la reacción del reformado de metanol para la conversión de metanol a hidrógeno en los sistemas Cu/ZrO_2 y Ni/ZrO_2	96
44. Modelos de ZrO_2 monoclinica para los sistemas Cu/ZrO_2 y Ni/ZrO_2 .	98

Lista de Tablas

Tabla		Página
1.	Trabajos involucrados a lo largo de ξ para la descomposición de metanol utilizando <i>CuO</i> como catalizador. todos los trabajos fueron obtenidos a nivel B3LYP utilizando pseudo-potential LanL2DZ en átomos pesados .	30
2.	Datos experimentales para circonia monoclinica y tetragonal obtenidas a través de difracción de rayos X	46
3.	Datos obtenidos para las propiedades electrónicas para los sistemas monoclinico y tetragonal utilizando pseudopotenciales Lanl2dz y bases 6-31G* a nivel MP2	46
4.	Frecuencias en (cm^{-1}) y constantes de fuerza en ($\frac{mdyne}{\text{Å}}$) en los <i>clusters</i> monoclinico y tetragonal. Las frecuencias en paréntesis corresponden a datos experimentales.	48
5.	Frecuencias teóricas y experimentales de los intermediarios obtenidos utilizando <i>clusters</i> monoclinico y tetragonal.	55
6.	Potencial químico (μ) y dureza (η), obtenidos a nivel Hatree Fock utilizando bases sddall en unidades de eV	99

Capítulo 1

Introducción

1.1. Problemática medio ambiental y celdas electrolíticas

En la actualidad, la contaminación ambiental es un serio problema causante de cambios climáticos y daño al medio ambiente. Los contaminantes tales como el monóxido de carbono, es un compuesto producido como consecuencia de las combustiones incompletas de los hidrocarburos derivados de fuentes fósiles. Este contaminante es responsables de la formación del *smog* junto a otros agentes tales como el dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno.

Una alternativa muy atractiva desde el punto de vista de la protección del ambiente es la generación de energía mediante el uso de celdas combustibles de hidrógeno (Figura 1), puesto que el único producto emitido a la atmósfera es H_2O ¹. Estos dispositivos electroquímicos transforman la energía química de un combustible en energía eléctrica, sin estar limitados por el ciclo de Carnot.²

En el caso de la celda de combustible con membrana de intercambio protónico (PEM-FC)³, H_2 y O_2 reaccionan en los electrodos de la celda para generar la electricidad que puede usarse para producir trabajo, y el agua como único subproducto. Las celdas de combustible son dos o tres veces más eficaces que los motores de combustión interna para la transformación del combustible en trabajo⁴, y los ahorros de combustible son,

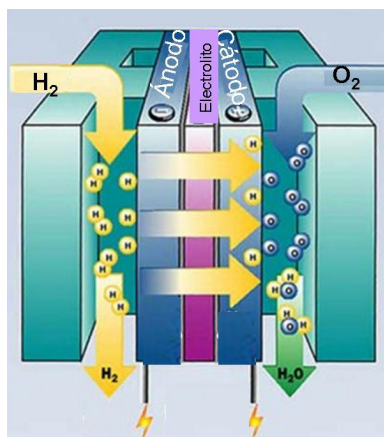
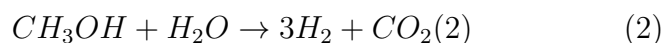


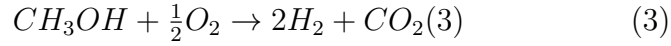
Figura 1. Celda de combustible

por lo tanto, significativos. Sin embargo, su uso en automóviles presenta serios problemas relacionados a la distribución y almacenamiento de hidrógeno. Por consiguiente, se han desarrollado esfuerzos para lograr producción de H_2 a bordo del vehículo o en las estaciones de servicio⁵. La última alternativa es mas atractiva, sin embargo, debido a los riesgos inherentes asociados a la carga y transporte de H_2 comprimido. Así, una alternativa atractiva es utilizar hidrocarburos líquidos como fuentes de H_2 . Dentro de los hidrocarburos, los alcoholes de bajo peso molecular, metanol y etanol, parecen ser candidatos ideales debido a que son líquidos que pueden ser distribuidos fácilmente utilizando las actuales instalaciones de distribución de gasolina y diesel.

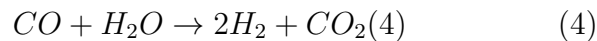
1.2. Producción de Hidrógeno y el Proceso del Reformado Catalítico de Metanol

El hidrógeno puede ser obtenido a partir de metanol a través de varios caminos de reacción¹ como se muestra a continuación:





La ecuación (1) corresponde a la descomposición de metanol, donde se producen 2 moléculas de hidrógeno y una de monóxido del carbono. Esta reacción no es conveniente para el uso de una celda de combustible pues se requiere que el hidrógeno alimentado contenga menos de 20 ppm de CO para evitar el envenenamiento de los electrodos de Pt⁴. El reformado con vapor, representado en la ecuación (2), produce la proporción hidrógeno:carbono más alta, pero es una reacción fuertemente endotérmica, es decir requiere una fuente de calor constante. Por su parte, la ecuación (3) corresponde a la oxidación parcial de metanol y tiene la ventaja de ser exotérmica, es decir la misma reacción provee la energía necesaria para mantener la temperatura, además presenta una velocidad de reacción mayor que el reformado con vapor y una baja tendencia a formar CO.⁵ Sin embargo su principal desventaja, es que requiere de un control estricto de la temperatura del reactor y de la cantidad inyectada de O₂, pues debido a su exotermicidad, pueden producir aumentos indeseables en la temperatura de operación y en consecuencia incurrir en riesgos de explosión. Adicionalmente en estas reacciones principales, debemos considerar la influencia de otras reacciones, como la reacción de desplazamiento con agua representada en la ecuación (4), esto es porque los productos son, a su vez, reactantes en estas reacciones.



Dentro de los posibles caminos de producción de H₂ a partir de metanol, el reformado con vapor de agua ha sido uno de los que mayor atención ha atraído en la comunidad científica debido a que, como se mencionó anteriormente, genera la mayor relación H₂/CO₂ de todas las opciones mencionadas. Los catalizadores basados en Cu han mostrado una excelente actividad en esta reacción, y se han publicado numerosos estudios sobre este tema.⁶⁻⁸ La mayoría de estos sistemas catalíticos se basan en catalizadores mixtos Cu/ZnO/Al₂O₃, en el cual el Cu reducido es la fase activa del

catalizador, mientras Al_2O_3 y ZnO cumplen funciones como soporte y estabilizador de las partículas de Cu metálico, respectivamente.

Este tipo de catalizadores ha sido estudiado detalladamente en su estructura y propiedades fisicoquímicas, como también en el tipo de mecanismo de reacción del reformado de metanol. En general, el mecanismo de las reacciones químicas sobre la superficie de un catalizador sólido es complejo, e involucra la adsorción de al menos uno de los reactivos, la reacción en la superficie y la posterior desorción de los productos. El detalle de cada una de las etapas a través de las cuales deben pasar las moléculas de reactivos para generar los productos, en especial, como las moléculas de reactivos son activadas sobre la superficie del catalizador para formar los productos, es lo que se conoce como el mecanismo reacción. Inicialmente se asumió que la producción de hidrógeno a partir del reformado de metanol con vapor era el proceso inverso al de la reacción de síntesis de metanol, que ha sido extensamente investigada^{9,10}. Peppley y col.¹¹ en un estudio detallado del mecanismo y su cinética, destacan que investigaciones recientes muestran que el estado químico del catalizador es afectado por el potencial reductor de la mezcla de reacción. Dado que la mezcla del reformado contiene concentraciones diferentes de las distintas especies, el proceso inverso de síntesis del metanol no explicaría la cinética de reformado con vapor. Peppley y col.¹¹ al estudiar el mecanismo de reacción del reformado con vapor de metanol, mostraron que para representar los resultados experimentales con precisión deben ser consideradas las reacciones (1), (2) y (4) simultáneamente. Sin embargo, aún no hay un acuerdo total en literatura sobre cual es la apropiada distribución de reacciones que expliquen el mecanismo de reformado de metanol¹¹⁻¹³.

Una de las desventajas de los catalizadores $Cu/ZnO/Al_2O_3$ es que son materiales pirofóricos, y por lo tanto son potencialmente muy peligrosos para ser usados en vehícu-

los, ya que en caso de accidentes pueden quedar expuestos a la atmósfera e inflamarse. Es por esta razón que es atractivo el encontrar otros tipos de catalizadores de Cu que puedan actuar eficientemente en el reformado de metanol. En estudios realizados en nuestro laboratorio¹⁴, así como en algunas publicaciones de literatura¹⁵⁻¹⁸, se ha encontrado que *Cu* soportado sobre óxido de circonio es un muy buen catalizador para esta reacción, con una eficiencia comparable a los catalizadores tradicionales de *Cu/ZnO/Al₂O₃*. El estudio de este sistema es aún incipiente, y no existe claridad sobre el mecanismo de la reacción para la reacción de reformado de metanol¹⁹. Más aún, se ha comprobado que el rol del Cu es muy dependiente del tipo de soporte utilizado. Por ejemplo, mientras en *Cu/SiO₂*, las reacciones ocurrirían sobre la superficie del *Cu*, en el caso de *Cu/ZrO₂*, la mayor parte de las reacciones ocurren sobre la superficie del *ZrO₂* y el rol del Cu sería solo el proveer los sitios en los cuales los átomos de hidrógeno, formados durante la dehidrogenación de las especies adsorbidas sobre *ZrO₂*, pueden recombinarse para desorber *H₂*²⁰. Esto hace que los mecanismos propuestos para los catalizadores tradicionales *Cu/ZnO/Al₂O₃* puedan no ser aplicables al sistema *Cu/ZrO₂*. El entender los mecanismos de reacción mediante herramientas teóricas es clave en la selección y/o modificación de los materiales usados como catalizadores, para mejorar su actividad y estabilidad en un proceso productivo particular.

1.3. Hipótesis y Objetivos de la Tesis

1.3.1. Hipótesis

La exploración computacional de la superficie de la energía potencial, y en particular la exploración de una etapa elemental en una reacción química mediante la utilización de propiedades globales como la Fuerza y Flujo de reacción permite establecer mecanismos de reacción y elucidar el estado de oxidación con que cobre participa en el proceso

catalítico del reformado de metanol.

El uso de descriptores globales y locales de la reactividad química deducidos de la teoría de funcionales de la Densidad (TFD) permiten comprender la participación del soporte en las reacciones del reformado de metanol y establecer correspondencia entre los resultados teóricos y experimentales.

Considerada la incorporación del metal en el soporte y evaluando descriptores de la reactividad, se podrá comprender las diferencias de reactividad observadas en el proceso del reformado de metanol.

1.3.2. Objetivo General

El objetivo principal de este proyecto es estudiar el mecanismo de producción de hidrógeno a partir del reformado catalítico de metanol sobre catalizador de cobre soportado en circonia considerando las reacciones propuestas por Peppley (1) y (4).

1.3.3. Objetivos Específicos

- Proponer un sistema modelo para estudiar la reactividad y elucidar los mecanismos de reacción para comprender la especie activa del metal *Cu* en la reacción de descomposición de metanol (1).
- Desarrollar los modelos teóricos que simulen la superficie del catalizador, donde se han considerado las fases monoclinica y tetragonal de la circonia a partir de datos estructurales obtenido mediante Difracción de Rayos X (DRX). Para ello será necesario la obtención de propiedades globales y locales de los sistemas *ZrO₂*

y Cu/ZrO_2 , cuando la reacción de desplazamiento de agua (4) es evaluada sobre estos soportes.

- Mediante descriptores de reactividad química derivados de la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD), se estudiará las interacciones entre las especies participantes en el reformado de metanol y los diferentes soportes para lograr distinguir comportamientos y diferencias entre estos sistemas.

Esta tesis está organizada de la siguiente manera. En el capítulo 2 se encuentran los fundamentos teóricos implementados en el estudio de las reacciones participadas en el reformado de metanol sobre los diferentes soportes, en el cual se muestran desarrollos teóricos de las propiedades que caracterizan los conceptos de reactividad.

En el Capítulo 3. Se estudia la reacción de descomposición de metanol utilizando un modelo catalítico de CuO para comprender la especie activa de Cu presente en el proceso del reformado de metanol.

En el Capítulo 4. Se presenta un estudio del soporte ZrO_2 en sus fases monoclinica y tetragonal. Este es un estudio comparativo de reacciones de desplazamiento de agua utilizando descriptores de reactividad como el potencial químico μ y dureza molecular η , para establecer diferencias entre ambos soportes y así explicar los procesos de adsorción y deshidrogenación desde una perspectiva electrónica.

En el Capítulo 5. Son retomadas las ideas introducidas en el capítulo 4 evaluando las fases monoclinica y tetragonal incluyendo Cu como catalizador. Además se realiza un estudio incluyendo el descriptor dual de reactividad y selectividad, para lograr establecer diferencias de reactividades entre los sistemas en estudio.

En el Capítulo 6. Se presentan las Conclusiones Generales y más relevantes de este trabajo de tesis, en el Anéxos B se adjuntan los artículos generados como parte de esta tesis.

Capítulo 2

Base y Desarrollos Teóricos

Resumen

En este capítulo, se presenta una breve revisión de los fundamentos teóricos utilizados para comprender los procesos electrónicos que ocurren en las reacciones participantes del reformado de metanol. La Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) nos proporciona descriptores para analizar procesos químicos, donde se destacan el potencial químico electrónico (μ) y la dureza molecular (η), estos son propiedades relevantes en la reactividad de un sistema dado a que están relacionadas directamente con las energías de los orbitales frontera HOMO y LUMO, ε_H y ε_L , respectivamente. También se da a conocer descriptores de actividad electrónica, Flujo Electrónico de Reacción (FER), que ha demostrado ser una herramienta útil para comprender mecanismo de reacción que se analiza en el marco de la Fuerza de Reacción.

2.1. Reactividad Química

La descripción de la reactividad química implica estudiar la respuesta de una molécula al ataque de diferentes reactivos, para ello se adopta usualmente la estructura electrónica en su estado aislado como un punto de referencia y se considera el efecto del ataque de un reactivo en ese estado, lo que permite la descripción de lo que llamamos la reactividad intrínseca de las moléculas.

La reactividad intrínseca de las moléculas ha sido estudiado durante mucho tiempo a través de muchos conceptos y principios. Entre ellos por ejemplo, se encuentra la electronegatividad²¹, junto con el principio de la igualación de la electronegatividad, el cual ha sido utilizado para establecer cualitativamente la distribución de la carga electrónica entre los diferentes átomos de una molécula; también se usa para establecer la dirección del flujo electrónico entre especies que estén interactuando.

Por otro lado, los orbitales moleculares ha sido ampliamente utilizados para describir procesos de reactividad química básicamente de manera cualitativa pero al mismo tiempo han interpretado conceptualmente la reactividad química inherente. En particular, la Teoría de los Orbitales Frontera²² permite entender aspectos fundamentales muchas de reacciones orgánicas e inorgánicas.

Luego de tres décadas la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD) ha sido extensamente utilizada para describir la reactividad química²³⁻²⁷, esta rama de la TFD es conocida como "TFD conceptual". En esta teoría se encuentran conceptos que nos permiten describir la reactividad química, los cuales son funciones respuesta expresadas básicamente en términos de las derivadas de la energía total y de la densidad electrónica con respecto al número de electrones y al potencial externo²³.

2.2. Teoría de Funcionales de la Densidad y Reactividad Química

2.2.1. Descriptores de Reactividad Química

En TFD, la energía del estado fundamental de un sistema electrónico en un átomo o molécula puede ser escrito en términos de la densidad electrónica y del potencial externo, de la siguiente manera,²³⁻²⁸

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \mathbf{dr} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \quad (1)$$

Donde $F[\rho]$ es la funcional universal de *Hohenberg y Kohn*²⁵ y esta descrita como,

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2)$$

donde, $T[\rho]$ representa la funcional de la energía cinética mientras $V_{ee}[\rho]$ es la funcional de la energía de interacción electrón-electrón. La minimización de la ecuación 1 considerando fijo el número total de electrones

$$N = \int \mathbf{dr} \rho(\mathbf{r}) \quad (3)$$

permite establecer una ecuación de Euler-Lagrange, la cual tiene la siguiente forma,^{23,28,29}

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (4)$$

donde μ es un multiplicador indeterminado de Lagrange²⁵, asociado a la condición de normalización de la densidad electrónica y es posteriormente definido como el potencial químico electrónico. La solución de la Ecuación 1 conduce a la densidad del estado

fundamental, desde donde se puede determinar la energía del estado fundamental. Por otro lado, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ ²⁵ es responsable de mantener los electrones confinados a una región del espacio. En el caso de una molécula aislada, el potencial externo es generado por sus núcleos, mientras si es considerada la interacción entre moléculas el potencial externo es generado por los núcleos de las especies que participan en la interacción y actúa sobre todos los electrones.

La interpretación del multiplicador indeterminado de Lagrange (μ) es clave en la TFD²⁵ pues de este ha sido identificado como el negativo de la electronegatividad (χ), a través de la siguiente relación³⁰

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = -\chi \quad (5)$$

donde la segunda igualdad corresponde a la definición de electronegatividad dada por Iczkowski and Margrave³¹, como una generalización de la definición de la electronegatividad de Mulliken³²; la primera igualdad fue establecida por Parr y colaboradores³⁰, y corresponde a la definición del potencial químico electrónico como la derivada de la energía respecto al número de electrones. Para dar significado físico a μ , es necesario considerar el cambio de energía, dE , de un estado fundamental a otro de un sistema atómico o molecular. Como la energía puede ser expresada como una funcional del número de electrones y el potencial externo, $E[\rho(\mathbf{r})] \equiv E[N, v(\mathbf{r})]$, según lo establecido por Hohenberg y Kohn^{23,25}, luego al derivar la energía se tiene:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} dN + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6)$$

Análogamente, la energía se puede escribir como una funcional de la densidad electrónica y del potencial externo, $E[\rho](\mathbf{r}) \equiv E[\rho(\mathbf{r}), v(\mathbf{r})]$, luego:^{28,29,33,34}

$$dE = \int \left(\frac{\delta E}{\delta \rho \vec{r}} \right)_{v(\mathbf{r})} \delta \rho \mathbf{r} d(\mathbf{r}) + \int \left(\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_{\rho(\mathbf{r})} \delta v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7)$$

esta ecuación es aproximada debido a que asumimos que $\rho(\mathbf{r})$ y $v(\mathbf{r})$ son independientes, dado que los teoremas de Hohenberg y Kohn²⁹ demostraron que $v(\mathbf{r})$ determina completamente la densidad del estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$. Comparando las ecuaciones 6 y 7, podemos observar que μ puede ser definido como:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (8)$$

Esta última expresión nos muestra que $\mu[\rho(\mathbf{r})] \equiv \mu[N, v(\mathbf{r})]$, es la derivada de la energía con respecto al número total de electrones indicando como cambia la energía cuando el número de electrones varia. Adicionalmente, μ describe *la medida de la tendencia de escape de los electrones desde una distribución en equilibrio*^{23,25}.

La segunda función de respuesta a la energía, es conocida como la dureza química, η , establecida por Parr y Pearson^{23,35},

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (9)$$

η esta propiedad global, la cual es consistente con el principio duro-blando de ácidos y bases (HSAB), había sido introducida en los años 1960 por Pearson³⁶ para la comprensión de las reacciones ácido-bases, luego es formalmente definida años mas tarde mediante la TFD²³. En esta teoría, la dureza química puede ser interpretada como la *resistencia* de un sistema a trasferir carga y depende de N y $v(\mathbf{r})$. Este descriptor juega un rol importante en la estabilidad y reactividad química^{21,23,25}, pues una *mayor estabilidad está asociada a una dureza máxima* tal como establece el principio de máxima Dureza³⁶. Tanto μ como η puede ser obtenido numéricamente a través de la aproximación de diferecias finitas, en donde ambas propiedades quedan asociadas a

la energía de ionización (I) y afinidad electrónica (A). Dado que la determinación de energías de ionización y afinidades electrónicas no siempre es posible, se puede obtener μ y η utilizando el teorema de Koopmans³⁷, según:

$$\mu \cong -\frac{1}{2}(I + A) \approx -\frac{1}{2}(\varepsilon_H + \varepsilon_L) \quad (10)$$

$$\eta \cong \frac{1}{2}(I - A) \approx \frac{1}{2}(\varepsilon_L - \varepsilon_H) \quad (11)$$

Entonces ambos descriptores se asocian a la energía de los orbitales moleculares frontera, ε_H , la energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y ε_L , la energía del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO).^{22,23,25}

Descriptores de Reactividad Química Local

μ y η son propiedades globales que son de gran utilidad para estudiar la reactividad global de un sistema. Sin embargo para estudiar en detalle mecanismos de reacción tal como la regio selectividad, es necesario lograr diferenciar el comportamiento reactivo de los átomos o fragmentos que forman el sistema molecular. La función de Fukui³⁸ (f) es comúnmente utilizada como parámetro de reactividad local.

La función de Fukui representa la sensibilidad del potencial químico debido a una perturbación externa a número de electrones constante, también se asocia al cambio de la densidad con el número de electrones (N) a potencial externo constante. Por lo tanto la función de Fukui puede ser definida como:³⁹

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\delta\mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N = \left(\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (12)$$

Esta relación es el resultado al considerar las derivadas cruzadas de las funciones de respuesta de la energía en un segundo orden, donde μ puede ser una funcional del N y $v(\mathbf{r})$ $\mu(\mathbf{r}) \equiv \mu[N, v(\mathbf{r})]$ así como también lo es $\rho(\mathbf{r})$ [$\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r})[N, v(\mathbf{r})]$]. El diferencial total para μ es:³⁹

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} dN + \int \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\mathbf{r})} \right)_N dv(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (13)$$

y la diferencial total para la densidad electrónica es:

$$\delta \rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r}')} dN + \int \int \left(\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta v(\mathbf{r}') } \right)_N dv(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (14)$$

Luego el entrecruzamiento de las derivadas de μ y $\rho(\mathbf{r})$ deber ser iguales definiendo la ecuación 12.

La consideración anterior nos permite proponer un índice de selectividad para ataques nucleofílicos y electrofílicos, el cual está definido como:^{38,39}

$$\Delta f(\mathbf{r}) \cong [(f^+(\mathbf{r}) - f^-(\mathbf{r}))] \approx [\rho^{LUMO}(\mathbf{r}) - \rho^{HOMO}(\mathbf{r})] \quad (15)$$

Si $\Delta f(\mathbf{r}) > 0$, entonces el sitio favorece un ataque nucleofílico, mientras si $\Delta f(\mathbf{r}) < 0$ el sitio puede sufrir un ataque electrofílico. Dado a que la función de Fukui es positiva ($0 \leq f(\mathbf{r}) \leq 1$), $-1 \leq \Delta f(\mathbf{r}) \leq 1$ y la condición de normalización para $\Delta f(\mathbf{r})$ es:³⁹

$$\int \Delta f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (16)$$

En base a estos resultados, está claro que los valores numéricos de $\Delta f(\mathbf{r})$ se definen dentro del rango -1;1. Esto es una ventaja con respecto a otros índices de reactividad debido a que estos pueden presentar valores altos, dificultando la interpretación de los resultados. Este punto es importante y puede ser considerado para chequear la validez de cálculos en la caracterización de reactividad.

2.2.2. Otros Descriptores de Reactividad Química

Una de las aspiraciones deseadas en química teórica, es lograr establecer esquemas de transferibilidad y aditividad de propiedades locales y globales en el contexto de la predicción de propiedades de moléculas a partir del entendimiento de las propiedades de las especies constituyentes aisladas⁴⁰⁻⁴². Para ello, es necesario considerar como fragmentos a las especies participantes en la reacción química, de tal manera de observar los efectos de las actividades electrónicas que entre ellos sean generados. El principio de igualación de la electronegatividad de *Sanderson*, que establece la electronegatividad

molecular como *el promedio geométrico de las electronegatividades de los átomos o fragmentos aislados que forman la molécula*²¹, permite evaluar directamente potenciales químicos y durezas moleculares a partir de^{21,41}:

$$\mu_{nf}^{\circ} = - \left(\prod_x |\mu_x^{\circ}| \right)^{\frac{1}{nf}} \quad (17)$$

donde el producto es formado sobre los nf fragmentos constituyentes mientras que μ_x° es el potencial químico asociado al fragmento aislado x . Luego la dureza puede ser obtenida diferenciando μ_{nf}° con respecto a N , obteniéndose la siguiente expresión⁴¹:

$$\eta_{nf}^{\circ} = \left(\frac{d\mu_{nf}^{\circ}}{dN} \right)_{v(\mathbf{r})} = \frac{\mu_{nf}^{\circ}}{nf} \sum_x \frac{\eta_x^{\circ}}{\mu_x^{\circ}} \quad (18)$$

η_x° es la dureza asociada al fragmento x .^{41,42} Los valores a las cantidades η_x° y μ_x° son obtenidos a partir de cálculos ab-initio, y la diferencia entre $\{\mu_{nf}^{\circ}, \eta_{nf}^{\circ}\}$ y los valores determinados mediante el cálculo $\{\mu, \eta\}$ puede ser atribuida a la relajación de la densidad electrónica después de ocurrido los enlaces. Estos últimas dos cantidades descritas pueden ser utilizadas para obtener de manera cuantitativa la carga transferida mediante la siguiente expresión:

$$\Delta N = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_A - \mu_B}{\eta_A + \eta_B} \right) \quad (19)$$

Donde μ_A y μ_B son las espacies A y B entre las cuales se requiere evaluar la tranferencia de carga y η_A y η_B son sus durezas.

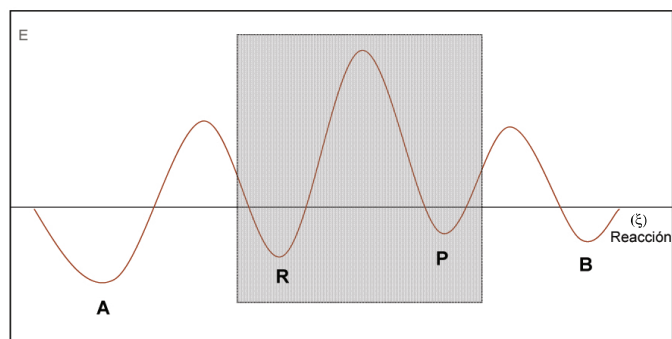


Figura 2. Reacción química de $A \rightarrow B$

2.3. Modelo Teórico para Mecanismos de Reacción mediante Descriptores Globales

2.3.1. Coordenada y Fuerza de Reacción

Las reacciones químicas pueden estar descritas por una o más etapas elementales, tal como se muestra en la Figura 2, donde una de las etapas elementales es destacada. En este recuadro es posible definir un perfil energético que entrega información relevante acerca de la cinética y la energética de la etapa elemental $R \rightarrow P$; estos perfiles describen una reacción de reactantes (**R**) a productos (**P**) pasando por un estado de transición (**TS**) a través de una coordenada intrínseca de reacción ξ . Sin embargo, estos perfiles no entregan información acerca del mecanismo de reacción mientras que la fuerza de reacción definida como:⁴³⁻⁵²

$$F(\xi) = -\frac{dE(\xi)}{d\xi} \quad (20)$$

es una propiedad global que define un marco de análisis de reacciones químicas y entrega información relevante respecto a los desplazamientos nucleares y reordenamientos electrónicos que toman lugar cuando los reactantes son convertidos en productos⁴³⁻⁵². Para una etapa elemental, el perfil de fuerza de reacción define 3 regiones a lo largo

de la coordenada de reacción como muestra la Figura 3, estas son delimitadas por los mínimos y máximos del perfil^{46,47,53}. Luego definimos la **región de reactantes (R)** ($\xi_R \leq \xi \leq \xi_{min}$) que involucra la preparación de los reactantes para iniciar la reacción, donde se han observado los mayores cambios estructurales; la **región del estado de transición (TS)** (del inglés transition state) ($\xi_{min} < \xi < \xi_{max}$) donde se observa fuerte actividad electrónica y procesos de ruptura y formación de enlaces y la **región de productos (P)** ($\xi_{max} \leq \xi \leq \xi_P$) donde se alcanzan los productos luego de la relajación estructural del sistema, en esta región también es caracterizada por cambios estructurales. A medida que avanza la reacción hacia los productos se acentúa la actividad electrónica, lo que hace indispensable la utilización de otras herramientas como potencial químico, momento dipolar, polarizabilidad, poblaciones electrónicas entre otros, para identificar los procesos que se llevan a cabo en la reacción química.

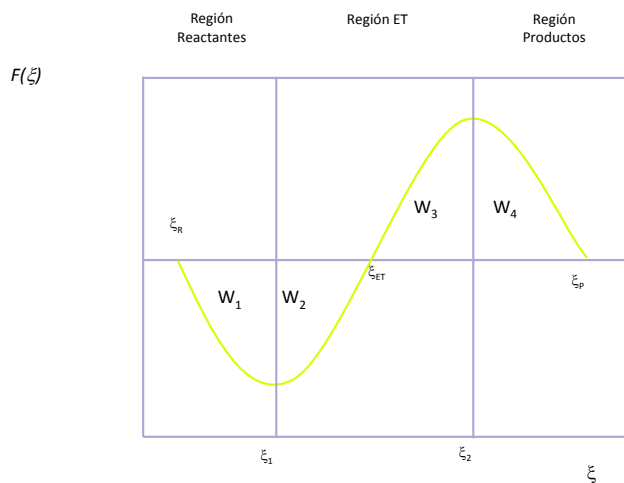


Figura 3. Fuerza de Reacción

En la Figura 3, se observa las cantidades W_1 , W_2 , W_3 y W_4 , que representan la energía

asociada a cada etapa de la reacción, son obtenidas integrando el perfil de fuerza (Ecs. 21 y 22),

$$W_1 = - \int_{\xi_R}^{\xi_1} F(\xi) d\xi > 0 \quad W_2 = - \int_{\xi_1}^{\xi_{ET}} F(\xi) d\xi > 0 \quad (21)$$

$$W_3 = - \int_{\xi_{ET}}^{\xi_2} F(\xi) d\xi < 0 \quad W_4 = - \int_{\xi_2}^{\xi_P} F(\xi) d\xi < 0 \quad (22)$$

ξ_{ET} donde denota la posición del estado de transición. Es importante mencionar que el marco teórico de análisis proporcionado por la fuerza de reacción proporciona una partición racional y no arbitraria de la energía de activación, $\Delta E^\ddagger = W_1 + W_2$, y de la energía de la reacción, $\Delta E^\circ = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$.^{51,52}

2.3.2. Flujo Electrónico de Reacción (FER)

Para una completa descripción de la actividad electrónica a lo largo de la coordenada de reacción, el flujo electrónico de reacción (FER)⁵⁴⁻⁵⁷ ha sido recientemente introducido, este es la derivada del potencial químico electrónico con respecto a la coordenada de reacción:

$$J(\xi) = - \frac{d\mu(\xi)}{d\xi} \quad (23)$$

FER es un nuevo descriptor que identifica y caracteriza la actividad electrónica que ocurre durante la reacción. En analogía con la termodinámica, $J(\xi) > 0$ indica actividad electrónica espontánea mientras que $J(\xi) < 0$ indica actividad electrónica no espontánea. Por otro lado, cuando $J(\xi) > 0$ la actividad electrónica es principalmente debida a procesos de formación o fortalecimiento de enlaces químicos, mientras que

cuando $J(\xi) < 0$ son los procesos de debilitamiento y rompimiento de enlaces los que predominan.

Adicionalmente, el FER puede ser descompuesto en dos contribuciones importantes: flujo de polarización $J_p(\xi)$ y flujo de transferencia $J_t(\xi)$, tal que⁵⁵:

$$J(\xi) = J_p(\xi) + J_t(\xi) \quad (24)$$

El flujo de polarización se debe a reordenamientos electrónicos que ocurren dentro de un fragmento y que son inducidos por la presencia de fragmentos vecinos. En este contexto, todo el sistema, representado por un supermolécula, es dividido en n_f fragmentos de tal manera que el flujo de polarización se puede escribir como:

$$J_p(\xi) = \sum_{i=1}^{n_f} J_i(\xi), \quad (25)$$

con

$$J_i(\xi) = -\frac{N_i}{N} \frac{d\mu_i}{d\xi}, \quad (26)$$

donde $J_i(\xi)$ se interpreta como el flujo de polarización en el fragmento (i) debido a la presencia de los restantes ($n_f - 1$) que lo polarizan. Los valores de $J_i(\xi)$ se pueden obtener mediante el método de contrapeso⁵⁸ que permite la fragmentación de cualquier sistema molecular a lo largo de la coordenada de reacción. El flujo asociado a la transferencia electrónica viene entonces dado por:

$$J_t(\xi) = J(\xi) - J_p(\xi) = J(\xi) - \sum_{i=1}^{n_f} J_i(\xi) = -\frac{d}{d\xi} \left[\mu - \sum_{i=1}^{n_f} \mu_i \right] \quad (27)$$

De esta manera la naturaleza de la actividad electrónica a lo largo ξ puede estar asociada a polarización y transferencia electrónica, el balance de estos efectos es único en cada reacción y dan cuenta del mecanismo de la reacción.

2.3.3. FER y Población Electrónica

Siguiendo en el contexto de la TFD, el FER puede ser vinculado con las sumas de las derivadas de las poblaciones electrónicas de los enlaces asociados a los fragmentos involucrados en la reacción.⁵⁹ Recordando el potencial químico expresado en términos de la función de Fukui^{22,40} y luego condensando en los átomos o diátomos⁶⁰, se tiene:

$$\mu = \int f(r)\delta v(r)dr \implies \mu \sim \sum_k v_k \cdot f_k \quad (28)$$

Utilizando la aproximación de densidad local para la función de Fukui, $f_k = \frac{\rho_k}{N}$,⁶⁰ se obtiene la siguiente expresión para el flujo electrónico de reacción:

$$J(\xi) = -\frac{d\mu}{d\xi} \cong -\frac{1}{N} \sum_k \frac{d}{d\xi} (v_k \cdot \rho_k) \cong -\frac{1}{N} \sum_k \left(\frac{dv_k}{d\xi} \right) \cdot \rho_k - \frac{1}{N} \sum_k v_k \cdot \left(\frac{d\rho_k}{d\xi} \right) \quad (29)$$

Ahora, asumiendo que el potencial externo v_k asociado al átomo (o diátomo) k permanece constante a lo largo de ξ , lo que es una aproximación razonable porque la naturaleza química de los espacios de integración utilizada para condensar las propiedades, no cambian durante la reacción, el primer término del lado derecho de la ecuación (29) desaparece, dejando:

$$J(\xi) \cong -\frac{1}{N} \sum_k v_k \cdot \left(\frac{d\rho_k}{d\xi} \right) \quad (30)$$

De esta manera el FER aparece ser proporcional a la suma de las poblaciones electrónicas condensadas ponderado por v_k . Esto es útil para vincular los efectos de polarización y transferencia electrónica con las actividad observada en átomos y/o enlaces específicos; también permite encontrar relaciones interesantes entre propiedades globales y locales a lo largo de la coordenada de reacción.

Capítulo 3

Estado Catalítico del Cu frente a la Reacción de Descomposición de Metanol

Resumen

En este capítulo se muestra un estudio del mecanismo de la reacción de descomposición de metanol hasta la formación de formaldehído y agua, utilizando un sencillo modelo catalítico (CuO), donde es representado un paso inicial para dar cuenta del estado de oxidación del catalizador frente a la reacción. Dentro de los resultados más relevantes que se muestra está la caracterización del mecanismo de reacción, el cual está dado en una reacción en dos etapas: Una primera etapa es la reducción $Cu^{+2} \rightarrow Cu^{+}$ acompañado de la transposición de oxígeno y una segunda etapa se relaciona $Cu^{+} \rightarrow Cu^0$ con una transferencia protónica que produce una molécula de formaldehído y libera una molécula de agua.

3.1. Introducción

Experimentalmente se ha observado que cuando Cu se encuentra como CuO , al ocurrir la reacción descomposición ó de reformado de metanol Cu es reducido completamente^{61,62}, esto sugiere que la especie activa tanto para la reacción de descomposición como reformado de metanol puede ser Cu^{+1} ^{61,62}, siendo este estado, donde se han observado procesos importantes que finalmente tiene como finalidad la producción de hidrógeno.

En este capítulo se estudia la reacción $CH_3OH + CuO \rightarrow CH_2O + H_2O + Cu$, el cual es un paso inicial de la reacción de descomposición de metanol utilizando CuO como modelo catalítico. Este paso, fue propuesto como primera etapa de la reacción de descomposición por Fisher y Bell⁶³. Esto permite aislar e identificar el rol que juega Cu de otros efectos asumiendo un contexto simplificado en el cual la reacción se encuentra en fase gas. Esta reacción es analizada desde la perspectiva de la fuerza reacción⁴³⁻⁵², involucrando la caracterización de diferentes propiedades a lo largo de la coordenada de reacción. Se muestra que, el flujo electrónico de reacción⁵⁴⁻⁵⁶ emerge como un buen descriptor de la actividad electrónica que ocurre durante la reacción, ayudando a elucidar las principales características del mecanismo de la descomposición de metanol.

La actividad electrónica, siendo asociada fenomenológicamente con efectos de polarización y transferencia electrónica, se racionaliza en términos de eventos químicos, es decir, fortalecimiento y/o formación y debilitamiento y/o rompimiento de enlaces. Esta actividad puede ocurrir en diferentes pasos de la reacción permitiendo una precisa caracterización del mecanismo de la reacción química.

3.2. Detalles Computacionales

Energía y fuerza de reacción

El camino de mínima energía entre reactantes y productos fue obtenido a través del procedimiento de la coordenada intrínseca de reacción (IRC).^{40,64} Los perfiles de fuerza y trabajos de activación de la transposición de oxígeno, así como los trabajos de relajación han sido determinados mediante las ecuaciones definidas en el Capítulo 2.

Caracterización de los Estados de Transición

El estado de transición **TS** fue determinado a través de la metodología QST3 (quadratic synchronous transit)⁶⁵, y fue caracterizado completamente con una frecuencia imaginaria; el estado **QTS**, fue optimizado como estado de transición, presenta una única frecuencia imaginaria, sin embargo, no presenta un máximo en la energía, por lo que fue bautizado como Quasi Estado de Transición o bien en sus siglas en inglés como **QTS** (Quasi Transition State).

Cálculos Computacionales

Para la reacción de descomposición de metanol utilizando *CuO* como modelo catalítico, todos los cálculos fueron realizados a nivel B3LYP⁶⁶ con bases estándar 6-31G y pseudopotenciales LanL2DZ⁶⁷⁻⁶⁹ para el cobre. Utilizando las geometrías optimizadas desde el procedimiento IRC, fueron obtenidos el potencial químico μ y flujo electrónico de reacción utilizando cálculos de punto simple. En el mismo nivel de cálculo se realizó un análisis de población de Mulliken para establecer un vínculo entre REF y las actividades electrónicas asociadas a centro atómicos específicos. Todos los cálculos fueron obtenidos

utilizando el paquete de programas *Gaussian 03 (revision D.02)*⁷⁰.

Descomposición del FER

Para la descomposición del FER fue tomada una fragmentación arbitraria del sistema supermoléculas considerando al **TS** utilizando el método de contrapeso⁵⁸. Esta rutina que a menudo es utilizada para determinar el error de superposición de bases (ESB)⁵⁸ en cálculos de interacciones intermoleculares, permite calcular fragmentos aislados en cada punto a lo largo ξ usando su geometría en cada punto de ξ . De esta manera es posible obtener los valores individuales para μ a lo largo de la coordenada de reacción que produce el correspondiente flujo de polarización acorde a la ecuaciones 26 y 27. El resultado de los flujos individuales son interpretados como el flujo de polarización dado a la presencia de los otros fragmentos, luego la obtención de este permite determinar el flujo de transferencia mediante la ecuación 28.

3.3. Resultados y Discusión

3.3.1. Energía y fuerza de reacción

La Figura 4 muestra la reacción de descomposición de metanol utilizando *CuO* como modelo catalítico, en el primer paso **R** \rightarrow **TS** \rightarrow **MSI**, ocurre la interacción de metanol en *CuO* produciendo un intermediario metaestable (**MSI**) (del inglés Meta Stable Intermediate) $CuOCH_3^+ + OH^-$. Este paso presenta una energía de activación de 40 kcal/mol, el cual se encuentra sobre 10 kcal/mol del reactante, ver Tabla 1. El segundo paso **MSI** \rightarrow **QTS** \rightarrow **P** involucra una transferencia de hidrógeno desde el metanol hacia el ión hidroxilo para formar formaldehído liberado junto con una molécula

la de agua desde *Cu*, cabe señalar que este resultado es consistente con los resultados experimentales.⁶¹ En Figura 5a es mostrado el perfil de energía a lo largo de ξ , donde es posible observar un máximo de energía asociado al estado de transición **TS** y luego aparece un cuasi estado de transición **QTS**, el cual no exhibe un máximo de energía. Aunque se encuentra caracterizado por una única frecuencia negativa significativa.

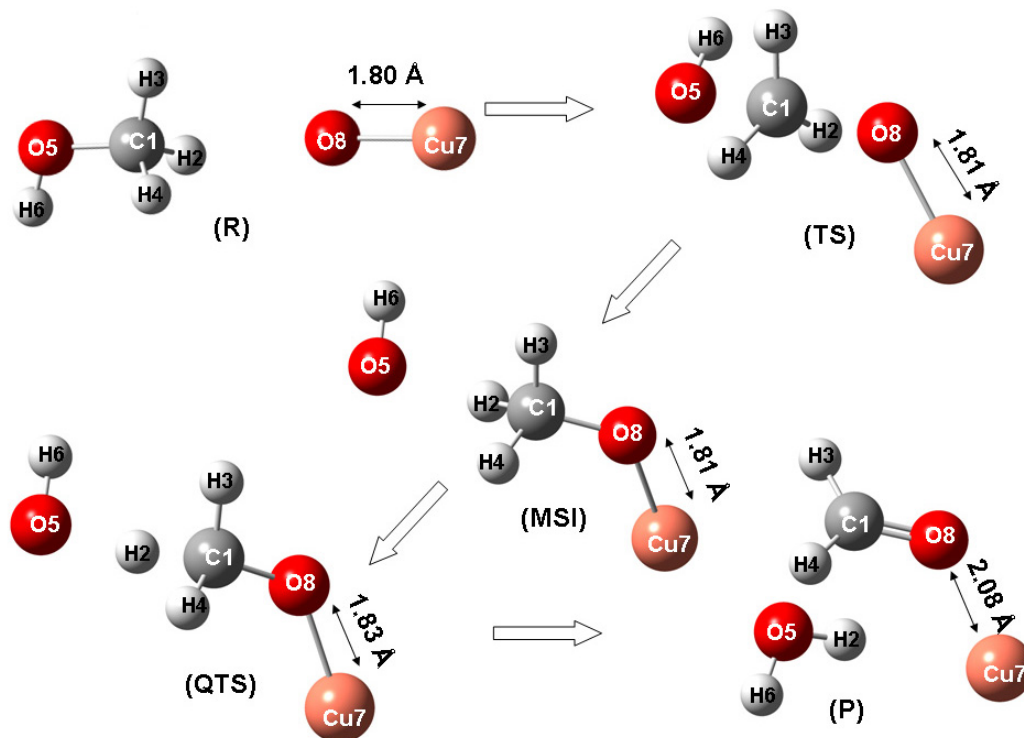


Figura 4. Esquema de la descomposición de metanol utilizando *CuO* como modelo catalítico

La transformación de **R** a **P** es posible explicarla a través de la fuerza de reacción. En el perfil de fuerza de reacción se definen 5 regiones (dos etapas fundamentales) a lo largo de ξ , estas son identificadas en la Figure 5b, estas regiones han sido llamadas como: reactantes (**R**), Estado de Transición (**TS**), intermediario metaestable (**MSI**), estado de cuasi-transición (**QTS**) y productos (**P**). La descomposición de la energía de activación en el primer paso de la reacción muestra que $W_1 = 0,63\Delta E^\ddagger$ y $W_2 = 0,37\Delta E^\ddagger$, esto

indica que los reordenamientos estructurales son predominantes en el primer paso de la reacción dado que $W_1 > W_2$. En la región de los reactantes **R**, los reactantes se preparan a través de reordenamientos estructurales, para activar la adsorción de metanol; la energía necesaria para este proceso fue $W_1 = 25.49$ kcal/mol. En la region **TS**, el trabajo requerido para alcanzar el estado de transición y así producir la transposición de oxígeno es $W_2 = 15.13$ kcal/mol, en este paso de la reacción observamos que el comportamiento es característico a una reacción del tipo S_N2^{55} , se evidencia un plano molecular en el metil donde oxígenos son transpuestos. En resumen 63% de la energía de activación es utilizada en la región de los reactantes y es principalmente utilizada en los reordenamientos estructurales, para que las moléculas que se encuentran separadas puedan alcanzar la posición adecuada para lograr la interacción del metil en CuO ; 37% de la energía de activación es utilizada en la región **TS** para producir rompimientos y formación de enlaces. Luego la región **MSI**, el sistema relaja liberando una energía de $W_4 = -23.51$ kcal/mol, se observa que luego de alcanzada esta región el sistema sigue liberando energía en las dos últimas regiones pasando por el cuasi estado de transición. En la Tabla 1 se resumen los datos de las energías de los trabajos involucrados en cada uno de las regiones definidas.

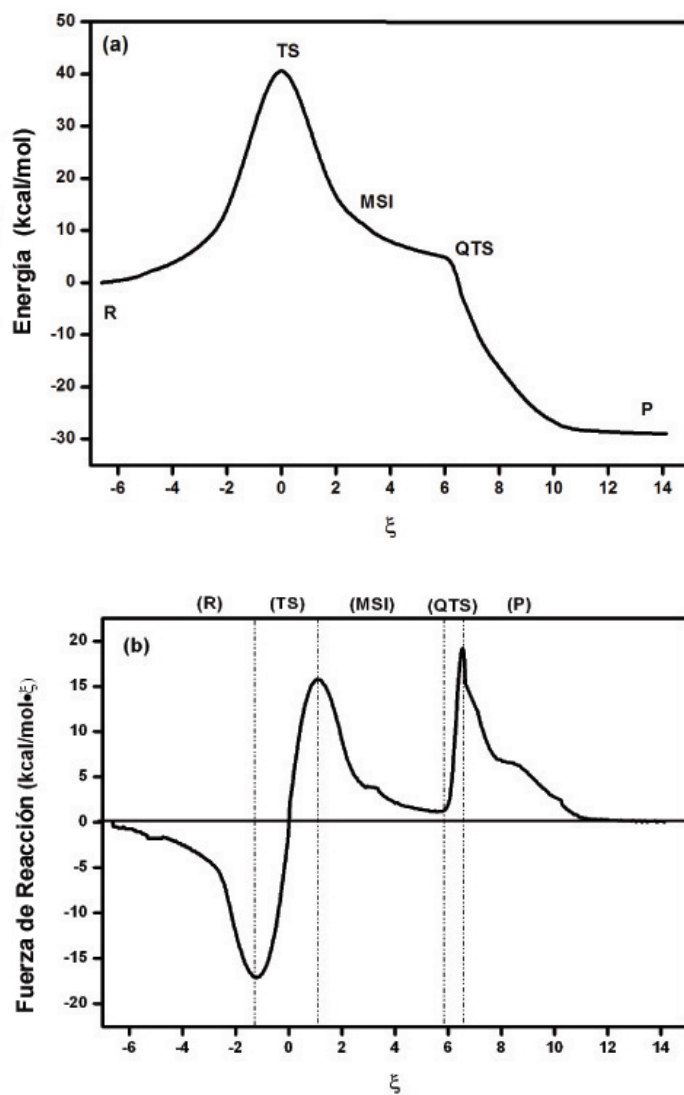


Figura 5. (a) Perfil de energía, (b) Perfil de Fuerza de Reacción para la descomposición de metanol utilizando CuO , obtenido utilizando el método de diferencias finitas

Tabla 1. Trabajos involucrados a lo largo de ξ para la descomposición de metanol utilizando CuO como catalizador. todos los trabajos fueron obtenidos a nivel B3LYP utilizando pseudo-potential LanL2DZ en átomos pesados

Proceso	ΔE°	ΔE^\ddagger	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6
R \rightarrow TS \rightarrow MSI	-	40.62	25.49	15.13	-11.89	-	-	-
MSI \rightarrow QTS \rightarrow P	-	-	-	-	-	-23.51	-6.31	-27.96
Reacción Global	-29.05	40.62	25.49	15.13	-11.89	-23.51	-6.31	-27.96

3.3.2. Potencial Químico y Flujo Electrónico de Reacción

Las energías de los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO fueron utilizadas para la determinación del perfil de μ mostrado en la Figura 6a. Se puede observar que μ es prácticamente constante en la región de los reactantes y **MSI** presentando un mínimo en la región **TS**. Esto sugiere que la adsorción de metanol y la transposición de oxígeno, que son las primeras etapas de la reacción son débilmente asistidas por actividad electrónica. Entrando en la región **QTS**, hay un fuerte cambio en μ , indicando que las transferencias protónicas ocurren en este paso asistidas por una gran actividad electrónica; luego μ aumenta de manera constante hasta llegar a un *plateau* en la región de los productos.

La Figura 6b es mostrado el FER, obtenido mediante la Eqn. 18. Se observa un comportamiento de flujo cero, asociado a un estado de equilibrio que domina el perfil en **R**, esto es interrumpido por un primer pulso positivo localizado en la región **TS** seguido por un peak negativo confirmando la baja actividad electrónica observada en la Figura 6a. Continúa con un comportamiento de flujo cero en la región **MSI** donde es interrumpido por ancho peak negativo en la región **QTS**, que se mantiene hasta la región **P**, dando cuenta que la reacción es en dos pasos y que la mayor actividad electrónica ocurre

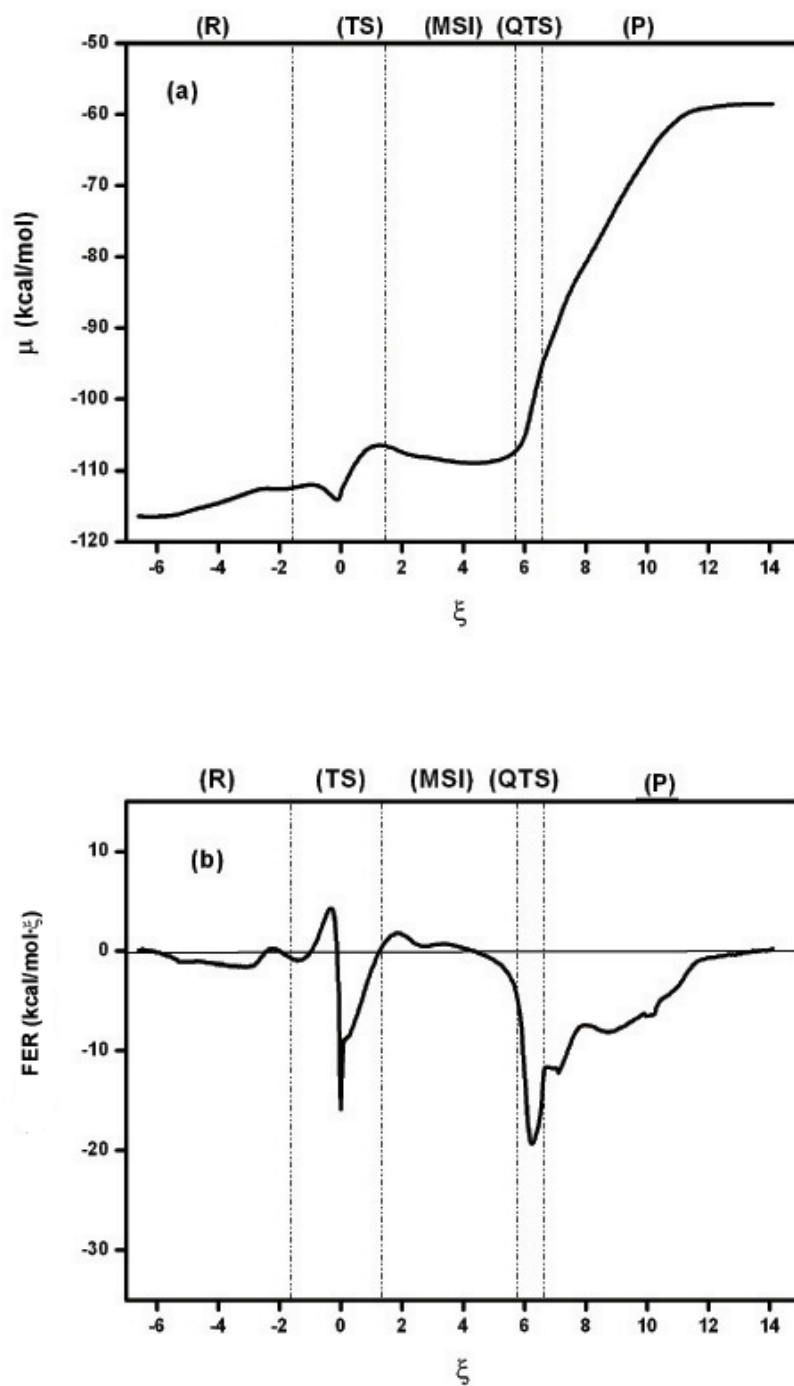


Figura 6. (a) Perfil del potencial químico y (b) Perfil del FER a lo largo de ξ para la descomposición de metanol utilizando CuO , obtenido utilizando el método de diferencias finitas

primeramente en la región **TS** y posteriormente en la regiones **QTS** y **P**. Con el fin de obtener detalles sobre la naturaleza del flujo electrónico de reacción es conveniente analizar por separado $J_p(\xi)$ y $J_t(\xi)$.

Fragmentación de la Supermolécula. Como se mencionó anteriormente la descomposición del flujo electrónico total en $J_p(\xi)$ y $J_t(\xi)$, permite explicar la naturaleza de la actividad electrónica en términos de efectos de transferencia y de polarización.⁵⁵ Es importante notar que cuando es evaluada la influencia de $J_p(\xi)$ y $J_t(\xi)$ en $J(\xi)$ es necesario un cuidadoso análisis del desarrollo de cada contribución, asociado a la forma de $J(\xi)$ para especificar apariencias específicas en $J_p(\xi)$ y/o $J_t(\xi)$. Esto identifica el tipo de flujo que se aprecia en un paso determinado.

La estructura del estado de transición es mostrada en la Figura 7, tres fragmentos principales se pueden distinguir fácilmente, por lo que se considerará una partición en tres fragmentos, $n_f=3$. Utilizando esta estructura se procedió mediante el método de contrapeso⁵⁸ a obtener el flujo de polarización para cada fragmento a lo largo de ξ . Para cada fragmento fue evaluado $\mu(\xi)$ y $J_p(\xi)$, obteniendo $J_t(\xi)$, donde los resultados son mostrados en Figura 8a. Se puede observar que la mayoría de los efectos de polarización no son espontáneos $J_p(\xi) < 0$, los cuales aparecen principalmente en las regiones **TS**, **QTS** y **P**, mientras que los efectos de transferencia electrónica son espontáneos en estas misma regiones.

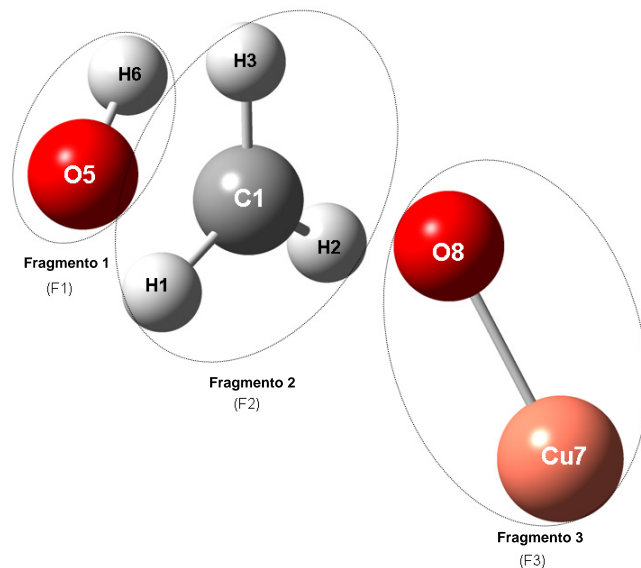


Figura 7. Esquema de la partición de la supermolécula considerando el método *counterpoise* para calcular J_p y J_t .

El FER indica que a reacción se desarrolla desde un régimen de flujo cero dentro de la región de los reactivos; hacia el final de esta región y luego en la región del **TS**, son observados flujos de transferencia y polarización. El flujo de transferencia domina la región **TS** indicando la presencia de procesos de formación y rompimiento de enlaces. La actividad electrónica observada en la región **TS** y representada por un peak negativo en la Figura 6b puede ser ahora identificado como procesos de transferencia. Notese que en la Figura 8b que los efectos de polarización en los fragmentos no son tan intensos como en la primeras tres regiones, estos aparecen en las regiones **QTS** y **P** donde se observa una gran polarización del fragmento 1. Es la polarización del fragmento 1, debido a la presencia cercana de los otros dos fragmentos, la que domina los efectos de polarización.

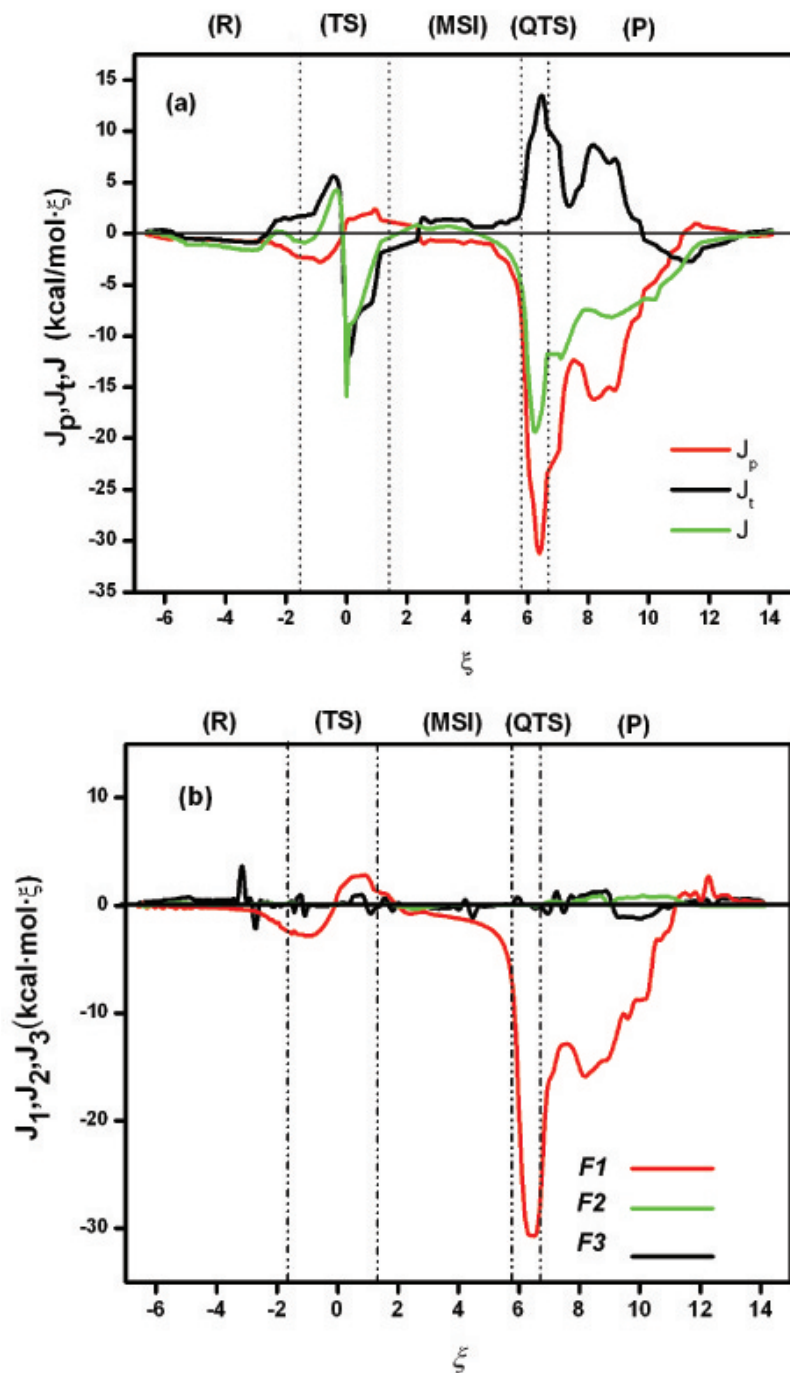


Figura 8. (a) Contribuciones del flujo de polarización y transferencia al flujo total, utilizando los tres fragmentos presentados en la Figure 7. (b) Contribuciones individuales del flujo de polarización. La ponderación N_i/N no ha sido considerada.

Se puede observar en la Figura 8a que en la región **MSI** los flujos $J_p(\xi)$ y $J_t(\xi)$ permanecen constantes pero al ingresar a la region **QTS**, $J_p(\xi)$ conduce la reacción hasta alcanzar los productos. Comparando la actividad eletrónica observada en las Figuras 6b y 8, una clara evidencia indica que el FER en el segundo paso de la reacción es principalmente dado por los efectos de polarización, aunque la transferencia electrónica también juega un rol importante en la formación del formaldehído. En la próxima sección los flujos observados serán emparentados con los procesos de formación y rompimientos de enlaces.

3.3.3. Análisis de la Población Electrónica

Para confirmar los resultados anteriores, hemos realizado un análisis de las poblaciones de Mulliken para identificar cualitativamente los átomos representativos y los enlaces responsables de la actividad electrónica. La Figura 9a muestra la evolución de las poblaciones electrónicas de enlace involucrando O8 con sus átomos donador y aceptor y el rompimiento del enlace C1O5 ($\rho_{C1O5}, \rho_{C1O8}; \rho_{O8Cu}$), ver Figura 4 para identificar la numeración de los átomos. Las tres poblaciones dentro de la región **R** permanecen constantes, confirmando que la activación de la transposición de oxígeno primero necesita reordenamientos estructurales. En la región **TS**, ρ_{C1O5} rápidamente decrece indicando que estos enlaces se rompen dentro de esta región; ρ_{C1O8} presenta un fuerte incremento dado a la formación de un simple enlace, ambas poblaciones se cruzan en la región **TS**. Esta actividad electrónica es consistente con la transferencia electrónica observada en las Figuras 6 y 8 mediante el análisis del flujo electrónico de reacción dentro de la región **TS**. Nótese que ρ_{C1O8} permanece prácticamente constante en las regiones **MSI** y **QTS**, en este último se cruza con ρ_{O8Cu} , que sigue una tendencia opuesta. El proceso de la formación del doble enlace del aldehído y la reducción del *Cu* es logrado dentro de la región de los productos, la transferencia electrónica y polarización implicados en

estos procesos se observan en la Figura 8a. Esos resultados confirman que la ruptura del enlace C1O5 y la formación del enlace C1O8 son los responsables del peak de transferencia observado en las Figuras 6 y 8a. Como mencionamos anteriormente, la población de enlace O8Cu7 permanece constante hasta dejar la región **QTS** donde se produce la ruptura de este enlace, lo que indica que la transferencia protónica no es afectada por el intercambio de oxígeno que tiene lugar antes en la región **TS**, esto puede ser respaldado observando los modos vibracionales mostrados en la Figura 10, estos evidencian las frecuencias imaginarias para el estado de transición y cuasi-transición los cuales son totalmente independientes mostrando que los eventos de transposición de oxígeno y transferencia de hidrógeno son activados por diferentes vías.

Los modos vibracionales asociados a las frecuencias que se muestran en la Figura 10, se relacionan con movimientos que contribuyen a que la reacción ocurra, y por lo tanto pueden ser llamados como modos reactivos⁷¹. Estos modos para el **TS** se asocia principalmente al movimiento *stretching* entre el carbono C1 y ambos oxigenos (O8 y O5) mientras que para **QTS** el modo asociado está relacionado a un *stretching* del C1 con H2. En la Figura 10 podemos observar que ambos modos presentan mínimos en sus respectivas regiones, donde claramente son eventos que no ocurren concertadamente sino muestra que la reacción está dada por etapas, donde los modos vibracionales son fundamentales para comprender los eventos que ocurren a lo largo de la coordenada de reacción.

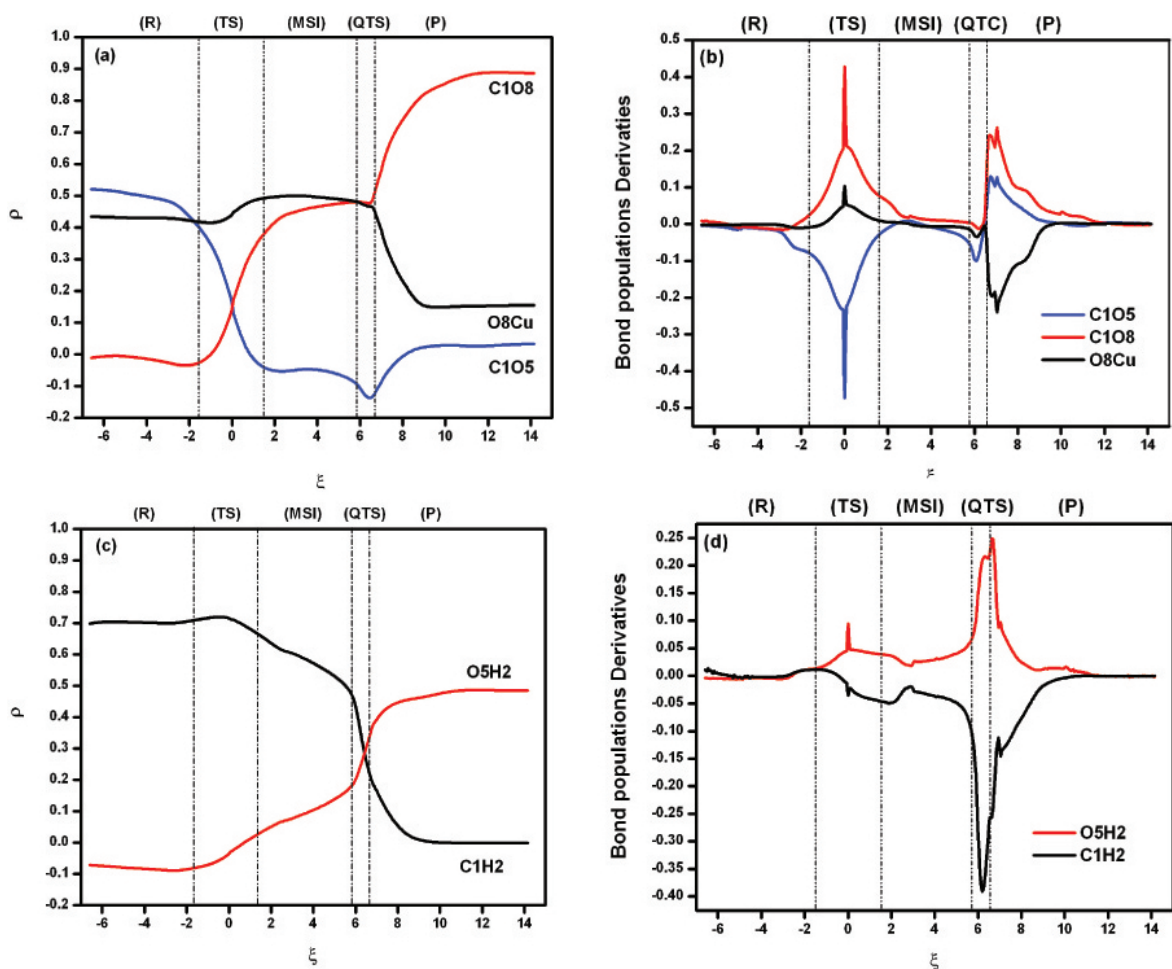


Figura 9. Poblaciones electrónicas de Mulliken involucradas en: (a) Intercambio de oxígeno (c) La transferencia protónica. (b) y (d) son las derivadas de las respectivas poblaciones

La Figura 9c muestra las poblaciones electrónicas de enlace implicadas en la transferencia protónica: ρ_{C1H2} y ρ_{O5H2} , las poblaciones muestran la formación del enlace O5H2 y rompimiento del enlace C1H2 que permite la liberación de una molécula de agua observada en la región de los productos. Note que esas poblaciones sólo cambian ligeramente en los tres primeras regiones aunque está claro que el proceso inicia en la región TS donde un primer cambio en las pendientes de las poblaciones había sido observado. La nueva tendencia es mantenida hasta la región QTS donde las poblaciones de O5H2 y C1H2 cambian bruscamente. Entonces en la región P, es evidente que el enlace

O5H2 ha sido formado mientras que el enlace C1H2 se ha roto. Una vez alcanzada la región **TS** las vibraciones moleculares asisten a los hidrógenos del metilo para generar una molécula de agua. En general, los eventos químicos analizados hasta ahora, indican que existen procesos de rompimiento que conducen la reacción en las regiones **QTS** y **P**.

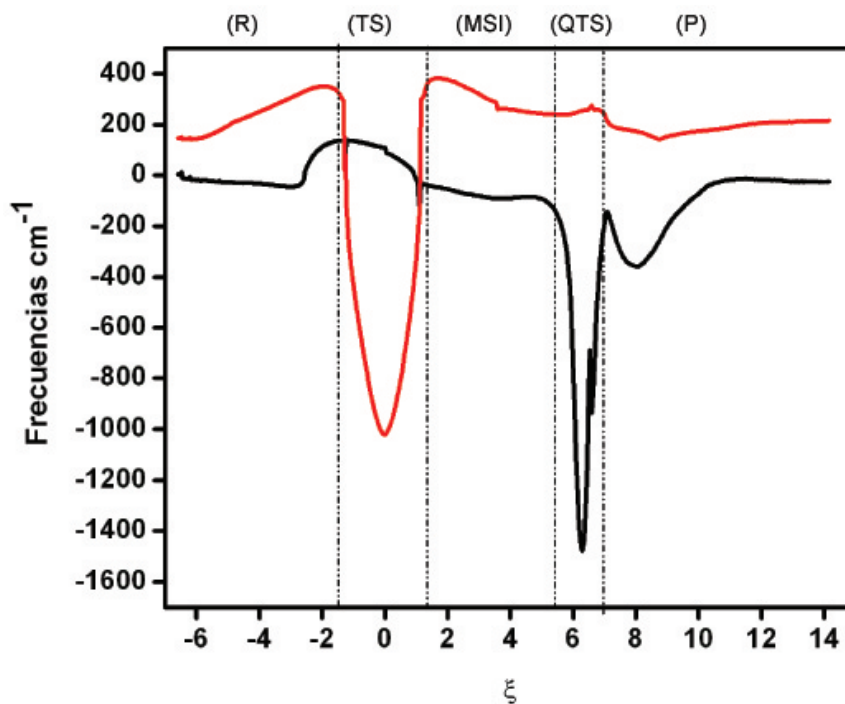


Figura 10. Frecuencias de los modos vibracionales para **TS** y **QTS**

Las derivadas de las poblaciones electrónicas a lo largo de ξ (ver Figura 9b y 9d), muestran la tasa de cambio de la formación y ruptura de los respectivos enlaces. Los procesos de rompimientos de enlaces son asociados con valores negativos de las derivadas mientras que los valores positivos indican formación de enlaces. Las Figuras 9b y 9d confirman que las regiones **TS**, **QTS** y **P** muestran la actividad electrónica más intensa. El *peak* positivo observado en la región **TS** muestra la formación del enlace C1O8 mientras el *peak* negativo esta acorde a el rompimiento del enlace C1O5. Por otro lado, en la región **QTS** el *peak* positivo revela la formación del enlace O5H2 y la generación del doble enlace C1O8; los *peaks* negativos son únicos (huella digital) para

el rompimiento de los enlaces O8Cu7 y C1H2. Note que la formación del simple y doble enlace aparece localizado en las regiones **TS** y **QTS**. Por otro lado, Figura 11 muestra la evolución de la carga a lo largo de ξ , en comparación al perfil del flujo electrónico de reacción (Figura 8a) se aprecia que cuando aparece actividad electrónica la carga del cobre tiende a reducir su carga, y cuando la actividad electrónica desaparece el cobre restablece su carga hasta que los efectos de las actividades electrónicas de polarización y transferencia facilitan la reducción total del Cu . En consecuencia al inicio de la reacción el cobre necesariamente pasa por un estado reducido entre Cu^{+2} y Cu^0 el cual sería la especie activa que permite que la reacción ocurra, y que por lo tanto podría ser un estado intermedio Cu^{+1} .

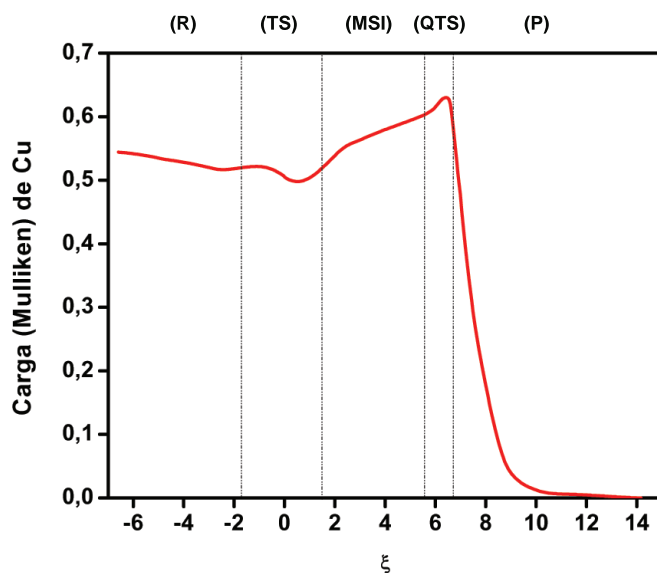


Figura 11. Cargas de Mulliken para Cu a lo largo de ξ para la descomposición de Metanol utilizando CuO como catalizador

3.4. Conclusión

Se ha presentado el estudio teórico del mecanismo de descomposición de metanol utilizando CuO como modelo catalítico sencillo. Los resultados muestran que la reducción del Cu es la clave del proceso, siendo Cu^{+1} la especie activa en la formación del formaldehído, tal como se muestra en la Figura 12, este estado es necesario para que la reacción ocurra, pues es en la reducción del Cu donde se observa las principales actividades electrónicas, las cuales fueron analizadas en términos del flujo electrónico de reacción, indicando que la reacción procede en dos pasos. El primero es la reducción de $Cu^{+2} \rightarrow Cu^{+1}$ y la transposición de oxígeno, lo cual ocurre bajo efectos de transferencia electrónica. El segundo es la reducción de $Cu^{+1} \rightarrow Cu^0$ y la transferencia protónica que permite la formación del formaldehído y la liberación de una molécula de agua, donde los efectos de polarización son claves para que ocurra el proceso. Aunque no se observa la recuperación del catalizador, esta debería observarse cuando el metal se encuentre inserto en el soporte, el cual provee los electrones para que el sistema regenere su carga.

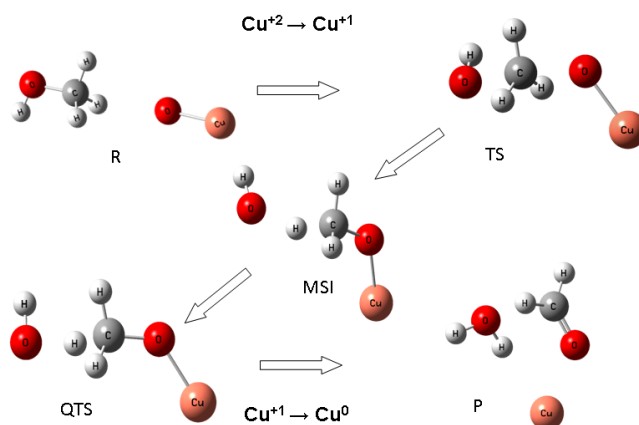


Figura 12. Resumen del mecanismo de reacción describiendo los distintos estados de oxidación del Cu^{+1} durante la reacción

Capítulo 4

Efecto de la Fase Cristalina de Circonia (Monoclínica o Tetragonal) en la Reacción de Desplazamiento de Agua

Resumen

En este capítulo se estudia desde una perspectiva teórica, cómo las fases monoclínica y tetragonal influyen en la reacción de desplazamiento de agua. Esta reacción participa en el proceso del reformado de metanol, y su importancia radica en eliminar CO el cual es un agente perjudicial para el uso de celdas combustibles. Para ello utilizamos descriptores obtenidos desde de reactividad μ , η , $\Delta\mu$ y ΔN . Estos nos permiten comprender la transferencia de carga entre las especies activas y el soporte y así analizar la influencia de la geometría del soporte.

4.1. Introducción

La reacción de desplazamiento de agua $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ es una excelente vía para la eliminación de monóxido de carbono en las reacciones de síntesis y descomposición de metanol, apareciendo a altas temperaturas en superficies catalíticas de circonia (ZrO_2).⁷² Por otro lado, ZrO_2 en el proceso del reformado de metanol es utilizado para soportar las especies activas de cobre⁷², donde el sistema $Cu - ZrO_2$ muestra que la actividad catalítica es dependiente de la estructura polimórfica del soporte. Se ha observado que la capacidad del cobre soportado en ZrO_2 monoclinica es mayor que en ZrO_2 tetragonal⁷³ frente la adsorción de monóxido de carbono, mientras que para la deshidrogenación es el Cu soportado en ZrO_2 tetragonal la fase que presenta mayor capacidad de liberar hidrógeno. En ese contexto es interesante evaluar la reacción de desplazamiento de agua frente ambas estructuras cristalinas, debido a que las especies que se generan como intermediarias toman lugar en el soporte mientras, el cobre se ha reportado que tiene la función de permitir la deshidrogenación.⁷⁴ Adicionalmente se ha encontrado que las interacciones de las especies intermediarias tienden a ser más débiles en el soporte tetragonal ($tZrO_2$) que en soporte monoclinico ($mZrO_2$),^{74,75} lo que explicaría la mayor producción de CO_2 y H_2 utilizando $tZrO_2$ como soporte.

Experimentalmente las diferencias de reactividad observadas entre los soportes tetragonal y monoclinico han sido atribuidas a los grupos hidróxilos^{76,77} unidos a la superficie de circonia y a los defectos aniónicos⁷⁶; estos últimos se encuentran sobre todo en $mZrO_2$ permitiendo la generación de grupos de formatos bidentados facilitando la adsorción de CO para la formación de intermediarios estables⁷⁶.

En este capítulo se provee un nuevo punto de vista para entender los procesos de transferencia de carga que ocurren entre los adsorbatos de la reacción de desplazamiento de agua

en fase gaseosa en los diferentes soportes $mZrO_2$ y $tZrO_2$, de tal manera de establecer el rol de los procesos de adsorción y desorción. El potencial químico, la electronegatividad y la dureza molecular.^{21,25,41,50,53,78} serán utilizados en este trabajo para caracterizar la interacción entre los adsorbatos y los *clusters* de circonia para comprender los efectos de las fases catalíticas que han sido observados en estos sistemas.⁷⁹.

4.2. Detalles Computacionales

Los cálculos fueron realizados utilizando el paquete de programas *Gaussian 03 (revisión D.02)*⁷⁰. Los modelos de *clusters* que representan a los sistemas monoclinico y tetragonal de la ZrO_2 fueron construidos utilizando datos experimentales obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX), los cuales son mostrados en la Figura 13. Las especies *OH* unidas a los *clusters* fueron optimizados dejando fijas sus coordenadas a nivel MP2 con bases estándar 6-31G y pseudopotenciales Lanl2DZ⁶⁷⁻⁶⁹ sobre los zirconios. Luego para la obtención de las frecuencias se realizó un calculo a nivel HF con bases de Stuttgart⁸⁰, de tal manera de comparar las señales espectroscópicas entre los datos teóricos y experimentales⁷⁵.

4.3. Resultados y Discusión

4.3.1. Modelos para circonia monoclinica y Tetragonal

En la Figura 13 se encuentran los modelos monoclinico y tetragonal, obtenidas desde datos experimentales de difracción de rayos X, donde se seleccionaron *clusters* que contengan 4 átomos de circonia y 8 átomos de oxígeno, cuyos parámetros de red se encuentran en la Tabla 2⁸¹.

Para estos sistemas nuestros resultados muestran que $E_{monoclinico} < E_{tetragonal}$, siendo el sistema monoclinico mas estable que el tetragonal, cuya tendencia esta de acuerdo con los resultados mostrados por otros autores en modelos teóricos como en resultados experimentales,⁸² esto nos permite utilizar estos sistemas para evaluar el comportamiento de las especies que se adsorben y desorben en el proceso del reformado de metanol.

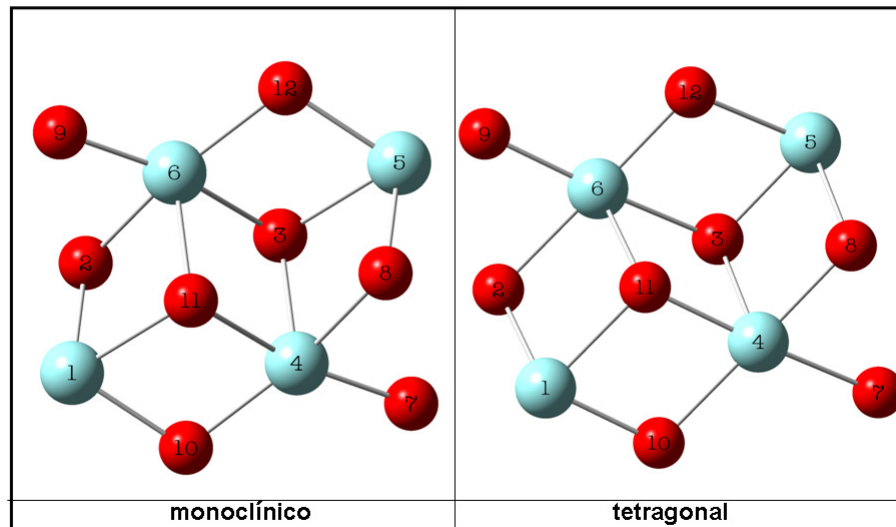


Figura 13. Modelos para los diferentes estructuras de ZrO_2

Adicionalmente se obtienen algunas propiedades electrónicas para estos sistemas, las cuales son mostradas en la Tabla 3. Los valores reportados muestran que la reactividad de ambas circonias cambian conforme a su estructura, esto podría explicar el comportamiento de circonia frente a las especies que participan en el proceso del reformado. Por otro lado, nuestros resultados mostrados en la Tabla 3 para el sistema monoclínico son similares a trabajos realizados por el grupo⁷⁹ donde se obtuvieron propiedades electrónicas para oligomeros de circonia tomados desde una geometría cúbica, lo cual indica que el sistema monoclínico tiene un comportamiento como el ya reportado mientras que el sistema tetragonal tiene una reactividad distinta lo que sería crucial para entender las diferencias de reactividades de ambos sistemas.

Tabla 2. Datos experimentales para circonia monoclinica y tetragonal obtenidas a través de difracción de rayos X

	Monoclínico	Tetragonal
Grupo Espacial	P 2 ₁ /c	P 4 ₂ /nmc
Parámetros de celda (Å)		
	a 5.5110(4)	3.6019
	b 5.2031(4)	3.6019
	c 5.3151(4)	5.174
Ángulos de celda	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 99,197^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabla 3. Datos obtenidos para las propiedades electrónicas para los sistemas monoclinico y tetragonal utilizando pseudopotenciales Lanl2dz y bases 6-31G* a nivel MP2

Propiedades Electrónicas (eV)	Monoclínico	Tetragonal
Potencial Químico	-5.18	-4.28
Dureza molecular	3.10	1.97
Potencial de Ionización (PI)	8.28	6.25
Electroafinidad (AE)	2.09	2.30

4.3.2. Grupo hidróxilo en los *clusters* de circonia monoclinica y tetragonal

En la Figura 14 se muestra ambos sistemas con las formas posibles en la que podemos encontrar el grupo hidroxilo, estos pueden ser llamados como $(OH)_I$, $(OH)_{II}$ y $(OH)_{III}$, representan las formas apical, puenteada y tripuenteada a los átomos de Zr , respectivamente⁷².

En la Tabla 4 son reportadas las frecuencias vibracionales y las constantes de fuerza calculadas al nivel de Hartree-Fock. Se puede observar que estas decrecen con el aumento de la coordinación del grupo hidroxilo, indicando que el OH con menor coordinación esta mas fuertemente unido a ZrO_2 y por lo tanto es menos deformable, en comparación a los que presentan mayor coordinación. Esto es consistente con resultados experimentales de acidez del grupo hidroxilo, pues se ha encontrado que el sistema tetragonal contiene OH mas ácidos⁷⁴; entonces considerando nuestros resultados mostrados en la Tabla 4, los $(OH)_{III}$ en ambas ZrO_2 comúnmente observados por espectroscopia infrarroja, señalan que $(OH)_{III}@mZrO_2$ tiene una constante de fuerza mayor que $(OH)_{III}@tZrO_2$ indicando que más ácido que $(OH)_{III}@tZrO_2$.

Como una segunda observación a la Tabla 4, el comportamiento de la acidez para los diferentes tipos de OH en general observamos que la constante de fuerza decrece con la coordinación a la ZrO_2 indicando que la monocoordinación se asocia a un enlace relativamente fuerte y poco deformable; lo que contrasta con la coordinación doble y triple, de estas observaciones se puede inferir que la capacidad de ceder protones aumenta con la coordinación para ambos sistemas. Adicionalmente, los valores para las frecuencias vibracionales obtenidas son consistentes con los valores experimentales:⁷⁵ las cuales han sido reportadas para el sistema monoclinico $(OH)_I@mZrO_2$ entre 3733 cm^{-1}

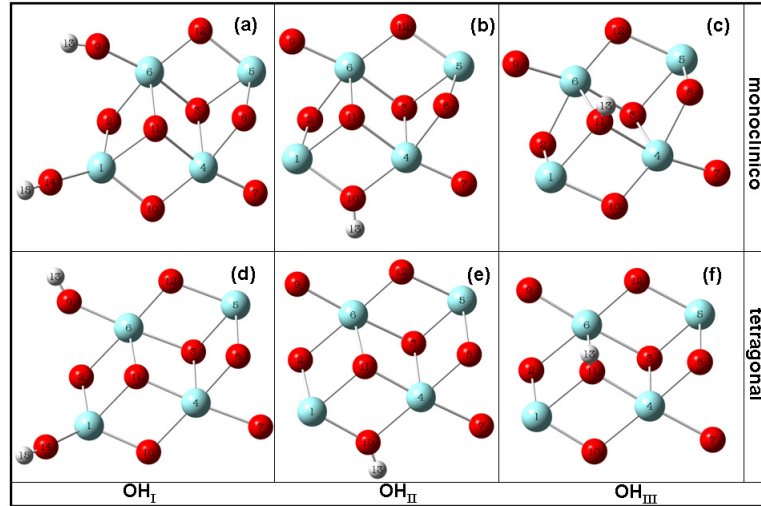


Figura 14. Esquema para los diferentes tipos de OH en *clusters* monoclinico y tetragonal Tabla 4. Frecuencias en (cm^{-1}) y constantes de fuerza en ($\frac{mdyne}{\text{Å}}$) en los *clusters* monoclinico y tetragonal. Las frecuencias en paréntesis corresponden a datos experimentales.

$OH@m - ZrO_2$	Freq	F. Const.	$OH@t - ZrO_2$	Freq.	F. Const.
$(OH)_I$	3778 (3743-3822)	11.11	$(OH)_I$	3718	10.75
$(OH)_{II}$	3550 (3568-3755)	9.78	$(OH)_{II}$	3565	9.86
$(OH)_{III}$	3475 (3498-3647)	9.36	$(OH)_{III}$	3347	8.68

y 3822 cm^{-1} , $(OH)_{II}@mZrO_2$ entre 3568 cm^{-1} y 3755 cm^{-1} y $(OH)_{III}@mZrO_2$ entre 3498 cm^{-1} y 3647 cm^{-1} . En el sistema tetragonal hay controversia para la asignamiento de señales para los tipos de coordinación, siendo 3390 cm^{-1} y 3733 cm^{-1} un rango asignado por algunos autores⁷⁷. Por lo tanto, las especies activas en el espectro infrarrojo observadas mayoritariamente para ambos sistemas de ZrO_2 son $(OH)_{II}$ y $(OH)_{III}$.^{83,84} y pese a que es posible observar todas las especies en ambos espectros, $(OH)_I@tZrO_2$ es una de las especies que ha sido difícil de ser observada hasta ahora.

4.3.3. Transferencia de carga en *clusters* de circonia monoclinica y tetragonal

Considerando la participación de la ZrO_2 en la reacción de desplazamiento de agua, es posible caracterizar este proceso a través de dos pasos determinantes: i) La adsorción de los reactantes CO y H_2O ii) desorción de los productos H_2 y CO_2 . Estos resultados son discutidos a continuación.

Adsorción de los Reactantes

La Figura 15 muestra la cantidad de carga transferida $|\Delta N|$ entre los clusters $mZrO_2$ o $tZrO_2$ y las especies reactantes CO y H_2O en la reacción de desplazamiento de agua; se espera que la adsorción sea efectiva mientras mayor sea la transferencia de carga, lo cual se observa al analizar los resultados dado a que los *clusters* con $(OH)_{II}$ y $(OH)_{III}$ indican que la transferencia de carga es mayor en el sistema monoclinico (barras azules) que en el sistema tetragonal (barras rojas). Lo que sugiere que la interacción adsorbato-soporte es mas fuerte en los *clusters* monoclinicos que en los *clusters* tetragonal. Adicionalmente en la Figura 15 se puede observar que la transferencia de carga aumenta cuando se incrementa la coordinación del grupo hidroxilo para ambos polimorfos, siendo $(OH)_{III}$ el que produce una interacción mas fuerte con el soporte ZrO_2 haciendo estable los intermediarios generados en ambos *clusters*. En consecuencia la Figura 15 indica que el sistema monoclinico debe generar enlaces mas fuertes con el adsorbato.

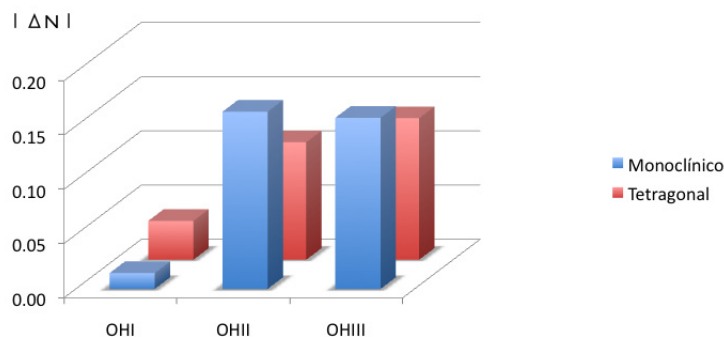


Figura 15. Comparación de los distintos OH en $mZrO_2$ y $tZrO_2$ frente a la adsorción

Desorción de los productos

En la Figura 16 se observa la transferencia de carga $|\Delta N|$ entre las especies que liberan H_2 y CO_2 y los diferentes tipos de OH en ambos soportes de ZrO_2 ; en este proceso de la desorción es deseable que las especies participantes de la reacción de desplazamiento de agua presente interacciones débiles con el soporte, lo que permitiría la deshidrogenación, esto implica una baja transferencia de carga entre las especies y el soporte. Los resultados muestran que las barras rojas son mas pequeñas en comparación a las azules indicando que la interacción es mas débil en el cluster tetragonal, siendo esta fase reportada como mas activa para la deshidrogenación. En relación a la reactividad de los tipos de OH, es observado que exhiben el mismo comportamiento como en la adsorción, sin embargo, en la desorción la disminución de la coordinación podría facilitar la generación de intermediarios menos estables a favor de la deshidrogenación.

En resumen, *clusters* monoclinicos interactúan con mejor eficiencia con las especies adsorbidas (reactantes) mientras que los *clusters* tetragonales favorecen el proceso de

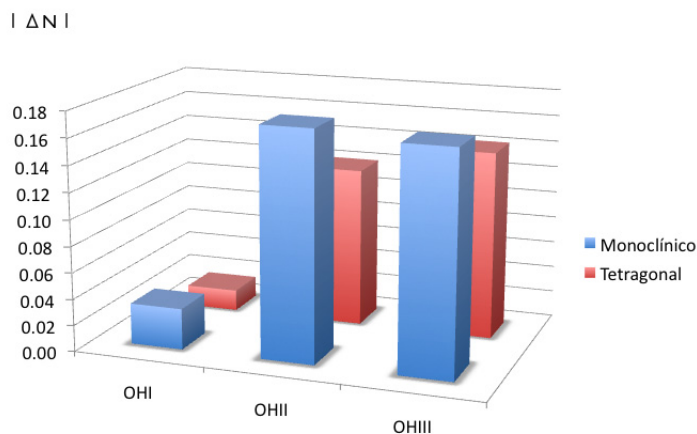


Figura 16. Comparación de los distintos OH en $mZrO_2$ y $tZrO_2$ frente a la desorción de productos.

4.3.4. Intermediarios y Energías en los *clusters* Monoclínico y Tetragonal

La generación de los intermediarios ha sido estudiado considerando los *clusters* $(OH)_{III}@mZrO_2$ y $(OH)_{III}@tZrO_2$, los cuales han sido frecuentemente observadas a través de espectroscopía infrarroja.⁷² Los resultados son discutidos en base a la adsorción y desorción junto a las energías involucradas, las cuales son reportadas en las Figuras 17 y 18.

Adsorción de los Reactantes

El proceso de absorción de monóxido de carbono y agua en *clusters* $(OH)_{III}@mZrO_2$ y $(OH)_{III}@tZrO_2$ es observada en las especies (a) y (b) en la Figura 17 y (a), (b) y (c) en

la Figura 18. En ambos sistemas se observa que es formado un intermediario estable del tipo bidentado,⁷⁵ (17b y 18c), al respecto el sistema monoclinico presenta mayor capacidad para adsorber CO que el sistema tetragonal dado que las energías para estabilizar el intermediario en $(OH)_{III}@mZrO_2$ es de 0.45 eV vesus un 0.06 $(OH)_{III}@tZrO_2$. Este intermediario has sido reportado como uno de los intermediarios estables del proceso de reformado de metanol observado espectroscopicamente a 1575 cm^{-1} el cual esta cercano a nuestro resultado teórico de 1596 cm^{-1} . Los procesos mostrados en las Figuras 17 y 18 muestran que para el sistema tetragonal, a diferencia del sistema monoclinico, presenta mas etapas antes de alcanzar el intermediario bidentado, al realizar una analogía con los resultados de la transferencia de carga y observando las energías de formación es posible explicar que el sistema tetragonal genera intermediarios menos estables que los observados en el sistema monoclinico, lo cual podría estar en directa relación con el proceso de deshidrogenación porque las interacciones intermediario-soporte son débiles y los productos pueden ser facilmente liberados.

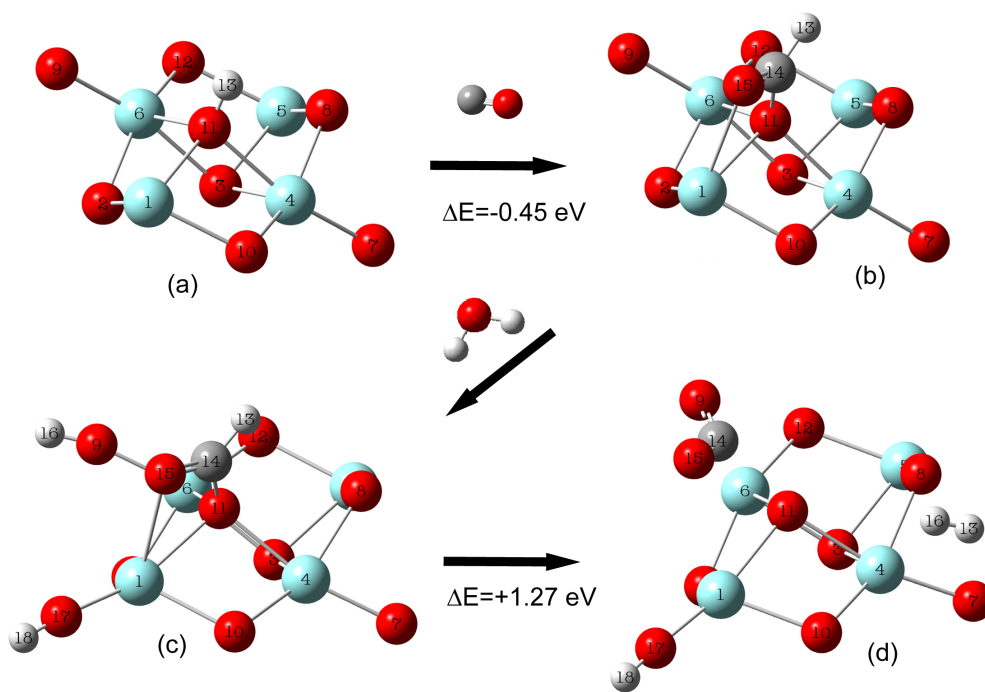


Figura 17. Reacción de desplazamiento de agua en $(OH)_{III}@mZrO_2$

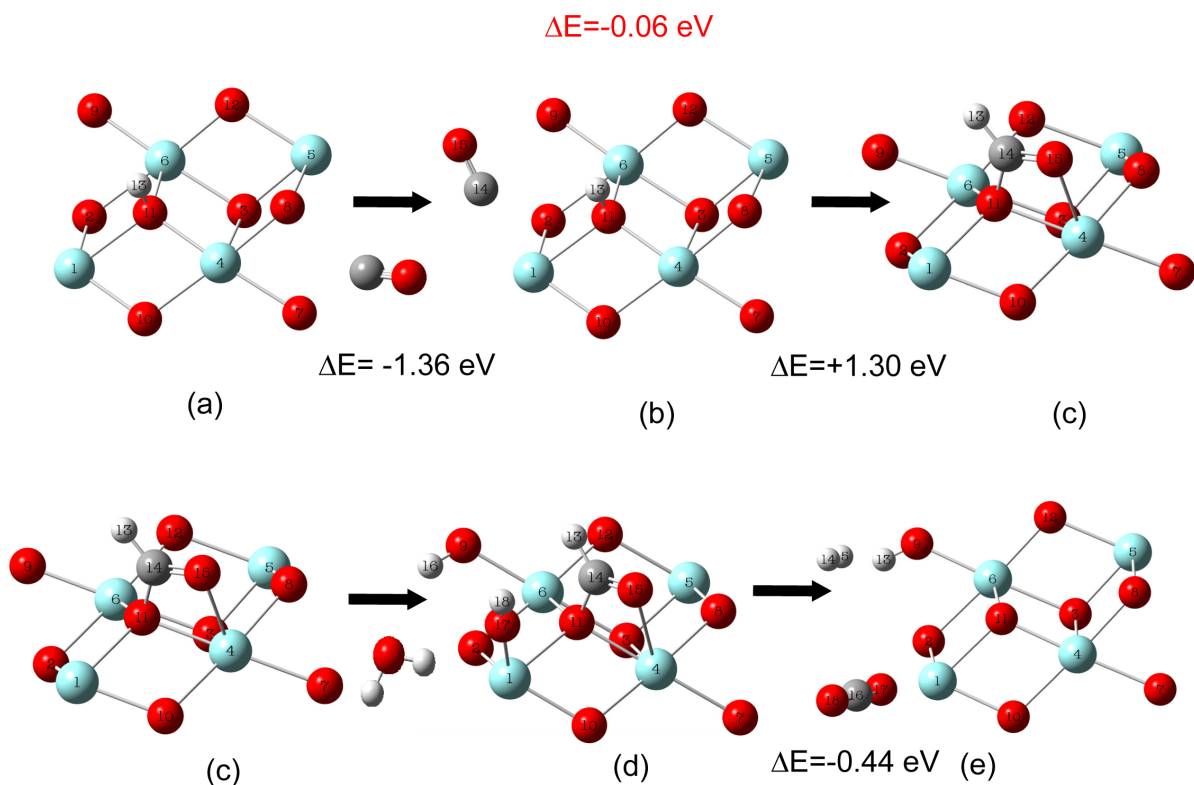


Figura 18. Reacción de desplazamiento de agua en $(OH)_{III}@tZrO_2$

Desorción de los productos

El proceso de desorción de los productos H_2 y CO_2 desde la superficie, es mostrado en las especies (c) y (d) de la Figura 17 para el sistema monoclinico y (d) y (e) de la Figuras 18 para el sistema tetragonal. Como es posible observar en la Figura 17d, la liberación de las especies no es favorecida pues requiere una energía de 1.27eV. Mientras que el proceso de liberación en la Figura 18e esta favorecido por una energía de 0.44eV. Esto explicaría las tendencias observadas en los resultados de la transferencia de carga pues el sistema tetragonal es mas estable cuando este desorbe indicando que la interacción desorbato-soporte es débil, lo que permite que las especies sean liberadas con mayor facilidad. Mientras en el sistema monoclinico al poseer mayor transferencia de carga con H_2 y CO_2 , estas especies prefieren seguir permaneciendo en el soporte.

Intermediarios

Es interesante analizar los intermediarios que aparecen en estos sistemas puesto que estos son responsables de facilitar o desfavorecer la deshidrogenación, debido a que mientras mas estables sean estos, difícilmente permitirá la liberación de H_2 . Lograr establecer las diferencias entre ellos mediante las energías de formación y frecuencias vibracionales obtenidas desde nuestros cálculos nos permite conocer los sistemas y encontrar una explicación consistente con los datos experimentales.

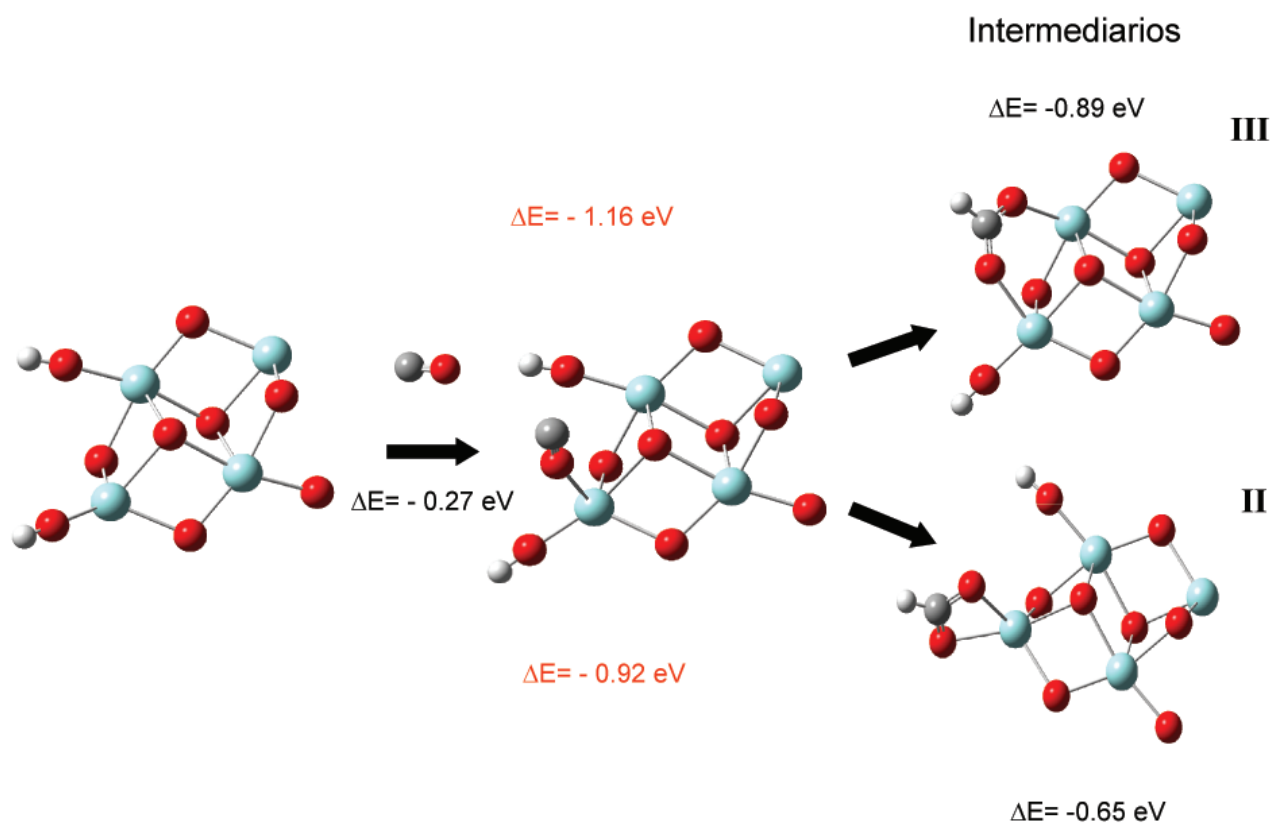


Figura 19. Generación de los Intermediarios bidentados II y III

Tabla 5. Frecuencias teóricas y experimentales de los intermediarios obtenidos utilizando *clusters* monoclinico y tetragonal.

	Intermediarios	E(eV)	Frec. Teo	Frec. Exp.
Tetragonal	I	-0.57	1643	
Monoclinico	I	-0.59	1596	≈ 1575
	II	-1.11	1367	≈ 1375
	III	-0.23	1292, 1449	

Las especies 17b y 18c, corresponden al mismo tipo de intermediario al cual llamaremos intermediario I, este es del tipo bidentado unido a una circonia dentro del cluster. Otras especies intermediarias pueden ser obtenidas considerando el cluster monoclinico, al cual previamente fue adsorbida el agua generado OH terminales y luego se hace adsorber *CO* tal como aparece en la Figura 19, la Figura muestra la obtención de los intermediarios II y III, ambos del tipo bidentado unidos a 1 átomo y 2 átomo de circonia respectivamente. Estos intermediarios estables presentan energías de formación de 0.92 eV para la especie II y 1.16 eV para la especie III, donde III es el intermediario mas estable que hemos obtenido, siendo el orden de estabilidad de los intermediarios $III > II > I$ encontrándose en concordancia con los resultados de otros autores⁷⁵.

En la Tabla 5 se registran los valores obtenidos de las frecuencias teóricas, para los intermediarios I y III se encontraron en concordancia con sus valores experimentales, esto nos permite identificar el tipo de intermediario con la señal correspondiente.

4.4. Conclusión

Un estudio teórico ha sido presentado para identificar la influencia de las fases monoclinicas y tetragonal de circonia frente a la reacción de desplazamiento de agua. Los resultados obtenidos se encuentra en concordancia con datos experimentales para la adsorción y desorción de las especies participantes en la reacción. Ha sido encontrado un intermediario estable con una fuerte transferencia de carga en el sistema monoclinico, el cual evita la liberación de H_2 y CO_2 , siendo el sistema monoclinico el que genera especies mas estables; mientras en el sistema tetragonal la adsorción no es facilitada porque posee baja transferencia de carga; esto facilitaría la desorción la cual libera con una energía de 0.13 eV. Estos resultados indican que la utilización de descriptores de reactividad como potencial químico y dureza para obtener la transferencia de carga $|\Delta N|$ permiten comprender y explicar resultados experimentales, tal como se observa para la baja transferencia de carga encontrada en el sistema tetragonal, donde son generados intermediarios menos estables los cuales permiten el proceso de desorción.

Capítulo 5

Reacciones de Descomposición de Metanol y Desplazamiento de Agua: Efecto del Catalizador Cu en las Fases Monoclínica y Tetragonal de Circonia

Resumen

En este capítulo se estudia la influencia del metal *Cu* soportado en las fases monoclínica y tetragonal de circonia y su participación en las reacciones de desplazamiento de agua y descomposición de metanol. Nuestros análisis se desarrollan utilizando μ , η , $\Delta\mu$ y ΔN para evaluar la transferencia de carga entre la especies participan de las reacciones y el soporte ZrO_2 , incluyendo *Cu*. Se espera determinar la acción del metal en las reacciones participantes en el reformado catalítico de metanol. Finalmente se hace uso del descriptor dual para conocer la reactividad local lo cual permite explicar observaciones experimentales en estos sistemas.

5.1. Introducción

En los capítulos anteriores fueron estudiados por separado el metal Cu del soporte ZrO_2 , utilizando herramientas teóricas que permitieron entender observaciones experimentales. En este capítulo el metal Cu es incorporado al soporte, en fases monocónica y tetragonal de circonia, con el propósito de evaluar su influencia en las reacciones de descomposición de metanol y desplazamiento de agua.

Los sistemas $Cu - ZrO_2$ han demostrado tener interesantes propiedades catalíticas en diferentes reacciones tales como síntesis de metanol^{73,74,76}, el reformado de metanol con agua^{73,74,76}, así como también se ha reportado su participación en la reacción de desplazamiento de agua⁷³. En estas dos últimas reacciones, diversos autores plantean que el metal Cu tiene el rol de liberar los hidrógenos mediante el mecanismo de *spillover*^{72,76}, así como también han planteado para la reacción de desplazamiento de agua dos tipos de mecanismos de reacción para entender los diferentes comportamientos del metal Cu soportado en ambos polimorfos de ZrO_2 , estos son conocidos como mecanismos redox y asociativos¹². El mecanismo redox considera la completa disociación del agua en Cu , el cual genera hidrógeno y oxígeno adsorbidos. Los hidrógenos atómicos adsorbidos son capaces de recombinarse para formar H_2 , mientras que los átomos de oxígeno son removidos al reaccionar el CO y producir CO_2 . En el mecanismo asociativo, el CO adsorbido y las especies OH reaccionan para formar una especie adsorbida de moléculas de formato, el cual se descompone para formar CO_2 y libera átomos de hidrógeno que se encuentran adsorbidos, luego estos átomos de hidrógeno se recombinan para generar $H_2(g)$.

El mecanismo asociativo ha sido utilizado para explicar resultados experimentales que son utilizados en este trabajo, los cuales respaldan nuestros modelos teóricos. Los estu-

dios realizados en las reacciones participantes en el proceso del reformado y síntesis de metanol¹² en Cu soportado en ZrO_2 muestran que cuando el Cu es soportado en ZrO_2 monoclinica ($Cu - mZrO_2$), la actividad es mayor que cuando se utiliza ZrO_2 tetragonal ($Cu - tZrO_2$) tal como se mencionó en el Capítulo 4. Este comportamiento es atribuido a la alta capacidad del sistema $Cu - mZrO_2$ para adsorber CO , esto permite una alta formación de formatos en ZrO_2 monoclinica y se han demostrado experimentalmente que estos son muy estables en $Cu - mZrO_2$. Mientras que la desorción de CO_2 desde la descomposición de los formatos $Cu - mZrO_2$ ocurre a temperaturas más altas en comparación a $Cu - tZrO_2$, este último comportamiento podría ser explicado por la menor estabilidad que presenta los formatos que se forman en $Cu - tZrO_2$ y por lo tanto estos pueden ser descompuestos mas fácilmente para formar CO_2 , siendo este paso clave a estudiar en la reacción de desplazamiento de agua.

Por otro lado, los sistemas $Cu - ZrO_2$ son interesantes de estudiar debido a que estos produce menos CO , haciendo de este catalizador una excelente alternativa para su uso en celdas combustibles pues no envenenan los cátodos de Pt ⁸⁵. En el reformado catalítico de metanol la reacción responsable de la formación de CO es la reacción de descomposición de metanol, por lo tanto, analizaremos esta reacción utilizando CuO tal como en el capítulo 3, pero en este capítulo hemos incluido el cluster $tZrO_2$ para evaluar el comportamiento del sistema completo y observar la influencia del soporte en la reacción. Finalmente para analizar la reactividad de los sistemas propuestos es utilizado un descriptor de selectividad local conocido como el índice dual³⁹, el cual fue descrito en el capítulo 2. Este índice de reactividad nos facilita encontrar respuestas a comportamientos predichos en estudios experimentales, permitiendo conocer diferencias encontradas en ambos polimorfos.

5.2. Detalles Computacionales

Cálculos Computacionales

Todos los cálculos de optimizaciones como de puntos simple fueron realizados utilizando el paquete de programas *Gaussian 03 (revision D.02)*⁷⁰. Utilizando bases estándar 6-31G y pseudopotenciales Lanl2DZ⁶⁷⁻⁶⁹ sobre los zirconios y el metal *Cu*.

Cálculos de la energía de las reacciones

Para la obtención de la energía y verificación del cambio del estado de oxidación de *Cu*, cuando este es incluido en ambos polimorfos de *ZrO₂*, se realizan los cálculos a nivel B3LYP, para lograr hacer comparaciones con resultados obtenidos en el capítulo 3.

Cálculos de transferencia de carga e índice Dual

Los cálculos para la transferencia de carga entre las especies y el catalizador soportado en *ZrO₂* se realizaron a nivel MP2. A este nivel de cálculo la representación de los orbitales frontera es aceptable puesto que al obtener ΔN , es necesario el cálculo del potencial químico y dureza, donde son utilizados los orbitales HOMO y LUMO, así como también son usados para visualizar el índice dual.

5.3. Resultados y Discusión

5.3.1. Reacción de desplazamiento de agua en $Cu - ZrO_2$

Trasferencia de Carga en la Reacción de desplazamiento de agua en $Cu - ZrO_2$

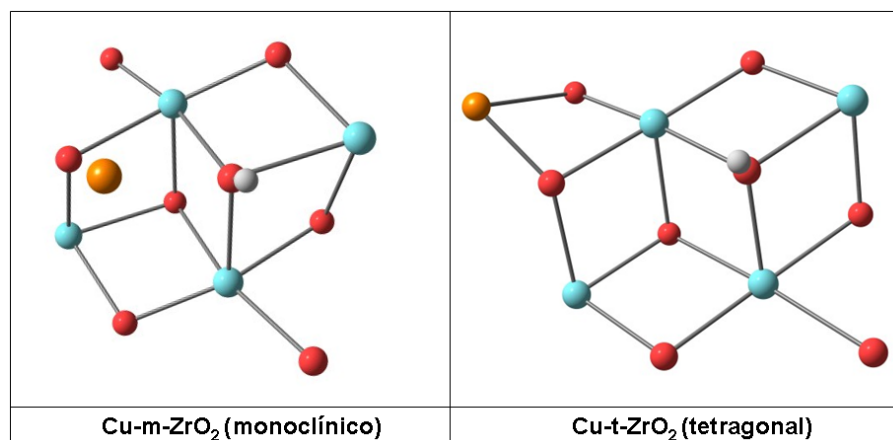


Figura 20. Modelos para los diferentes estructuras de la $Cu - ZrO_2$

Los resultados para la reacción de desplazamiento de agua fueron obtenidos considerando el mecanismo asociativo y tal como fue mencionando en el capítulo 4, la reacción de desplazamiento de agua puede ser caracterizado en dos pasos determinantes tales como la adsorción reactantes ($CO + H_2O$) y la desorción productos ($H_2 + CO_2$). Estos dos procesos son estudiados utilizando los sistemas $(OH)_{III}@mZrO_2$ y $(OH)_{III}@tZrO_2$ incluyendo el metal Cu a los sistemas, tal como se muestra en la Figura 20, donde se aprecia que el metal es estabilizado en distintas posiciones dependiendo del polimorfo, estos resultados para ambos procesos son observados en las Figuras 21 y 22.

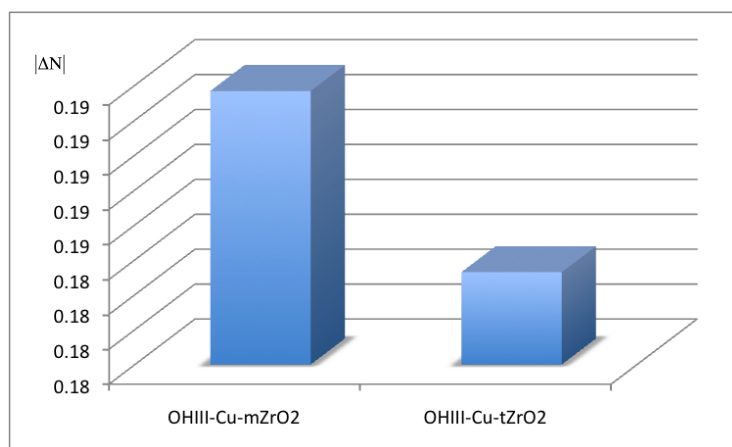


Figura 21. Transferencia de carga $|\Delta N|$ entre las especies adsorbidas ($CO + H_2O$) en la reacción de desplazamiento de agua utilizando Cu en ambos polimorfos

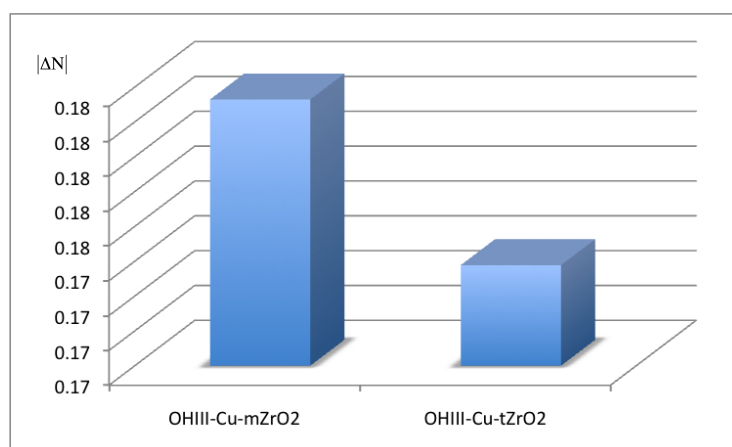


Figura 22. Transferencia de carga $|\Delta N|$ entre las especies que se liberan (H_2 y CO_2) en la reacción de desplazamiento de agua utilizando Cu en ambos polimorfos

En estos gráficos se observa un comportamiento similar, en el cual el sistema monoclinico presenta mayor transferencia de carga tanto en la adsorción como en la desorción, esto permitiría la generación de especies adsorbidas con interacciones mas fuertes que las presentes en el sistema tetragonal permitiendo que las especies que son generadas en tetragonal permanezcan con interacciones débiles que den paso a la descomposición de las especies intermediarias para la generación de productos, lo que se observa en la Figura 23 para la trasferencia de carga entre el metal Cu y ambos soportes.

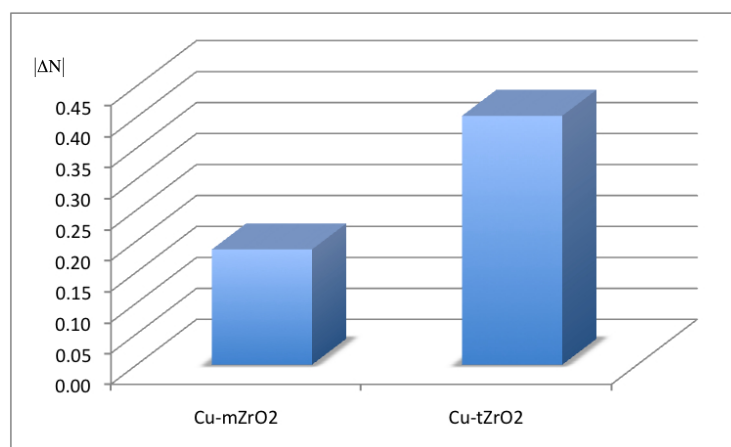


Figura 23. Transferencia de carga $|\Delta N|$ al Cu en ambos polimorfos

Es interesante notar en la Figura 23 que el Cu presenta mayor transferencia de carga con el sistema tetragonal, esto explicaría las interacciones con los adsorbatos pues el sistema tetragonal al transferir mayor carga al cobre dejaría pobre las interacciones con las especies que se adsorben o se generen como intermediarios, lo que finalmente produce la liberación de los productos. Mientras que el sistema monoclinico presenta interacciones con el cobre mas débiles, y por lo tanto compensan la transferencia de carga generando interacciones mas fuertes con los adsorbatos o especies intermediarias.

Energías de reacción para la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$ y $Cu - tZrO_2$

Las Figuras 24 y 25 muestran la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$ y $Cu - tZrO_2$ respectivamente. En estas Figuras se aprecia la secuencia de estados donde puede ser obtenido ΔE para cada paso en la reacción tal como se registra en Figuras 26 y 27. Al observar ambos gráficos se aprecia ambos pueden adsorber CO ya que liberan energía, mientras que para desorber H_2 y CO_2 el sistema tetragonal es favorecido con $\Delta E=-2.61$ por sobre el sistema monoclinico que presenta un $\Delta E=2.19$ eV, lo que

explicaría porque en estos sistemas experimentalmente no se observa la deshidrogenación. Mientras que para la generación de intermediario tal como fue predicho con las transferencias de carga, en $Cu - mZrO_2$ exhibe interacciones más fuertes generando un intermediario con $\Delta E = -1.51$ eV, mientras que $Cu - tZrO_2$ la interacción es más débil con solo $\Delta E = -0.41$ eV.

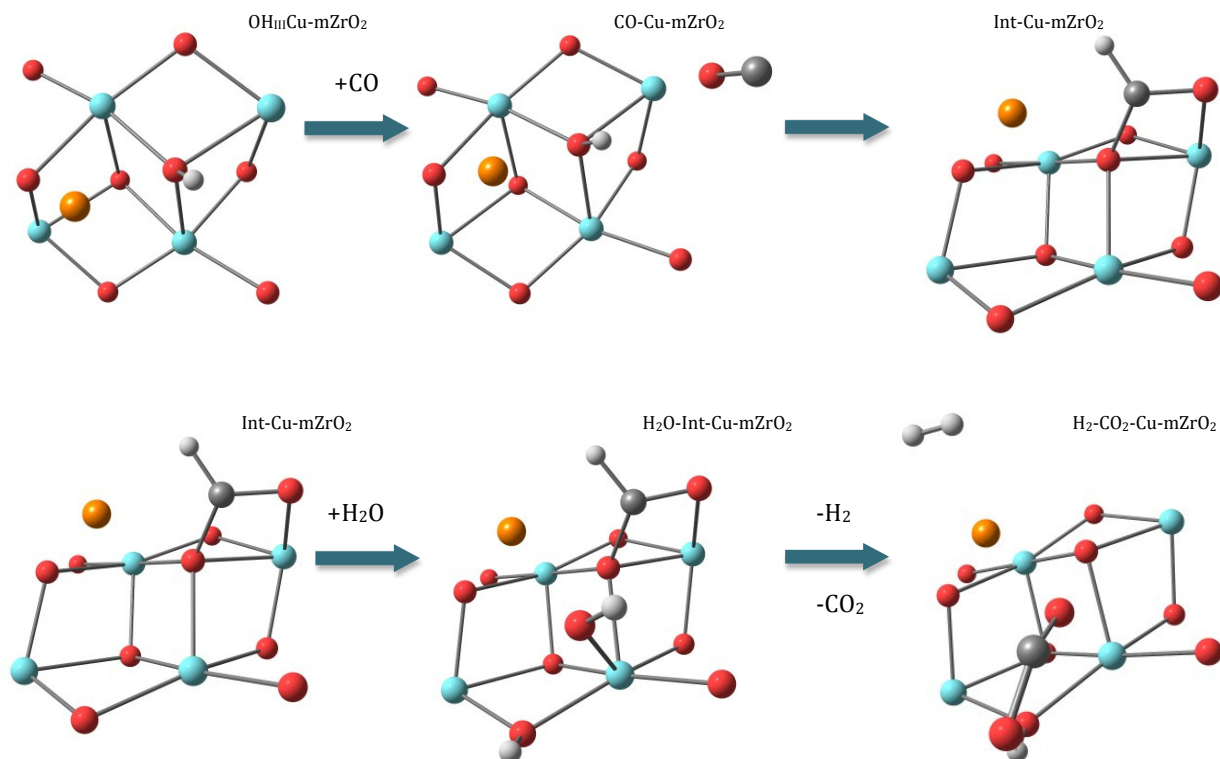


Figura 24. Reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$, en cuatro etapas

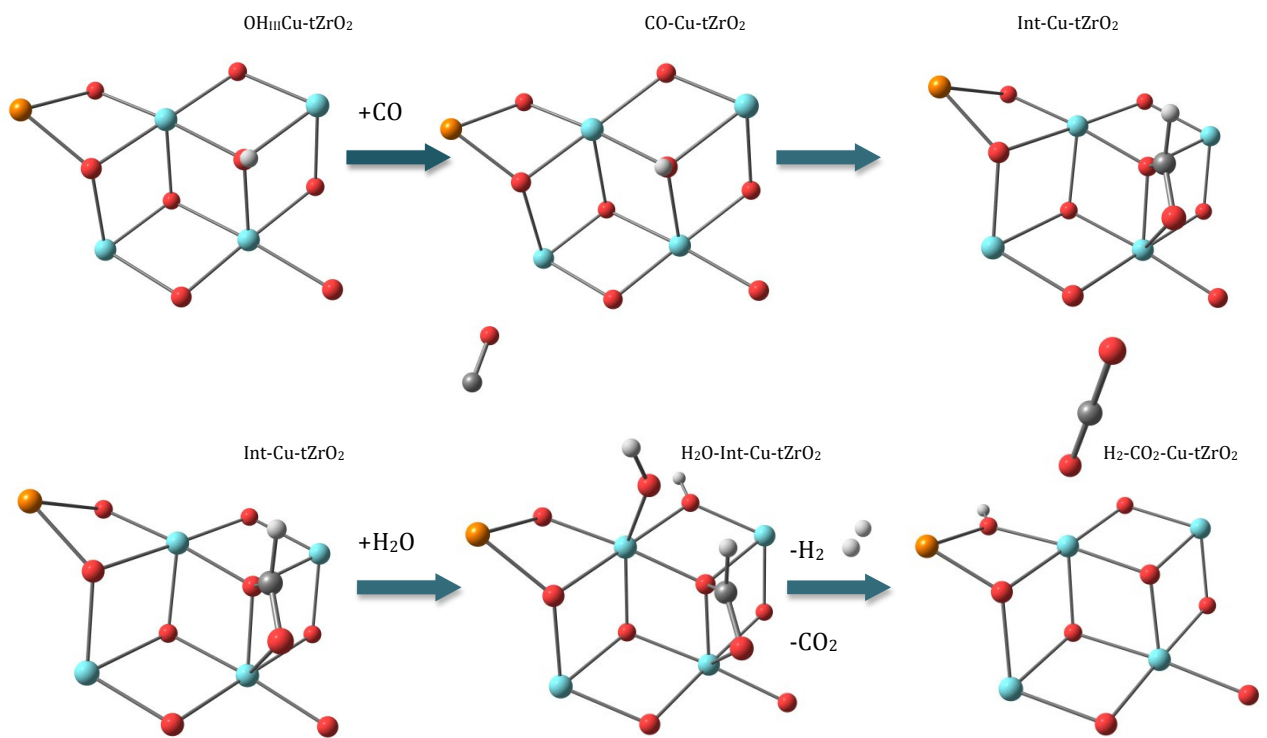


Figura 25. Reacción de desplazamiento de agua en $Cu-tZrO_2$, en cuatro etapas

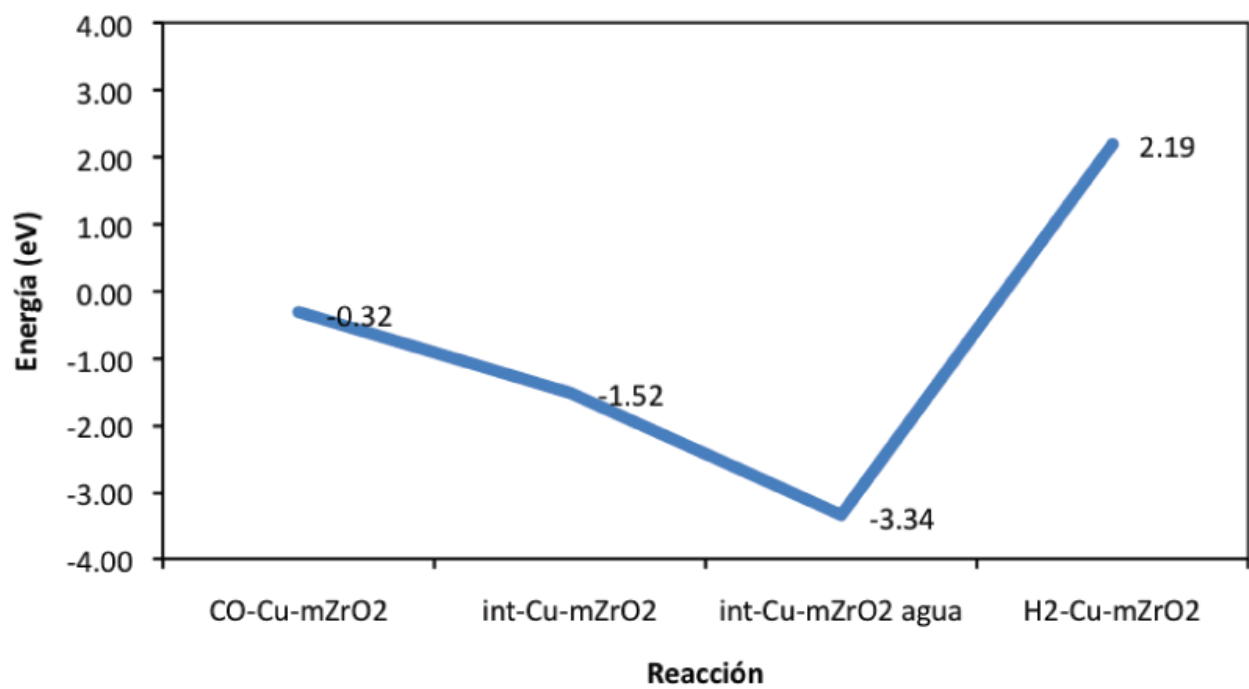


Figura 26. Energía para las especies absorbidas, generadas y liberadas de la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$

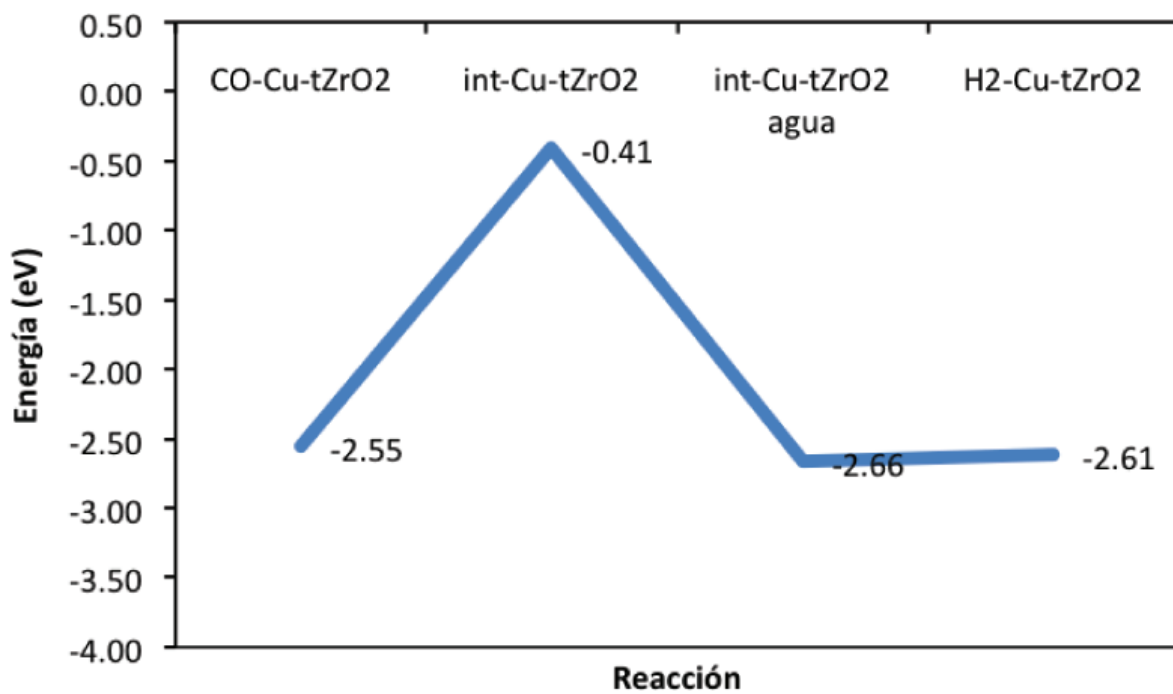


Figura 27. Energía para las especies absorbidas, generadas y liberadas de la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - tZrO_2$

Potencial químico y dureza para la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$ y $Cu - tZrO_2$

En la Figura 28 son reportados los resultados para el potencial químico y dureza obtenidos para la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$ y $Cu - tZrO_2$. La Figura 28(a) es mostrado el μ para $Cu - mZrO_2$ (línea azul) y se puede observar variaciones significativas a diferencia de los perfiles mostrados en $Cu - tZrO_2$ (línea roja), indicando que el sistema monoclinico es mas reactivo, lo que permite generar interacciones mas fuertes con las especies y intermediarios mas estables mientras que el sistema tetragonal mantiene su estructura electrónica casi constante permitiendo interacciones mas débiles. Por otro lado, η (28(b)) exhibe un comportamiento mas duro para el sistema tetragonal que para monoclinico, lo cual indica la baja reactividad del sistema tetragonal que permite el debilitamiento de las interacciones y la liberación de productos.

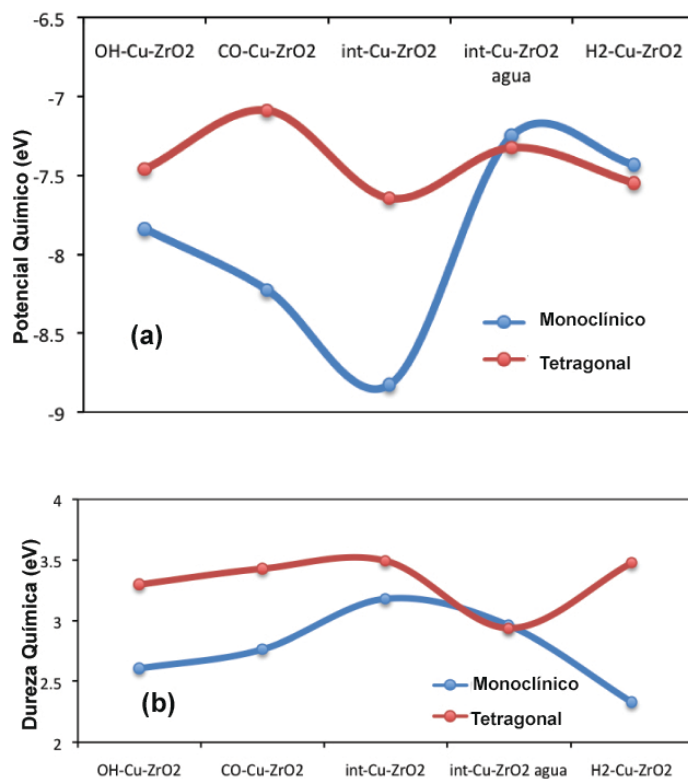


Figura 28. Potencial químico (a) y dureza (b) para la reacción de desplazamiento de agua en los sistemas $Cu - mZrO_2$ (Línea Azul) y $Cu - tZrO_2$ (Línea Roja).

Momento dipolar para la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$ y $Cu - tZrO_2$

En la Figura 29 se muestran el momento dipolar para la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$ y $Cu - tZrO_2$, observar el cambio de esta propiedad electrónica nos permite conocer más acerca del cambio en la densidad electrónica. En la Figura 29a observamos que $Cu - mZrO_2$ cambia gradualmente decreciendo hasta los productos, por lo tanto es observado un cambio durante toda la reacción. Por otro lado, en la Figura 29b el sistema tetragonal tiende a mantener constante el momento dipolar, sugiriendo que el sistema es poco polarizable, lo que reduce la posibilidad de que la especie que se adsorban puedan generar interacciones fuertes. Este resultado debe ser tomado en cuenta para explicar la deshidrogenación en esta fase, pues en el sistema monoclinico

el constante cambio nos indica que el sistema es mas reactivo y por ende las especies formadas presentaran interacciones mas fuertes indicando que la deshidrogenación no es favorecida mientras que en la fase tetragonal se favorece la deshidrogenación dado a que la poca reactividad del soporte hace intermediarios con interacciones mas débiles y facil de romper. Esto muestra que la morfología del soporte para la reacción de desplazamiento de agua es fundamental para la deshidrogenación, tetragonal al poseer un estructura menos deformables, permite que las interacciones de los intermediarios sean mas débiles, lo cual es un ventaja desde el punto de vista catalítico pues esto hace que las especies que se formen puedan tranformase rapidamente en los productos deseados tal como H_2 .

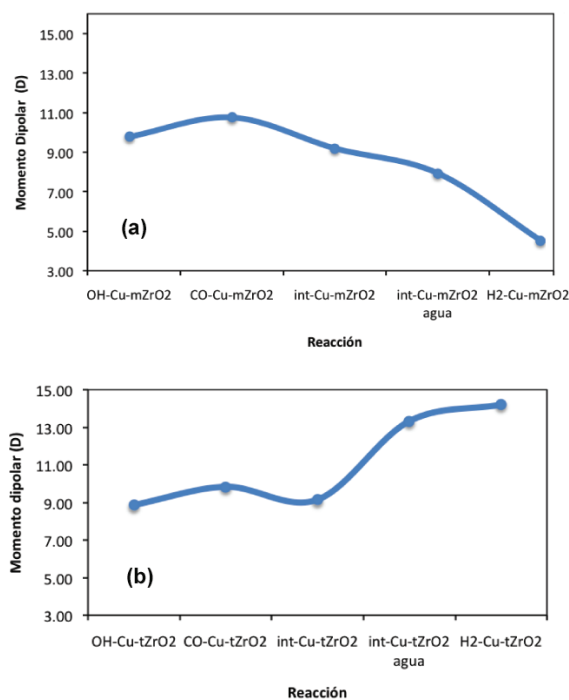


Figura 29. Momento dipolar para los sistemas (a) $Cu - mZrO_2$ y (b) $Cu - tZrO_2$ respectivamente

Cargas de Mulliken para la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$ y $Cu - tZrO_2$

En la Figura 30 se muestran las cargas de Cu para evaluar el comportamiento del metal durante los pasos de la reacción. Se puede observar que ambos sistemas mantienen relativamente constante la carga del cobre. No obstante, se aprecian algunos cambios en $Cu - mZrO_2$ cuando se genera la especie intermediaria, mientras en $Cu - tZrO_2$ se observan cambios al liberar las especies H_2 y CO_2 . En ambos casos es observado una reducción de la carga hacia los productos indicando que el cobre participa en las reacciones reduciendo su carga, tal como se ha mencionado en diversos estudios^{61,62,86}.

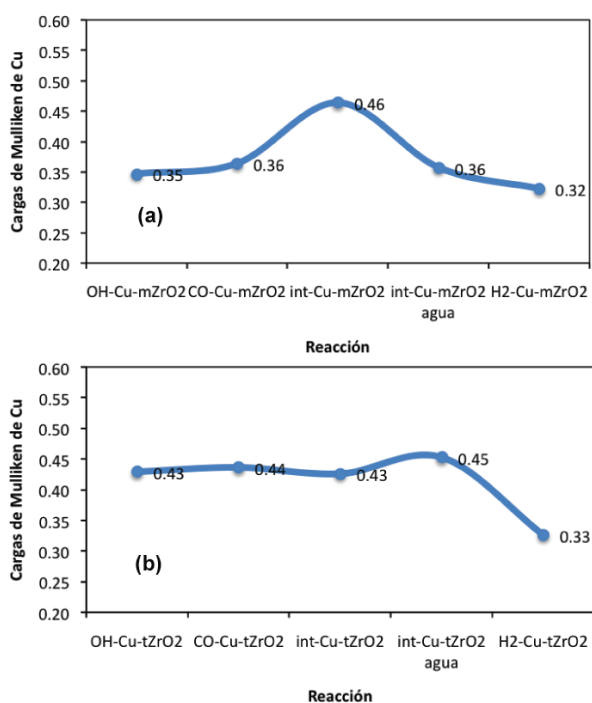


Figura 30. Cargas de Mulliken para los sistemas (a) $Cu - mZrO_2$ y (b) $Cu - tZrO_2$

Índice Dual para la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$ y $Cu - tZrO_2$

Hasta ahora se ha estudiado las propiedades globales de la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$ y $Cu - tZrO_2$, las cuales nos han entregado información interesante sobre los procesos que ocurren en los modelos que hemos seleccionado. En este apartado se incorpora el análisis del índice dual debido a que este descriptor de reactividad y selectividad que nos permite conocer sobre la reactividad y la selectividad local del sistema, esto ayuda a comprender las diferencias observadas para la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$ y $Cu - tZrO_2$ en cuanto a la reactividad local del cobre en el sistema cluster.

En las Figuras 31 y 32, es mostrado el índice dual para la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$ y $Cu - tZrO_2$ respectivamente; en ambas Figuras se observa un comportamiento similar en las proximidades del metal, es decir, el carácter nucleofílico (azul celeste) de Cu está presente en ambos casos. Sin embargo, el sistema monoclinico presenta a lo largo de la reacción mayor dispersión del caracter nucleofílico, mientras que en el sistema tetragonal el carácter nucleofílico se encuentra más localizado siendo el caracter electrofílico (fucsia) el que cambia de posición a lo largo de las etapas de la reacción, lo cual no es observado en el sistema monoclinico. Un cálculo del índice dual para CO muestra que esta especie tiene un caracter nucleofílico en los extremos de la moléculas siendo el oxígeno el que se encuentra más cargado negativamente, esto puede explicar la orientación en la cual monóxido es adsorbido en los clusters de circonia, pues en las Figuras 31 y 32 se observa que CO ingresa a ambos sistemas mediante el oxígeno desplazando las zonas electrofílicas en el caso del sistema tetragonal.

Adicionalmente, la formación de la molecula de hidrógeno puede ser explicada en base

al carácter nucleofílico que se genera una vez que el agua ha sido adsorbida, esto permite que ocurra la migración de los átomos de hidrógenos que luego de encontrarse en la zona nucleofílica cercana al *Cu*, se combinan y producirían la molécula de H_2 que luego es expulsada por acción del metal.

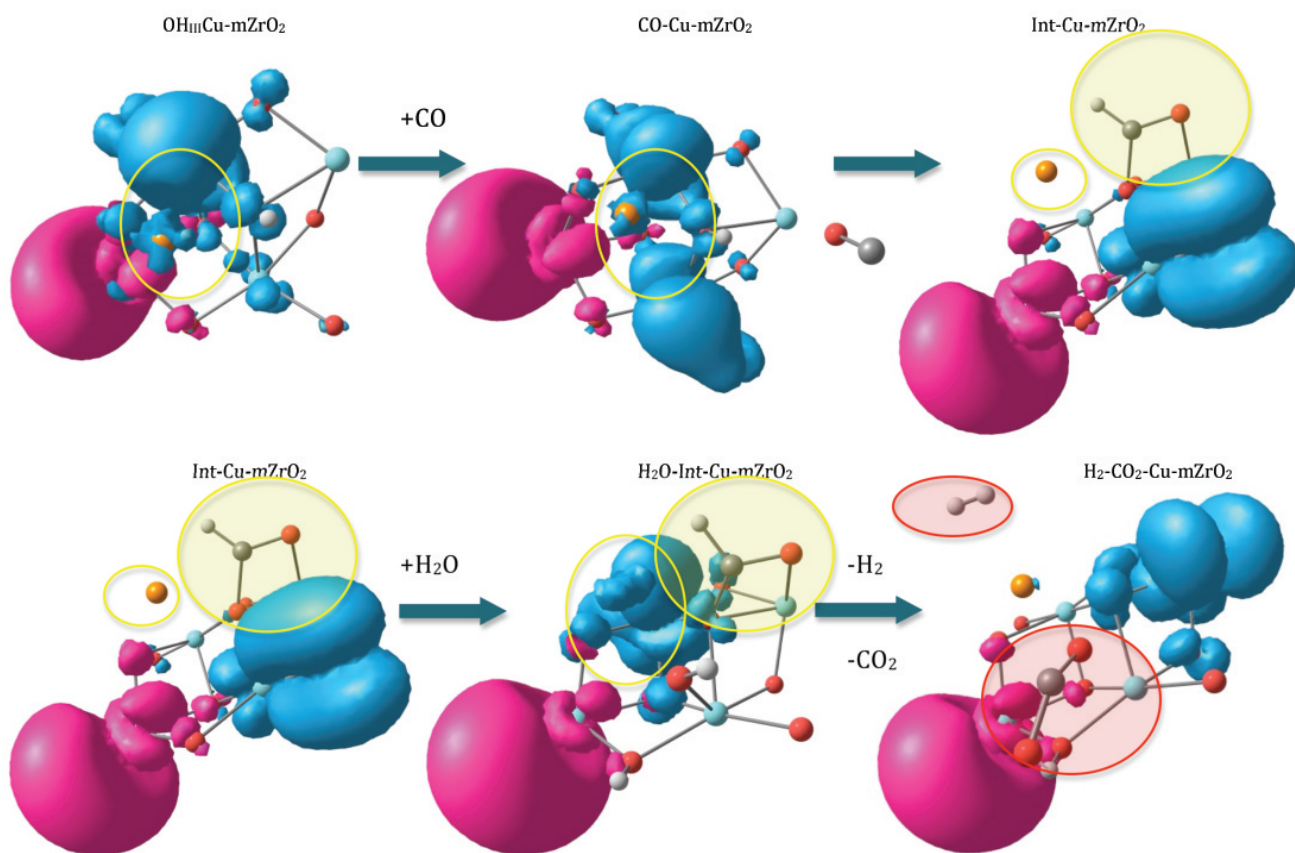


Figura 31. Índice dual para las especies de la reacción de desplazamiento de agua en $Cu - mZrO_2$, en cuatro etapas; color fucsia corresponde a caracter electrofílico, color azul corresponde a caracter nucleofílico; círculo rojo = especies liberadas, círculo amarillos = Cu , círculos amarillos rellenos = intermediarios

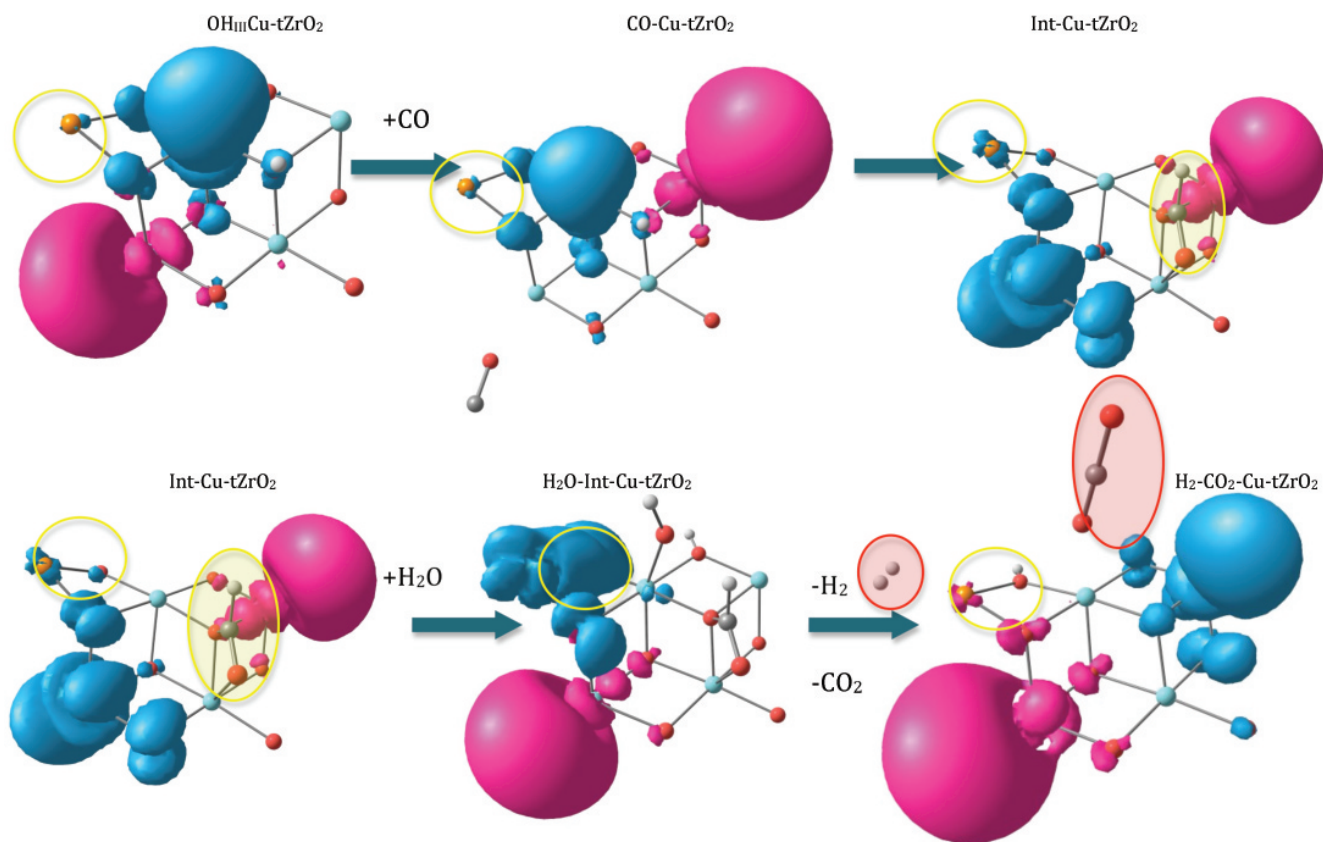


Figura 32. Índice dual para las especies de la reacción de desplazamiento de agua en $Cu-tZrO_2$ en cuatro etapas; color fucsia corresponde a caracter electrofílico, color azul corresponde a caracter nucleofílico; círculo rojo = especies liberadas, círculo amarillos = Cu , círculos amarillos rellenos = intermediarios

5.3.2. Reacción de Descomposición de Metanol en $CuO - ZrO_2$

Energía y propiedades electrónicas en la reacción de descomposición de metanol en $CuO - ZrO_2$

En las siguientes páginas se presenta la reacción de descomposición de metanol en 6 etapas, los pasos de reacción que se presentan a continuación fueron obtenidos según el modelo propuesto por Fisher y Bell⁶³ para la descomposición de metanol utilizando $CuO - ZrO_2$, en este capítulo es utilizado como soporte el sistema tetragonal debido a que este es favorecido para la deshidrogenación, adicionalmente se ha incluido CuO para estudiar su efecto. Sin embargo, experimentalmente se ha encontrado que en general el catalizador $CuO - tZrO_2$, posee la ventaja de no producir CO , lo cual es beneficioso para su uso en celdas combustibles.⁸⁵

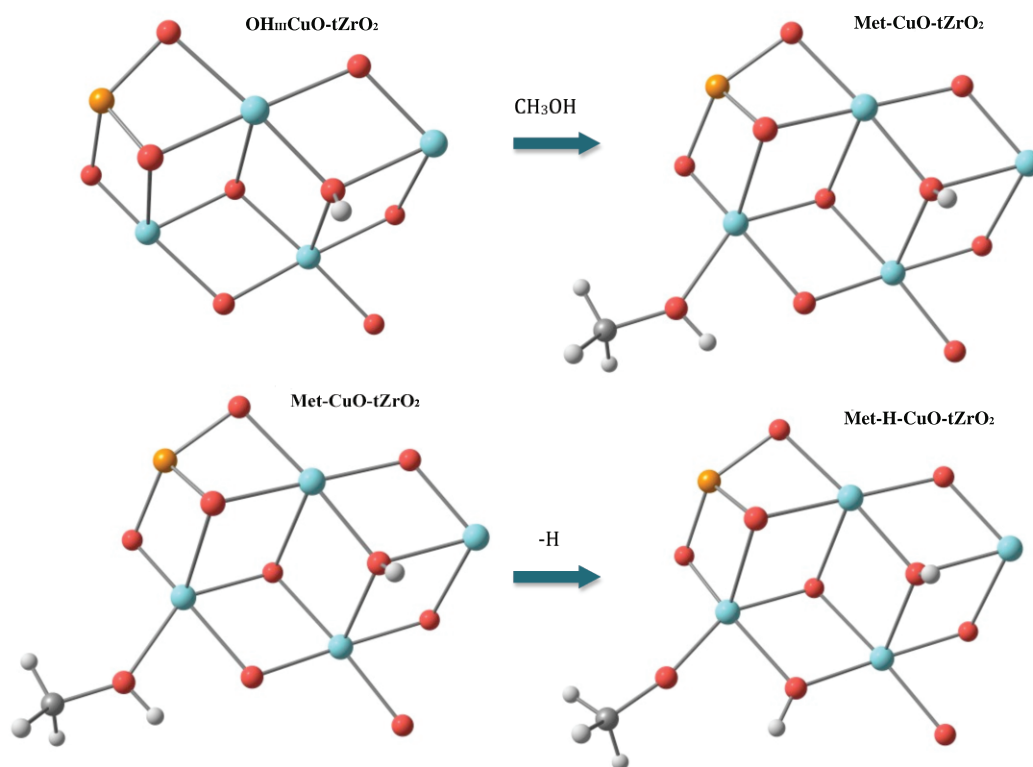


Figura 33. Reacción de Descomposición de Metanol en $CuO - tZrO_2$ en sus dos etapas iniciales

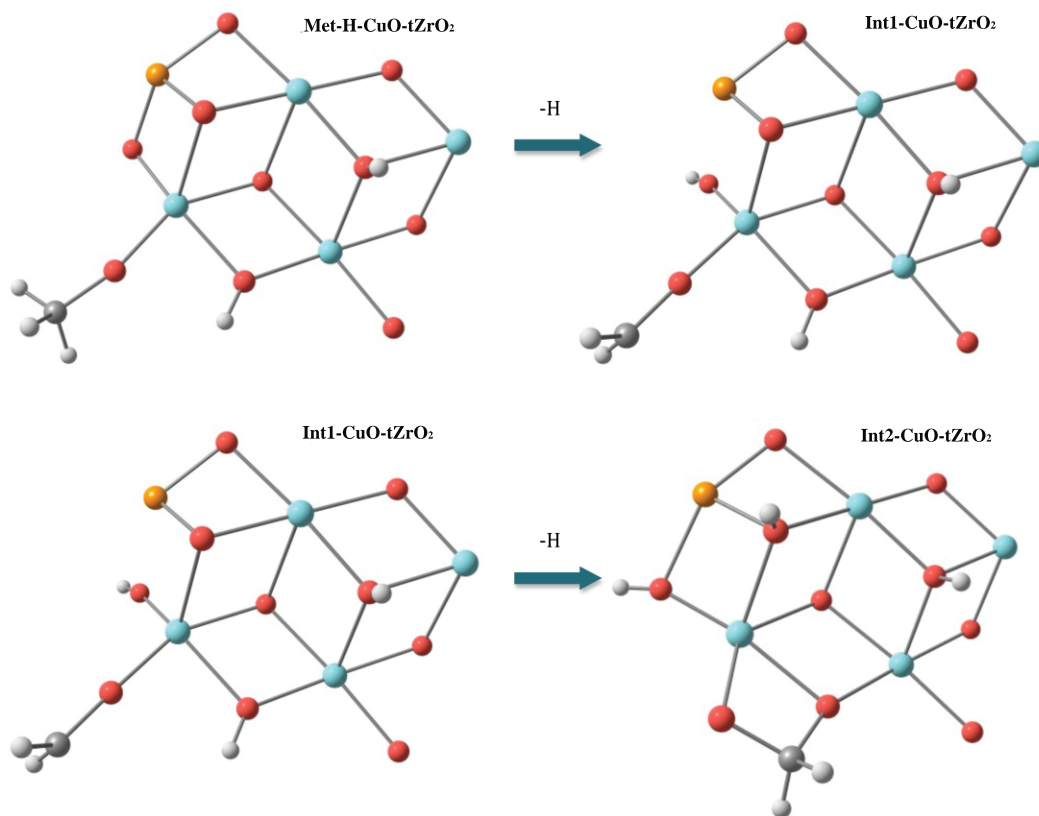


Figura 34. Reacción de Descomposición de Metanol en CuO-tZrO_2 , en sus dos etapas intermedias

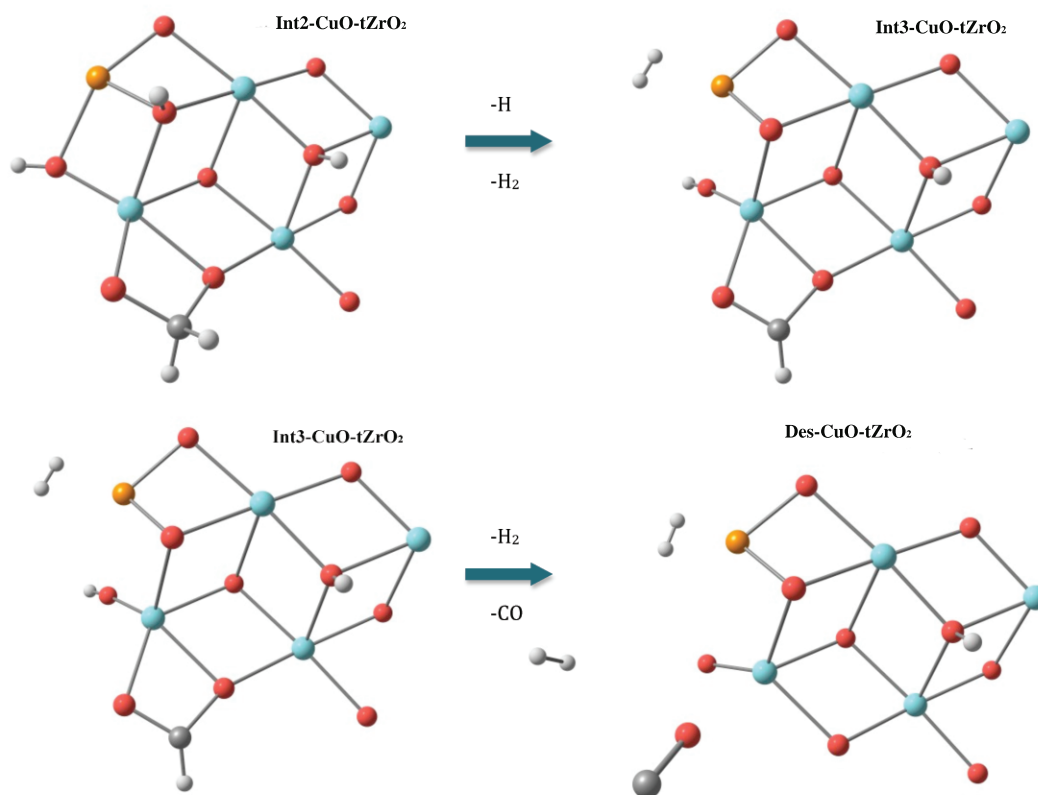


Figura 35. Reacción de Descomposición de Metanol en CuO-tZrO_2 , en sus dos etapas finales

La reacción ha sido dividida en las Figuras 33, 34 y 35, donde se observan la adsorción de metanol (Met-CuO-tZrO_2) y la especie metóxido (Met-H-CuO-tZrO_2), luego la generación de tres intermediarios (Int1-CuO-tZrO_2), (Int2-CuO-tZrO_2) y (Int3-CuO-tZrO_2) y finalmente la deshidrogenación completa (Des-CuO-tZrO_2). La energía asociada a cada proceso se encuentran reportadas en la Figura 36, podemos observar en el gráfico que tanto la adsorción de metanol, como la generación de metóxido e intermediario 2 son favorecidas dado a que sus energías son valores negativos, mientras que la generación de los intermedios 1, intermediario 3 y la deshidrogenación presenta valores positivos de energía indicando que la reacción tal como se presenta es desfavorecida energéticamente para producir H_2 y CO . Por otro lado, experimentalmente se ha reportado que en el sistema CuO-tZrO_2 no favorece la

generación de CO , lo cual es ventajoso para su uso en celda combustible puesto que no envenena los cátodos de Pt . Por lo tanto nuestros resultados sugieren que la reacción de descomposición de metanol no liberaría CO , lo cual esta acorde a lo reportado experimentalmente.⁸⁵

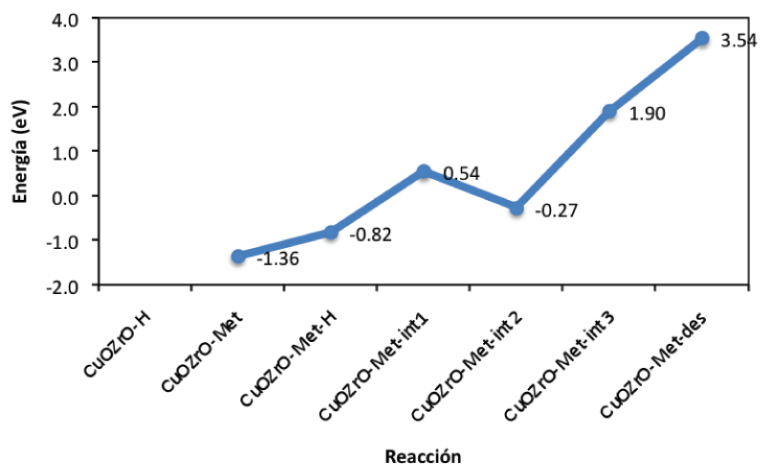


Figura 36. Energía para las especies absorbidas, generadas y liberadas de la reacción de descomposición de metanol en $CuO - tZrO_2$

Potencial químico y dureza para la reacción de descomposición de metanol en $CuO - mZrO_2$ y $CuO - tZrO_2$

La reactividad del sistema $CuO-tZrO_2$ puede ser analizada a través de sus propiedades electrónicas, para ello se obtuvo el potencial químico y dureza reportadas en la Figura 37. Es posible apreciar que ambas cantidades permanecen prácticamente constantes, sin embargo el potencial químico presenta ligeros cambios al generar los intermediarios 1 y 3, estados que tal como hemos visto anteriormente, requieren energía para su formación. Lo anterior esta en concordancia con lo visto a lo largo de este trabajo de investigación para $Cu - tZrO_2$ pues este sistema no modifica considerablemente su estructura electrónica. Sin embargo esos pequeños cambios en la densidad electrónica estarían relacionados a un pequeño aumento en la reactividad del *cluster* tetragonal,

donde se fortalecería las interacciones de sus intermediarios provenientes del metanol, lo que no favorece la liberación de CO , siendo este un resultado favorable para el uso de $CuO - tZrO_2$ en celdas combustibles.

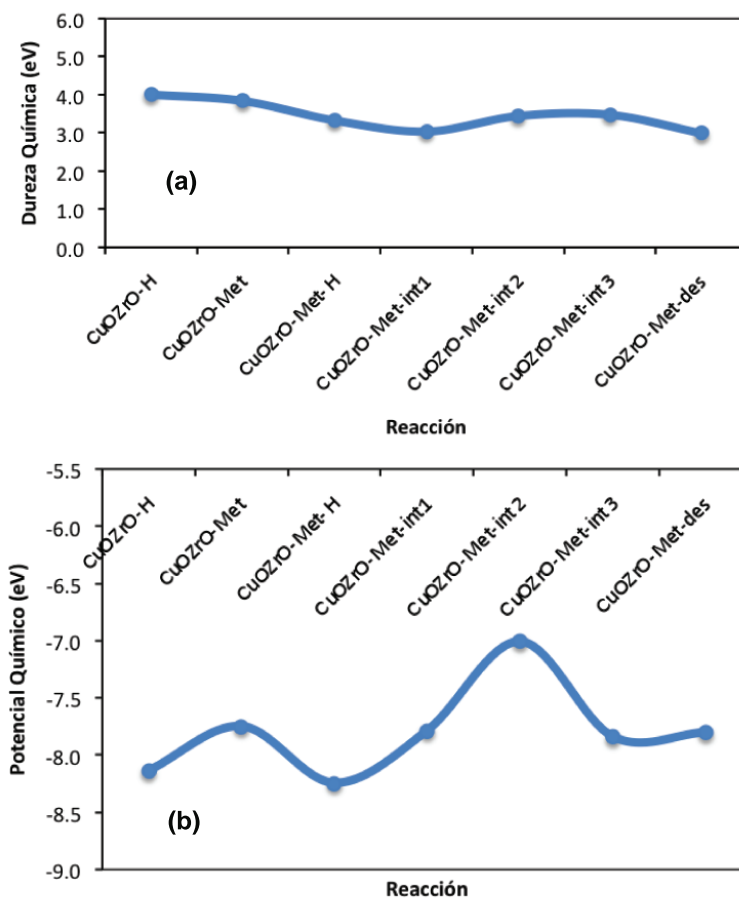


Figura 37. Dureza (a) y Potencial químico (b) de la reacción de descomposición de metanol en $CuO - tZrO_2$

Momento dipolar para la reacción de desplazamiento de agua en $CuO-tZrO_2$

En la Figura 38, es mostrado el momento dipolar para la descomposición de metanol en $CuO-tZrO_2$, la gráfica muestra que el momento dipolar presenta algunos cambios en comparación al observado anteriormente el sistema tetragonal en la Figura 29. Estos pequeños cambios indicarían que la reacción de descomposición de metanol incluyendo CuO en el soporte no es favorecida puesto que el sistema estabiliza mas las interacciones de los intermedios no permitiendo la liberación de sus productos CO y H_2 , lo cual explicaría que $CuO-tZrO_2$ no produce CO y desde un punto de vista catalítico es ventajoso dado a puede ser utilizado en celdas combustibles, ya que no daña los catódos de Pt .

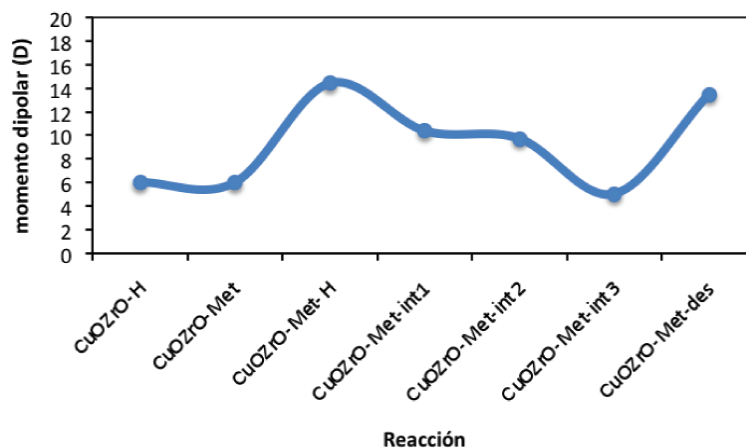


Figura 38. Momento dipolar para las especies de la reacción de descomposición de metanol en $CuO-tZrO_2$

Cargas de Mulliken para la reacción de descomposición de metanol en $CuO-tZrO_2$

En el capítulo 3 fue estudiado el comportamiento de la carga de Cu y se observó que la mayoría de los procesos importantes que toman lugar a lo largo de la reacción, acontecen

mientras el Cu se reduce gradualmente. Es interesante obtener la carga de Cu en el sistema $CuO - tZrO_2$, cuyo resultado se muestra en la Figura 39. Es clara la reducción del metal, al igual que lo encontrado en el capítulo 1, indicando la existencia de una especie intermedia de Cu responsable de la generación de los intermediarios que se producen cuando ocurre la reacción participando de manera cooperativa junto con el soporte.

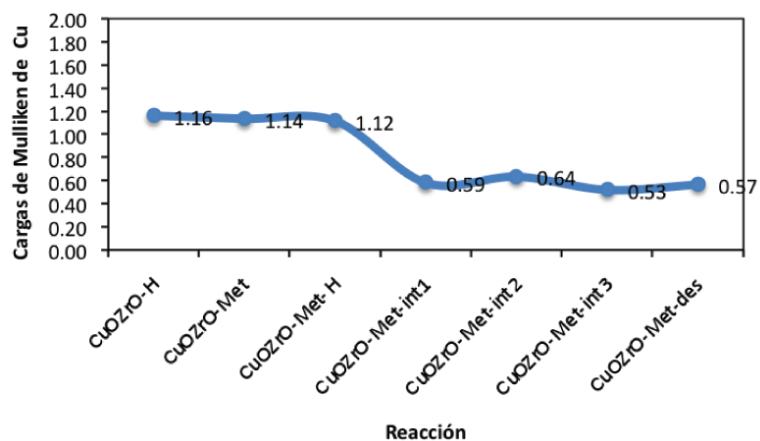


Figura 39. Cargas de Mulliken para las especies de la Reacción de descomposición de metanol en $CuO - tZrO_2$

5.4. Conclusiones

Se ha presentado el estudio teórico de las reacciones de desplazamiento de agua y descomposición de metanol utilizando Cu como metal en soportes de circonia monoclinico y tetragonal. Del análisis de los resultados mostrados se puede inferir lo siguiente:

- La transferencia de carga observada para las especies que se adsorben en los sistemas $Cu - mZrO_2$ y $Cu - tZrO_2$ evidencian mayor valor de $|\Delta N|$ para el sistema monoclinico en comparación al sistema tetragonal indicando que en el sistema monoclinico las interacciones son favorecidas. Por otro lado, al analizar la transferencia de carga entre el metal y el soporte se aprecia mayor transferencia de carga en el sistema tetragonal, en consecuencia $tZrO_2$ muestra una preferencia por el metal por sobre las especies que se adsorben ($CO + H_2O$).
- En cuanto a la energía y propiedades electrónicas globales, se puede inferir que el sistema monoclinico genera interacciones mas favorables que las observadas en el sistema tetragonal puesto que el sistema monoclinico evidencia mayor reactividad y actividad electrónica, lo cual obstaculiza la salida de H_2 y CO_2 .
- El indice dual ha permitido evidenciar diferencias de reactividad local en estos sistemas y entrega un explicación razonable para la migración de hidrógeno en los *clusters* en función del carácter nucleofílico del cobre que atrae a los átomos de hidrógeno.

- Acerca de la reacción de descomposición de metanol es preciso decir que no ser favorecido en $Cu - tZrO_2$ es un excelente resultado por cuanto confirma desde una perspectiva teórica que los catalizadores $CuO - tZrO_2$ son adecuados para ser empleados en celdas combustibles dado a que estos no producen CO .
- Finalmente el resultado para el estado de oxidación del Cu para la reacción de descomposición de metanol en $CuO - tZrO_2$ confirman los resultados obtenidos en el capítulo 3, en términos de que Cu es reducido gradualmente.

Capítulo 6

Actividad Experimental del Reformado de Metanol sobre catalizadores $Cu - ZrO_2$ y $Ni - ZrO_2$

Resumen

En este capítulo se muestra un estudio comparativo entre los resultados experimentales y teóricos obtenidos para el comportamiento de catalizadores Cu/ZrO_2 y $Ni - ZrO_2$ en la reacción de reformado de metanol. Los resultados experimentales muestran que la actividad catalítica ZrO_2 sin metal y Ni/ZrO_2 es notablemente inferior a la de Cu/ZrO_2 en esta reacción. Por otra parte, los experimentos de IR in-situ muestran que la adición de Cu genera efectos importantes en la interacción del óxido de circonio con las especies que se adsorben en su superficie, mientras que la adición de Ni genera cambios de menor magnitud. Los estudios teóricos muestran que esta diferencia de actividad entre Ni/ZrO_2 y Cu/ZrO_2 puede ser explicada, desde una perspectiva teórica, utilizando los descriptores de reactividad química μ y η .

6.1. Introducción

Como se ha discutido previamente en los capítulos 4 y 5, la incorporación del metal Cu al soporte ZrO_2 , genera un material de alta actividad catalítica en las reacciones participantes del reformado de metanol^{12,63,73}, teniendo como principal ventaja la alta conversión de metanol a H_2 y CO_2 y la baja producción de CO .

En principio, se puede considerar que otros metales de transición podrían generar buenos catalizadores para este tipo de reacciones. En efecto, la incorporación de otro metal de transición, tal como Ni, en diferentes soportes del tipo óxido, ha mostrado ser un eficiente catalizador en procesos de obtención de hidrógeno a partir gases tales como CH_4 y CO_2 ^{87,88}. Así mismo, existen varios reportes de literatura que muestran la alta actividad de catalizadores que incluyen Ni en la reacción de reformado de etanol, con una alta selectividad hacia la producción de H_2 .

Considerando las ventajas que presenta el sistema $Ni - ZrO_2$ en la producción de hidrógeno a partir de etanol, es interesante evaluar su participación en el reformado de metanol y comparar su actividad frente al soporte sin la incorporación de metales, así como también con el sistema $Cu - ZrO_2$, tanto desde una perspectiva teórica como experimental. En este capítulo, el análisis teórico se realiza utilizando los descriptores de reactividad potencial químico μ y dureza molecular η que ayudarán a determinar los cambios electrónicos que ocurren en estos sistemas.

Los experimentos consistieron en un análisis *in-situ* mediante espectroscopía IR (DRIFT) de las especies adsorbidas sobre la superficie de los catalizadores durante la reacción, junto con la determinación de la actividad catalítica de los diferentes materiales. Este tipo de experimentos permite, además de conocer la actividad de los catalizadores, ver

el tipo de especies adsorbidas que originan esa actividad.

6.2. Detalles Experimentales

6.2.1. Preparación de los Catalizadores

El óxido de circonio utilizado como soporte de los catalizadores de *Cu* y *Ni*, fue obtenida por calcinación a 500 °C en mufla (aire) durante 3 horas de óxido de circonio hidratado comercial (MEI, FZ09L2). De acuerdo a los análisis DRX (difracción de rayos x), el óxido de circonio resultante de la calcinación es un 80 % de carácter monoclinico y 20 % de estructura tetragonal, y tiene un área específica BET de 36 m²/g.

Los catalizadores se preparan por impregnación del óxido de circonio con soluciones acuosas de los nitratos de Cu y Ni (MERCK, P.A.) en la cantidad adecuada para obtener las cargas de metal deseadas. Para esto, en un vaso de precipitado que contiene al soporte, se agrega un leve exceso de volumen de la solución que contiene a los nitratos respectivos. La solución con el sólido se agita con una varilla de vidrio mientras se evapora el exceso de agua en una plancha calefactora. Luego, el catalizador es secado en la estufa a 105 °C por 12 horas, para posteriormente calcinarlo en mufla a 500 °C por 3 horas, obteniendo el catalizador de los óxidos de *Cu* o *Ni* soportados sobre óxido de circonio. El análisis DRX y BET, muestran que el soporte no ha sufrido cambios significativos en su cristalinidad y área específica BET⁸⁹ después de la impregnación con los metales *Cu* o *Ni*.

6.2.2. Seguimiento Espectroscópico (DRIFTS)

Los experimentos de análisis in-situ de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador, se realizaron en una celda IR-reactor de la empresa HARRICK (USA).

Esta celda posee ventanas de CaF_2 que permiten el paso del haz IR, y posee control de temperatura y entrada de gases, lo que permite realizar la reacción y analizar al mismo tiempo las especies adsorbidas. El catalizador se coloca como polvo en el interior de la celda, y un sistema de espejos dirige el haz IR incidente sobre la muestra y la radiación IR reflejada (Reflectancia Difusa), generando el espectro de las especies adsorbidas sobre el catalizador.

Para los experimentos DRIFTS fue utilizado un flujo de carrier N_2 de 20 cc/min, el cual se hacía pasar por un saturador con una mezcla Metanol/Agua de manera de tener una corriente gaseosa con una concentración de reactivos: 30 % CH_3OH , 30 % H_2O , balanceados en N_2 . La carga de catalizador es aproximadamente 0.01 g. La celda-reactor fue instalada en la cámara de un espectrómetro IR Marca Bruker, modelo Vector 22 (Bruker). El número de scan para cada espectro IR fue de 50 con una resolución de 2 cm^{-1} , y se utilizó como background al sólido con una alimentación de N_2 puro. De esta forma, la adsorción en IR es debida a las especies adsorbidas en el catalizador.

El procedimiento experimental es el siguiente. La celda es cargada con el catalizador (en estado de polvo), se hace pasar oxígeno durante 1 hora a 200 °C, para limpiar la superficie del catalizador de sustancias adsorbidas y asegurar la oxidación del metal. Luego se disminuye la temperatura a 25°C y se hace pasar N_2 puro por 30 minutos antes de tomar el espectro utilizado como fondo. Posteriormente, se introduce la solución de Metanol/agua balanceada en N_2 . Los espectros IR son tomadas cada 10 °C hasta desde una temperatura de reacción de 100 °C hasta alcanzar la temperatura de 250 °C.

6.2.3. Pruebas de Actividad Catalítica

Las pruebas de actividad catalítica se realizan a presión atmosférica en un equipo de reacción de flujo continuo, a presión atmosférica. El equipo utilizado ha sido descrito en forma detallada en trabajos previos de nuestro laboratorio⁹⁰. En la Figura 40 se muestra un esquema del equipo utilizado, obtenido de esa referencia.

El equipo cuenta con un sistema de control de flujo de gases, formado por 3 válvulas de diafragma con sus respectivos rotámetros. Estos permiten controlar el flujo de N_2 durante la reacción, así como de los gases utilizados en el pretratamiento de las muestras. Cuenta también con una bomba de jeringa marca sage instrument modelo 341A que controla el flujo de mezcla agua-metanol que ingresa al sistema de reacción a través del evaporador. La mezcla líquida agua/metanol y el N_2 , el cual se usa como gas transportador de los reactivos, ingresan al sistema por la parte inferior de un evaporador cilíndrico de pirex, de 100 mL de volumen que opera a 180 °C. Este evaporador está cubierto por una cinta calefactora, la cual es controlada manualmente por un variador de voltaje, una termocupla tipo K que se inserta en el interior del evaporador conectado a un termómetro digital. El evaporador contiene en su interior bolitas de Pirex para facilitar la transferencia de calor y favorecer la mezcla de la alimentación del reactor.

El reactor es un tubo de cuarzo de forma cilíndrica de 9 mm de diámetro interno y 58 mm de alto, el cual es operado como reactor flujo pistón. El lecho catalítico se ubica en la mitad del reactor y su temperatura es mantenida por un horno eléctrico de 6 cm de diámetro interno y 38 cm de altura conectado a un controlador de temperatura marca YY, el cual recibe la señal de una termocupla tipo K ubicada en la pared externa del reactor, a la altura del lecho catalítico.

La corriente de salida del reactor se dirige hacia una etapa de condensación con el fin de eliminar los subproductos condensables. Esto se realiza en un condensador en forma de espiral con chaqueta, el cual es enfriado por un baño continuo de etanol que opera a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después de la etapa de condensación, la corriente de productos pasa por un "toma muestra" provisto de una septa de donde se extrae manualmente, mediante una jeringa de gases, un volumen de 300 microlitros. La muestra es luego inyectada en un cromatógrafo de gases marca Perkin-Elmer, modelo Autosystem, que posee una columna empacada Alltech CTR I y un detector de conductividad térmica (TCD), lo que permite cuantificar los moles de H_2 , CO , CO_2 , y CH_4 presentes en la corriente de salida del reactor. Para la adquisición de los cromatogramas y su respectivo tratamiento matemático (integración de los peaks) se utilizó el software PeakSimple Chromatography Data System, SRI modelo 202.

El procedimiento experimental para determinar la actividad del catalizador es el siguiente. El reactor es cargado con 0,2 gramos de catalizador. Después de cerrar el reactor, se introduce un flujo de 10 c/minuto de O_2 puro y se leva la temperatura hasta $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, calcinando el catalizador por 1 hora. El objetivo de este pretratamiento es eliminar impurezas adsorbidas y asegurar la oxidación total del catalizador. Luego, la temperatura se reduce a ambiente y se alimenta una corriente de 30 cc/min de N_2

para limpiar el reactor. La temperatura del reactor se sube a 300 °C y la corriente de N_2 es desviada hacia el evaporador al cual se introduce la mezcla líquida de metanol y agua en relación 1:1. El flujo de agua-metanol entregado por la bomba de jeringa y el flujo de N_2 al evaporador se ajustan para generar una corriente de alimentación al reactor de 100 cc/min con una concentración de metanol y agua igual a 37,4% (v/v), balanceado en N_2 . La temperatura del reactor se mantiene a 300 °C por 2 horas mientras se toman muestras del efluente cada 25 minutos para su análisis en el cromatógrafo.

Los resultados de estos experimentos cinéticos se entregan como conversión de metanol (X), la cual se determina por la fórmula clásica de un reactor flujo pistón,

$$X = \frac{\text{FlujoCH}_3\text{OH}(\text{salida}) - \text{FlujoCH}_3\text{OH}(\text{entrada})}{\text{FlujoCH}_3\text{OH}(\text{entrada})}$$

Debido a la dificultad de medir directamente los flujos de metanol, se calcula la conversión utilizando la concentración de H_2 a la salida. Así, como la estequiometría de la reacción es 3 moles de H_2 producidos por mol de metanol reaccionado, se puede calcular fácilmente la conversión de metanol.

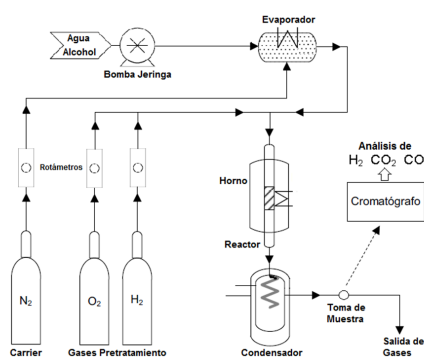


Figura 40. Esquema del equipo e reacción

6.3. Resultados y Discusión

6.3.1. Seguimiento Espectroscópico (DRIFTS)

En la Figura 41 se muestran los espectros IR obtenidos para los catalizadores Cu/ZrO_2 , Ni/ZrO_2 y el soporte ZrO_2 sin metales. El contenido de metal Cu o Ni es 3% (p/p) en ambos catalizadores. En los espectros IR del catalizador Cu/ZrO_2 que se presentan en la Figura 41(a), se puede observar que al ir aumentando la temperatura de reacción se observa entre 2765 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} la aparición de dos peaks asociados a la especie CH_3O-Zr ⁷⁶, que se localizan aproximadamente en 2827 cm^{-1} y 2937 cm^{-1} , cuya intensidad crece hasta una temperatura de $103\text{ }^\circ\text{C}$, donde empiezan a descender hasta que desaparecen a $230\text{ }^\circ\text{C}$. Luego a partir de $130\text{ }^\circ\text{C}$, aparecen dos peaks con máximos localizados aproximadamente a 1361 cm^{-1} y 1595 cm^{-1} , los cuales corresponden a vibraciones de las especies $HOOC-Zr$ bidentadas⁷². Ambas especies son esenciales en la reacción de reformado de metanol con agua. La especie CH_3O-Zr es la iniciadora del mecanismo de reacción, mientras que la especie $HCOO-Zr$, es la especie que se descompone para generar H_2 y CO_2 ¹¹.

Cuando se utiliza Ni en vez de Cu , se obtienen los espectros IR que se muestran en la Figura 41(b). La principal diferencia que se observa respecto a los espectros obtenidos con Cu , es una menor intensidad de los peaks correspondientes a la especie CH_3O-Zr y que los peaks correspondientes a $HOOC-Zr$ bidentadas se mantienen prácticamente constantes al aumentar la temperatura hasta $230\text{ }^\circ\text{C}$. Lo anterior indica una mayor estabilidad de esta especie en el catalizador Ni/ZrO_2 , y por lo tanto una menor actividad en la descomposición de esta especie para generar H_2 y CO_2 . Así, por un parte, el catalizador de Ni/ZrO_2 adsorbe una baja cantidad de la especie CH_3O-Zr , iniciadora de la reacción, y por otra parte, genera un intermediario formiato muy estable en la super-

ficie. Los espectros IR que se obtienen al utilizar ZrO_2 puro se muestran en la Figura 42. Como puede observar, prácticamente no aparecen peaks de adsorción de la especie $CH_3O - Zr$, y las especies $HOOC - Zr$ muestran una alta estabilidad en la superficie del óxido de circonio. Así, los espectros IR de las especies adsorbidas durante la reacción, muestran un comportamiento relativamente similar entre Ni/ZrO_2 y ZrO_2 . En resumen, los datos experimentales muestran que la presencia de cobre genera cambios importantes en la adsorción de las diferentes especies sobre el soporte, mientras que Ni tiene un efecto de menor magnitud.

En el laboratorio se obtuvieron los espectros de la reacción del reformado de metanol tomados desde $373K$ a $523K$ para los sistemas $3\%Cu/ZrO_2$, $10\%Ni - ZrO_2$, ZrO_2 , estos resultados se encuentran en las Figuras 41 y 42, en estas figuras se observa señales que aumentan ó disminuyen su intensidad conforme aumente la temperatura. En la Figura 41(a) la reacción comienza a $373K$ y cuando alcanza $393K$ se observa entre $2765cm^{-1}$ a $3000cm^{-1}$ la aparición de dos máximos asociados a la especie $CH_3O - Zr$, estos se localizan aproximadamente en $2827cm^{-1}$ y $2937cm^{-1}$ y crecen hasta una temperatura de $403K$ donde empiezan a descender rápidamente hasta que desaparecen a $503K$. Luego a partir de $403K$ aparecen dos máximos localizados aproximadamente a $1361cm^{-1}$ y $1595cm^{-1}$ los cuales corresponden a vibraciones de las especies $HOOC - Zr$ bidentadas.²⁰ Por otro lado, en la Figura 41(b), se observa señales mas débiles en la Figura 41(a), indicando que el sistema $Ni - ZrO_2$ es menos reactivo que el sistema $Cu - ZrO_2$, e incluso al comparar con la Figura 42 podemos decir que el sistema $Ni - ZrO_2$ y ZrO tienen un comportamiento similar.

Comparando con las Figuras 41 y 42 es posible apreciar que la presencia del cobre es clave en el proceso de catálisis, debido que los máximos de las adsorciones de las

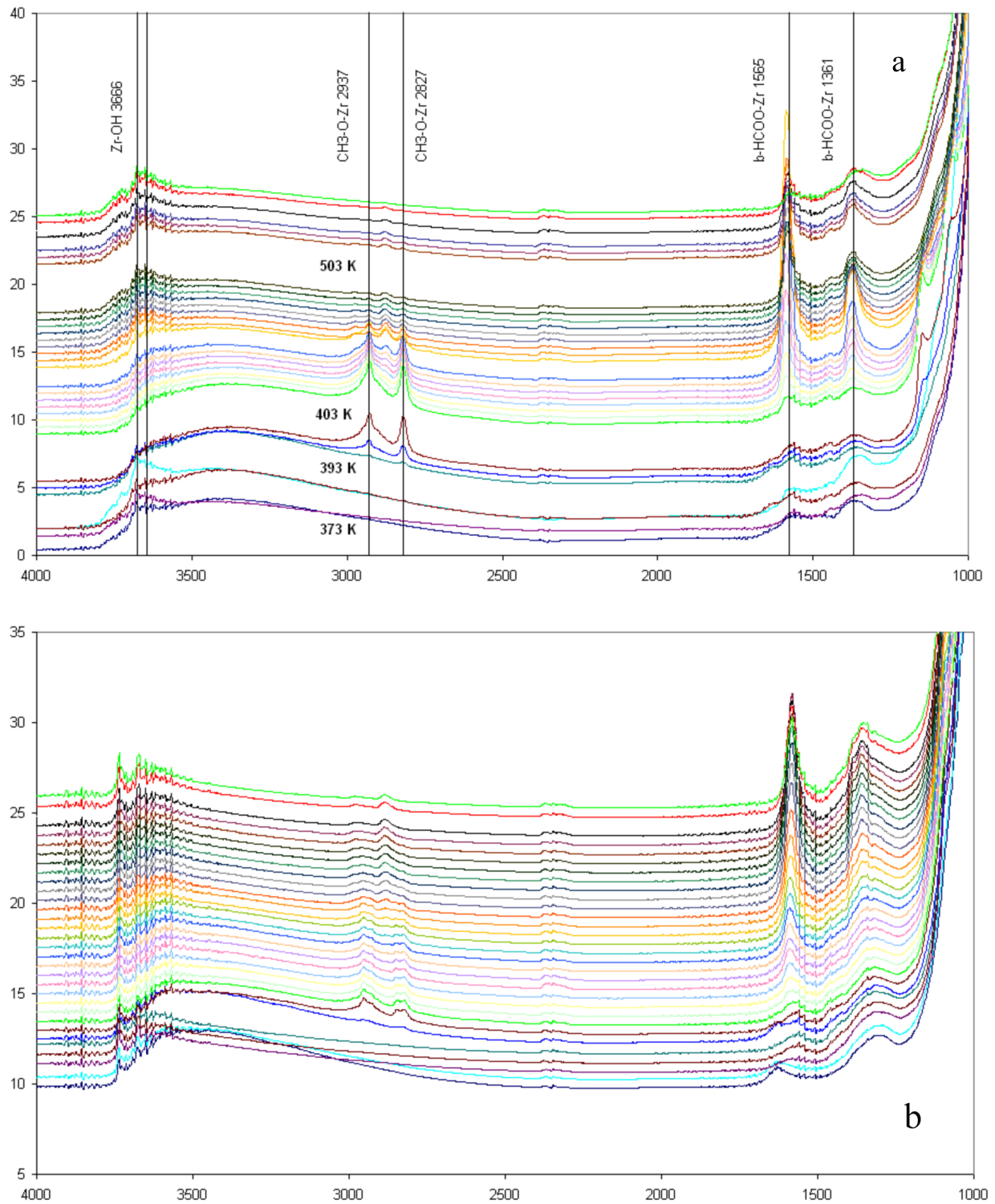


Figura 41. Espectros Infrarojos para los sistemas : (a) $Cu - ZrO_2$ y (b) $Ni - ZrO_2$ especies involucradas en la reacción, son más apreciable cuando participa el cobre. En resumen, los datos experimentales dan cuenta de la absorción de especies tales como

los formiatos bidentados, como también se observa que la presencia del cobre es importante para que el sistema sea más reactivo.

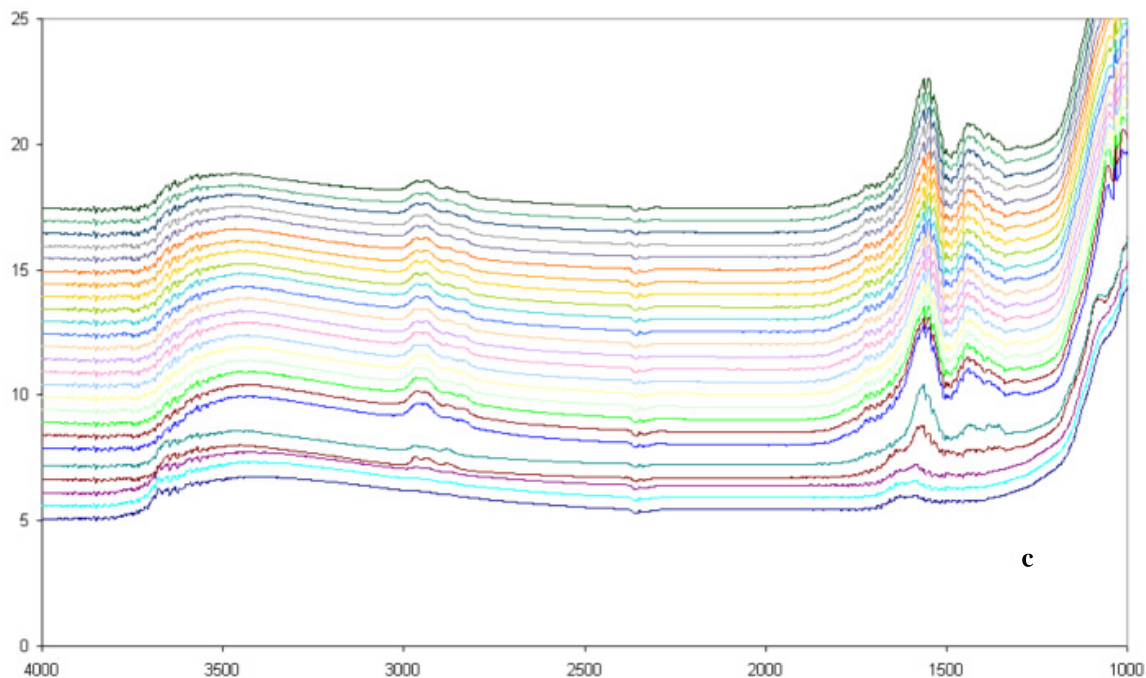


Figura 42. Espectros Infrarojos para ZrO_2

6.3.2. Pruebas de Actividad Catalítica

El conocimiento previo de nuestro laboratorio sobre estos sistemas, nos ha mostrado que los catalizadores de Cu/ZrO_2 poseen una mayor actividad catalítica que los de Ni/ZrO_2 , y que en ambos sistemas la actividad aumenta con la carga, dentro de ciertos rangos. Es por esta razón que para los experimentos cinéticos se seleccionaron catalizadores que poseen menor masa de Cu que masa de Ni. Los experimentos DRX y TPR realizados a estos catalizadores en trabajos previos de nuestro laboratorio (referencia) nos indican que ambos metales se encuentran principalmente como especies altamente dispersas sobre el soporte. En la Figura 43 se muestra la actividad catalítica de un

catalizador Cu/ZrO_2 con un contenido de Cu de 3% (p/p) y un catalizador Ni/ZrO_2 con un contenido de Ni de 10% (p/p). Como puede observarse, ambos catalizadores muestran que la conversión aumenta durante los primeros minutos tras conectar la alimentación al reactor, y luego se estabiliza. Una vez alcanzado estado estacionario, el catalizador de Cu muestra una conversión de 40%, mientras que el catalizador de Ni presenta una conversión de alrededor de 18%. Así, y como era esperable, el catalizador Cu/ZrO_2 muestra una actividad catalítica, reflejada en la conversión de metanol, considerablemente mayor que el catalizador de Ni , a pesar de la mayor carga de metal que posee este último catalizador. La actividad catalítica del soporte puro, ZrO_2 , es despreciable a 300 °C, y no se grafica en la Figura 43.

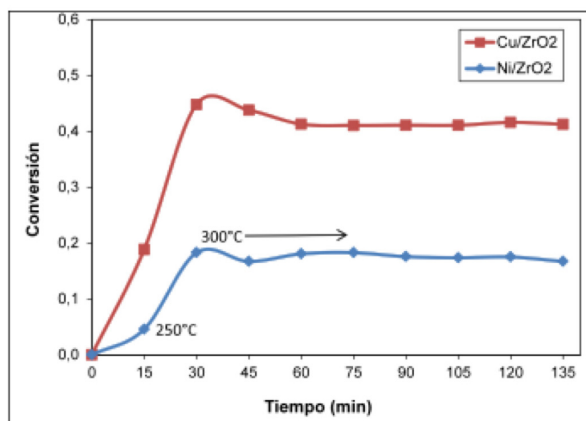


Figura 43. Pruebas de actividad catalítica para la reacción del reformado de metanol para la conversión de metanol a hidrógeno en los sistemas Cu/ZrO_2 y Ni/ZrO_2 .

La razón para la mayor actividad del catalizador de Cu no está clara en la literatura, pero, basado en los experimentos IR recién presentados, debe estar probablemente relacionada con la menor capacidad del catalizador de Ni/ZrO_2 para adsorber metanol en forma disociativa para generar la especie $CH_3O - Zr$, y por la mayor estabilidad que presenta la especie $HCOO - Zr$ en su superficie, comparada con la que se observa en

el catalizador de Cu . En efecto, la capacidad del soporte ZrO_2 para adsorber metanol como $CH_3O - Zr$ es muy baja, y la estabilidad de la especie formiato es alta, lo que es coincidente con la prácticamente nula actividad que presenta el óxido de circonio a esta temperatura.

El análisis, desde un punto de vista teórico, del efecto de agregar Cu y Ni al óxido de circonio que se presenta a continuación es consistente con lo expresado anteriormente.

6.3.3. Aspectos de reactividad desde una perspectiva teórica

$Cu - ZrO_2$ y $Ni - ZrO_2$

Los resultados experimentales mostrados anteriormente muestran que los efectos de adicionar Cu o Ni al soporte ZrO_2 son muy diferentes. Mientras la adición de Cu provoca cambios importantes en el tipo y concentración de especies adsorbidas, y un fuerte aumento de la actividad en el reformado de metanol, la adición de Ni genera efectos mucho menos marcados.

Una explicación razonable de este comportamiento puede ser entregada al utilizar herramientas teóricas tales como el potencial químico (μ) y la dureza química (η). Para ello hemos utilizado los modelos de ZrO_2 y catalizadores Cu/ZrO_2 y Ni/ZrO_2 que se muestran en la Figura 44. Se ha considerado un modelo de ZrO_2 monoclinica, ya que el sistema experimental es mayormente de este tipo. Utilizando el teorema de Koopmans³⁷ fueron obtenidos los datos para μ y η que se entregan en la Tabla 6. El detalle experimental se encuentra explicado en el apartado 4.2 en el capítulo 4.

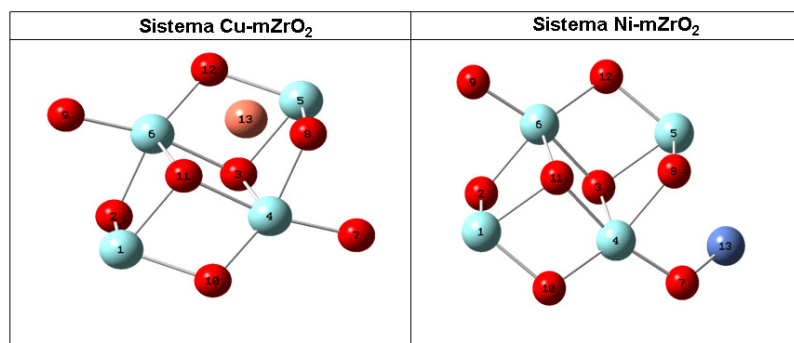


Figura 44. Modelos de ZrO_2 monoclinica para los sistemas Cu/ZrO_2 y Ni/ZrO_2 .

Como se discutió en el Capítulo 2, los descriptores de reactividad μ la capacidad de una sistema de transferir o aceptar electrones mientras η se interpreta como la resistencia de una sistema a modificar su estructura electrónica. Las observaciones a la Tabla 6, tienen relación con la reactividad de los sistemas Cu/ZrO_2 , Ni/ZrO_2 , y el soporte ZrO_2 puro. Es posible apreciar variaciones importantes tanto en μ como en η , cuando se incorpora Cu , mientras que las variaciones en estos descriptores es menor cuan se agrega Ni. En efecto, el potencial químico del sistema ZrO_2 puro varía desde -5.29 eV hasta -4.24 eV, al agregar Cu , mientras que al agregar Ni , el potencial químico alcanza un valor de -5.22 eV, muy similar al de la ZrO_2 pura. Por otra parte, la dureza del sistema ZrO_2 varía desde 3.01 eV a 3.51 eV si se adiciona Cu , y a 2.95 eV si se agrega Ni . Claramente, la adición de Cu genera cambios importantes en las características electrónicas del sistema, mientras que la adición de Ni , solo provoca cambios menores en ambos parámetros de reactividad. Una disminución del potencial químico desde -5.29 eV hasta -4.24 eV, indica que la adición de Cu aumenta la reactividad del sistema, y por lo tanto, el sistema Cu/ZrO_2 se hace mas reactivo que ZrO_2 pura. Lo anterior, debería facilitar la adsorción de las especies mientras que al ocurrir un aumento de la dureza indica el sistema se hace mas resistente y en consecuencia permite que las especies puedan escapar del sistema, en otras palabras la incorporación del metal Cu coopera a una mejor adsorción de las especies pero al mismo tiempo permite la liberación de productos dado

Tabla 6. Potencial químico (μ) y dureza (η), obtenidos a nivel Hatree Fock utilizando bases sddall en unidades de eV

	$mZrO_2$	$Cu/mZrO_2$	$Ni/mZrO_2$
μ	-5.29	-4.24	-5.22
η	3.01	3.51	2.95

que su estructura electrónica es mas resistente a modificarse permitiría la catalisis de manera eficiente. La adición de Ni , prácticamente no afecta los parámetros de reactividad de la ZrO_2 pura, y por lo tanto es esperable un comportamiento relativamente similar entre ZrO_2 y Ni/ZrO_2 , como efectivamente se observa en los experimentos IR y los experimentos de actividad catalítica.

6.4. Conclusión

En este capítulo se han analizado datos experimentales junto a resultados obtenidos con descriptores de reactividad química para entender el comportamiento de los metales cuando son incorporados al soporte, al respecto se puede mencionar:

- La incorporación de Ni al soporte deja invariante las propiedades electrónicas del catalizador, observándose un comportamiento similar a la circonia sin metales, esto no facilitaría la producción de H_2 puesto que el sistema ZrO_2 , por si solo no es un buen catalizador.
- Las observaciones son concordantes tanto desde una perspectiva experimental como teórica, lo cual permite el uso de descriptores de reactividad química para entender los procesos que ocurren en los catalizadores estudiados.
- Por último se puede inferir que los catalizadores para el reformado de metanol que utilizan níquel no son tan eficientes los que incorporan Cu al soporte puesto que en estos se registra la mayor conversión de metanol a H_2

Capítulo 7

Conclusiones Generales

Al término de este trabajo de tesis se ha llegado a las siguientes conclusiones más relevantes sobre el mecanismo de reformado de metanol catalizado por Cu soportado en ZrO_2 :

- Un modelo simplificado de CuO fue necesario y adecuado para lograr conocer como influye el cambio del estado de oxidación del Cu en la reacción de descomposición de metanol.
- El análisis mediante la fuerza de reacción y flujo electrónico de reacción mostró ser muy útil para entender el mecanismo de reacción.
- El estudio del soporte separado del catalizador, es de gran ayuda par comprender los eventos que en este ocurren como la formación de intermediarios, evidenciando que en el sistema monoclinico es donde se generan intermediarios mas estables mientras que en el sistema tetragonal las interacciones débiles permitirían la deshidrogenación. Lo anterior fue encontrado al observar el descriptor $|\Delta N|$, el cual se presenta como una excelente herramienta para analizar estos sistemas.
- La inclusión del catalizador Cu en el soporte ZrO_2 , permite estudiar el sistema completo y establecer, desde una perspectiva teórica, las diferencias observadas experimentalmente. Por lo tanto, los descriptores de reactividad tanto globales y locales permiten comprender eventos que ocurren en las reacciones participantes en el reformado catalítico de metanol.

- El análisis de la reacción de desplazamiento de agua en ambos soportes muestra que la morfología del soporte es clave para lograr la deshidrogenación, donde hemos encontrado que en el sistema tetragonal al generar enlaces mas débiles facilita la liberación de H_2 mientras en el sistema monoclinico se observan que las interacciones intermediario-soporte son mas fuerte y por ende las especies no deshidrogenan favorablemente.
- El análisis de la descomposición de metanol incorporando Cu en el soporte tetragonal, evidencia el buen uso de estos catalizadores en celdas combustibles puesto que no libera CO . La reacción encontrada requiere energía para obtener los productos, lo cual hemos visto que metanol y sus intermediarios cambian la reactividad del soporte haciendo enlaces mas fortalecidos, lo cual no permite la salida de CO .
- Finalmente este trabajo de tesis válida el uso de descriptores de reactividad para explicar fenómenos observados experimentalmente permitiendo conocer en profundidad el sistema. Estos descriptores entregan información relevante para predecir comportamientos y optimizar el diseño y uso de catalizadores.

Bibliografía

- [1] A. Kulprathipanja and J. Falconer, “Partial oxidation of methanol for hydrogen production using ITO/Al_2O_3 nanoparticle catalysts,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 261, no. 1, pp. 77–86, 2004.
- [2] I. N. Levine, *Fisicoquímica*. Madrid España: Mc Graw Hill, 3era edición ed., 1991.
- [3] V. Vishnyakov, “Proton exchange membrane fuel cells,” *Vacuum*, vol. 80, pp. 1053–1065, 2006.
- [4] F. Whitaler *AIAA 29th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, pp. 1258–1259, 1994.
- [5] L. Brown, “A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, pp. 381–397, 2001.
- [6] A. Kundu, Y. Shul, and D. Kim, “Chapter Seven Methanol Reforming Processes,” *Advances in Fuel Cells*, vol. 1, pp. 419–472, 2007.
- [7] P. Ferreira-Aparicio, M. Benito, and J. Sanz, “New Trends in Reforming Technologies: from Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers,” *Catal. Rev.*, vol. 47, no. 4, pp. 491–588, 2005.
- [8] J. Van Hook, “Methane-Steam Reforming,” *Catal. Rev.*, vol. 21, pp. 1–51, 1980.
- [9] J. Rostrup-Nielsen, “Fuels and Energy for the Future: The Role of Catalysis,” *Catal. Rev.*, vol. 46, no. 3, pp. 247–270, 2004.
- [10] H. Kung, “Methanol Synthesis,” *Catal. Rev.*, vol. 22, no. 2, pp. 235–259, 1980.
- [11] B. Peppley, J. Amphlett, L. Kearns, and R. Mann, “Methanol–steam reforming on $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model,” *Appl. Catal. A. Gral.*, vol. 179, pp. 31–49, 1999.
- [12] B. Peppley, J. Amphlett, L. Kearns, and R. Mann, “Methanol–steam reforming on $Cu/ZnO/Al_2O_3$. Part 1: the reaction network,” *Appl. Catal. A. Gral.*, vol. 179, pp. 21–29, 1999.
- [13] H. Purnama, H. Ressler, R. Jentoft, H. Soerijanto, R. Schlögl, and R. Schomäcker, “CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial $CuO/ZnO/Al_2O_3$ catalyst,” *Appl. Catal. A. Gral.*, vol. 259, pp. 83–94, 2004.
- [14] J. Jimenez. tech. rep., Universidad Tecnológica Metropolitana, 2006.
- [15] A. Szizybalski, F. Gilgdsies, A. Rabis, Y. Wang, M. Niederberger, and T. Ressler, “In situ investigations of structure–activity relationships of a Cu/ZrO_2 catalyst for the steam reforming of methanol,” *J. Catal.*, vol. 233, pp. 297–307, 2005.

- [16] A. Mastalir, B. Frank, A. Szizybalski, H. Soerijanto, A. Deshpande, and M. Niederberge, "Steam reforming of methanol over $Cu/ZrO_2/CeO_2$ catalysts: a kinetic study," *J. Catal.*, vol. 230, pp. 464–475, 2005.
- [17] I. Ritzkopf, S. Vukojevic, C. Weidenthaler, J. Grunwald, and J. F. Schüth, "Decreased CO production in methanol steam reforming over Cu/ZrO_2 catalysts prepared by the microemulsion technique," *Appl. Catal. A*, vol. 302, pp. 215–223, 2006.
- [18] H. Oguchi, H. Utani, K. Matsumura, and S. Imamura, " Cu_2O as active species in the steam reforming of methanol by CuO/ZrO_2 catalysts," *Appl. Catal. A*, vol. 293, pp. 64–70, 2005.
- [19] Y. et al H., "Reactor design limitations for the steam reforming of methanol," *Appl. Catal. B.*, vol. 75, pp. 264–271, 2007.
- [20] I. Fischer and A. Bell, "A Mechanistic Study of Methanol Decomposition over Cu/SiO_2 , ZrO_2/SiO_2 , and $Cu/ZrO_2/SiO_2$," *J. Catal.*, vol. 184, pp. 357–376, 1999.
- [21] R. Sanderson, "Partial Charges on Atoms in Organic Compounds," *Science*, vol. 122, pp. 207–208, 1955.
- [22] K. Fukui, "Formulation of the reaction coordinate," *J. Phys. Chem.*, vol. 74, p. 4161–4163, 1970.
- [23] P. Geelings, F. De Proft, and W. Langenaeker, "Conceptual Density Functional Theory," *Chem. Rev.*, vol. 103, pp. 1793–1873, 2003.
- [24] H. Chermette, "Chemical reactivity indexes in density functional theory," *Comput. Chem.*, vol. 20, pp. 129–154, 1999.
- [25] R. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989.
- [26] R. F. Nalewajski, "Electronic Structure and Chemical Reactivity: Density Functional and Information-Theoretic Perspectives," *Adv. Quantum Chem*, vol. 43, pp. 119–184, 2003.
- [27] P. K. Chattaraj, U. Sarkar, and D. R. Roy, "Electrophilicity Index," *Chem. Rev.*, vol. 106, pp. 2065–2091, 2006.
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev. B*, vol. 136, pp. B864–B871, 1964.
- [29] W. Kohn and L. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev. A.*, vol. 140, pp. 1133–1138, 1965.
- [30] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W. E. . Palke, "Electronegativity: The density functional viewpoint," *J. Chem. Phys.*, vol. 68, pp. 3801–3807, 1978.

- [31] R. Iczkowski and J. L. Margrave, "Electronegativity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, pp. 3547–3551, 1961.
- [32] R. S. Mulliken, "A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities," *J. Chem. Phys.*, vol. 2, pp. 782–793, 1934.
- [33] F. De Proft and P. Geelings, "Calculation of ionization energies, electron affinities, electronegativities, and hardnesses using density functional methods," *J. Chem. Phys.*, vol. 106, pp. 3270–3279, 1997.
- [34] T. Ghanty and S. Ghosh, "A Frontier Orbital Density Functional Approach to Polarizability, Hardness, Electronegativity, and Covalent Radius of Atomic Systems," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 2, pp. 8801–8802, 1994.
- [35] R. Parr and R. Pearson., "Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, pp. 7512–7516, 1983.
- [36] R. Pearson, *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solis*. New York: Wiley-VCH, 1997.
- [37] T. Koopmans, "Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms," *Physica*, vol. 1, pp. 104–113, 1934.
- [38] P. Kumar, *Chemical Reactivity Theory*. Florida: CRC Press, 2009.
- [39] C. Morell, A. Grand, and T.-L. A., "New Dual Descriptor for Chemical Reactivity," *J. Phys. Chem. A.*, vol. 109, pp. 205–212, 2005.
- [40] K. Fukui, "The path of chemical reactions - the IRC approach," *Acc. Chem. Res.*, vol. 14, pp. 363–368, 1981.
- [41] S. Gutiérrez-Oliva, P. Jaque, and A. Toro-Labbé, "Using Sanderson's Principle to Estimate Global Electronic Properties and Bond Energies of Hydrogen-Bonded Complexes," *J. Phys. Chem.*, vol. 104, pp. 8955–8964, 2000.
- [42] G. Cardenas-Jirón and A. Toro-Labbé, "Fragment Chemistry of the Hydrogen Thioperoxide Molecule; Energy, Chemical Potential and Hardness," *J. Mol.:THEOCHEM.*, vol. 390, pp. 79–89, 1997.
- [43] A. Toro-Labbé and J. Martinez, "Energy and chemical force profiles from the Marcus equation," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 392, pp. 132–139, 2004.
- [44] B. Herrera and A. Toro-Labbé, "The Role of the Reaction Force to Characterize Local Specific Interaction that Activate the Intramolecular Proton Transfer in DNA Basis," *J. Phys. Chem.*, vol. 121, pp. 7096–7102, 2004.
- [45] B. Herrera and A. Toro-Labbé, "Theoretical Study of the HXNY \leftrightarrow XNYH (X,Y=O,S) Intramolecular Proton Transfer Reactions," *J. Phys. Chem.*, vol. 108, pp. 1830–1836, 2004.

- [46] A. Toro-Labbé, S. Gutiérrez-Oliva, M. Concha, J. Murray, and P. Politzer, "Analysis of two Intramolecular Proton Transfer Processes in Terms of the Reaction Force," *J. Phys. Chem.*, vol. 121, pp. 4570–4576, 2004.
- [47] P. Politzer, A. Toro-Labbé, S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, P. Jaque, M. Concha, and J. Murray, "The Reaction Force: Three Key Points Along an Intrinsic Reaction Coordinate," *J. Chem. Sci.*, vol. 117, pp. 467–472, 2005.
- [48] S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, A. Toro-Labbé, and H. Chermette, "On the Mechanism of Hydrogen Transfer in the $\text{HSCH(O)} \leftrightarrow \text{(S)CHOH}$ and $\text{HSNO} \leftrightarrow \text{SNOH}$ Reactions,," *J. Chem. Sci.*, vol. 109, pp. 1748–1751, 2005.
- [49] P. Politzer, J. Burda, M. Concha, and J. Murray, "Analysis of the Reaction Force for a Gas Phase SN_2 Process: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$," *J. Phys. Chem. A.*, vol. 110, pp. 756–761, 2006.
- [50] E. Rincón, P. Jaque, and A. Toro-Labbé, "Reaction Force Analysis of the Effect of Mg(II) on the 1,3 Intramolecular Hydrogen Transfer in Thymine," *J. Phys. Chem. A.*, vol. 110, pp. 9478–9485, 2006.
- [51] J. V. Burda, J. S. Murray, A. Toro-Labbé, S. Gutierrez-Oliva, and P. Politzer *J. Phys. Chem. A.*, vol. 113, p. 6500, 2009.
- [52] A. Burda, J. V. and Toro-Labbé, S. Gutierrez-Oliva, J. S. Murray, and P. Politzer *J. Phys. Chem. A.*, vol. 111, p. 2455, 2007.
- [53] A. Toro-Labbé, "Characterization of Chemical Reactions from the Profiles of Energy, Chemical Potential, and Hardness," *J. Phys. Chem. A.*, vol. 103, pp. 4398–4403, 1999.
- [54] J. Perdew, R. Parr, M. Levy, and R. Balduz, "Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, p. 1691–1694, 1982.
- [55] E. Echegaray and A. Toro-Labbé, "Reaction Electronic Flux: A New Concept To Get Insights into Reaction Mechanisms. Study of Model Symmetric Nucleophilic Substitutions," *J. Phys. Chem. A.*, vol. 112, pp. 11801–11807, 2008.
- [56] P. Flores, S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, E. Silva, and A. Toro-Labbé, "The Electronic Flux in Chemical Reactions. Insights on the Mechanism of the Maillard Reaction," *Computational Methods in Science and Engineering, Theory and Computation: Old Problems and New Challenges.*, vol. 963, pp. 345–349, 2007.
- [57] M. Cerón, E. Echegaray, Herrera, S. B. Gutiérrez-Oliva, and A. Toro-Labbé, "The reaction electronic flux in chemical reactions," *Sci. China. Chem*, vol. 54, pp. 1982–1988, 2011.
- [58] S. Simon, M. Duran, and J. J. Dannenberg *J. Chem. Phys*, vol. 105, p. 11024, 1996.

- [59] S. Vogt-Geisse and A. Toro-Labbé, “The mechanism of the interstellar isomerization reaction $\text{HOC}^+/\text{HCO}^+$ catalyzed by H_2 : New Insights from the reaction electronic flux,” *J. Chem. Phys.*, vol. 130, p. 244308, 2009.
- [60] W. Yang and W. J. Mortier, “The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, pp. 5708–5711, 1986.
- [61] H. Oguchi, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, and S. Imamura, “ Cu_2O as active species in the steam reforming of methanol by CuO/ZrO_2 catalysts,” *Appl. Catal. A. Gral.*, vol. 293, pp. 64–70, 2005.
- [62] J. Sloczynski, R. Grabowski, A. Kozłowska, O. P.K., and J. Stoch *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, p. 4631, 2003.
- [63] F. I. A. and A. Bell, “A Mechanistic Study of Metanol Decomposition over Cu/SiO_2 , $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$,” *J. Catal.*, vol. 184, pp. 357–376, 1994.
- [64] C. González and H. B. Schlegel *J. Chem. Phys.*, vol. 94, p. 5523, 1990.
- [65] P. Y. Ayala and H. B. Schlegel, “A combined method for determining reaction paths, minima, and transition state geometries,” *J. Chem. Phys.*, vol. 107, pp. 375–385, 1997.
- [66] A. Becke, “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange,” *J. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 5648–5652, 1993.
- [67] P. J. Hay and W. R. Wadt, “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg,” *J. Chem. Phys.*, vol. 82, pp. 270–283, 1985.
- [68] P. J. Hay and W. R. Wadt, “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi,” *J. Chem. Phys.*, vol. 82, pp. 284–299, 1985.
- [69] P. J. Hay and W. R. Wadt, “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals,” *J. Chem. Phys.*, vol. 82, pp. 299–310, 1985.
- [70] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V.

- Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, "Gaussian 03, Revision C.02." Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [71] P. Jaque, A. Toro-Labbé, P. Politzer, and P. Geerlings, "Reaction Force Constant and Projected Force Constants of Vibrational Modes Along the Path of an Intramolecular Proton Transfer Reaction," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 456, pp. 135–140, 2008.
- [72] M. D. Rhodes and A. Bell, "The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H_2 over $CuZrO_2$ catalysts Part I. Steady-state studies," *J. Catal.*, vol. 233, pp. 198–209, 2005.
- [73] G. Aguila, P. Araya, and S. Guerrero, "Influence of the crystalline structure of ZrO_2 on the activity of $CuZrO_2$ catalysts on the water gas shift reaction," *Catal. Comm.*, vol. 9, pp. 2550–2554, 2008.
- [74] K. Pokrovski, K. T. Jung, and A. T. Bell, "Investigation of CO and CO_2 Adsorption on Tetragonal and Monoclinic Zirconia," *Langmuir*, vol. 17, pp. 4297–4303, 2001.
- [75] S. T. Korhonen, S. T. Calatayud, and S. T. Krause, "Structure and Stability of Formates and Carbonates on Monoclinic Zirconia: A Combined Study by Density Functional Theory and Infrared Spectroscopy," *J. Phys. Chem C*, vol. 112, pp. 16096–16102, 2008.
- [76] M. D. Rhodes, K. A. Pokrovski, and A. Bell, "The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H_2 over $CuZrO_2$ catalysts Part II. Transient-response infrared studies," *J. Catal.*, vol. 233, pp. 210–220, 2005.
- [77] W. Hertl, "Surface chemistry of zirconia polymorphs," *Langmuir*, vol. 5, pp. 96–100, 1989.
- [78] S. Gutiérrez-Oliva, "Theoretical study of the hydrogen abstraction from vitamin-E analogues. The usefulness of DFT descriptors," *J. Mol. Model.*, vol. 17, pp. 593–598, 2010.
- [79] B. Herrera, A. Toro-Labbé, F. Gracia, and P. Araya, "The impact of Cu atoms on the reactivity of ZrO_2 oligomers," *J. Mol. Model.*, vol. 15, pp. 405–410, 2009.
- [80] P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, and L. V. Szentpaly, "A proper account of core-polarization with pseudopotentials Single Valence-Electron Alkali compounds," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 89, pp. 418–422, 1982.
- [81] W. E. et al., "First principles study of carbon monoxide adsorption on zirconia-supported copper," *Surf. Sci.*, vol. 495, pp. 44–50, 2001.

- [82] R. Terki, G. Bertrand, H. Aourag, and C. Coddet, "Structural and electronic properties of zirconia phases," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 9, pp. 1006–1013, 2006.
- [83] K. T. Jung and K. T. Bell, "The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia," *J. Mol. Catal.*, vol. 163, pp. 27–42, 2000.
- [84] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, and A. Guerrero-Ruiz, "Interaction of Carbon Dioxide with the Surface of Zirconia Polymorphs," *Langmuir*, vol. 14, pp. 3556–3564, 1998.
- [85] H. Punama, F. Girgsdies, T. Ressler, H. Schattka, R. Caruso, R. Schomäker, and Shögl, "Activity and Selectivity of a nanostructured $CuO - ZrO_2$ Catalysts in the Steam Reforming of Methanol," *Catal. Lett.*, vol. 94, pp. 61–68, 2004.
- [86] M. Cerón, B. Herrera, A. Toro-Labbé, P. Araya, and F. Gracia, "The mechanism of methanol decomposition by CuO . A theoretical study based on the reaction force and reaction electronic flux analysis," *J. Mol. Model.*, vol. 17, pp. 1625–1633, 2011.
- [87] N. Takezawa and N. Iwasa, "Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals," *Catal. Today.*, vol. 36, pp. 45–56, 1997.
- [88] R. Pérez-Hernández, A. Gutiérrez-Martínez, J. Palacios, M. Vega-Hernández, and V. Rodríguez-Lugo, "Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over $Ni/CeO_2 - ZrO_2$ catalysts," *Inter. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 6601–6608, 2011.
- [89] G. Aguila, F. Gracia, J. Cortés, and P. Araya, "Effect of copper species and the presence of reaction products on the activity of methane oxidation on supported CuO catalysts," *Appl. Catal. B*, vol. 77, pp. 325–338, 2008.
- [90] I. Sabaj, "Efecto del Soporte sobre la Actividad y Selectividad de Catalizadores Soportados de Cobalto en la Reacción del Reformado de Etanol con Vapor," *TESIS, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile*, 2010.

Anéxos A

Presentaciones a congresos

▪ *CONGRESOS NACIONALES:*

- International Workshop Frontiers In Materials Research IV, (21 al 24 de Mayo del 2008) THEORETICAL APPROACH FOR STEAM OF METHANOL ON Cu-ZrO₂(POSTER). M. L. Cerón^{*,a}, P. Araya^a, F. Gracia^a, B. Herrera^b, A. Toro-Labbé^b. ^aDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago Chile. ^bDepartamento de Química Física, QTC, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.
- 6th Workshop of Computational Chemistry (21 al 24 de Octubre del 2008), THEORETICAL APPROACH FOR STEAM OF METHANOL ON Cu-ZrO₂(ORAL). M. L. Cerón^{*,a}, P. Araya^a, F. Gracia^a, B. Herrera^b, A. Toro-Labbé^b. ^aDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago Chile. ^bDepartamento de Química Física, QTC, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.
- 7th Workshop of Computational Chemistry (19 al 22 de Octubre del 2010), Influence of the monoclinic and tetragonal zirconia phases on the water gas shift reaction. A mechanistic theoretical Study, (Poster). M. L. Cerón^{*,a}, P. Araya^a, F. Gracia^a, B. Herrera^b, A. Toro-Labbé^b. ^aDepartamento de Inge-

nería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago Chile. ^bDepartamento de Química Física, QTC, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.

- XXIX Jornadas Chilenas de Química, (8 al 11 de Noviembre del 2011), Estudio del descriptor dual en la reacción de desplazamiento de agua catalizada por *Cu* soportado en *ZrO₂*, M. L. Cerón^{*,a}, P. Araya^a, F. Gracia^a, B. Herrera^b, A. Toro-Labbé^b. ^aDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago Chile. ^bDepartamento de Química Física, QTC, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile.(POSTER)

■ **CONGRESOS INTERNACIONALES:**

- Asistencia en el Congreso de Asociación de Físicos Argentinos, MERLO. San Luis Argentina. Octubre, 2006.
- 13th edition of the International Conference on the Applications of Density Functional Theory in Chemistry and Physics (31 al 4 de septiembre del 2009), ELUCIDATING THE MECHANISM OF METHANOL DECOMPOSITION ON COPPER OXIDE CATALYTIC SURFACE. M. L. Cerón^{*,a}, P. Araya^a, F. Gracia^a, B. Herrera^b, A. Toro-Labbé^b. ^aDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago Chile. ^bDepartamento de Química Física, QTC, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile (Poster). Lyon (Francia).
- Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2009) (7 al 11 de septiembre del 2009), ELUCIDATING THE MECHANISM OF METHANOL DECOMPOSITION ON COPPER OXIDE CATALYTIC SURFACE. M. L. Cerón^{*,a}, P. Araya^a, F. Gracia^a, B. Herrera^b, A. Toro-Labbé^b. ^aDepartamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago Chile. ^bDepartamento de Química Física, QTC, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile (Poster). Barcelona (España)

Anéxos B

Publicaciones generadas como parte de esta tesis

The mechanism of methanol decomposition by CuO. A theoretical study based on the reaction force and reaction electronic flux analysis

Maria Luisa Cerón · Barbara Herrera · Paulo Araya ·
Francisco Gracia · Alejandro Toro-Labbé

Received: 7 July 2010 / Accepted: 23 September 2010 / Published online: 19 October 2010
© Springer-Verlag 2010

Abstract A theoretical study of methanol decomposition using a model representing the initial step of the reaction $CH_3OH + CuO \rightarrow CH_2O + H_2O + Cu$ is presented. Theoretical calculations using B3LYP/6-31 G along with Lanl2DZ pseudopotentials on metallic centers were performed and the results discussed within the framework of the reaction force analysis. It has been found that the reaction takes place following a stepwise mechanism: first, copper reduction ($Cu^{+2} \rightarrow Cu^+$) accompanies the oxygen transposition and then a second reduction takes place ($Cu^+ \rightarrow Cu^0$) together with a proton transfer that produce formaldehyde and release a water molecule.

Keywords Electronic reaction flux · Methanol decomposition · Reaction force

Introduction

Currently, environmental reasons made necessary the replacement of fossil fuels by new sources of renewable energy. Among the current alternatives of energy the use of fuel cells is an attractive way of using hydrogen in energy production [1]. Among the many liquids considered for generating hydrogen, methanol is the best choice, it is the third chemical commodity after ethylene and ammonia, and is produced from non-renewable or renewable sources like natural gas, oil, fossil, coal, or biomass [2, 3]. The flexibility of conversion of fuel sources to methanol, as well as the catalytic decomposition, steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming (which is a combined process of reforming) are very studied reactions due to the importance and their cost on hydrogen production [3–5]. These reactions can be catalyzed by metals supported on oxides, the most used are SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 and Al_2O_3 [3–6]. Experimentally, the activity of Cu/ZrO_2 has been discussed widely [7, 8] due to the favorable interaction that copper offers, creating acidic sites and changing the oxidative state of copper under mild conditions. Additionally, it is known by now that oxidative states of copper play an important role in the hydrogen generation from methanol [7–9], the intermediate formation of Cu^+ as an active species in the methanol steam reforming, has been observed by temperature programmed reduction (TPR) studies in $CuO/ZnO/ZrO_2$ systems, [8] in this context elucidate the role of copper in this catalytic process is important and a very difficult task. To establish which are the copper active species in the methanol decomposition a simplified context in which the reaction takes place in gas phase is assumed.

In this paper the reaction $CH_3OH + CuO \rightarrow CH_2O + H_2O + Cu$ is analyzed from the new perspective provided

M. L. Cerón · P. Araya · F. Gracia
Centro de Investigación Interdisciplinaria en Ciencia de los
Materiales (CIMAT), Laboratorio de Catálisis, Facultad de
Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile,
8320000 Santiago, Chile

M. L. Cerón
Laboratorio de Química Teórica Computacional (QTC),
Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile,
7810000 Santiago, Chile

B. Herrera (✉) · A. Toro-Labbé
Centro de Investigación Interdisciplinaria en Ciencia de los
Materiales (CIMAT), Laboratorio de Química Teórica
Computacional (QTC), Facultad de Química,
Pontificia Universidad Católica de Chile,
7810000 Santiago, Chile
e-mail: bherrera@uc.cl

by reaction force analysis [10–19], this involves the characterization of different properties along the reaction coordinate. Among these properties, the reaction electronic flux [12, 22] emerged as a good descriptor of the electronic activity taking place during the reaction thus helping elucidate the main features on the methanol decomposition mechanism [10–19]. The electronic activity, being phenomenologically associated with electronic polarization and transfer effects, will be rationalized in terms of chemical events, bond formations and/or strengthening and bond breaking and/or weakening, that occur at different steps of the reaction, this produces a precise characterization of the electronic activity during the chemical reaction.

This article is organized as follows: Section 2 presents the theoretical elements for analyzing the reaction; Section 3 describes the computational methods employed; in Section 4 the results are presented and discussed; in Section 5, a few concluding remarks are drawn.

Theoretical background

Energy and force profiles

The energy profile $E(\xi)$ along a intrinsic reaction coordinate (IRC= ξ) [23] describes the energy change when reactants (**R**) are transformed into products (**P**) passing by a transition state (**TS**). Although the energy profile provides the thermodynamic and kinetic information of an elementary step, it does not give insights on the reaction mechanism, which is related with the nuclear displacements and electronics reordering that takes place when the reactants are transformed into products [11–14, 24, 25]. The reaction force analysis provides the framework to characterize the mechanism of the reaction, it is defined as [10–19]:

$$F(\xi) = -\frac{dE(\xi)}{d\xi}. \quad (1)$$

In general a generic elementary step, the reaction force profile defines three reaction regions, delimited by the minimum and maximum of the profile [13, 14, 24]. In the reactant region ($\xi_R \leq \xi \leq \xi_{min}$) structural changes prepares the reactants for continuing the reaction; the transition state region ($\xi_{min} < \xi < \xi_{max}$) is where most bond forming and breaking process are observed; in the product region ($\xi_{max} \leq \xi \leq \xi_P$), structural relaxation leads to the products. As the reactant region, the product region is mainly characterized by structural changes [13, 14, 25].

One of the most important results that comes out from the definition of reactions regions is a rational partition of

the activation and reaction energies, [17–19] ΔE^\ddagger and ΔE° , respectively:

$$\Delta E^\ddagger = W_1 + W_2; \quad \Delta E^\circ = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (2)$$

with

$$W_1 = -\int_{\xi_R}^{\xi_{min}} F(\xi)d\xi > 0 \quad W_2 = -\int_{\xi_{min}}^{\xi_0} F(\xi)d\xi > 0 \quad (3)$$

$$W_3 = -\int_{\xi_0}^{\xi_{max}} F(\xi)d\xi < 0 \quad W_4 = -\int_{\xi_{max}}^{\xi_P} F(\xi)d\xi < 0. \quad (4)$$

Where ξ_0 denotes the position of the transitions state. It is important to stress the fact that Eq. 2 reveals the physical nature of the activation energy.

Chemical potential and reaction electronic flux

The chemical potential (μ) is a global electronic property that within the frame of density functional theory (DFT), describes the reactivity of molecular systems since it measures the escaping tendency of electrons from equilibrium [26–29]. For an N - electron system with total energy E and external potential $v(\mathbf{r})$, the chemical potential, is defined as [26]

$$\mu \approx \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = -x \quad (5)$$

where x is the electronegativity [26–29]; Using a finite difference approximation and the Koopmans [19, 20] (or Janack [21]) theorems, the chemical potential can be estimated through the following formula [26, 27, 30]:

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(I + A) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_L + \epsilon_H), \quad (6)$$

where I and A are the ionization potential and electronic affinity; ϵ_H and ϵ_L are the energies of the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals, HOMO and LUMO, respectively. Note that through the use of Eq. 6 μ can be determined numerically all along the reaction coordinate, thus giving rise to a chemical potential profile $\mu(\xi)$.

For a complete description of the electronic activity along the reaction coordinate the reaction electronic flux (REF) [12] has been recently introduced, it is the derivative of the chemical potential with respect to the reaction coordinate:

$$J(\xi) = -Q \frac{d\mu}{d\xi}, \quad (7)$$

where Q is the transport coefficient; although in some special cases it can be calculated from values of activation

and reaction energies and chemical potential, [24, 25] $Q=1$ will be used throughout this paper to allow a correct comparison of the different processes involved in the methanol decomposition reaction. The reaction electronic flux is a new descriptor that identifies and characterizes the electronic activity that takes place during the reaction. Analogy with chemical thermodynamics indicates that $J(\xi)>0$ will be associated with spontaneous reordering of electron density whereas non-spontaneous electronic reordering is expected in region where $J(\xi)<0$. On the other hand, when $J(\xi)>0$ the electronic activity is mostly due to bond formation processes whereas when $J(\xi)<0$ the bond breaking processes are driving the reaction.

The REF can be decomposed into two contributions: polarization $J_p(\xi)$ and transfer $J_t(\xi)$, such that [22]:

$$J(\xi) = J_p(\xi) + J_t(\xi) \quad (8)$$

The polarization flux is due to the electronic reordering occurring within a reacting fragment induced by the presence of the nearby partner fragments. In this context, the whole system, represented by a supermolecule, is partitioned into n_f fragments such that the polarization flux can be written as:

$$J_p(\xi) = \sum_{i=1}^{n_f} J_i(\xi), \quad (9)$$

with

$$J_i(\xi) = -Q_i \frac{d\mu_i}{d\xi} \quad (10)$$

where $J_i(\xi)$ is interpreted as the polarization flux in fragment i due to the presence of the remaining ($n_f - 1$) moieties that polarize it. The calculation of $J_i(\xi)$ can be achieved by using the counterpoise method [34] that allows fragmentation of any molecular system all along the reaction coordinate and taking $Q_i=1$ for all fragments. The flux associated to electronic transfer is then given by,

$$J_t(\xi) = J(\xi) - J_p(\xi) = J(\xi) - \sum_{i=1}^{n_f} J_i(\xi) = -\frac{d}{d\xi} \left[\mu - \sum_{i=1}^{n_f} \mu_i \right] \quad (11)$$

In this way the nature of the electronic activity along ξ can be associated to polarization and transfers effects, the balance of these effects defines the fingerprint of the actual reaction mechanism.

REF and electronic population

Within the DFT context, the REF can be linked to the sum of derivatives of bond populations associated to the reactive core of the fragments involved in the reaction [33]. Recalling the chemical potential expressed in terms of Fukui function [23, 32] and then condensing it conveniently to atoms or diatoms, [31] leads to:

$$\mu = \int f(r) \delta v(r) dr \Rightarrow \mu \sim \sum_k v_k \cdot f_k \quad (12)$$

Using the local density approximation for the Fukui function, $f_k = \frac{\rho_k}{N}$, [31] the following expression for the reaction electronic flux emerges

$$J(\xi) = -Q \frac{d\mu}{d\xi} \cong -\frac{Q}{N} \sum_k \frac{d}{d\xi} (v_k \cdot \rho_k) \cong -\frac{Q}{N} \sum_k \left(\frac{dv_k}{d\xi} \right) \cdot \rho_k - \frac{Q}{N} \sum_k v_k \cdot \left(\frac{d\rho_k}{d\xi} \right). \quad (13)$$

Now, assuming that the external potential v_k associated to atom or diatom k remains constant along ξ , this is a reasonable approximation since the chemical nature of the integration basins used to condensate the properties is not expected to change during the reaction, then the first term of the right hand side of Eq. 13 vanishes, leading to:

$$J(\xi) = -\frac{Q}{N} \sum_k v_k \cdot \left(\frac{d\rho_k}{d\xi} \right) \quad (14)$$

Therefore the REF appears to be proportional to the sum of derivatives of condensed electronic populations weighted by the external potential v_k . This will be quite useful for linking the global polarization and transfer effects to electronic activity observed in specific atoms and bonds within the reactive core of the fragments.

Computational details

All calculations were performed at the B3LYP level [35] with standard 6-31G basis set and Lan12DZ pseudopotential [36–38] on copper. The transition states were determined through the quadratic synchronous transit (QST3) methodology [39] and a quasi-Newton algorithm to complete the optimization. The reactants, transition state and products were fully characterized by frequency calculations. The path of minimum energy between reactants and products

were calculated through the intrinsic reaction coordinate procedure (IRC) [23]. The reaction force was obtained through numerical differentiation of the energy profile. Using the optimized geometries obtained from the IRC procedure, single point calculations were performed to obtain the profiles of chemical potential and reaction electronic flux. The Mulliken electronic population analysis were then used to make the bridge between REF and electronic activity associated to specific atomic centers. All calculation were performed using the Gaussian 03 (revision D.02) [40] package.

The REF decomposition follows an arbitrary fragmentation of the supermolecular system, this is actually suggested by the transition state structure and numerically implemented through the use of the counterpoise method [34] in Gaussian 03. The counterpoise routine, is often used to determine the basis set superposition error (BSSE) [34] in molecular interactions calculations, however, in the present situations it allows to calculate isolated fragments at each point along ξ using the geometry they have in the supermolecular array. In this way, individual values of chemical potential are determined along the reaction coordinate that produce the corresponding polarization fluxes according to Eq. 9. The resulting individual fluxes are interpreted as polarization due to the presence of the other fragments, although it is important to note that individual polarization fluxes allow electronic transfer within the fragments.

Results and discussion

Energy and reaction force

Figure 1 illustrates the reaction of methanol decomposition induced by CuO . In the first step, $R \rightarrow TS \rightarrow MSI$, methanol interacts with CuO producing a metastable intermediate $CuO \cdots CH_3^+ + OH^-(MSI)$. This step presents an energy barrier of about 40 kcal/mol and the MSI was found at about 10 kcal/mol above the reactant, see Table 1. The second step $MSI \rightarrow QTS \rightarrow P$ involves a hydrogen transfer from methanol to the hydroxy ion to form formaldehyde, detached from Cu , and the release of a water molecule. The observed copper reduction in this mechanism, is consistent with experimental data [8] thus assigning some degree of reliability to the simplified model. A qualitative confirmation of the important role of the copper reduction processes along the reaction coordinate can be obtained through the analysis of the evolution of the Mulliken charges on the copper atom, as shown in Fig. 2. It can be observed an initial reduction to reach Cu^+ that catalysis the oxygen transposition; then copper recovers its original oxidation state to finally have a reduction process

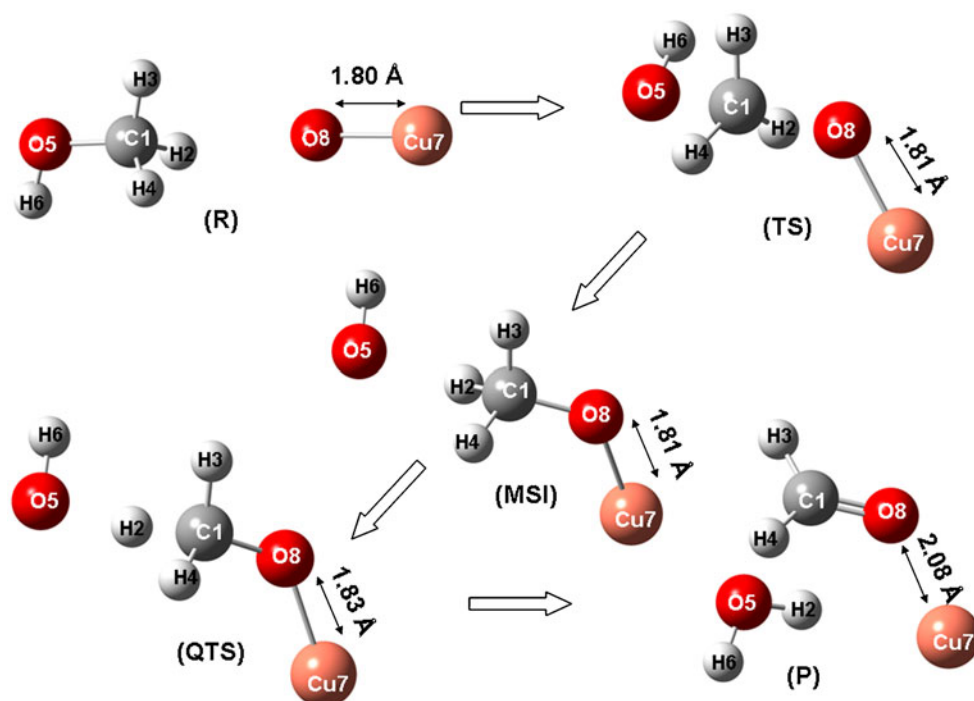
to Cu^0 . Figure 3a shows the energy profile along ξ , where it is possible to observe a transition state TS and a quasi-transition state QTS , which is not properly an energy maximum although at the current level of calculation it presents a unique imaginary frequency, signature of a transition state. The transformation of R into P is better understood through the use of the reaction force analysis. Five reaction regions along ξ can be identified in Fig. 3b, these are: reactant (R), transition state (TS), metastable intermediate (MSI), quasi-transition state (QTS) and product (P). The decomposition of the activation energy in the first step of the reaction shows that $W_1 = 0.63\Delta E^\ddagger$ and $W_2 = 0.37\Delta E^\ddagger$ indicating that structural rearrangements are actually driving the first step of the reaction. In the R region, the reactants are prepared through structural rearrangements in order to activate the adsorption of methanol; the energy necessary for this process is $W_1 = 25.49$ kcal/mol. At the TS region the work required to reach the transition state for the oxygen transposition, a S_N2 type reaction, at the methyl molecular plane is given by $W_2 = 15.13$ kcal/mol. In summary, 63% of the activation energy produces structural rearrangements to bring the separated molecules into the right position to achieve the methyl interaction with CuO ; The remaining 37% of the activation energy is responsible for the cleavage of the $C - O(H)$ bond and the formation of the $C - O(Cu)$ bond, this is agreement with other results obtained in our group [12, 22].

Table 1 summarizes the energy data involved in each of the processes defined within the five reaction regions.

The reaction electronic flux

HOMO and LUMO energies were used to calculate the μ profile displayed in Fig. 4a. It can be noticed that μ is practically constant at the reactant and MSI regions and presents a minimum at the TS region. This suggest that the oxygen transposition is at least at the first stages of the reaction, weakly assisted by electronic reordering. When entering the QTS region, there is a strong change in μ , indicating that the proton transfer that takes place in this step is assisted by a large electronic activity; then μ steadily increases until reaching a plateau at the product region.

Figure 4b displays $J(\xi)$, obtained from Eq. 7 with $Q=1$. At the reactant region a fluctuating zero flux regime, associated to equilibrium states, dominates the picture, this is only disrupted in the the TS region by a positive pulse followed by a negative peak, thus confirming the electronic activity already observed in Fig. 4a. Then at the MSI region again there is a zero flux zone that is in turn disrupted by a negative broad peak developed at the QTS region that is maintained until the P region; this is evidence that the reaction mechanism is stepwise and most electronic activity take place first at the TS and then at the QTS and products

Fig. 1 Scheme of methanol decomposition with CuO

regions. In order to get details on the nature of the electronic flux it is convenient to analyze separately $J_p(\xi)$ and $J_t(\xi)$.

Fragmentation of the supermolecule As already mentioned, the decomposition of the overall electronic flux in $J_p(\xi)$ and $J_t(\xi)$, allows one to explain the nature of the electronic activity in terms of polarization and transfers effects [22]. Note that when evaluating the influence of $J_p(\xi)$ and $J_t(\xi)$ in $J(\xi)$ it is necessary a careful analysis of the development of each contribution, associating the shape of $J(\xi)$ to specific trends appearing in $J_p(\xi)$ and/or $J_t(\xi)$. This identifies the type of flux that is mainly observed in a given step.

The structure of the transition state is shown in Fig. 5, it can be observed that three main fragments can be easily distinguished. In this context a partition of three fragments, $n_f=3$ in Eq. 11, as suggested by the transition state structure, was used within the *counterpoise* method [34] in order to analyze the polarization electronic flux of each fragment all along the reaction coordinate. For the three fragments, we have evaluated $\mu(\xi)$ and $J_p(\xi)$, obtaining $J_t(\xi)$ from Eq. 11, the results are shown in Fig. 6a. It can be

observed that most polarization effects are non-spontaneous $J_p(\xi)<0$, they show up at the TS, QTS and P regions and appear to be induced by the mostly spontaneous electron transfer processes mainly observed also in regions TS, QTS and P.

The REF indicates that the reaction evolves from a zero flux regime within the reactant region; by the end of this region and entering the TS region, simultaneous polarization and transfer fluxes are observed, the transfer flux dominates the TS region thus indicating the presence of bond breaking and forming processes. The electronic activity observed in the transition state region and depicted through a negative peak in Fig. 4b can now be identified as being due to transfer processes. Note in Fig. 6b that polarization effects on the fragments are not very intense in the first three regions, as they appear within the QTS and P regions where a large polarization of fragment 1 is observed. Moreover, it is the polarization of fragment 1 due to the nearby presence of the other two fragments that dominates the polarization effects.

It can be observed in Fig. 6a that in the MSI region $J_p(\xi)$ and $J_t(\xi)$ fluxes remain quite constant but entering the QTS

Table 1 Works involved at the different local process along ξ for the decomposition of methanol using copper (II) oxide. All work were calculated at B3LYP level using pseudo-potential LanL2DZ at heavy atoms

Process	ΔE°	ΔE^\ddagger	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6
R → TS → MSI		40.62	25.49	15.13	-11.89	-23.51		
MSI → QTS → P						-23.51	-6.31	-27.96
Overall Reaction	-29.05	40.62	25.49	15.13	-11.89	-23.51	-6.31	-27.96

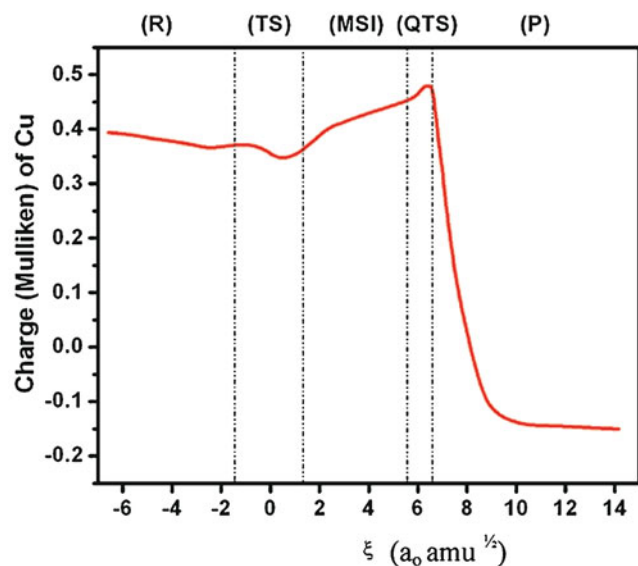


Fig. 2 Mulliken charge of Cu along ξ

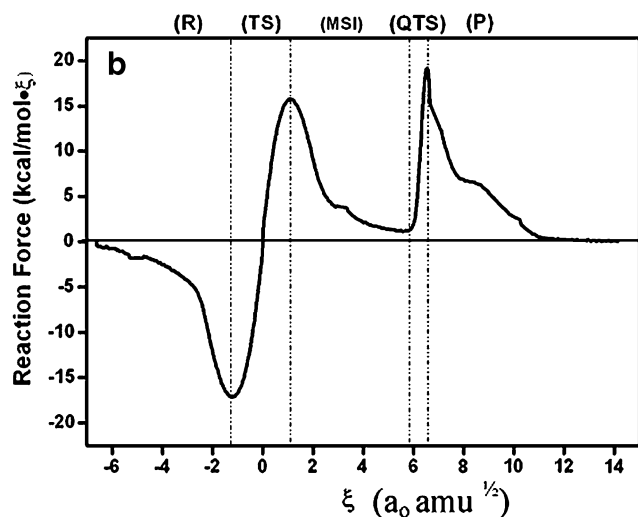
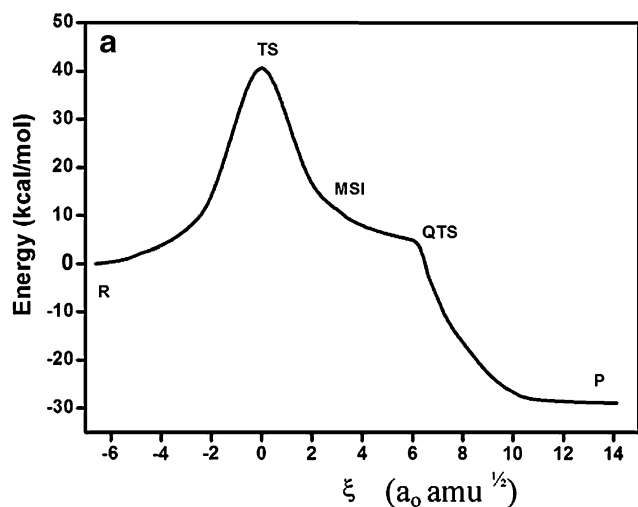


Fig. 3 a Energy profile, b reaction force profile for the methanol decomposition with CuO

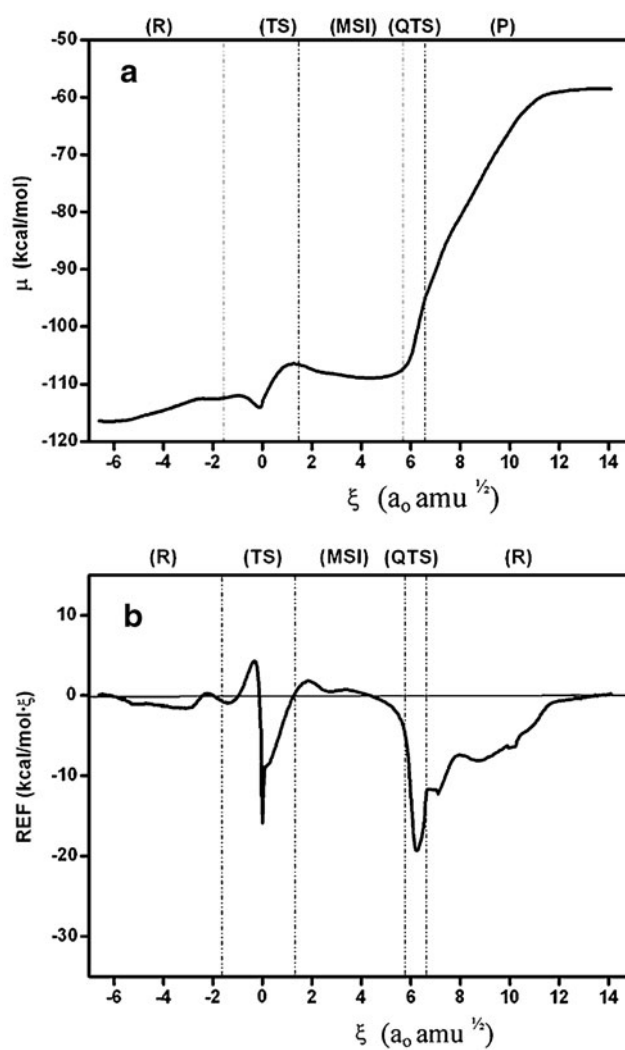


Fig. 4 a Chemical potential profile, and b REF profile along ξ for the methanol decomposition with CuO

region $J_p(\xi)$ drives the reaction until the products is reached, compare the electronic activity observed in Figs. 4b and 6. Clear evidence indicates that the reaction electronic flux at the second step of the reaction is mostly due to polarization emerges, although electron transfer also plays an important role in the formaldehyde formation. In the next Section the observed fluxes will be related to bond breaking and forming processes.

Electronic bond population analysis

To confirm the above findings, we have carried out a Mulliken population analysis to identify the representative atoms and bonds responsible for the electronic activity. Figure 7a displays the evolution of the bond electronic populations involving O8 with its donor and acceptor atoms

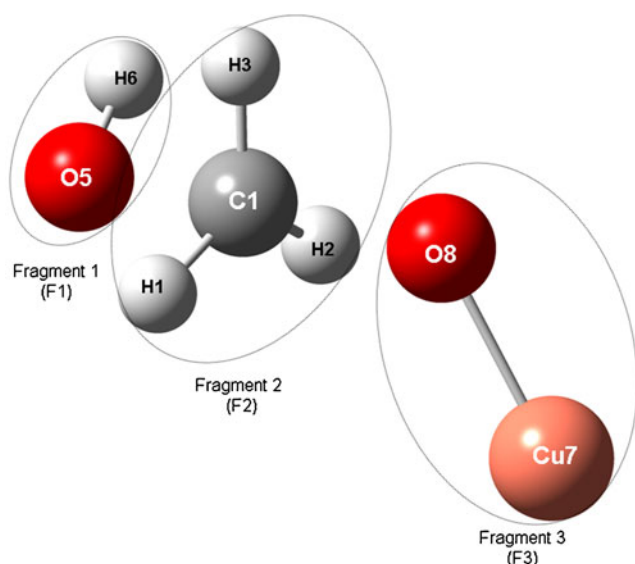


Fig. 5 Fragmentation of the supermolecule suggested by TS structure to calculate J_p and J_t

and the cleavage of the C1O5 bond (ρ_{C1O5} , ρ_{C1O8} ; ρ_{O8Cu}), see Fig. 1 for the atomic labels. The three electronic populations within **R** remains quite constant, confirming that the activation of the oxygen transposition needs first a structural reordering. At **TS**, ρ_{C1O5} decrease rapidly indicating that this bond breaks within the **TS** region; ρ_{C1O8} presents a strong increase due to the formation of the single bond, both populations cross each other at the transition state. This electronic activity is consistent with the electronic transfer observed in Figs. 4 and 6 through the reaction electronic flux analysis within the **TS** region, ρ_{C1O8} remain practically constant at **MSI** and **QTS** regions, in the latter it crosses with ρ_{O8Cu} , that follows an opposite trend. The double bond formation of the aldehyde and the copper reduction processes are achieved within the product region, the electronic transfer and polarization involved in such processes are observed in Fig. 6a. These results confirm that the C1O5 bond cleavage and C1O8 bond forming are responsible for the transfer peak observed in Figs. 4 and 6a. As already mentioned, the O8Cu7 bond population remains quite constant until leaving the **QTS** region where the bond breaks down, this indicates that the proton transfer is not affected by the oxygen exchange that takes place earlier, at the **TS** region.

Figure 7c shows the bond electronic populations involved in the proton transfer: ρ_{C1H2} and ρ_{O5H2} . The populations show the O5H2 bond formation and C1H2 bond cleavage that allows the water release observed in the product region. Note that these populations only change slightly in the first three region although it is clear that the process initiates at the **TS** region where a first change in the slopes of the population profiles is observed. The new trend

is maintained until the **QTS** region when the O5H2 and C1H2 populations drastically change. Then at the products region, it is evident that the O5H2 bond has been formed whereas the C1H2 bond has been broken down. It seems that once reached the **TS** molecular vibrations assist the methyl's hydrogen to generate a water molecule. Overall, the chemical events analyzed so far indicate that breaking bond processes drive the reaction at the **QTS** and products regions.

Let us now analyze the derivatives of bond populations along the reaction coordinate (see Fig. 7b and d), this shows the rates of dissociation and formation of the respective bonds. Bond breaking process are associated with negative values of the derivative whereas positive values indicate bond formation. Figure 7b and d confirms that regions **TS**,

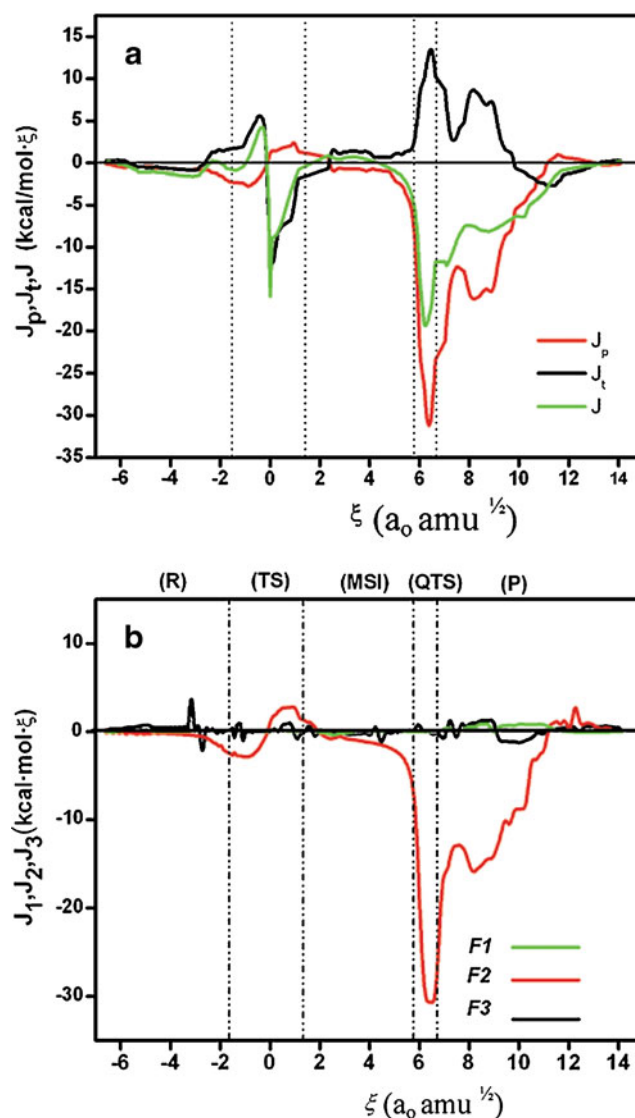


Fig. 6 a Polarization and transfer contributions to the REF b Contributions of individual fragments to the polarization flux

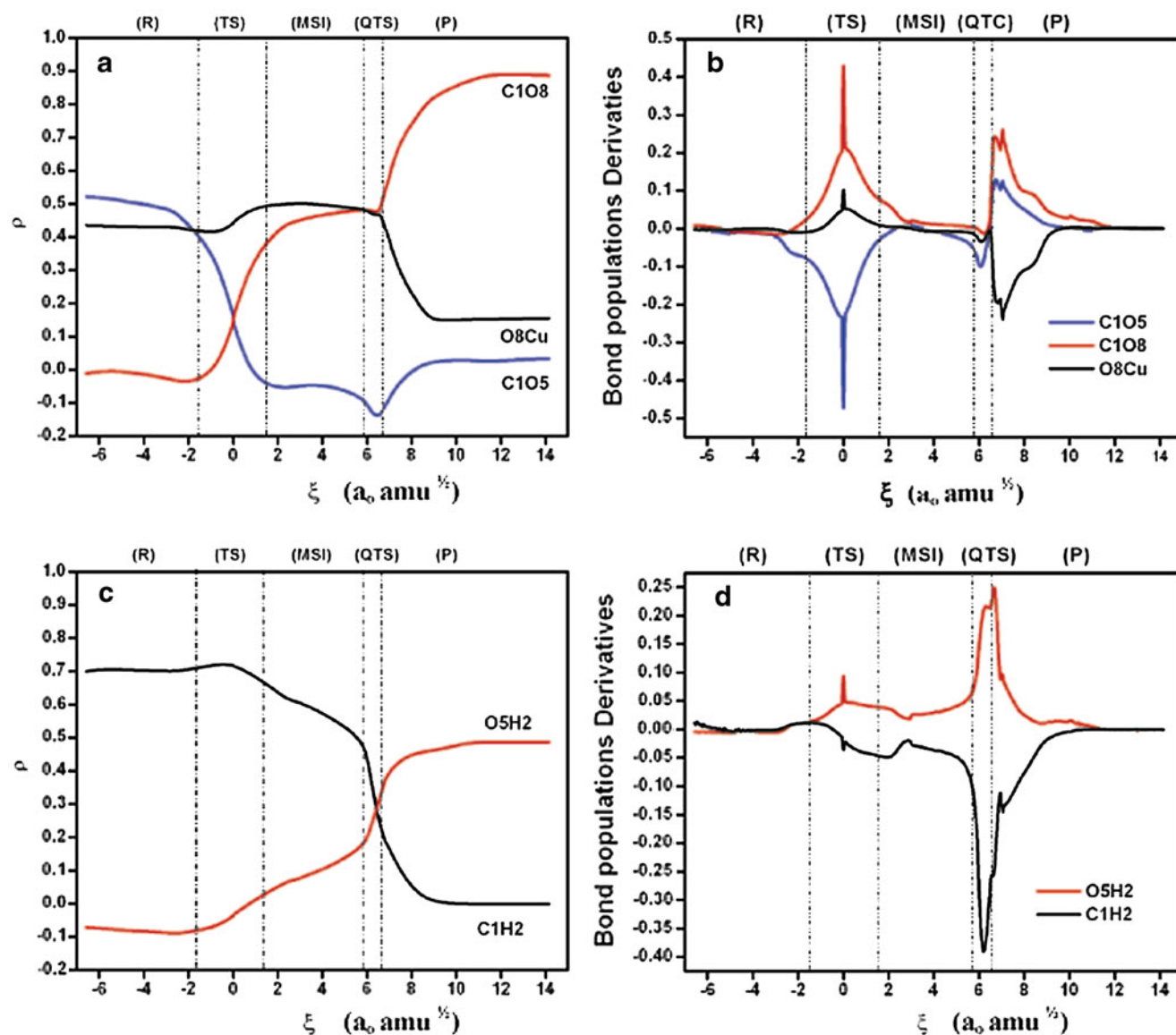


Fig. 7 Mulliken bond populations involved in: (a) the exchanged oxygen and (c) the proton transfer. (b) and (d) are bond population derivatives

QTS and P show the most intense electronic activity. The positive peak observed at the TS region shows the C108 bond formation whereas the negative peak is according to the C105 bond cleavage. On the other hand, at the QTS region positive peaks reveal the formation of the O5H2 bond and C108 double bond; negative peaks are fingerprints for the O8Cu7 and C1H2 bonds breaking. Note that the formation of the single and double C108 bonds appears localized at the TS and QTS regions.

Concluding remarks

A detailed analysis of the mechanism of methanol decomposition induced by CuO has been presented. Results show that

copper reduction is a key step of the reaction. Cu^+ becomes an active species in the formation of the product formaldehyde. The reaction force analysis of energy barrier indicated that this is mostly due to structural rearrangements, less than 40% of the activation energy can be attributed to pure electronic activity. On the other hand, the electronic activity observed during the reaction was analyzed in terms of the reaction electronic flux, indicating that the reaction proceeds in two steps: (1) copper reduction $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^+$ and oxygen transposition; (2) copper reduction $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ and proton transfer this last step produces formaldehyde with the release of a water molecule. Consistency with bond population analysis indicates that the reaction electronic flux a global property of the reaction, is a good descriptor of the electronic activity taking place during the reaction.

Acknowledgements This work was supported by FONDECYT under grants N° 1090460 and N° 11080002, FONDAP Project N° 11980002 (CIMAT). María Luisa Cerón wants to thank Santander-Universia for a Doctoral fellowship and Beca de apoyo a la realización de tesis doctoral-Conicyt.

References

1. Lindström B, Petterson LJ (2001) *Int J Hydrogen Energy* 26:923–933
2. Jacobs G, Davis BH (2005) *Appl Catal A* 285:43–49
3. Cubeiro ML, Fierro JLG (1998) *Appl Catal A* 168:307–322
4. Agrell J, Birgersson H, Boutonnet M (2002) *J Power Sources* 106:249–257
5. Velu S, Suzuki K, Kapoor MP, Ohashi F, Osaki T (2001) *Appl Catal A* 213:47–63
6. Fischer IA, Bell AT (1999) *J Catal* 184:357–376
7. Ko JB, Bae CM, Jung YS, Kim DH (2005) *Catal Letters* 105:157–161
8. Oguchi H, Kanai H, Utani K, Matsumura Y, Imamura S (2005) *Appl Catal A* 293:64–70
9. Sloczyński J, Grabowski R, Kozłowska A, Olszewski PK, Stoch J (2003) *Phys Chem Chem Phys* 5:4631–4640
10. Toro-Labbé A, Martínez J (2004) *Chem Phys Lett* 392:132–139
11. Herrera B, Toro-Labbé A (2004) *J Phys Chem* 121:7096–7102
12. Herrera B, Toro-Labbé A (2007) *J Phys Chem A* 111:5921–5926
13. Toro-Labbé A, Gutiérrez-Oliva S, Concha MC, Murray JS, Politzer P (2004) *J Phys Chem* 121:4570–4576
14. Politzer P, Toro-Labbé A, Gutiérrez-Oliva S, Herrera B, Jaque P, Concha MC, Murray JS (2005) *J Chem Sci* 117:467–472
15. Gutiérrez-Oliva S, Herrera B, Toro-Labbé A, Chermette H (2005) *J Phys Chem A* 109:1748–1751
16. Politzer P, Burda JV, Concha MC, Lane P, Murray JS (2006) *J Phys Chem A* 110:756–761
17. Rincón E, Jaque P, Toro-Labbé A (2006) *J Phys Chem A* 110:9478–9485
18. Burda JV, Murray JS, Toro-Labbé A, Gutierrez-Oliva S, Politzer P (2009) *J Phys Chem A* 113:6500–6503
19. Burda JV, Murray JS, Toro-Labbé A, Gutierrez-Oliva S, Politzer P (2007) *J Phys Chem A* 111:2455–2458
20. Parr RG, Zhou Z (1993) *Acc Chem Res* 26:256–258
21. Janak JF (1978) *Phys Rev B* 18:7165–7168
22. Echeagaray E, Toro-Labbé A (2008) *J Phys Chem A* 112:11801–11807
23. Fukui K (1981) *Acc Chem Res* 14:363–368
24. Toro-Labbé A (1999) *J Phys Chem A* 103:4398–4403
25. Jaque P, Toro-Labbé A (2000) *J Phys Chem A* 104:995–1003
26. CK JKS (1987) *Electronegativity: structure and bonding*, 66. Berly, Germany
27. Pearson R (1985) *J Am Chem Soc* 107:6801–6806
28. Pauling L (1960) *The nature of chemical bond*. Cornell University Press, Ithaca, NY
29. Ayers PW, Parr R (2000) *J Am Chem Soc* 122:2010–2018
30. Geelings P, De Proft F, Langenaeker W (2003) *Chem Rev* 103:1793–1874
31. Yang W, Mortier WJ (1986) *J Am Chem Soc* 108:5708–5711
32. Fukui K (1970) *J Phys Chem* 74:4161–4163
33. Vogt-Geisse S, Toro-Labbé A (2009) *J Chem Phys* 130:244308-244315
34. Simon S, Duran M, Dannenberg JJ (1996) *J Chem Phys* 105:11024–11031
35. Becke A (1993) *J Chem Phys* 98:5648–5652
36. Hay PJ, Wadt WR (1985) *J Chem Phys* 82:270–283
37. Hay PJ, Wadt WR (1985) *J Chem Phys* 82:284–298
38. Hay PJ, Wadt WR (1985) *J Chem Phys* 82:299–310
39. Ayala PY, Schlegel HB (1997) *J Chem Phys* 107:375–384
40. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Honda Y, Kitao O, H. Nakai, M. Klene, X. Li, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA (2004) *Gaussian 03*, revision C.02; Gaussian Inc.: Wallingford, CT

The reaction electronic flux in chemical reactions

CERÓN María Luisa, ECHEGARAY Eleonora, GUTIÉRREZ-OLIVA Soledad,
HERRERA Bárbara & TORO-LABBÉ Alejandro

*Laboratorio de Química Teórica Computacional (QTC) Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile,
Casilla 306, Correo 22, Santiago, Chile*

Received September 28, 2011; accepted October 11, 2011

The mechanism of a chemical reaction can be characterized in terms of chemical events that take place during the reaction. These events are bond weakening/breaking and/or bond strengthening/forming. The reaction electronic flux (REF), a concept that identifies and rationalizes the electronic activity taking place along the reaction coordinate, has emerged recently as a powerful tool for characterizing the mechanism of chemical reactions. A quantitative theory introducing new descriptors for characterizing reaction mechanisms is presented in detail and three illustrative examples are revisited. In nucleophilic substitution reactions the REF indicates that bond breaking or forming events may be leading the electronic activity whereas in the methanol decomposition reaction by copper oxide, the REF allows to discover that consecutive electronic reductions of copper together with bond breaking processes control the course of the reaction.

Keywords

1 Introduction

The course of a chemical reaction involving one or more individual steps is a very complex process. It is commonly described by the minimum energy path that links the transition state to the reactants and products and defines the intrinsic reaction coordinate ξ . The intrinsic reaction coordinate is obtained by applying the classical equations of motion that leads to the energy profile $E(\xi)$ [1–3]. Recently, the reaction force concept has been introduced as a framework to analyze the mechanism of chemical reactions. It is the negative of the derivative of the potential energy $E(\xi)$ with respect to the reaction coordinate [4–7]:

$$F(\xi) = -\frac{dE}{d\xi} \quad (1)$$

For a generic potential function presenting an energy barrier separating the reactants, located at ξ_R , and the product at ξ_P , $F(\xi)$ exhibits two critical points (at points ξ_1 and ξ_2).

These are used to define three reaction regions along ξ : the reactant region ($\xi_R \leq \xi \leq \xi_1$) where the reactants are prepared for the reaction mainly through structural reordering; the transition state region ($\xi_1 < \xi < \xi_2$) which is characterized by a marked electronic reordering, and the product region ($\xi_2 \leq \xi \leq \xi_P$) that is mainly characterized by structural relaxation leading to the products [6–10]. The reaction regions are guidelines to localize specific effects that might be operating during the reaction. The characterization of the nature of these effects, mainly structural and/or mainly electronic, allows to understand a chemical reaction in terms of changes in structural and electronic properties that occur in going from the reactants to the products.

It is worth mentioning that the reaction force analysis indicates that it is more realistic to think of a process as going through a transition state region rather than focusing upon a single point transition state [11]. This idea is consistent with modern definitions of a transition state from transition state spectroscopy (TSS) [12, 13]. In TSS the transition state is a region encompassing all of the states of the system, from perturbed forms of the reactants to perturbed forms of the

*Corresponding author (email: atola@uc.cl)

products.

In this paper the above defined reaction regions are used as a framework to analyze the electronic activity that takes place during a chemical reaction. This activity will be characterized through the reaction electronic flux [14–18].

2 The reaction electronic flux (REF)

The electronic chemical potential (μ) is a key property to understand the changes of the electronic structure during a chemical reaction. It accounts for the escaping tendency of electrons from an equilibrium distribution. Chemical potential arises in the Euler-Lagrange equation of the energy functional of Density Functional Theory (DFT) as a Lagrange multiplier to comply with the condition that the electronic density integrates to N , the total number of electrons of the system [19,20]. One important characteristics of μ is actually its link with the electronegativity χ [20–24] ($\chi = -\mu$) and the Sanderson's electronegativity equalization principle [25, 26] that has been used to characterize formation reactions that reach the equilibrium state after equalization of the chemical potentials of the different fragments that form the final molecule [27].

It is conceptually useful to examine the profile of the chemical potential that for a N electron system with total energy E and external potential $v(\vec{r})$ is defined as [23]:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = -\chi \quad (2)$$

Owing to the discontinuity of the variable N , chemical potential can be computed through the use of finite difference approximation and the Koopman's theorem through the following expressions [28, 29]:

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(IP + EA) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_H + \epsilon_L) \quad (3)$$

where IP is the first ionization potential, EA is the electron affinity; ϵ_H and ϵ_L are the energies of the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals, HOMO and LUMO, respectively. By evaluating μ along the reaction coordinate it is possible to determine the profile $\mu(\xi)$ that shows the evolution of the chemical potential during the chemical reaction. The reaction electronic flux (REF) associated to a chemical reaction is defined as [14–18]:

$$J(\xi) = -\frac{d\mu}{d\xi} \quad (4)$$

thus placing the REF as a measure of the electronic activity taking place along the reaction coordinate. In analogy with classic thermodynamics, $J(\xi)$ can be used to describe the spontaneity of the electronic activity during the reaction [17]. Positive values of $J(\xi)$ accounts for spontaneous changes in the electronic density which are related with bond strengthening or forming processes whereas negatives values

of $J(\xi)$ are indicating non-spontaneous electronic reordering that should be associated with bond weakening or breaking processes [17].

The reaction electronic flux also gives phenomenological insights on the electronic activity taking place during a chemical reaction by rationalizing the electronic activity in terms of polarization and electronic transfer contributions J_p and J_t [14–18, 30]:

$$J(\xi) = J_p(\xi) + J_t(\xi) \quad (5)$$

Numerically J_p can be determined by making a rational partition of the reactive complex in molecular fragments such that the polarization flux is defined as the sum of the fragments fluxes. For a n -fragment system it is given by [18]

$$J_p(\xi) = \sum_{i=1}^n J_p^{(i)}(\xi) \quad (6)$$

Each $J_p^{(i)}(\xi)$ is obtained separately using the counterpoise method [31, 32]. In this procedure, at each point point along ξ , counterpoise calculations are performed to obtain the fragment's chemical potential $\mu_i(\xi)$, thus leading to:

$$J_p^{(i)}(\xi) = -\left(\frac{N_i}{N} \right) \frac{d\mu_i}{d\xi} \quad (7)$$

where N_i is the number of electrons of fragment i and N is the total number of electrons of the supermolecular system. In this way the contribution to J_p coming from each fragment remains proportional to its own number of electrons.

The flux associated to electronic transfer is obtained by making the difference between $J(\xi)$ calculated using the supermolecule approximation and $J_p(\xi)$ calculated from the isolated fragments using the counterpoise method:

$$J_t(\xi) = J(\xi) - J_p(\xi) = -\frac{d\mu}{d\xi} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{N_i}{N} \right) \frac{d\mu_i}{d\xi} \quad (8)$$

To obtain the fragment contribution to J_t and J , the principle of equalization of the chemical potential has to be invoked [25, 26]. Since the chemical potential is a global property of the system, within the supermolecule $\mu_i = \mu$, for all fragments. The chemical potential of the supermolecule can be expressed in terms of fragment's chemical potentials as:

$$\mu(\xi) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{N_i}{N} \right) \mu_i(\xi) \quad (9)$$

and eq. (4) can be written as:

$$\begin{aligned} J(\xi) &= -\frac{d\mu}{d\xi} = -\sum_{i=1}^n \left(\frac{N_i}{N} \right) \frac{d\mu_i}{d\xi} \\ &= -\sum_{i=1}^n \left(\frac{N_i}{N} \right) \frac{d\mu}{d\xi} = \sum_{i=1}^n J^{(i)}(\xi) \end{aligned} \quad (10)$$

Finally the flux associated to electron transfer among the fragments is given by:

$$J_t(\xi) = J(\xi) - J_p(\xi)$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{N_i}{N} \right) \frac{d\mu_i}{d\xi} - \sum_{i=1}^n \left(\frac{N_i}{N} \right) \frac{d\mu}{d\xi} \\
 &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{N_i}{N} \right) \frac{d}{d\xi} (\mu_i - \mu) \\
 &= \sum_{i=1}^n J_t^{(i)}(\xi) \quad (11)
 \end{aligned}$$

It features a difference of chemical potentials, a clear signature of electronic transfer. It is important to note that $\mu_i(\xi)$ comes out from the calculation of the isolated fragment i , keeping the geometry it has in the supermolecule at point ξ and $\mu(\xi)$ results from the supermolecule calculation. It is also important to stress the fact that the reaction electronic flux emerges as a very flexible tool to characterize the mechanism of chemical reactions: it can be analyzed from the phenomenological viewpoint through the partition into polarization and transfer effects, displayed in eq. (5); on the other hand, it gives crucial chemical information about the electronic activity taking place within the reactive fragments involved in the chemical reaction, as shown in eqs. (7), (11) and (12):

$$\begin{aligned}
 J(\xi) &= J_p(\xi) + J_t(\xi) \\
 &= \sum_{i=1}^n [J_p^{(i)}(\xi) + J_t^{(i)}(\xi)] = \sum_{i=1}^n J^{(i)}(\xi) \quad (12)
 \end{aligned}$$

thus indicating that $J^{(i)}(\xi) = J_p^{(i)}(\xi) + J_t^{(i)}(\xi)$, for all fragments of the system. In this context the reaction electronic flux accepts the double and simultaneous scrutiny of the chemical fragments and the physical phenomenon.

3 Results and discussion

In this section we will discuss three representative examples of the use of the reaction electronic flux to understand the mechanism of chemical reactions.

3.1 Nucleophilic substitution reactions

As a first illustration of the use of the reaction electronic flux, let us consider the key step involving the ion-dipole complexes of the symmetric nucleophilic substitution reaction $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$. The energy barrier for this step is 8.43 kcal/mol [15]. The REF for this reaction is displayed in Figure 1(a) where it can be observed that the reaction starts with a zero regime REF. The electronic activity shows up within the reactant region and displays a maximum when entering the transition state region, a positive peak indicating that spontaneous Cl—C bond formation drives the electronic activity until reaching the transition state structure. Then the reaction electronic flux is driven by the non-spontaneous breaking process.

As a second example of the REF analysis, consider the nucleophilic substitution reaction $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} +$

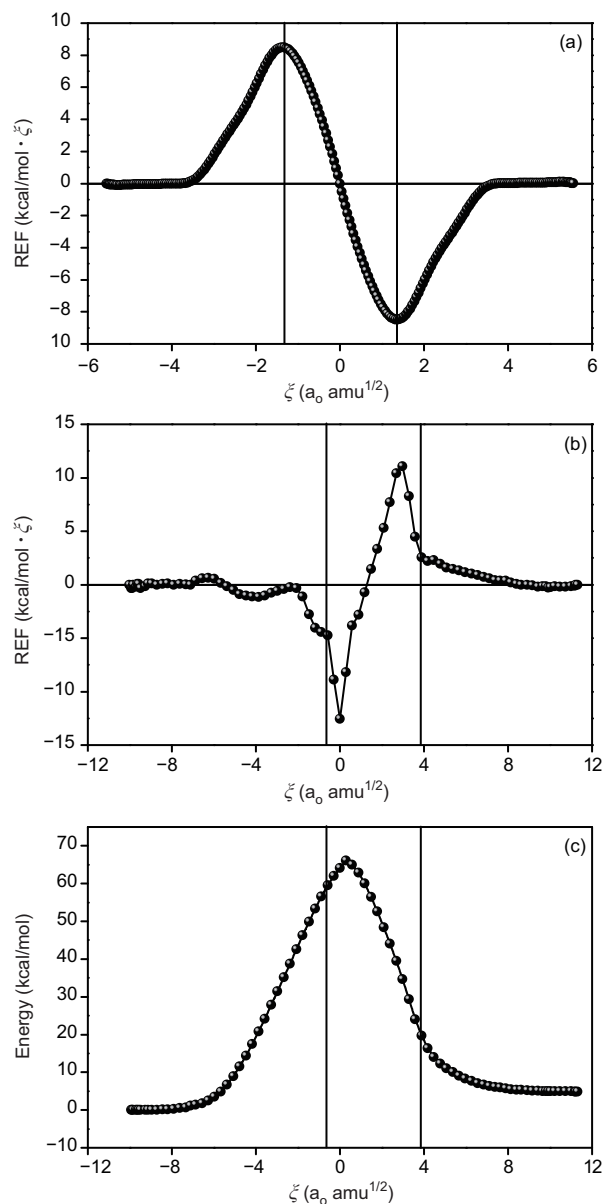


Figure 1 Reaction electronic flux profiles for reaction (a) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ and (b) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$; Figure 1(c) displays the energy profile of the latter reaction. Vertical bars indicate the limits of the reaction regions defined by positions ξ_1 and ξ_2 , see the text for more details.

HCl . At the CCSD(T) level this reaction presents an energy barrier of 67 kcal/mol in the gas phase. The values of chemical potential were approximated using the HOMO and LUMO energies, as indicated by eq.(3) [33]. Figure 1(b) shows the REF profile along the intrinsic reaction coordinate [9, 33, 34] and Figure 1(c) displays the energy profile for this reaction.

It can be observed in Figure 1(b) that the reaction initiates with practically no electronic activity. This starts to emerge only at $\xi \approx -2.0$, when the reaction is quite advanced. A simultaneous analysis of the REF and energy profiles reveals that at least two third of the energy barrier should be safely associated to structural arrangements. Figure 1(b) shows the greatest variation of the REF within the transition state region

and identifies this as the region presenting the highest electronic activity, this activity should be responsible for about one third of the activation energy. In this way, the REF analysis helps elucidate the physical nature of the activation energy.

Phenomenologically, a negative peak in the REF profile, as the one observed within the transition state region, indicates that non-spontaneous bond breaking processes lead the electronic reordering. As the reaction continues, just after the transition state structure, a positive peak indicates spontaneous electronic activity due to the bond formation process. Finally, at the product region the electronic activity ceases and the structural relaxation takes over to reach the products of the reaction.

In summary, both S_N2 reactions studied in this paper start with the initial approximation of the molecules in a structural cortege with almost no electronic activity; in both cases the electronic activity starts up when leaving the reactant region and it is more intensive within the transition state region. Bond breaking or forming events drive the electronic reordering that slows down at the product region where the structural relaxation leads to the product conformations.

3.2 Methanol decomposition reaction

In this section a more complex reaction will be treated in the light of the reaction electronic flux. We will discuss the methanol decomposition by copper oxide [35, 36] using a model representing the initial step of the reaction $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CuO}$ to produce $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$ [30]. Theoretical calculations using B3LYP/6-31G [37, 38] along with Lan12DZ pseudo-potentials on copper [39–41] were performed using the Gaussian 03 package [42]; it was found that the reaction takes place following a stepwise mechanism where the first step is characterized by the copper reduction ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$) that activates an oxygen transposition process; in the second step, a new copper reduction ($\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$) comes together with a proton transfer that produce formaldehyde and the release of a water molecule. Figure 2 shows the energy and reaction force profiles for this reaction. It can be observed that there are five reaction regions defined through the reaction force profile. These are the reactant (R) region; the transition state region (TS); the MSI region, where a metastable intermediate is observed; the QTS region, where a quasi-transition state was characterized; and the product region (P) where the system relaxes toward the products of the reaction [30]. Figure 3 displays the structure of the transition state and presents the partitioning of the supermolecule into three ionic fragments to which calculation of the reaction electronic flux were performed.

Figure 4 displays the REF decomposition in polarization and transfer contributions. It can be observed that the latter leads the electronic activity from the very beginning of the reaction. The effect of electronic transfer is quite marked within the transition state region, where a first reduction of

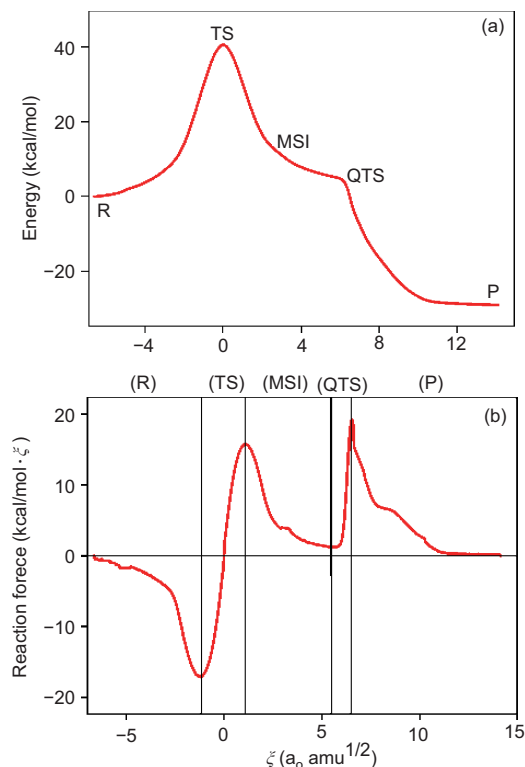


Figure 2 Energy (a) and reaction force (b) profiles for the methanol decomposition reaction.

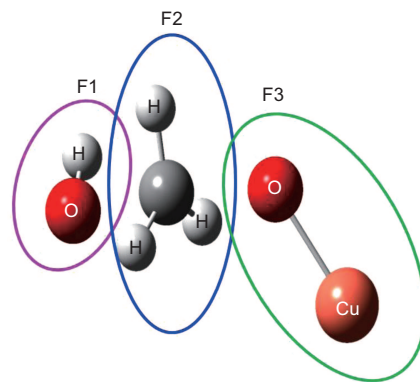


Figure 3 Molecular structure of the transition state and fragmentation scheme used in the calculation of reaction electronic flux in the methanol decomposition reaction.

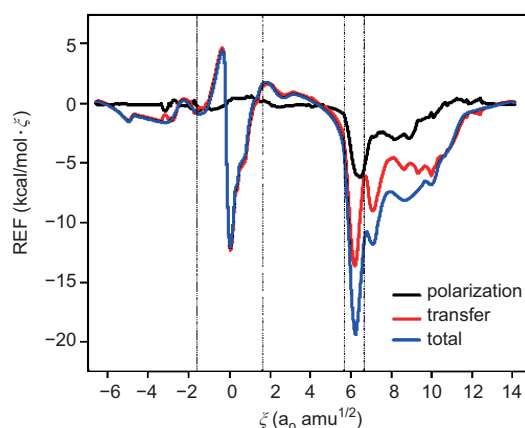


Figure 4 Decomposition of the reaction electronic flux in terms of polarization and transfer contributions in the methanol decomposition reaction.

the copper atom takes place. As the reaction continues within the quasi-transition state, the REF associated to transfer indicates that the second copper reduction is achieved; this leads to the formation of formaldehyde and the release of a water molecule. More details about the electronic activity taking place along this reaction can be obtained by analyzing the specific role of the fragments during the reaction.

Figure 5 displays the polarization and transfer fluxes per fragment. It can be observed in Figure 5(a) that fragments F1 and F3 are barely polarizable and most polarization effects take place on the methyl moiety F2. This latter shows a broad negative peak emerging at the QTS region, where it reaches its maximum intensity, then it spans practically the whole product region. This is the signature of a non-spontaneous

polarization effect that is most probably induced by the electron transfer taking place at earlier stages of the reaction, see Figure 5(b)

Figure 5(b) displays the transfer flux per fragment. It shows that all three moieties are quite active in electronic transfer although F3 leads the effect. This result is consistent with the mechanism involving successive reductions of the copper atom taking place along the reaction. On the other hand, it can be noticed that most electronic transfer occurs in a non-spontaneous fashion. This indicates that breaking processes, which are non-spontaneous events, control the course of the reaction.

4 Concluding remarks

We have presented the reaction electronic flux, $J(\xi)$, a new property that identifies and characterizes the electronic activity taking place during a chemical reaction. In this way it provides crucial and valuable information to characterize reaction mechanisms. The REF identifies the physical nature of the electronic activity by associating it to polarization and transfer effects. At the same time, the REF identifies the chemical fragments and specific chemical events that might be driving the reaction. The power of the REF as a descriptor to characterize the mechanism of chemical reactions has been illustrated with the analysis of two chemical processes. In the nucleophilic substitution reactions the REF showed that bond breaking or forming events may lead the electronic activity. In the catalytic decomposition of methanol by copper oxide, the REF showed that consecutive electronic reduction of copper together with bond breaking processes controls the course of the reaction.

This work has been supported by FONDECYT through Projects (090460, 1100881 & 11080002).

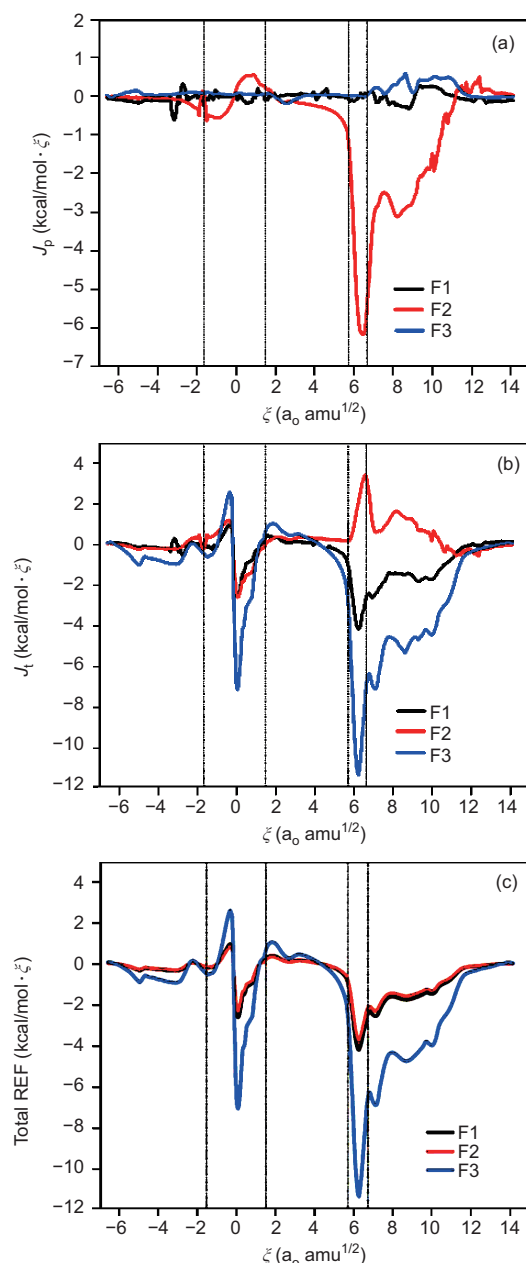


Figure 5 Fragment contributions to the polarization (a), transfer (b) and total electronic flux (c) in the methanol decomposition reaction.

- 1 Fukui K. A formulation of the reaction coordinate. *J Phys Chem*, 1970, 74: 4161–4163
- 2 Fukui K. The path of chemical reactions—The IRC approach. *Acc Chem Res*, 1981, 14: 363–368
- 3 Gonzalez C, Schlegel HB. An improved algorithm for reaction path following. *J Chem Phys*, 1989, 90: 2154–2161
- 4 Toro-Labbé A. Characterization of chemical reactions from the profiles of energy, chemical potential, and hardness. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 4398–4403
- 5 Jaque P, Toro-Labbé A. Theoretical study of the double proton transfer in the CHX–XH···CHX–XH (X = O, S) complexes. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 995–1003
- 6 Toro-Labbé A, Gutiérrez-Oliva S, Concha MC, Murray JS, Politzer P. Analysis of two intramolecular proton transfer processes in terms of the reaction force. *J Chem Phys*, 2004, 121: 4570–4576
- 7 Gutiérrez-Oliva S, Herrera B, Toro-Labbé A, Chermette H. The role of the reaction force to characterize the hydrogen transfer between sulfur and oxygen atoms. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 1748–1751

- 8 Rincón E, Jaque P, Toro-Labbé A. Reaction force analysis of the effect of Mg(II) on the 1,3 intramolecular hydrogen transfer in thymine. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 9478–9485
- 9 Toro-Labbé A, Gutiérrez-Oliva S, Murray JS, Politzer P. A new perspective on chemical and physical processes: The reaction force. *Molecul Phys*, 2007, 105: 2619–2625
- 10 Burda JV, Murray JS, Toro-Labbé A, Gutiérrez-Oliva S, Politzer P. Reaction force analysis of solvent effects in the addition of HCl to propene. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 6500–6503
- 11 Toro-Labbé A, Gutiérrez-Oliva S, Murray JS, Politzer P. The reaction force and the transition region of a reaction. *J Mol Model*, 2009, 15: 707–710
- 12 Polanyi JC, Zewail AH. Direct observation of the transition state. *Acc Chem Res*, 1995, 28: 119–132
- 13 Zewail AH. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 5660–5694
- 14 Herrera B, Toro-Labbé A. The role of reaction force and chemical potential in characterizing the mechanism of double proton transfer in the adenine-uracil complex. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 5921–5926
- 15 Echegaray E, Toro-Labbé A. Reaction electronic flux: A new concept to get insights into reaction mechanisms. Study of model symmetric nucleophilic substitutions. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 11801–11807
- 16 Vogt-Geisse S, Toro-Labbé A. The mechanism of the interstellar isomerization reaction $\text{HOC}^+ \rightarrow \text{HCO}^+$ catalyzed by H_2 : New insights from the reaction electronic flux. *J Chem Phys*, 2009, 130: 244308
- 17 Flores-Morales P, Gutiérrez-Oliva S, Silva E, Toro-Labbé A. The reaction electronic flux: A new descriptor of the electronic activity taking place during a chemical reaction. Application to the characterization of the mechanism of the Schiff's base formation in the Maillard reaction. *J Mol Struct (Theochem)*, 2010, 943: 121–126
- 18 Duarte F, Toro-Labbé A. The mechanism of H_2 activation by (amino) carbenes. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 3050–3059
- 19 Chermette H. Chemical reactivity indexes in Density Functional Theory. *J Comput Chem*, 1999, 20: 129–154
- 20 Geerlings P, De Proft F, Langenaeker W. Conceptual Density Functional Theory. *Chem Rev*, 2003, 103: 1793–1873
- 21 Pauling L. *The Nature of Chemical Bond*. New York: Cornell University Press, 1960
- 22 Sen KD, Jorgensen CK. *Electronegativity: Structure and Bonding*. Vol 66. Berlin: Springer Verlag, 1987
- 23 Parr RG, Yang W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989
- 24 Pearson RG. *Chemical Hardness*. Oxford: Wiley-VCH, 1997
- 25 Sanderson RT. Partial charges on atoms in organic compounds. *Science*, 1955, 121: 207–208
- 26 Sanderson RT. *Chemical Bonds and Bond Energy*. New York: Academic Press, 1976
- 27 Sengupta S, Toro-Labbé A. Estimating molecular electronic chemical potential and hardness from fragments' addition schemes. *J Phys Chem A*, 2002, 106: 4443–4446
- 28 Pearson RG. *Hard and Soft Acid and Bases*. Stroudsburg: Dowden, Hutchinson and Ross, 1973
- 29 Pearson RG. Absolute electronegativity and absolute hardness of Lewis acids and bases. *J Am Chem Soc*, 1985, 107: 6801–6806
- 30 Cerón ML, Herrera B, Araya P, Gracia F, Toro-Labbé A. The mechanism of methanol decomposition by CuO. A theoretical study based on the reaction force and reaction electronic flux analysis. *J Mol Model*, 2011, 17: 1625–1633
- 31 Boys S, Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molec Phys*, 1970, 19: 553–566
- 32 Simón S, Durán M, Dannenberg JJ. How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers? *J Chem Phys*, 1996, 105: 11024–11031
- 33 Burda JV, Toro-Labbé A, Gutiérrez-Oliva S, Murray JS, Politzer P. Decomposition of activation barriers to elucidate solvent effects. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 2455–2457
- 34 Politzer P, Burda JV, Concha MC, Lane P, Murray JS. Analysis of the reaction force for a Gas phase $\text{S}_\text{N}2$ process: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 756–761
- 35 Ko JB, Bae CM, Jung YS, Kim DH. Cu-ZrO₂ catalysts for water-gas-shift reaction at low temperatures. *Catal Letters*, 2005, 105: 157–161
- 36 Oguchi H, Kanai H, Utani K, Matsumura Y, Imamura S. Cu₂O as active species in the steam reforming of methanol by CuO/ZrO₂ catalysts. *Appl Catal A Gral*, 2005, 293: 64–70
- 37 Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648–5652
- 38 Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785–789
- 39 Hay PJ, Wadt WR. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J Chem Phys*, 1985, 82: 270–283
- 40 Hay PJ, Wadt WR. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J Chem Phys*, 1985, 82: 284–298
- 41 Hay PJ, Wadt WR. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J Chem Phys*, 1985, 82: 299–310
- 42 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA, Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth G. A, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA. Gaussian 03, Revision D. 02. Pittsburgh: Gaussian, Inc., 2003

A Relation between Different Scales of Electrophilicity: Are the Scales Consistent Along a Chemical Reaction?

*Christophe Morell^{*1}, Barbara Herrera², Soledad Gutierrez-Oliva², Maria-Luisa Céron², André Grand¹
and Alejandro Toro-Labbé²*

¹CEA Grenoble -INAC/SCIB/LAN (UMR-E n°3 CEA-UJF), CEA-Grenoble, 17, rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex
9, France.

²Laboratorio de Química Teórica Computacional (QTC), Facultad de Química, Pontifica
Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Correo 22, Santiago, Chile

Abstract:

In this paper a relationship is established between three electrophilicity scales, namely the electrophilicity index defined by Parr, Lui and von Szentpaly, the Electron-affinity and the energy of the LUMO. Profiles of Electrophilicity index and LUMO energies for different kinds of chemical reactions are compared to verify if they remain consistent during a whole chemical process. It appears that the Electrophilicity index and the LUMO energies are linearly correlated in almost all the cases. Besides electrophilicity scales profiles provide valuable information about the charge transfer stage of a chemical process.

* Christophe.morell@ujf-grenoble.fr

I- Introduction:

Almost all reactions in organic and inorganic chemistry somehow involve an interaction between an electrophile and a nucleophile^{1,2}. Even though those concepts are of daily importance for both the experimental and theoretical chemists, it is paradoxical to notice that they are not sharply defined³. Still, along the development of theoretical chemistry, several ways have been designed to assess the electrophilicity and the nucleophilicity of a molecule. In the early nineteen thirties, the electrophilicity and the nucleophilicity were measured, whether possible, by the Electron Affinity and the Ionization potential respectively. Mulliken's⁴ electronegativity was another possibility to measure the average between those concepts. An improvement has been achieved later on, during the establishment of Fukui's Frontier Molecular Orbitals Theory^{5,6,7}. In this framework, the measure of the electrophilicity is based upon the LUMO eigenvalue, while the energy of the HOMO characterizes the nucleophilicity. The whole picture can be unified by the Koopmans' theorem⁸, as the energy of the HOMO is approximately equal to the opposite of the ionization potential, whereas the energy of the LUMO is identified as the opposite of the electron-affinity. During the last three decades, Density Functional Theory has opened wide a new field in which those concepts are measured through alternative ways. In this theory, widely known as conceptual DFT^{9,10,11,12}, all the responses of the electronic energy to either the change of the particle number or to the perturbation of the external potential give rise to a chemically relevant index generally already used¹³, though empirically based. In this framework the electrophilicity is evaluated through an index especially designed for this purpose: the electrophilicity index¹⁴. This descriptor assesses the electrophilicity by the stabilization energy of a system that acquires enough electrons to be saturated. Recently a Minimum Electrophilicity Principle (MEP) has been separately proposed by Chattaraj¹⁵ and Noorizadeh^{16,17}. This principle states that molecules tend to decrease their electrophilicity during a chemical process, becoming this way less reactive. The principle has been the main subject of several papers^{18,19,20,21,22} but seems to encounter some exceptions²³. Nevertheless, the importance of precise measure of electrophilicity is still an important subject²⁴. Nowadays, the electrophilicity is generally measured by the electrophilicity index. But it could also be assessed through

much older descriptors such as the Electron Affinity or the LUMO's energy. In this paper, it will be shown that a mathematical relationship exists between the electrophilicity index, the Electron Affinity and the LUMO's energy, and consequently that the latter indexes provide as much information as the electrophilicity index. So in the first part of this paper the equations linking the variation of the electrophilicity index with the variation of the Electron Affinity or the LUMO energy are given. In the second part, the theoretical results are checked through different chemical organic and inorganic situations. The paper ends with some concluding remarks.

II – A Link Between the variations of the electrophilicity index and LUMO energy

For a better understanding of the fundamental mechanisms driving any chemical process, more and more attention has been paid to several reactivity indexes profiles. Generally, chemical potential, hardness and electrophilicity index are the most often monitored. Very recently, several papers have been published in which the latter index is used as a key descriptor to study the mechanism of a chemical reaction^{25,26,27}. In this part, it will be shown that a formal relation exists between the variation of the electrophilicity index and the variation of the electro-affinity or the LUMO energy and consequently that the electrophilicity can be measured with equal efficiency with any of those indexes. One can be confident that such relation exists since different papers shown a linear correlation between those indexes for neutral atoms²⁸.

The electrophilicity index is defined as the stabilization energy of a system that acquires enough electrons to be saturated. The number of electrons needed is related to the chemical potential²⁹ and the absolute hardness³⁰ through:

$$dN_{\max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (1)$$

In which μ and η stands for the chemical potential and the absolute hardness respectively. The electrophilicity index³¹ is defined as the opposite of the corresponding stabilization energy:

$$\omega = -dE_{stab} = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (2)$$

Within the Canonical Ensemble, where the natural variables are the number of electrons N and the external potential $v(\vec{r})$, the electrophilicity index profile is easily obtained as:

$$\frac{d\omega}{d\xi} = \left(\frac{\partial\omega}{\partial N}\right)\left(\frac{dN}{d\xi}\right) + \int \left(\frac{\delta\omega}{\delta v(\vec{r})}\right)_N \left(\frac{\delta v(\vec{r})}{d\xi}\right) d\vec{r} \quad (3)$$

Chemical descriptors profiles are generally monitored for closed systems whose numbers of electrons are constant, $\left(\frac{dN}{d\xi}\right) = 0$. In this framework, the variation of the electrophilicity index only depends of the variation of the external potential.

$$\frac{d\omega}{d\xi} = \int \left(\frac{\delta\omega}{\delta v(\vec{r})}\right)_N \left(\frac{\delta v(\vec{r})}{d\xi}\right) d\vec{r} \quad (4)$$

In equation 4 the first term within the integral can be calculated from Eqn. 2:

$$\left(\frac{\delta\omega}{\delta v(\vec{r})}\right)_N = \frac{\mu}{\eta} \left(\frac{\delta\mu}{\delta v(\vec{r})}\right)_N - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu}{\eta}\right)^2 \left(\frac{\delta\eta}{\delta v(\vec{r})}\right)_N \quad (5)$$

By identification of the first term and the second term of the right hand side to respectively the Fukui function $f(\vec{r})$ ³² and the Dual Descriptor³³ $\Delta f(\vec{r})$, one gets:

$$\left(\frac{\delta\omega}{\delta v(\vec{r})}\right)_N = \frac{\mu}{\eta} f(\vec{r}) - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu}{\eta}\right)^2 \Delta f(\vec{r}) \quad (6)$$

Using equation 1, one obtains:

$$\left(\frac{\delta\omega}{\delta v(\vec{r})}\right)_N = -dN_{max} \left[f(\vec{r}) + \frac{1}{2} \Delta f(\vec{r}) dN_{max} \right] \quad (7)$$

And finally, substitution of equation 7 into equation 4 yields:

$$\frac{d\omega}{d\xi} = -dN_{max} \left[\int f(\vec{r}) \left(\frac{\delta v(\vec{r})}{d\xi}\right) d\vec{r} + \frac{1}{2} dN_{max} \int \Delta f(\vec{r}) \left(\frac{\delta v(\vec{r})}{d\xi}\right) d\vec{r} \right] \quad (8)$$

It has been demonstrated^{34,35} that for a positive dN , the Electrophilic Fukui function, the radicalar Fukui and the Dual descriptor are connected by the following equation:

$$f^+(\vec{r}) = \left[f(\vec{r}) + \frac{1}{2} \Delta f(\vec{r}) dN \right] \quad (9)$$

As a matter of fact, for a negative dN , it is the nucleophilic Fukui function that is connected to the dual descriptor and the radicalar Fukui function by equation 9.

Interestingly, in equation 7, the term between brackets can be seen as a special case of equation 9 and therefore:

$$\left(\frac{\delta \omega}{\delta v(\vec{r})} \right)_N = -dN_{\max} f^+(\vec{r}) \quad (10)$$

The relation becomes exact when $dN_{\max} = 1$. Whence, by using the result obtained in equation 10, equation 4 reads:

$$\frac{d\omega}{d\xi} = -dN_{\max} \int f^+(\vec{r}) \left(\frac{\delta v(\vec{r})}{d\xi} \right) d\vec{r} \quad (11)$$

It is well established that the electron-affinity is related to the electrophilic Fukui function $f^+(\vec{r})$ through the following relation:

$$dA \approx - \int f^+(\vec{r}) \delta v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (12)$$

It is therefore obvious that the right hand side of equation 8 describes the variation of the energy of the electrophilic Fukui function when the external potential is modified. So, from equation 8, it can be theorized that the electrophilicity index profile and Electron affinity profile would provide the very same information:

$$\frac{d\omega}{d\xi} \approx dN_{\max} \left(\frac{dA}{d\xi} \right) \quad (13)$$

If the relaxation effects are not decisive, the use of the Koopmans' theorem³⁶ leads to:

$$\left(\frac{d\omega}{d\xi}\right) = -dN_{\max} \frac{dE_{LUMO}}{d\xi} \quad (14)$$

A relation with the LUMO's energy is thus found.

Actually, there are alternative ways to derivate equations 14 and 15. For instance by starting from equation 8 in which the first term of the right hand side can be identified to the variation of the chemical potential during the process, while the second is the variation of the chemical hardness. Equation 8 can be therefore written as follows:

$$\frac{d\omega}{d\xi} = -dN_{\max} \left[\frac{d\mu}{d\xi} + \frac{1}{2} dN_{\max} \frac{d\eta}{d\xi} \right] \quad (16)$$

It has been showed by Herrera and Toro-Labbe³⁷ that the Reaction Electron Flux (REF) defined as the variation of the chemical potential with respect to the reaction coordinate $\left(J(\xi) = \frac{d\mu}{d\xi} \right)$ is a powerful index to help unraveling the mechanism of a chemical reaction. Specifically, the REF can identify the stage in which the electronic exchange between two chemical fragments takes place. Besides, it is also well established that the chemical hardness represents the resistance to charge transfer. The hardness profile indicates how reluctant the system is to exchange electrons. It can therefore be expected that the electrophilicity index profile would be an interesting descriptor of the charge transfer process of a chemical reaction. Within the finite difference approximation, the chemical potential and absolute hardness are given by the following expressions:

$$\mu = -\frac{1}{2}(I + A) \text{ and } \eta = (I - A)$$

By substituting those expressions in equation 9, one gets:

$$\frac{d\omega}{d\xi} = -dN_{\max} \left[\frac{1}{2} \frac{dI}{d\xi} (dN_{\max} - 1) - \frac{1}{2} \frac{dA}{d\xi} (dN_{\max} + 1) \right] \quad (17)$$

Obviously, when $dN_{\max} \rightarrow 1$, then equation 17 reads: $\frac{d\omega}{d\xi} \approx \frac{dA}{d\xi}$.

The condition needed, namely that $dN_{\max} \rightarrow 1$, has already been encountered and implies that the chemical potential and the chemical hardness must be close to each other ($|\mu| \approx \eta$) which is regularly the case.

A third way consists to rewrite equation 16 as followed:

$$\frac{d\omega}{d\xi} = -dN_{\max} \left[\frac{d}{d\xi} \left[\mu + \frac{1}{2} \eta dN_{\max} \right] - \frac{1}{2} \eta \frac{d}{d\xi} [dN_{\max}] \right] \quad (18)$$

Assuming again that the quantity dN_{\max} remains almost constant during the chemical process and that its value is closed to 1, then equation 18 becomes:

$$\frac{d\omega}{d\xi} = -\frac{d}{d\xi} \left[\mu + \frac{1}{2} \eta \right] \quad (19)$$

By replacing the chemical potential and the absolute hardness by their expressions within the finite approximation approximation, one gets:

$$\frac{d\omega}{d\xi} = \frac{dA}{d\xi} \quad (20)$$

Once the relation between the electrophilicity index and the electron affinity or LUMO's energy is established, one can examine the consequence on the profiles. From equation 15 and 16, it is obvious that the extrema of the electrophilicity index and those of the electron affinity or the LUMO have to coincide along the reaction coordinates.

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\omega}{d\xi} \right) = 0 &\Rightarrow -\frac{dE_{LUMO}}{d\xi} = 0 \\ \left(\frac{d\omega}{d\xi} \right) = 0 &\Rightarrow \frac{dA}{d\xi} = 0 \end{aligned}$$

So, in the next section, electrophilicity index profiles, and LUMO energy profiles are compared to check the validity of the above theoretical developments. In each case the quantity dN_{\max} will be assessed to check whether its values are close to 1 or, at the very least, almost constant during the chemical process. The analyses are performed in relation with the MEP.

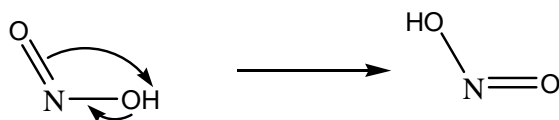
IV – Comparison between Electrophilicity Index and LUMO Energy Profiles.

It has been shown in the previous section that the variations of electrophilicity index and electron affinity or LUMO energy during a chemical process should be the same except when either the relaxation effects are important or the quantity dN_{\max} wildly varies during the process. In this part, reactions of different kind are used to check whether or not this statement holds. In the ongoing discussion all the profiles taken as examples have been the main subject of papers already published. Thus, computational details will be given within the discussion. In a first part (A), prototropies of two molecules are studied. The first one corresponds to the prototropy happening on HONO molecule. The second one is the prototropy occurring in the HSNO molecule yielding the production of HONS. In a second part (B) more complex chemical processes are analyzed, such as the first step of the cytosine deamination or the oxidation of methanol by copper oxides. As the aim of this part is to make a comparison between the electrophilicity index and either the LUMO's energy or the electron-affinity, the average gap between the quantities and the standard deviation are calculated to check the similarity or the dissemblance of the profiles.

A- Prototropy Reactions

IV-A.1. The HONO Prototropy

The HONO prototropy is a quite specific reaction in which the reactant and the product are the very same molecule, as can be seen in scheme 1. Consequently, all the index profiles are bound to be symmetric with respect to the position of the transition state.



Scheme 1: Chemical Equation of HONO prototropy

For this reaction the available data have been borrowed from a paper by Herrera and Toro-Labbé³⁸. In their paper, the calculations were performed at the B3LYP/6-311G(d,p) level of theory which is quite sufficient to obtain accurate results. In Figure 1 both the electrophilicity index, calculated using frontier orbital energy, and the profile of the quantity $[-E_{LUMO}]$ are represented. It can be seen that the shapes of the profiles look very similar. In Figure 2 the electrophilicity index is then plotted with respect to $[-E_{LUMO}]$ to check how close those quantities are. Undoubtedly, a linear relation between those quantities exists. The correlation coefficient is of $R^2 = 0.9998$. Interestingly, the correlation between the electrophilicity index profile and the LUMO energy can also be assessed through statistical data. In this case, the gap between these quantities is 8.10eV and the standard deviation is 0.46eV. This excellent correlation is partly due to the fact that dN_{max} is almost constant during the whole process. Its value is closed to 2 electrons, with an average value of 1.92e, and the standard deviation is about 0.02e. Consequently, for this case the electrophilicity can be measured with either the LUMO's energy or the electrophilicity index with equal efficiency.

Interestingly, the electrophilicity index is maximal at the transition state and minimal for both the reactant and product. This is of course totally consistent with what is expected from the MEP. Obviously the same trend is observed when the electrophilicity is assessed from the LUMO's energy. Indeed the LUMO's energy is at the highest for the reactant and product while it becomes lowest and lowest when the system evolves towards the transition state. This is also consistent with the MEP.

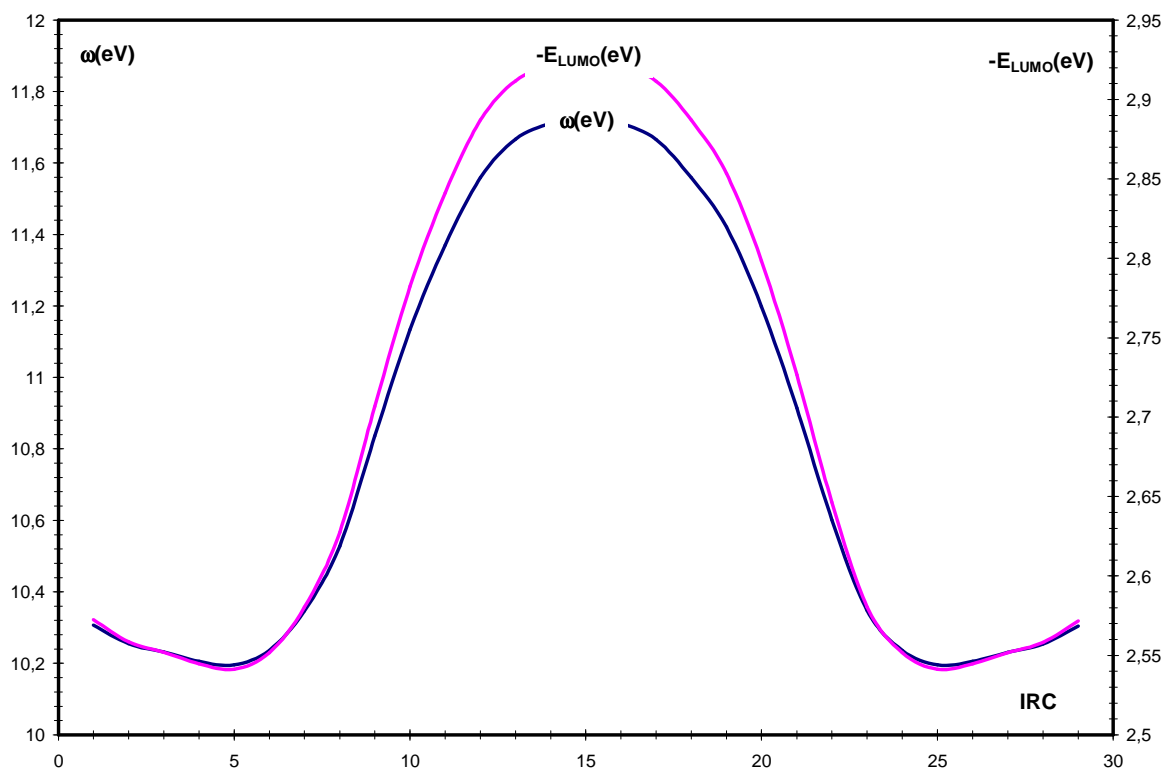


Figure 1: Evolution of the Electrophilicity index and $[-E_{LUMO}]$

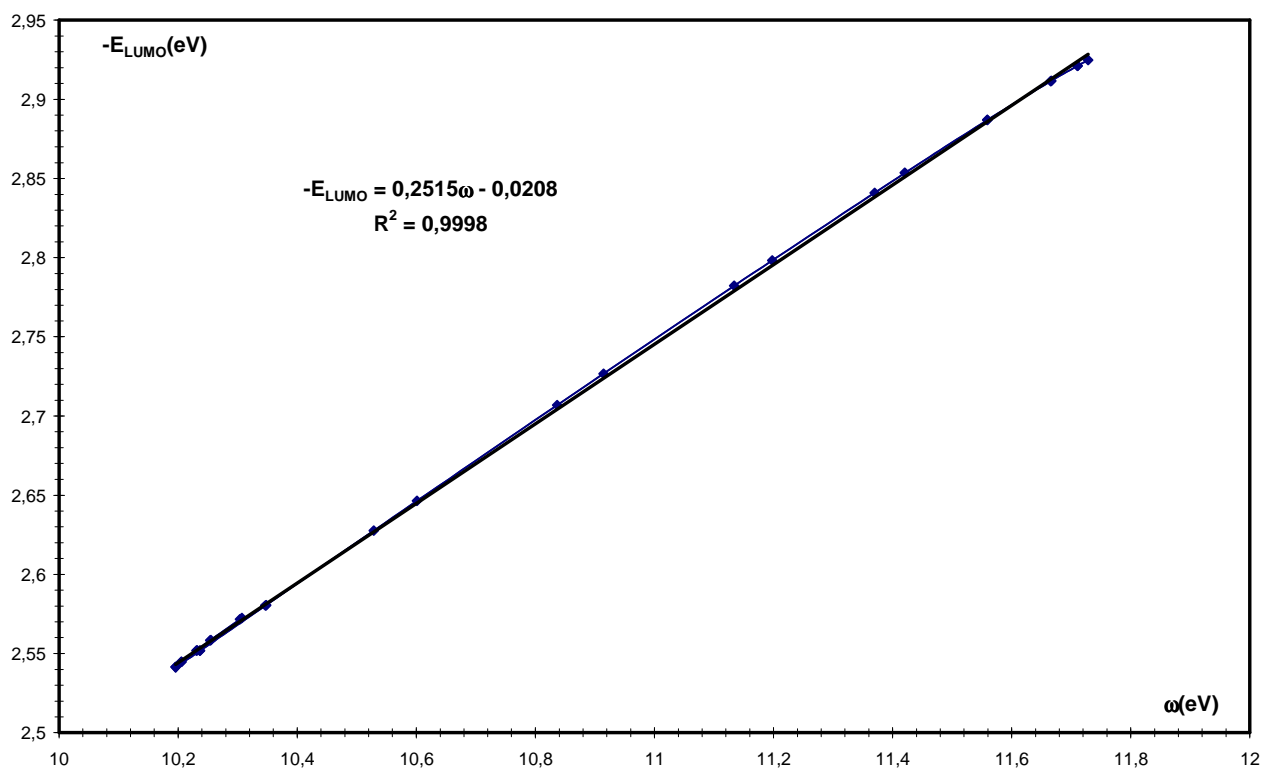
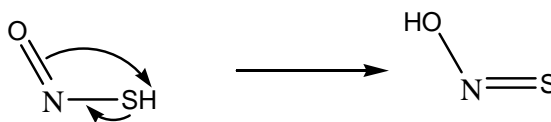


Figure 2: $-E_{LUMO}$ plotted versus ω

IV-A.2. The HSNO Prototropy

The HSNO prototropy is very similar to the HONO one. The main difference is that the reactant and the product are different species. It can be expected that HONS isomer is more stable than SHNO isomer. This can be predicted from the Hard and Soft Acids and Bases Principle³⁹ by considering that oxygen is harder than sulfur. Therefore, the hard hydrogen atom should have a better affinity for oxygen than for sulfur. The chemical equation of the process is given in scheme 2.



Scheme 2: Chemical Equation of the HONO prototropy

Just like for the HONO prototropy, this reaction has also been investigated by Toro-Labbé and coworkers⁴⁰ through the combined use of the REF (Reaction Electronic Flux) and the Reaction force. The data have been collected from this reference in which the calculation have been performed at B3LYP/6-311G(d,p) level of theory. The electrophilicity profile and the LUMO's energy profile are both represented in figure 3. Again both profiles look very similar, and consequently both quantities seem to provide the very same information. To assess how close the curves are, both quantities have been plotted with respect to one another. (see Figure 4). The linear correlation, even though not as excellent as in the previous case, is still quite good. Indeed, the correlation coefficient is $R^2 = 0.9823$. For this case the average value of dN_{\max} is about 1.36 electrons and is rather constant during the process since the standard deviation is of 0.12e.

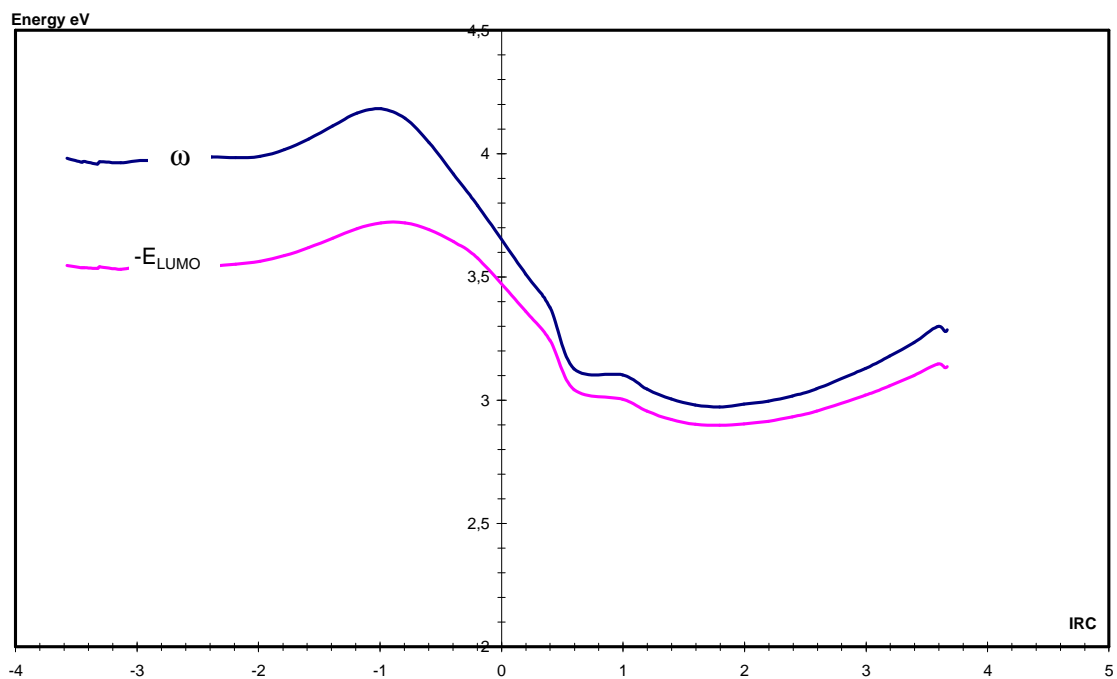


Figure 3: Evolution of the Electrophilicity index and $-E_{LUMO}$

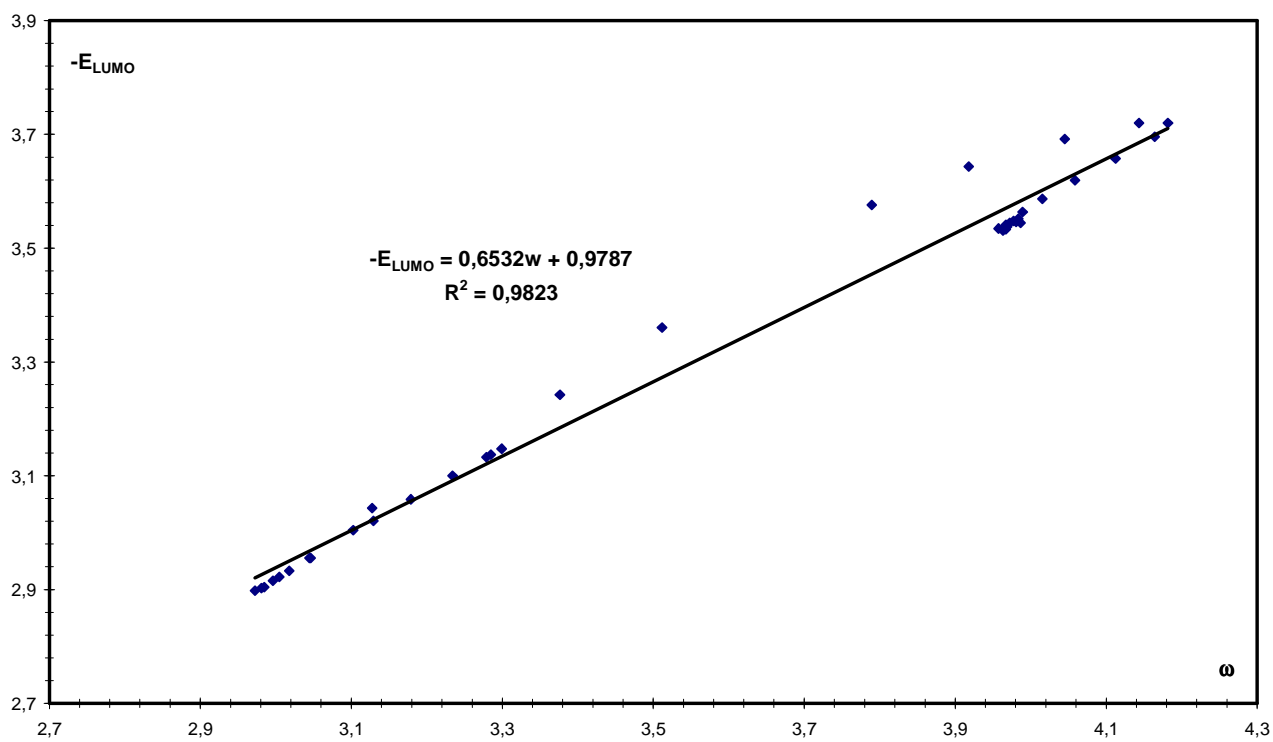


Figure 4 dE_{LUMO} plotted versus ω

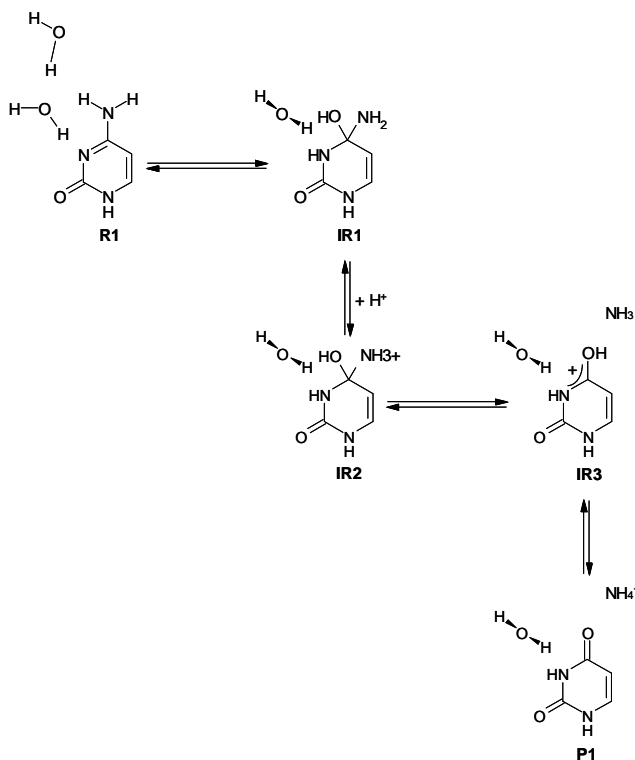
It is worth noticing that the evolution of the electrophilicity complies again with the MEP in this reaction. The electrophilicity is lower for the more stable specie, namely HSNO isomer, than for SNOH. However, the position where the electrophilicity, evaluated by either the electrophilicity index or LUMO energy, is the highest does not correspond to the transition state. The position with the highest value is reached before the transition state, at around $\xi = -1$. Interestingly, from reference 40, one can learn that this coordinate is the one corresponding to the minimum of the reaction force, defined as $F = -\frac{dE}{d\xi}$, and happens to be the beginning of the charge transfer. Indeed, starting from this coordinate, Toro-Labbé and coworkers have observed a strong decreasing of the N=O bond population and simultaneous increase of the N=S bond population. It can therefore be stated that both the electrophilicity index and the LUMO energy provide the same kind of information about the position of the charge transfer and the reactivity of each species.

The two examples already discussed are proton transfers, which are rather simple chemical processes. In the following discussion more complex reactions are studied. The first one is the first step of the cytosine deamination. This step is pretty complex since it involves a double proton transfer followed by a hydroxyl anion attack on a carbon. The second studied reaction is the oxidation by copper oxide of methanol. Again, this reaction has a complex mechanism and is a good test to check the validity of the concepts developed in part 2.

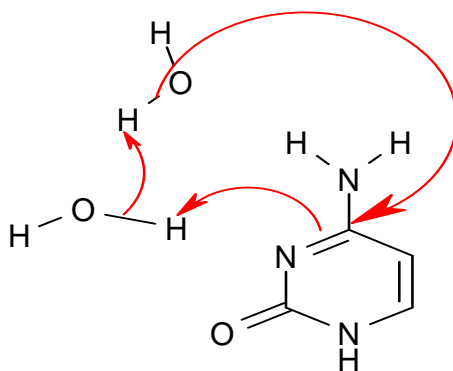
B- Complex Reactions

IV-B.1. The Deamination of cytosine

The cytosine deamination is a biochemical reaction yielding the replacement of a cytosine base by uracyl base within DNA. The rate constant of this reaction is pretty low for cytosine, but can be ten thousand folds higher when the C5-C6 double bond of the cytosine is saturated. Interestingly, the saturation of the C5-C6 bond occurs quite frequently, for instance well cells are exposed to UV lights. So, the mechanism and the parameters that govern the reactivity and selectivity of this reaction are of great importance for the biochemist. This reaction has then been widely studied through both experimental^{41,42,43} and theoretical^{44,45} methods. The reaction mechanism is now well understood and presents four steps. The first step consists in an assisted aromatic nucleophilic addition of a water molecule on cytosine. Afterwards, a protonation of the exocyclic amino group induces its elimination as an ammoniac molecule. Finally the deprotonation of the exocyclic hydroxyl group leads to the subsequent formation of the uracyl base. This mechanism is summarized in Scheme 3.



Scheme 3 : Mechanism of the Hydrolytic deamination of cytosine.



Scheme 4 : Mechanism of the double proton transfer.

The first step of this reaction has been closely investigated by Labet et al⁴⁶. It is quite a complex chemical process that involves a double proton transfer between the cytosine and two water molecules⁴⁷. During this step, the hydroxyl anion formed during the proton transfer, attacks the carbon C4 of cytosine. The carbon C4 is the one bearing the exocyclic amino group. The whole process progresses through a concerted though asynchronous step. The mechanism of this step is schematically represented in scheme 4. Consequently it will be interesting to verify if both LUMO's energy and electrophilicity index profiles are similar. It will also be interesting to check whether this step complies with the Minimum Electrophilicity Principle. Whence, the LUMO energy and the electrophilicity index profiles have been plotted with respect to the reaction coordinate. (See figure 5) Again it can be seen that both profiles are identical. The correlation between both quantities has been assessed by plotting the LUMO's energy with respect to the electrophilicity index. As can be seen the plot is linear with a correlation constant of $R^2=0.9936$. This excellent correlation is likely due to the fact that the value of dN_{\max} is almost constant during the chemical process. Indeed, its average value is about 0.7electron while the standard deviation is of 0.15e. Thus the correlation between the electrophilicity index and the LUMO energy stands again.

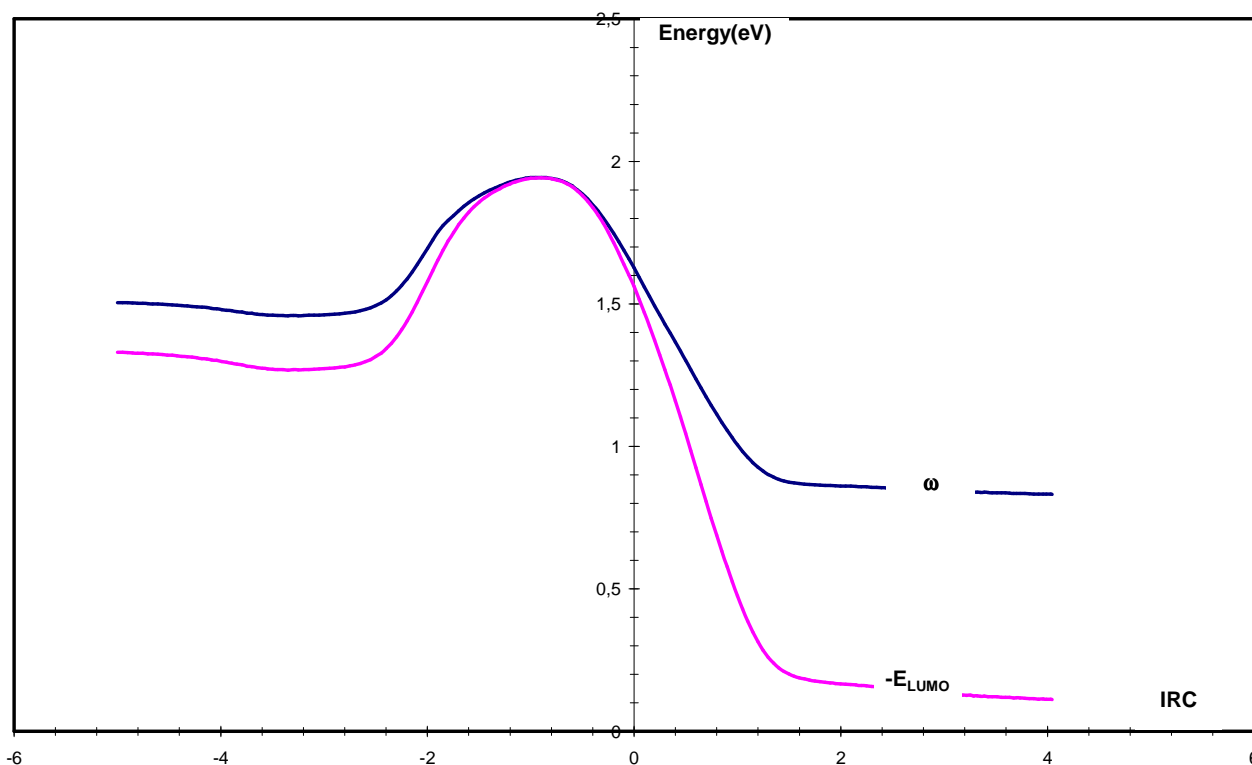


Figure 5: Evolution of the Electrophilicity index and $-E_{LUMO}$

Further in the analysis of the profile, it appears that both the reactant and the product are minima of the electrophilicity profile regardless the way it is assessed. However, both quantities indicate that the product has the lowest electrophilicity even though it has not the lowest energy. This is clearly a case in which the MEP fails. But one knows that the MEP regularly encounters cases in which it is not followed. Nevertheless, the electrophilicity profile is not worthless. Indeed, both electrophilicity index and LUMO energy profiles displays a maximum before the TS, at a reaction coordinate around -1. Form reference 43, one observes that this point coincides with the position of the hydroxyl attack on C4 of cytosine, namely the position where the charge transfer is likely to be at its utmost. Indeed, the two others chemical process are two proton transfers and induce less changes in electron density than the creation of a carbon-oxygen (C-O) bond. So even though the MEP is not followed, the position of the higher electrophilicity plainly indicates the coordinate at which the charge transfer takes place.

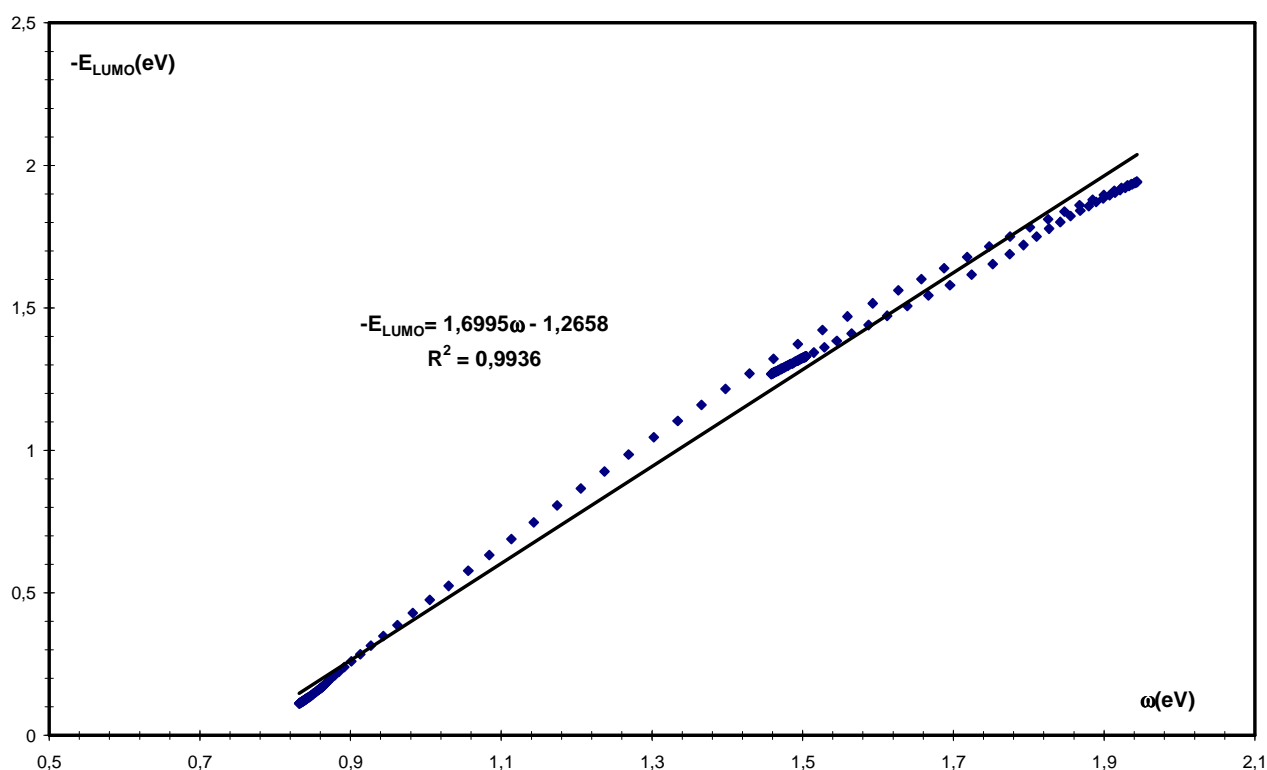
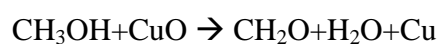


Figure 6: dE_{LUMO} plotted versus ω

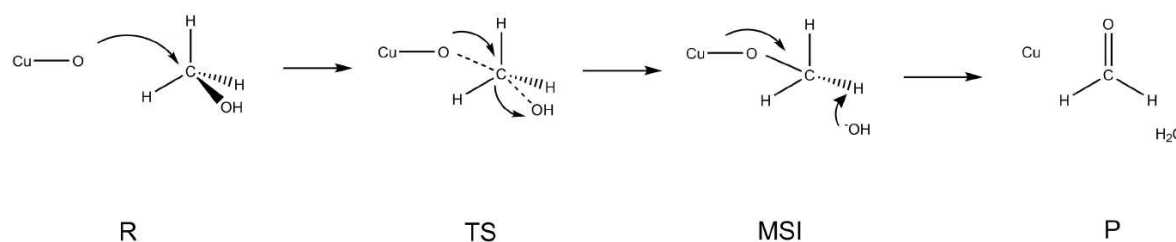
IV-B.2. Oxidation of methanol by copper oxide

The oxidation of methanol by copper oxide yields formaldehyde, plain copper and a water molecule. This chemical reaction is potentially important in the search of flexible and renewable sources of chemical substitute to fossil fuels. This reaction has been theoretically studied by Toro-Labbé et al⁴⁸, amongst other. The chemical equation for this reaction is:



However, the chemical equation does not reflect the chemical process. Indeed, even though the reaction is a one step process, the way methanol is transformed into formaldehyde is rather complex.

The reaction begins by the attack of the copper oxide oxygen on the carbon of the methanol through a Nucleophilic Substitution like process in which the hydroxyl group is the nucleofuge. This is immediately followed by the removal of a hydrogen atom by the hydroxyl anion yielding the formation of the water molecule. In the meantime the copper atom leaves CH_2OCu moiety generating formaldehyde. All those processes are performed in a single asynchronous concerted step. The way the reaction is carried on is summarized in scheme 5.



Scheme 5: Mechanism of the methanol oxidation

The figure 7 displays the electrophilicity index profile and the opposite of the LUMO energy profile along the reaction coordinate. It can be seen that the two profiles are very similar. The electrophilicity index and the opposite of the LUMO energy are almost constant until about the coordinate $\xi = 5$. Then both profiles reach a maximum at $\xi = 6.6$. Afterward, the values of both quantities decrease and reach their minimum for the product. Even though the profiles look similar there is a petty linear correlation between both quantities as can be observed in figure 8. As discussed in the theoretical part, a good linear correlation between the electrophilicity index and the opposite of the LUMO energy requires the quantity dN_{\max} to be almost constant during the whole process. This is not the case for this reaction since the average value is $3.32e$ with a standard deviation of $1.23e$. Actually, it can be seen from Figure 8 that the quantity dN_{\max} is almost constant before and after the coordinate $\xi = 6.6$. Around the latter coordinate the quantity dN_{\max} wildly varies. Therefore one can expect a good correlation between the electrophilicity index and the LUMO's energy before and after the coordinate $\xi = 6.6$. As can be seen in figures 9 and 10 the linear correlations are indeed quite good with correlation coefficient of 0.9456 and

0.9714 respectively before and after $\xi = 6.6$. Those excellent correlation probably explain why the profiles of $-E_{\text{LUMO}}$ and electrophilicity index look similar.

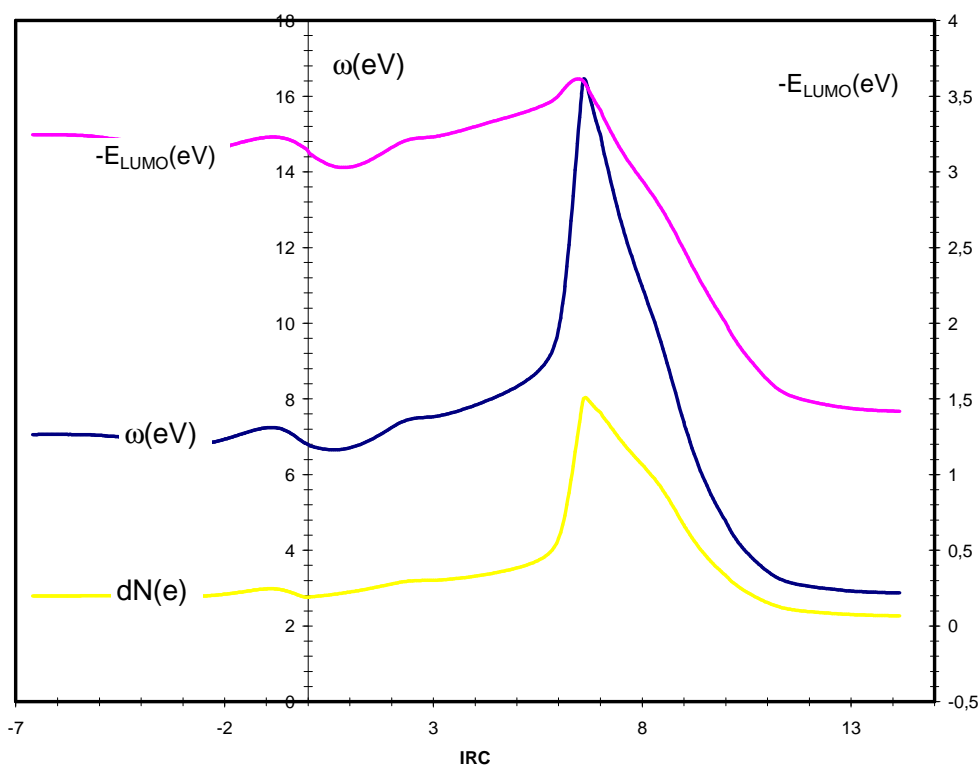


Figure 7: Evolution of the Electrophilicity index and $-E_{\text{LUMO}}$

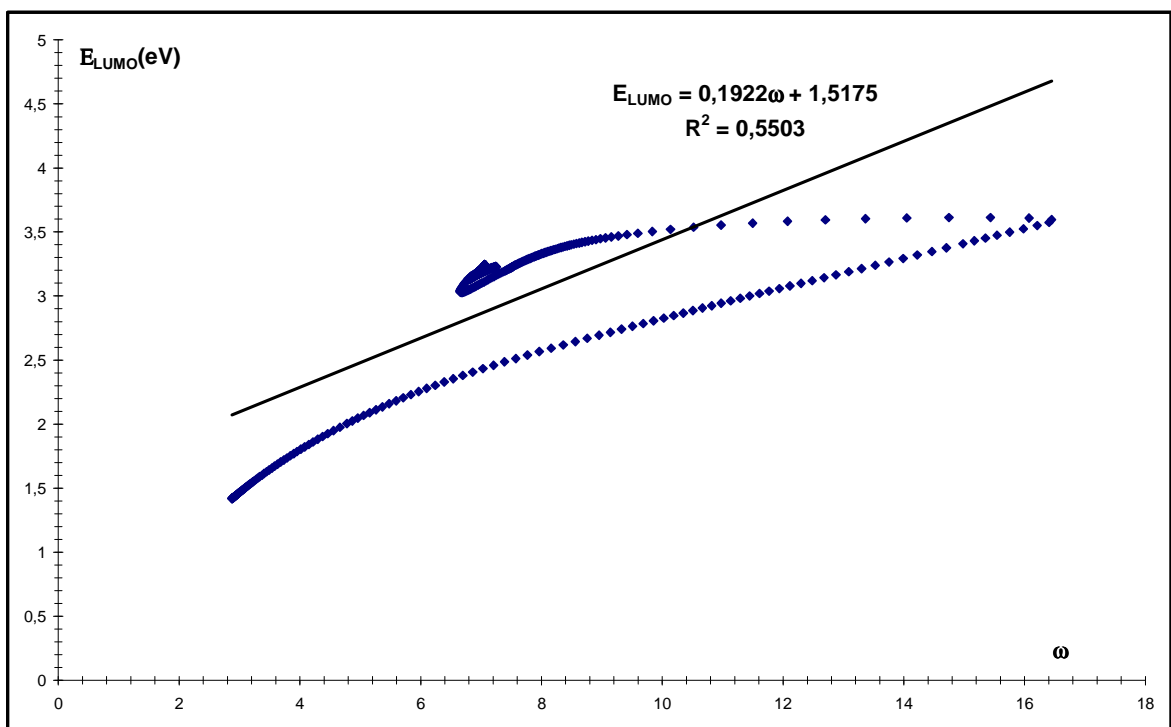


Figure 8: dE_{LUMO} plotted versus ω

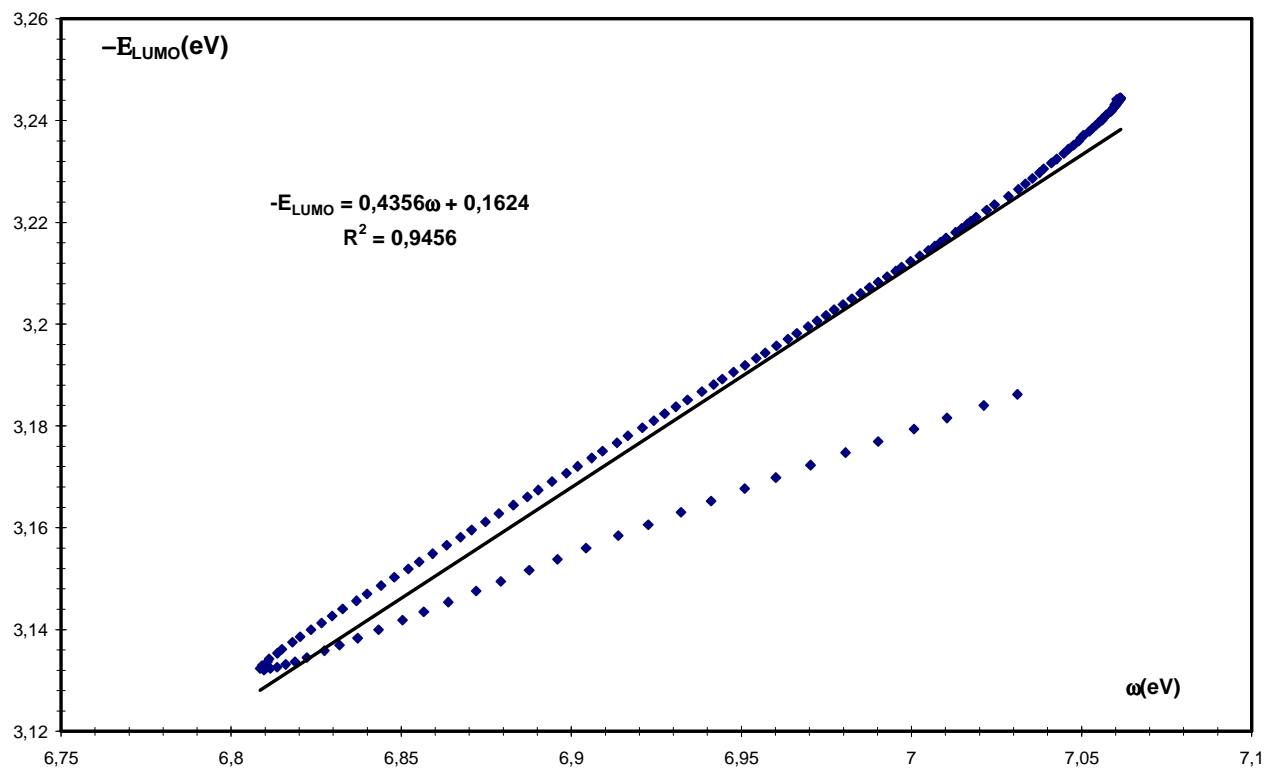


Figure 9: $-E_{LUMO}$ plotted versus ω (before $\xi=6.6$)

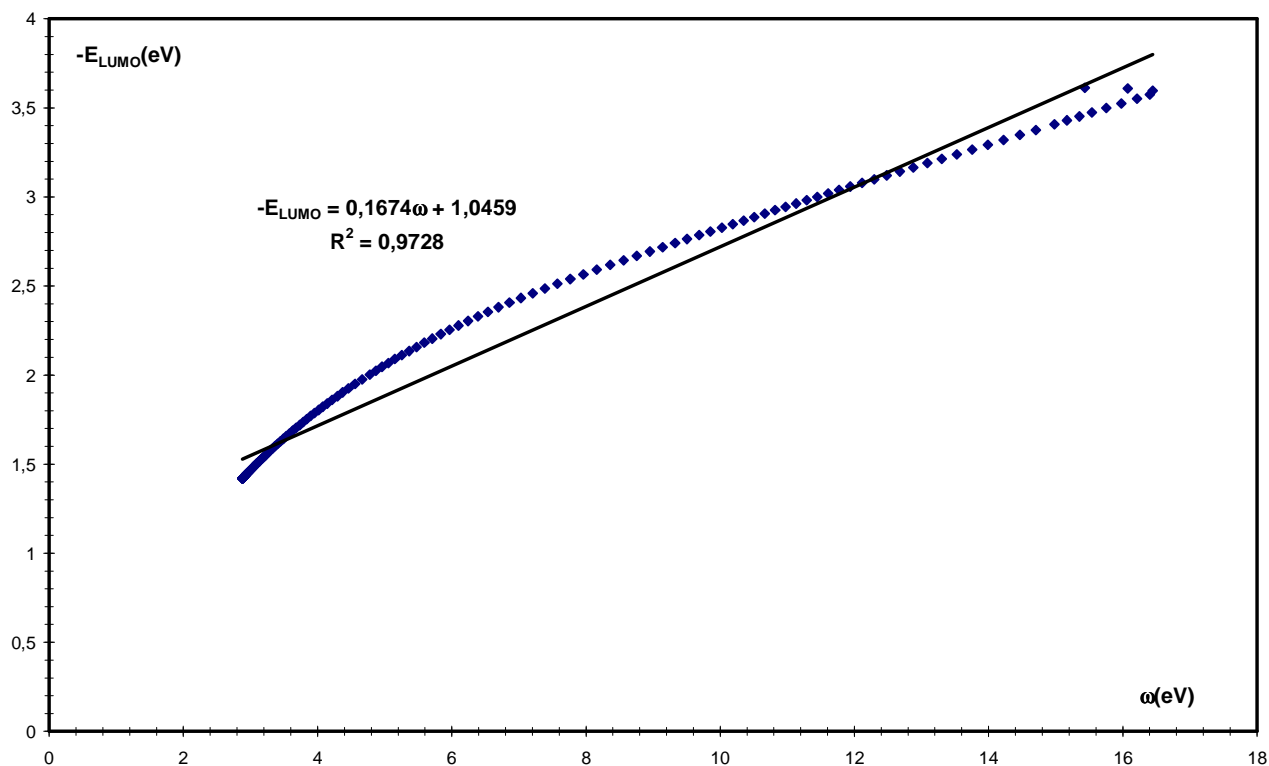


Figure 10: $-E_{\text{LUMO}}$ plotted versus ω (after $\xi=6.6$)

It is worth noticing that this reaction complies with the MEP. Indeed the calculation performed by Toro-Labbé et al show that the energy of the products is lower than that of the reagents. Thus the Electrophilicity profiles point the way the reaction is carried on. On another extend it is obvious that the maximum of the electrophilicity profiles, assessed by either the electrophilicity index or the opposite of the LUMO energy; is not located on the transition state. The maximum is reached for the coordinate $\xi = 6.6$. Interestingly the electrophilicity profile totally line up with the Mulliken charge profile calculated for the copper (see reference 48). Actually, the reduction of the copper takes place from $\xi = 6.6$ till the coordinate of the product. This means that again for this case, the maximum of the electrophilicity index and LUMO energy, even though not located straight at the transition state, indicated the point where the main charge transfer takes place.

V. Concluding remarks

In this paper, it has been demonstrated that the electrophilicity index and the opposite of the LUMO energy are linked by a quite simple mathematical relation. This relation shows that the two quantities have to display the same profiles along the reaction path as long as the quantity dN_{\max} remains almost constant. . Even when dN_{\max} exhibits a wide variation, and that none linear correlation can be found, the profiles of both quantities remain still relatively similar. This implies that the electrophilicity can be assessed, with the same efficiency, by either the electrophilicity index or the LUMO energy. Besides tests based upon different chemical processes indicate that the maximum of the electrophilicity profiles is meaningful. Indeed the maximum always point precisely where the main charge transfer stage takes place. Interestingly, for the chemical reactions investigated, the main charge transfer stage rarely line up with the transition state.

-
- ¹ Ingold, C. K. *J. Chem. Soc.* **1933**, 1120
- ² Ingold, C. K. *Chem. Rev.* **1934**, *15*, 225.
- ³ Liu, S. *In Chemical Reactivity Theory: A Density Functional View*, Chattaraj, P.K. Ed. Taylor and Francis: Boca Raton, **2009**, chapter 15.
- ⁴ Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 782.
- ⁵ Fukui, K. ; Yonezawa, T.; Nagata, C. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*(1), 174.
- ⁶ Fukui, K. ; Yonezawa, T.; Nagata, C. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1954**, *27*, 423.
- ⁷ Fukui, K. ; Yonezawa, T, Shingu, J. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*(4), 722.
- ⁸ Koopmans, T. *Physica* **1931**, *1*, 104
- ⁹ Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793.
- ¹⁰ Gazquez, J.L. *J.Mex. Chem. Soc.* **2008**, *52*, 3.
- ¹¹ Ayers, P.W. ; Andeson, J.S.M ; Bartolotti, L.J. *Int. J; Quantum. Chem.* **2005**, *101*, 520.
- ¹² Liu, S. *Acta. Phys. Chem. Sin.* **2009**, *25*, 1.

-
- ¹³ Chermette, H. *J. Comput. Chem.* **1999**, 20, 129.
- ¹⁴ Parr, R. G.; Szentpaly, L. v.; Liu, S.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1922.
- ¹⁵ Chattaraj, P.K. *Ind. J. Phys. Proc. Ind. Natl. Sci. Acad. Part A* **2007**, 81, 871.
- ¹⁶ Noorizadeh, S. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, 20, 514.
- ¹⁷ Noorizadeh, S. *Chin. J. Chem.* **2007**, 25, 1439.
- ¹⁸ J.L. Vignerese, J.L. ; Duley, S. ; Chattaraj, P.K. *Chem. Geol.* **2011**, 287, 102
- ¹⁹ Morell, C.; Labet, V.; Grand, A.; Chermette, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 3417.
- ²⁰ Noorizadeh, S.; Shakerzadeh, E. ; *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2008**, 868, 22
- ²¹ Chaquin, P. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 458, 231
- ²² Chattaraj, P.K.; Giri, S. *Indian. J. Phys.* **2007**, 81, 871
- ²³ von Szentpaly, L. *J. Phys. Chem. A* [dx.doi.org/10.1021/jp203319y](https://doi.org/10.1021/jp203319y)
- ²⁴ Chattaraj, P.K.; Sarkar, U.; Roy, D.B. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2065
- ²⁵ Giri, S.; Chakraborty A.; Chattaraj, P.K. *J. Mol. Model.* **2011**, 17, 777
- ²⁶ Giri, S.; Chakraborty A.; Chattaraj, P.K. *Struct. Chem.* **2011**, 4, 823
- ²⁷ Kokalj, A. ; Kovacevic, N. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 507, 181
- ²⁸ Giju, K. T.; De Proft, F.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2925.
- ²⁹ Parr, R.G.; Donnelly, R.A.; Levy, M.; Palke, W.E. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 3801
- ³⁰ Parr, R.G. ; Pearson, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512
- ³¹ Maynard, A. T.; Huang, M.; Rice, W. G.; Covell, D. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1998**, 95, 11578.
- ³² Parr, R.G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4049-4050
- ³³ Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A.; *J. Phys. Chem. A.* **2005**, 109, 205-212.
- ³⁴ Ayers P.W. *J. Math. Chem.* **2008**, 4, 285.
- ³⁵ Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A. *Chem. Phys. Lett* **2006**, 425, 342.
- ³⁶ Koopmans, T. *Physica* **1931**, 1, 104

-
- ³⁷ Herrera, B.; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5921-5926
- ³⁸ Herrera, B. ; Toro-Labbé, A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1830-1836
- ³⁹ Pearson, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533
- ⁴⁰ Gutiérrez-Oliva, S.; Herrera, B.; Toro-Labbé, A.; Chermette, H. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1748
- ⁴¹ Shapiro, R.; Klein, R. S. *Biochemistry* **1966**, *5*, 2358–2362.
- ⁴² Lindhal, T.; Nyberg, B. *Biochemistry* **1974**, *13*, 3405–3410.
- ⁴³ Wang, R. Y.; Kuo, K. C.; Gehrke, C. W.; Huang, L. H.; Ehrlich, M. *Biochim. Biophys. Acta* **1982**, *697*, 371–377.
- ⁴⁴ Labet, V.; Grand, A.; Morell, C.; Eriksson, L.A. *Theo. Chem. Account* **2008**, *120*, 429
- ⁴⁵ Labet, V.; Morell, C.; Grand, A.; Toro-Labbé, A.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11487
- ⁴⁶ Labet, V.; Morell, C.; Grand, A.; Erickson, L.A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2379
- ⁴⁷ Labet, V.; Morell, C.; Toro-Labbé, A.; Grand, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4142
- ⁴⁸ Ceron, M.L. ; Herrera, B. ; Araya, P. ; Garcia, F. ; Toro-Labbé, A. *J. Mol. Model.* DOI 10.1007/s00894-010-0859-5

Influence of the monoclinic and tetragonal zirconia phases on the water gas shift reaction. A Theoretical Study.

María Luisa Cerón^{†,‡}, Barbara Herrera[‡], Paulo Araya[†], Francisco Gracia[†] and Alejandro Toro-Labbe^{‡1}.

[†]Laboratorio de Catálisis, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile,

[‡]Laboratorio de Química Teórica Computacional (QTC), Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Correo 22, Santiago, Chile. CIMAT

Abstract.

We present a theoretical study of the water gas shift reaction taking place on zirconia surfaces modelled by monoclinic and tetragonal clusters. In order to understand the charge transfer between the active species, in this work we analyze the influence of the geometry of monoclinic and tetragonal zirconia using reactivity descriptors such as electronic chemical potential and molecular hardness.

¹Corresponding author, email: atola@uc.cl

1 Introduction

The water gas shift reaction $CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2$ is an excellent via for elimination of carbon monoxide in methanol synthesis and decomposition. This reaction occurs at high temperatures on zirconia (ZrO_2) catalytic surfaces.¹ The catalytic activity of $Cu - ZrO_2$ catalysts depends on the polymorphic structure of ZrO_2 supporting the copper active species.¹ Activity of copper supported on tetragonal ZrO_2 is much higher than when supported on monoclinic ZrO_2 .³ Therefore in the water gas shift reaction, the influence of the crystalline structure plays an important role in the activity of the catalyst since intermediates species like formates appear to be interacting with the zirconia support while copper is more active in the dehydrogenation step of the reaction.⁴ About the bonding of intermediates species, the tetragonal support $tZrO_2$ present bonds less stable linked to the surface, whereas in monoclinic support $mZrO_2$ may lead to quite stable intermediates attached to the surface,^{4,5} this would explain why it is better in the production of CO_2 and H_2O in support $tZrO_2$ than support $mZrO_2$.

Experimentally it has been observed that the differences between the monoclinic and tetragonal support zirconia can be attributed to the high reactivity of the hydroxyl groups^{6,7} attached to the zirconia surface and to anionic defects⁶ on them; the latter are mostly found on $mZrO_2$ allowing the generation of bidentate formate groups facilitating the CO adsorption and the formation of stable intermediates.⁶

In this work we provide a new viewpoint to understand the charge transfer process taking place between the adsorbates of the water gas shift reaction in gaseous state and the $mZrO_2$ and $tZrO_2$ supports; the idea is to establish the role of the adsorption and desorption processes. From density functional theory (DFT)⁸ it is possible to find rigorous mathematical definition of reactivity descriptors such as chemical potential (μ), electronegativity (χ) and hardness (η).⁸⁻¹⁴ These descriptors are well established global quantities in chemical reactivity studies and are going to be used in this work to characterize the interaction between adsorbates and the clusters of zirconia to characterize the electronics effects observed in these systems.¹⁵

In the next section we present a summary of the theoretical elements we use here and the details of the calculations; Sec. 3 is devoted to the results and discussion; and in Sec. 4 few concluding remarks are drawn.

2 Theoretical Background

In DFT the chemical potential, a global electronic property, describes the reactivity of molecular systems, it is defined as:⁸⁻¹²

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\mathbf{r})} = -\chi \quad (1)$$

where (χ) is the electronegativity.^{10,11} This descriptor represents the escaping tendency of the electronic cloud from equilibrium.⁹ The second derivative of the energy is known as the chemical hardness, which can be interpreted as the resistance of a chemical system to deform its electronic distribution, it is given by:⁸⁻¹²

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 N} \right)_{v(\mathbf{r})} \quad (2)$$

Both properties can be obtained numerically through the use of the finite difference approximation^{8,16} and Janack's¹⁷ theorem, these lead to the following working expressions for μ and η :

$$\mu = -\frac{I + A}{2} \approx \frac{\epsilon_L + \epsilon_H}{2} \quad (3), \quad \eta = \frac{I + A}{2} \approx \frac{\epsilon_L - \epsilon_H}{2} \quad (4)$$

where I is the first ionization potential, A is the electron affinity, ϵ_H is the energy of the highest-occupied molecular orbital (HOMO) and ϵ_L is the energy of the lowest-unoccupied molecular orbital (LUMO).

A quantitative estimation of the charge transfer between reacting species A and B is given by:^{12,13}

$$\Delta N = \frac{1}{2} \frac{(\mu_A - \mu_B)}{(\eta_A + \eta_B)} \quad (3)$$

For a reaction A + B the chemical potential and hardness of the reactants can be estimated through the Sanderson's equalization principle:^{12,13}

$$\mu_R = -\sqrt{(\mu_A \cdot \mu_B)} \quad (4)$$

and

$$\eta_R = \frac{\mu_R}{2} \left(\frac{\eta_A}{\mu_A} + \frac{\eta_B}{\mu_B} \right) \quad (5)$$

where $\{\mu_A, \eta_A\}$ and $\{\mu_B, \eta_B\}$ are the chemical potential and hardness of species A and B, respectively.¹³

3 Computational details

All calculation were performed using the *Gaussian 03 (revision D.02)*¹⁸ package. The clusters representing monoclinic and tetragonal ZrO_2 were built up using x-ray diffraction (DRX) experimental data, they are shown in Figure 1. The OH species attached to the clusters were optimized at the MP2 level with standard 6-31G basis set and Lanl2DZ pseudopotential¹⁹⁻²¹ on zirconium leaving fixed the coordinates of the isolated clusters. While the single point calculations were performed at the HF level.

4 Results and Discussion

4.1 Hydroxyl group in monoclinic and tetragonal clusters

Figure 1 displays models for the different types of ZrO_2 and Figure 2 shows models for the hydroxyl groups adsorbed on $mZrO_2$ and $tZrO_2$. The OH arrangements named $(OH)_I$, $(OH)_{II}$ and $(OH)_{III}$, represent apical, bridged and three fold coordination to Zr atoms, respectively. Vibrational frequencies and force constants calculated at the Hartree-Fock level, for the hydroxyl groups are reported in Table 1, it can be observed that they decrease with the coordination of the hydroxyl group indicating that OH with a lower coordination is more firmly attached to ZrO_2 and is less deformable than others with highest coordination. This is in agreement with the experimental results of acidity of the hydroxyl groups showing that the tetragonal system is the most acid; experimental data

is thus consistent higher force constants observed in the $(OH)_I@mZrO_2$ systems.⁴ As a second observation, Table 1 shows the acidity behavior of the different types of OH's, where the force constants decrease with the coordination of the ZrO_2 indicating that the Zr-OH single bond is quite strong and slightly deformable; in contrast, double and triple coordination increases the acidity making the hydroxyl much more reactive. The values for the frequencies obtained are consistent with the experimental data:²² $(OH)_I@mZrO_2$ vibrate between 3733 cm^{-1} and 3822 cm^{-1} , $(OH)_{II}@mZrO_2$ lies in the range 3568 cm^{-1} and 3755 cm^{-1} and $(OH)_{III}@mZrO_2$ between 3498 cm^{-1} and 3647 cm^{-1} . In the tetragonal system there is a controversy about the assignment to the coordination species, many authors have assigned a range between⁷ 3390 cm^{-1} and 3733 cm^{-1} . On the other hand, the active species in the infrared spectrum for ZrO_2 systems are $(OH)_{II}$ and $(OH)_{III}$ in both phases commonly reported.^{23,24} However it is possible to observe all the species in both spectrum although $(OH)_I@mZrO_2$ has not been observed.

4.2 Charge transfer in monoclinic and tetragonal clusters

The water gas shift reaction on ZrO_2 can be characterized through the analysis of its two determinant steps: i) adsorption of the reactants and ii) desorption of the products. The following results are going to be discussed based on the two fundamental steps.

4.2.1 Adsorption of Reactants

Figure 3 displays the amount of charge $|\Delta N|$ transferred between the host cluster $mZrO_2$ and $tZrO_2$ and the hydroxyl group. This results show that in clusters with $(OH)_{II}$ and $(OH)_{III}$ the charge transfer is larger in the monoclinic system than in the tetragonal system, large blue bars indicate that the interaction adsorbates-support is stronger in the monoclinic clusters. It should be noticed that the highly coordinated group $(OH)_{III}$ produce a strong interaction with the ZrO_2 leading to stable intermediates adsorbed on both clusters although in monoclinic system this can be even higher.

4.2.2 Desorption of Products

In Figure 4 it can be observed the comparison between $|\Delta N|$ associated to the different OH arrangements in both ZrO_2 . In this part of the reaction it is necessary that the interaction with the support be weak in order to favor the dehydrogenation, therefore a lower charge transfer between species and support should be expected. The results show that red bars are smaller than blue bars indicating that the interaction is weaker in tetragonal clusters than in monoclinic, being this phase the best for the dehydrogenation. In relation with the OH arrangements reactivity it is observed that the hydroxyls groups show the same behavior as in the adsorption but in the desorption the coordination would facilitate the generation of the less stable intermediates which favors dehydrogenation.

4.3 Intermediates and Energies in monoclinic and tetragonal clusters

To evaluate the generation of intermediates on ZrO_2 we consider the clusters $(OH)_{III}@mZrO_2$ and $(OH)_{III}@tZrO_2$ because these species have been observed experimentally through infrared spectroscopy. The mechanisms for adsorption and desorption together with energies involved are reported in Figures 5 and 6.

4.3.1 Adsorption of Reactants

The adsorption of carbon monoxide on the composite clusters $(OH)_{III}@mZrO_2$ and $(OH)_{III}@tZrO_2$ after the adsorption of a water molecule is observed in Figure 5a and Figure 6a respectively. It is possible to note that the monoclinic system forms bidentate intermediates (Figure 5b) with an energy gain of 0.59 eV. This intermediate has been reported as a stable one in the methanol reforming and it is observed⁵ at 1575 cm^{-1} which is quite close to our theoretical result of 1596 cm^{-1} . On the other hand, for the tetragonal system a two-steps adsorption process leads to a stable complex with an energy gain of 0.57 eV. The intermediate is reached after adsorption of CO followed by a rearrangement in which bidentate intermediate (Figure 6c) is generated with an energy loss of +0.84eV,

this intermediate is the same generated in the monoclinic system, and the charge transfer results explain that tetragonal system generate intermediates which are less stable than those on the monoclinic system, this could be in direct relation with the dehydrogenation process because the intermediate-support interactions are weaker and the products are easily detached.

4.3.2 Desorption of Products

The last part of the reaction is the release of H_2 and CO_2 from the surface. The monoclinic system does not release the species (Figure 5d) while in tetragonal system (Figure 6e) the desorption is favored with an energy gain of 0.13eV. This explain the observed charge transfer tendency because the tetragonal system is more stable when it desorbed indicating that the interaction between desorbates-support is weaker in tetragonal than monoclinic phase.

5 Summary

A theoretical study of the influence of the monoclinic and tetragonal zirconia phases on the water gas shift reaction has been presented. Results are in overall agreement with experimental data for the adsorption and desorption process of the species participant in the reaction. It has been found that stable intermediaries are found in monoclinic system, this prevents the release of H_2 and CO_2 ; in the tetragonal system the adsorption is not facilitated but the desorption is favored with an energy gain of 0.13 eV, this results indicate that low charge transfer will generate a less stable intermediates, that will easily allow the desorption process.

Acknowledgments This work was supported by FONDECYT under grants N° 1060590 and N° 11080002, FONDAP Project N°11980002 (CIMAT) and Proyecto VRAID 01/2008. María Luisa Cerón wants to thank Santander-Universia for a Doctoral fellowship.

References

- [1] M. D. Rhodes and A. T. Bell *J. Catal*, vol. 233, pp. 198–209, **2005**.
- [2] R. Farruto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruettinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, and o. Ilinich *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, pp. 1–27, **2003**.
- [3] G. Águila, S. Guerrero, and P. Araya *Catal. Comm*, vol. 9, pp. 2550–2554, **2008**.
- [4] K. Pokrovski, K. T. Jung, and A. T. Bell *Langmuir*, vol. 17, pp. 4297–4303, **2001**.
- [5] S. T. Korhonen, M. Calatayud, and O. I. Krause *J. Phys. Chem C*, vol. 112, pp. 16096–16102, **2009**.
- [6] M. D. Rhodes, K. A. Pokrovski, and A. T. Bell *J. Catal*, vol. 233, pp. 210–220, **2005**.
- [7] W. Hertl *Langmuir*, vol. 5, pp. 96–100, **1989**.
- [8] R. G. Parr and W. Yang *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, vol. New York, p. Oxford University Press, **1989**.
- [9] R. G. Parr and W. Yang *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 46, p. 701, **1995**.
- [10] R.G. Parr and R.G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 105, p. 7512, **1983**.
- [11] C. K. Jorgensen., *Electronegativity. In: K.D Sen (ed) Structure and Bonding: chemical hardness*. Berly, Germany.
- [12] R. Sanderson *Science*, vol. 122, p. 207, **1955**.
- [13] S. Gutiérrez-Oliva, P. Jaque, and A. Toro-Labbé *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, p. 8955, **2000**.
- [14] S. Gutiérrez-Oliva *J. Mol. Model.*, vol. In press, **2010**.
- [15] B. Herrera, A. Toro-Labbé, F. Gracia, and P. Araya *J. Mol. Model.*, vol. 15, p. 405, **2009**.
- [16] P. Geelings, F. De Proft, and W. Langenaeker *Chem. Rev.*, vol. 103, p. 1793, **2003**.
- [17] J. F. Janak *Phys. Rev. B.*, vol. 18, p. 7165, **1978**.

- [18] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, "Gaussian 03, Revision C.02." Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [19] P. J. Hay and W. R. Wadt *J. Chem. Phys.*, vol. 82, p. 270, **1985**.
- [20] P. J. Hay and W. R. Wadt *J. Chem. Phys.*, vol. 82, p. 284, **1985**.
- [21] P. J. Hay and W. R. Wadt *J. Chem. Phys.*, vol. 82, p. 299, **1985**.
- [22] S. T. Korhonen, M. Calatayud, and O. I. Krause *J. Phys. Chem C*, vol. 112, p. 6469, **2008**.
- [23] K. T. Jung and A.T. Bell *J. Mol. Catal.*, vol. 163, p. 27, **2000**.
- [24] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, and A. Guerrero-Ruiz *Langmuir*, vol. 14, p. 3556, **1998**.

Table 1. Frequencies in (cm^{-1}) and force constant in ($\frac{mdyne}{\text{Å}}$) of the monoclinic and tetragonal clusters. The frequencies in parentheses corresponds experimental data.

$OH@m - ZrO_2$	Freq	F. Const.	$OH@t - ZrO_2$	Freq.	F. Const.
$(OH)_I$	3778 (3743-3822)	11.11	$(OH)_I$	3718	10,75
$(OH)_{II}$	3550 (3568-3755)	9,78	$(OH)_{II}$	3565	9,86
$(OH)_{III}$	3475 (3498-3647)	9,36	$(OH)_{III}$	3347	8,68

Figure 1

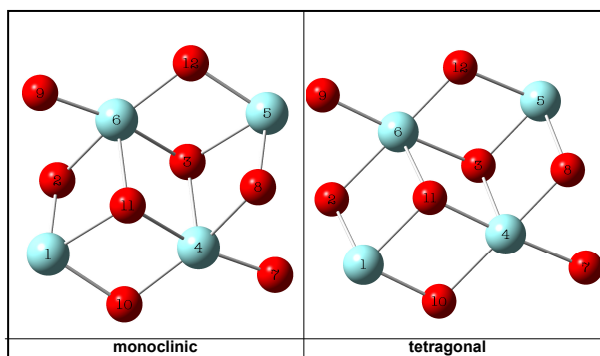


Figure 1: Models for different phase of ZrO_2

Figure 2

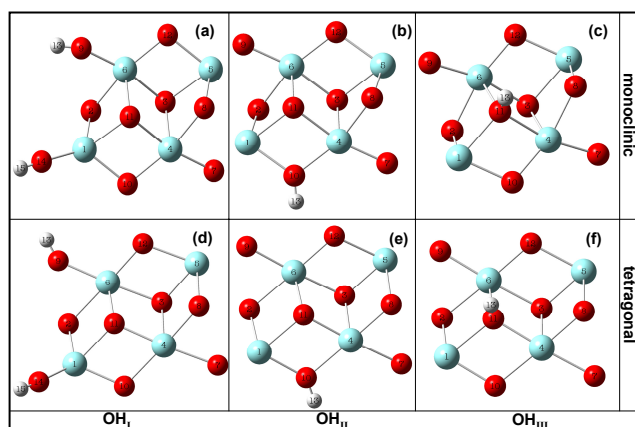


Figure 2: Scheme of different OH arrangements in monoclinic and tetragonal cluster

Figure 3

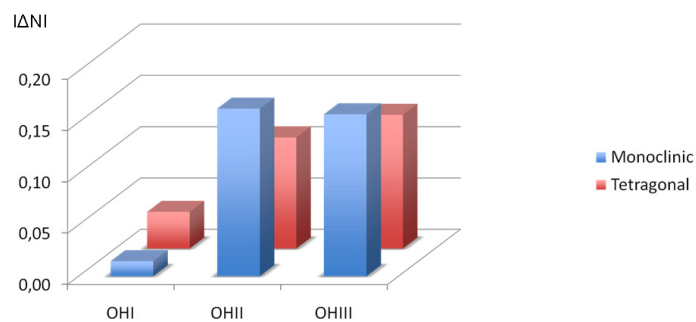


Figure 3: Adsorption in monoclinic and tetragonal cluster $|\Delta N|$ versus OH arrangements

Figure 4

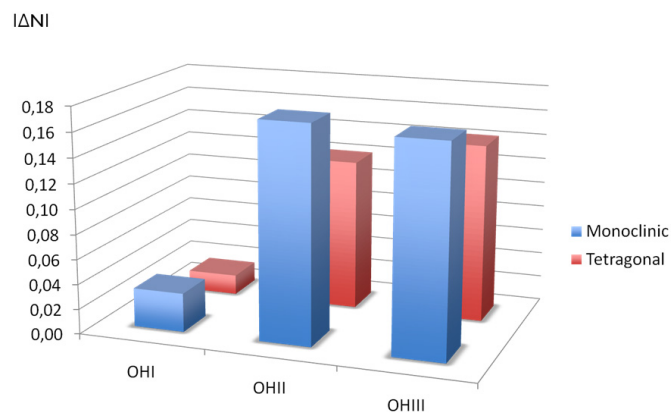


Figure 4: Desorption in monoclinic and tetragonal cluster $|\Delta N|$ versus OH arrangements

Figure 5

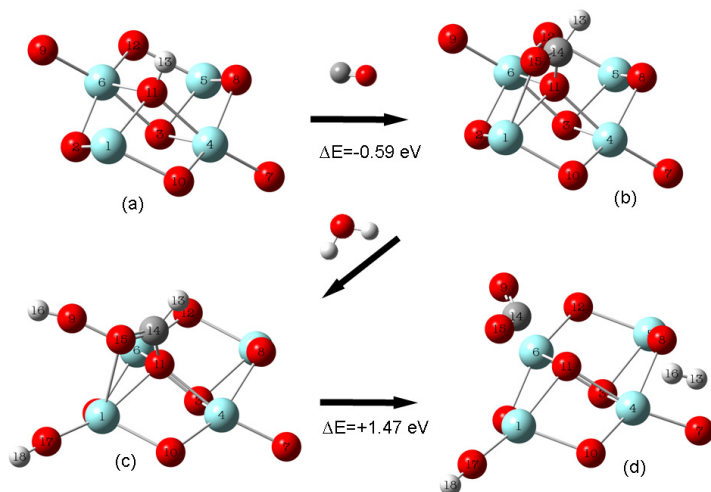


Figure 5: Evaluating of the reaction WGS on $(OH)_{III}@mZrO_2$

Figure 6

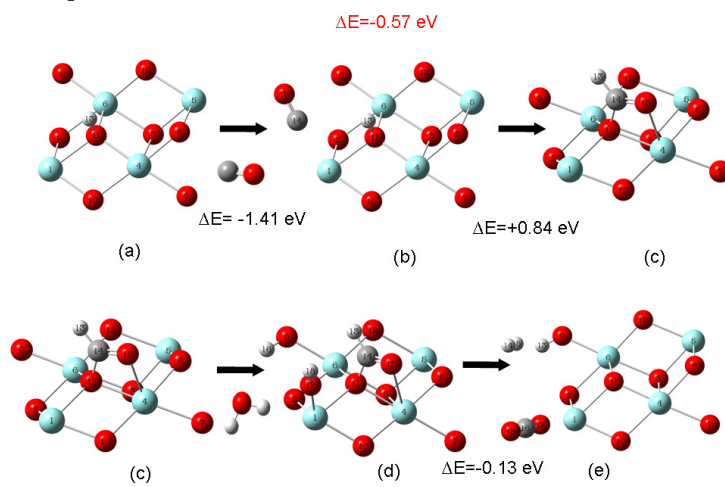


Figure 6: Evaluating of the reaction WGS on $(OH)_{III}@tZrO_2$