



FACULTAD DE QUÍMICA Y DE FARMACIA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

ESTUDIO DE LA CONVERSIÓN CATALÍTICA DE CO₂
SOBRE ESTRUCTURAS ORGANOMETÁLICAS

DANIELA GUZMÁN ANGEL

Tesis para optar al Grado
Académico de Doctora en Química

Directores de Tesis: Dr. Alejandro Toro-Labbé
Dra. Soledad Gutiérrez Oliva

Santiago de Chile, Junio 2019

DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

A mis padres, Viviana y Miguel, que me han apoyado y animado en cada paso de mi vida. Gracias por siempre alentarme y no dejar que me rinda ante las dificultades. Los amo mucho, con todo mi corazón. Gracias a Dios por darme unos padres tan excelentes como ustedes.

Agradecimientos

Estoy muy agradecida de todas las personas que me apoyaron durante el transcurso de mis estudios de doctorado, apoyo que fue reflejado mediante consejos, ideas, sugerencias, amor y mucho ánimo. Gracias a todos y a todas, ya que sin ustedes no hubiese logrado lo que soy ahora.

Puntualmente quiero agradecer a mi director de tesis, Dr. Alejandro Toro-Labbé, por guiarme en mi trabajo durante todos estos años y darme la oportunidad de trabajar y aprender junto a él, por siempre creer en mi y brindarme todas las herramientas necesarias para mi formación científica. También agradecer a todas las personas que conocí en el laboratorio QTC, especialmente a quienes eventualmente se convirtieron en mis amigos: Ricardo Inostroza, Stefan Vogt, Silvia Díaz y Nery Villegas, quienes en varios momentos me guiaron con sus conocimientos. A Angie Carolay Forero, Francisca Benitez y Rocío Durán, por apoyarme en mis últimos momentos como estudiante de doctorado, con todos mis colapsos mentales y emocionales. A Daniela Torres por apañar en todas, y a todos los demás por su compañía y conversaciones en todo momento, especialmente a la hora de almuerzo. A los miembros del comité, Dr. Fernando Mendizábal, Dr. Jorge Martínez, Dr. Eduardo Schott y Dr. René Rojas, por su apoyo, preguntas, comentarios constructivos, y retroalimentación. Ha sido un agrado tenerlos como comisión.

Me reservo los más grandes agradecimientos a mis padres, Viviana y Miguel, por estar siempre presentes y apoyarme en cada decisión que he tomado. Gracias por

su paciencia y comprensión en los momentos más difíciles, por mostrarme que el conocimiento mueve montañas. Sin ustedes a mi lado, quizás no hubiese sido la niña curiosa que quería aprender a leer a los 4 años porque deseaba saber qué decía el diario, a aprender a multiplicar cuando mi hermano mayor recién estaba aprendiendo, la que leía las enciclopedias en los tiempos de ocio y rogaba por tener la Enciclopedia Encarta 1997. Sin ustedes a mi lado, no hubiese conocido el mundo como lo conozco. Los amo con mi vida.

Agradecer a mis eternas amigas Antonia Maureira y Valentina Guajardo, por siempre alentarme y darme ánimos. Por creer en mí y hacerme ver que soy capaz de lograr lo que me proponga, aunque eso conlleve dificultades. Somos muy afortunadas de seguir juntas y acompañarnos en todas las locuras que la vida nos coloca. Que así sea por siempre.

Quisiera darle las gracias a Manuel Hodecker (Manu), por aparecer en mi vida durante este período. Por inspirarme y mostrarme que hay muchas cosas que no sé y que puedo aprender. Por literalmente forzarme a hacer cosas, principalmente a hablar alemán, porque siempre has creído en mi y mis capacidades. Gracias por apoyarme durante mi estadía en Alemania, que no fue fácil, siendo mi traductor de mil idiomas. Gracias por haber decidido ser mi compañero de vida y aventuras. Me haces inmensamente feliz, y junto a ti voy a todos lados. Du weißt, dass ich dich liebe, aber so sehr! Du bist mein Schatz.

Por supuesto reconocer a la Facultad de Química y de Farmacia, de la Pontificia Universidad Católica de Chile, por albergarme todos estos años, agradeciendo cada oportunidad de aprendizaje brindada. Gracias por haberme dado la posibilidad enseñar, cosa que me apasiona, ya sea en ayudantías, tutorías o como profesora. Fue en éste último período, como alumna de ésta facultad, donde tuve la oportunidad de conocer a grandes personas de las cuales varias se convirtieron en grandes amigos, como lo son Gerardine Segovia y Miguel Verdugo.

Finalmente, agradecer el apoyo de la Comisión Nacional de Investigación, Ciencia y Tecnología (CONICYT), por brindarme la Beca de Doctorado Nacional (Beca CONICYT-PCHA/ Doctorado Nacional/2016-21161202), con la cual pude financiar mis estudios y cada actividad académica, así como a los proyectos FONDECYT N°1181072 y 1141098, y el proyecto Iniciativa Científica Milenio (ICM) N°120082 (Núcleo Milenio CPC – Procesos Químicos y Catálisis).

Resumen

Los últimos análisis realizados en el marco del programa de la Vigilancia de la Atmósfera Global (VAG) de la Organización Meteorológica Mundial (OMM) muestran el gran aumento en los últimos años de las fracciones molares mundiales del dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O), niveles que evidencian el cambio climático.[1] Actualmente se han estudiado diversas vías para disminuir la concentración de estos gases, la más importante es la creación de nuevas normativas que restrinjan las emisiones, además de la utilización, adsorción y almacenamiento de estas moléculas.[2, 3]

El uso de nuevos materiales porosos para la captura y almacenamiento de CO_2 , CH_4 y N_2O ha tomado gran interés en los últimos años. Uno de estos nuevos materiales son los llamados *metal-organic frameworks* (MOFs). Los MOFs son una nueva clase de material poroso cristalino que presenta propiedades únicas, incluyendo gran área superficial, alta porosidad, y baja densidad cristalina además de gran estabilidad térmica y química.[4–6] Este material consiste en clusters metálicos u óxidos metálicos conectados con puentes orgánicos y son sintetizados mediante técnicas de auto-ensamblaje.[3] En años recientes, los MOFs han demostrado ser candidatos prometedores para el almacenamiento de gases y en procesos catalíticos como sustrato debido a su flexibilidad, estructura de poros y la variedad que se puede obtener mediante el cambio de los centros metálicos o los puentes orgánicos.[7]

La utilización de CO_2 y CH_4 , principalmente, como fuente de carbón para la síntesis de productos químicos valiosos, ha presentado gran interés en la industria química ya que son moléculas abundantes y de bajo costo. La hidrogenación catalítica de CO_2 es considerada una de las vías más prometedoras para convertir ésta molécula, ya que puede proveer una gran variedad de compuestos útiles.[8] El ácido fórmico (HCOOH) es uno de los compuestos que ha recibido atención ya que tiene numerosas aplicaciones en las industrias de alimento, agricultura, cuero y caucho.[9] Esta reacción permite así reducir la concentración de CO_2 en la atmósfera. Otra forma de reducir el CO_2 es hidratarlo para formar ácido carbónico (H_2CO_3).[10]

En éste último contexto, se proponen estrategias para mejorar la conversión de CO_2 , mediante el diseño de nuevas superficies catalíticas, nuevos MOFs generados vía funcionalización de los puentes orgánicos.[11] Los cambios serán estudiados y analizados mediante cálculos mecano-cuánticos, principalmente utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), y descriptores que ayudarán a dilucidar el mecanismo de reacción y los eventos químicos involucrados a lo largo de ésta.[12, 13]

Abstract

The latest analyzes performed within the framework of the Global Atmosphere Watch (GAW) program of the World Meteorological Organization (WMO) show the great increase in the global mole fractions in recent years of carbon dioxide (CO_2), methane (CH_4) and nitrous oxide (N_2O), levels that evidence climate change.[1] Several ways have been studied to reduce the concentration of these gases, the most important is the creation of new regulations that restrict emissions, in addition to the use, adsorption and storage of these molecules.[2, 3]

The use of new porous materials for the capture and storage of CO_2 , CH_4 and N_2O has taken great interest in the last few years. One of these new materials are called metal-organic frameworks (MOFs). MOFs are a new class of crystalline porous material that presents unique properties, including large surface area, high porosity, and low crystalline density as well as great thermal and chemical stability.[4–6] This material consists of metallic clusters or metal oxides connected with organic linkers and are synthesized by self-assembly techniques.[3] During recent years, MOFs have proven to be promising candidates for gas storage and in catalytic processes as a substrate due to their flexibility, structure of pores and the variety that can be obtained by changing the metal centers or the organic linkers.[7]

The use of CO_2 and CH_4 , mainly as a source of carbon for the synthesis of valuable chemicals, has shown great interest in the chemical industry since they are

abundant and low-cost molecules. The catalytic hydrogenation of CO_2 is considered one of the most promising ways to convert this molecule, since it can provide a wide variety of useful compounds.[8] Formic acid (HCOOH) is one of the compounds that has received attention since it has numerous applications in the food, agriculture, leather and rubber industries.[9] This reaction allows to reduce the concentration of CO_2 in the atmosphere. Another way to reduce the CO_2 is to hydrate it to form carbonic acid (H_2CO_3).[10]

In this last context, strategies are proposed to improve the conversion of CO_2 , through the design of new catalytic surfaces, new MOFs generated via functionalization of the organic linkers.[11] The changes will be studied and analyzed through quantum mechanical calculations, mainly using the Density Functional Theory (DFT), and descriptors that will help to elucidate the reaction mechanism and the chemical events involved along it.[12, 13]

Índice general

Índice de figuras	IV
Índice de tablas	VIII
Índice de esquemas	X
Lista de abreviaciones, símbolos y constantes	XI
 I Trabajo de Tesis	 1
1. Introducción	2
1.1. Visión General	2
1.1.1. Metal Organic-Frameworks (MOF)	8
1.2. Hipótesis	10
1.3. Objetivos	11
1.3.1. Objetivos Generales	11
1.3.2. Objetivos Específicos	11
 2. Bases Teóricas	 12
2.1. Ecuación de Schrödinger	12
2.2. Método de Hartree-Fock (HF)	16
2.2.1. Aproximación Espín-Orbital	17

2.2.2.	Determinante de Slater	18
2.2.3.	Cálculo de energía de Hartree-Fock	19
2.2.4.	Combinación Linear de Orbitales Atómicos (LCAO)	21
2.2.5.	Ecuación Secular	22
2.2.6.	Campo Auto-Consistente (SCF)	23
2.2.7.	Correlación Electrónica	25
2.3.	Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)	25
2.3.1.	Teoría de Funcionales de la Densidad Conceptual	28
2.4.	Metodologías Usadas	32
2.4.1.	Set de Bases	32
2.4.2.	Superficie de Energía Potencial y Perfil de Energía	37
2.4.3.	Fuerza de Reacción	41
2.4.4.	Caracterización del Estado de Transición	45
2.4.5.	Potencial Químico y Dureza Química	46
2.4.6.	Flujo Electrónico de Reacción (REF)	47
3.	Reacciones de Referencia: Hidrogenación e Hidratación de Dióxido de Carbono en Fase Gaseosa	50
3.1.	Introducción	51
3.2.	Detalles Computacionales	52
3.3.	Resultados y Discusión	53
3.3.1.	Perfiles de Energía y Fuerza de Reacción	53
3.3.2.	Actividad Electrónica a lo largo de IRC	58
3.4.	Conclusiones	65
4.	Hidrogenación de Dióxido de Carbono Catalizado en MOF-5 Funcionalizado con Alcóxido de Magnesio, ¿Catálisis o Captura?	67
4.1.	Introducción	68
4.2.	Detalles Computacionales	70
4.3.	Resultados y Discusión	72

4.3.1. Energía y Fuerza de Reacción	72
4.3.2. Actividad Electrónica a lo largo de IRC	77
4.4. Conclusiones	84
 II Trabajo de Pasantía Doctoral	 85
 5. Complejos de Oxo-Fe^{IV} para la Halogenación Selectiva de Alca- nos: Análisis del Primer Paso de Reacción	 86
5.1. Introducción	87
5.2. Detalles Computacionales	89
5.3. Resultados y Discusión	91
5.3.1. Perfiles de Energía y Fuerza de Reacción	91
5.3.2. Distancias de enlace	95
5.3.3. Flujo Electrónico de Reacción, Órdenes de Enlace y Cargas Atómicas Naturales	98
5.4. Conclusiones	101
5.5. Agradecimientos	102
 6. Conclusiones Generales y Perspectivas	 103
 Bibliografía	 105
 A. Curriculum Vitae	 119
 B. Artículos Generados por esta Tesis	 129

Índice de figuras

1.1.	Forzamiento radiativo de la atmósfera debido a los GEIs, respecto de 1975, y la actualización de 2014 del índice anual de gases de efecto invernadero de la Administración Nacional del Océano y de la Atmósfera (NOAA) de los Estados Unidos de América.[1]	
	*AGGI= <i>Annual Greenhouse Gas Index</i>	3
1.2.	(a) Bloques de construcción para MOF-5 (IRMOF-1), 3D-[Zn ₄ O(BDC) ₃], (b) Representación <i>ball-and-stick</i> y representación poliedro del tetraedro [Zn ₄ O] unidad secundaria de construcción con grupos carboxilatos que abarcan los bordes del tetraedro [Zn ₄ O] en una forma octaédrica (líneas verdes) y (c) diagrama de estructura cristalina representada como <i>ball-and-stick</i> , con el poliedro [Zn ₄ O].	6
1.3.	Estructuras de MOF-5 (A), IRMOF-6 (B), e IRMOF-8 (C). Cada uno de los vértices representan un clúster [OZn ₄ (CO ₂) ₆] con un oxígeno centrado en Zn ₄ tetraédrico, que es enlazado por seis carboxilatos de un ligando puente orgánico (Zn en poliedro azul, O en esferas rojas, C en esferas negras). Las esferas grandes amarillas representan el tamaño de la esfera más grande que puede calzar en el marco.[14]	7
1.4.	Número de publicaciones por año con el tópico “ <i>Metal Organic-Framework</i> ” (MOF).[15]	9

2.1.	Funciones orbital tipo Slater (STO) y tipo Gausiana (GTO). . . .	33
2.2.	Funciones orbital tipo Slater (STO) y tipo Gausiana contraída (STO- n G).	34
2.3.	Modelo de superficie de energía potencial que muestra mínimos, estados de transición, un punto silla de segundo orden, camino de reacción y punto de inflexión.	37
2.4.	Perfil genérico de energía potencial.	38
2.5.	Construcción de IRC.	39
2.6.	Perfil genérico de Fuerza de Reacción para una reacción en (a) un paso y (b) dos pasos. Áreas verdes: trabajos de reordenamiento estructural. Áreas azules: trabajos de reordenamiento electrónico.	43
3.1.	Reacciones bajo estudio: (R1) Hidrogenación e (R2) Hidratación de dióxido de carbono.	54
3.2.	Perfiles de energía (en kcal mol ⁻¹) y fuerza de reacción (en kcal mol ⁻¹ ξ ⁻¹) para las reacciones de hidrogenación (R1) e hidratación (R2) de dióxido de carbono. Las líneas verticales definen las regiones de reacción obtenidas a través de RFA; la línea azul indica la posición del intermediario.	56
3.3.	Contribución porcentual de los trabajos W_1 y W_2 en $\Delta E_1^\ddagger$, y W_5 y W_6 en $\Delta E_2^\ddagger$ en cada reacción.	58
3.4.	Perfil de flujo electrónico de reacción (en kcal mol ⁻¹ ξ ⁻¹) para (R1) Hidrogenación e (R2) Hidratación de dióxido de carbono.	60
3.5.	Evolución de los órdenes de enlace de Wiberg y sus derivadas (en u.a.), y distancias de enlace (en Å) para la Hidrogenación (R1) e Hidratación (R2) de dióxido de carbono.	63
3.6.	Grado de hibridación sp^x de C1 para (R1) Hidrogenación e (R2) Hidratación de dióxido de carbono.	65

4.1. (a) Celda unitaria de MOF-5 y (b) modelo de Mg-MOF-5 usado. (Mg = amarillo, Zn = azul, O = rojo, C = gris, H = blanco). . .	71
4.2. Hidrogenación de CO ₂ en fase gaseosa.	72
4.3. Hidrogenación de CO ₂ sobre Mg-MOF-5. Por simplicidad se han omitido los clusters metálicos, mostrando sólo el puente orgánico BDC funcionalizado con alcóxido de magnesio.	73
4.4. Primer estado de transición de la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono (a) en fase gaseosa y (b) sobre Mg-MOF-5. Las etiquetas señaladas son las que se utilizarán a lo largo del análisis de la reacción.	74
4.5. Intermediario de la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono sobre Mg-MOF-5. Perspectiva que muestra claramente la estructura del formiato estable en Mg-MOF-5.	75
4.6. Perfiles de energía (en kcal mol ⁻¹) y fuerza de reacción $F(\xi)$ (en kcal mol ⁻¹ ξ ⁻¹) para la hidrogenación de dióxido de carbono en fase gaseosa y sobre Mg-MOF-5. Líneas verticales rojas y negras definen las regiones de reacción obtenidas a través de RFA para la reacción en fase gaseosa y sobre Mg-MOF-5 respectivamente; la línea azul indica la posición del intermediario de reacción.	76
4.7. Contribución porcentual de los trabajos W_1 y W_2 en $\Delta E_1^\ddagger$, y W_5 y W_6 en $\Delta E_2^\ddagger$ en cada reacción.	77
4.8. Perfil de flujo electrónico de reacción (en kcal mol ⁻¹ ξ ⁻¹) y evolución de los órdenes de enlace de Wiberg a lo largo de IRC (en u.a.) para la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono sobre Mg-MOF-5.	78
4.9. Distancias de enlace (en Å) a lo largo de IRC para la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono en fase gaseosa.	80
4.10. Perfil de flujo electrónico de reacción (en kcal mol ⁻¹ ξ ⁻¹) y evolución de los órdenes de enlace de Wiberg a lo largo de IRC (en u.a.) para la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono en fase gaseosa.	82

4.11. Evolución de ángulo de enlace (en grados) de la fragmento CO ₂ a lo largo de IRC para ambos sistemas.	83
5.1. Comparación entre esparteína y bispidina.	88
5.2. Estados de espín de Fe ^{IV}	88
5.3. Estructuras de complejos de bispidina, donde L ^a FeO es <i>trans</i> a N12 y en L ^b FeO es <i>trans</i> a N9. Las etiquetas empleadas en los átomos corresponden a las utilizadas durante el cálculo computacional. . .	89
5.4. Perfiles de energía y fuerza de reacción ($F(\xi)$) para [Fe ^{IV} =O(L ^a)Cl] ⁺ y [Fe ^{IV} =O(L ^b)Cl] ⁺	92
5.5. Contribución porcentual de los trabajos W_1 y W_2 en $\Delta E^\ddagger$ para [Fe ^{IV} =O(L ^a)Cl] ⁺ con $S = 1$ y $S = 2$	93
5.6. Estructuras de estado de transición para [Fe ^{IV} =O(L)Cl] ⁺ ...C ₆ H ₁₂ con FeO <i>trans</i> a N12 (L ^a) y FeO <i>trans</i> a N9 (L ^b).	94
5.7. Distancias de enlace a lo largo de IRC para [Fe ^{IV} =O(L ^a)Cl] ⁺ . . .	96
5.8. Distancias de enlace para [Fe ^{IV} =O(L ^a)Cl] ⁺ en el estado de transición para $S = 1$ (negro) and $S = 2$ (rojo).	97
5.9. Flujo Electrónico de Reacción (REF) a lo largo de IRC para [Fe ^{IV} =O(L ^a)Cl] ⁺ con $S = 2$	99
5.10. Órdenes de enlace y su derivadas a lo largo de IRC para [Fe ^{IV} =O(L ^a)Cl] ⁺ con $S = 2$	100
5.11. Cargas atómicas naturales a lo largo de IRC para [Fe ^{IV} =O(L ^a)Cl] ⁺ con $S = 2$	101

Índice de tablas

1.1. Concentraciones mundiales promedio (2014) y tendencia de los principales GEIs medidos por la red mundial de vigilancia de GEIs de la Vigilancia de la Atósfera Global (VAG) de la OMM. Las unidades son fracciones molares de aire seco, y las incertidumbres tienen un límite de confianza del 68 %.[1] *En el supuesto de que la fracción molar preindustrial fuera de 278 ppm para CO ₂ , 722 ppb para CH ₄ y 270 ppb para N ₂ O.	4
2.1. Masa y carga de protón, neutrón y electrón.	15
2.2. Valores para los coeficientes y exponentes (c_i y α_i) para la expansión Gaussiana del orbital 1s de Slater.	35
3.1. Energías de activación y reacción obtenidas con cada funcional usando el set de bases 6-31G(d,p). Todos los valores están en kcal mol ⁻¹	55
3.2. Energías de reacción (ΔE°), energías de activación ($\Delta E^\ddagger$) y trabajos de reacción extraídos de RFA asociados a las reacciones R1 y R2 . Todos los valores en kcal mol ⁻¹	57
3.3. Índice de flujo electrónico de reacción J y todos sus componentes asociados para la Hidrogenación (R1) y Hidratación (R2) de dióxido de carbono.	60

4.1.	Energías de reacción (ΔE°), energías de activación ($\Delta E^\ddagger$) y trabajos de reacción asociados a cada sistema. Todos los valores están en kcal mol ⁻¹	76
4.2.	Índice de flujo electrónico de reacción J y todas sus componentes asociados a cada sistema.	83
5.1.	Energías de activación y reacción, y trabajos de reacción, con respecto a $\Delta E^\ddagger_{\text{for}}$ y $\Delta E^\ddagger_{\text{rev}}$, para los dos isómeros [Fe ^{IV} =O(L)Cl] ⁺ . Todos los valores en kJ mol ⁻¹	92
5.2.	Distancias de enlace de [Fe ^{IV} =O(L ^a)Cl] ⁺ con ambos estados de espín. Todos los valores en Å.	96

Índice de esquemas

2.1. Diagrama de flujo del procedimiento SCF dentro del enfoque de Hartree-Fock.[16]	24
2.2. Esquema general de las definiciones matemáticas de los descriptores de reactividad química.	31
5.1. Esquema que muestra las principales reacciones en las que participan los compuestos no-hemo de oxo-Fe ^{IV} .	87
5.2. Mecanismo propuesto para la halogenación de ciclohexano por [Fe ^{IV} =O(L)Cl] ⁺ , en donde el primer paso corresponde a la abstracción C–H de ciclohexano realizado por el complejo. Se ha tomado como referencia el isómero L ^a .	90

Lista de abreviaciones, símbolos y constantes

Abreviaciones

AE	Afinidad electrónica.
AGGI	Índice anual de gases de efecto invernadero. Del inglés <i>Annual Greenhouse Gas Index</i> .
B3LYP	Funcionales Becke-3 (para el intercambio) y Lee-Yang-Parr (para la correlación).
BDC	1,4-benzendicarboxilato.
BO	Orden de enlace. Del inglés <i>Bond Order</i> .
BOD	Derivada de orden de enlace. Del inglés <i>Bond Order Derivative</i> .
CFCs	Clorofluorocarbonos.
CGF	Función gaussiana contraída. Del inglés <i>Contracted Gaussian Function</i> .
DFT	Teoría de Funcionales de la Densidad. Del inglés <i>Density Functional Theory</i> .

DH	Grado de hibridación. Del inglés <i>Degree of Hybridization</i> .
ET	Estado de transición de reacción.
GEIs	Gases de efecto invernadero.
GTO	Orbital tipo Gausiano. Del inglés <i>Gaussian-type orbital</i> .
HF	Hartree-Fock.
HOMO	Orbital molecular de mayor energía. Del inglés <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> .
INT	Intermediario(s) de reacción.
IRC	Coordenada intrínseca de reacción (ξ). Del inglés <i>Intrinsic Reaction Coordinate</i> .
IRMOFs	Marcos órgano-metálicos isoreticulares. Del inglés <i>Isorecticular Metal Organic-Frameworks</i> .
IZA-SC	Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de Zeolita. Del inglés <i>Structure Commission of the International Zeolite Association</i> .
KS	Kohn y Sham.
LCAO	Combinación lineal de orbitales atómicos. Del inglés <i>Linear Combinations of Atomic Orbitals</i> .
LUMO	Orbital molecular de menor energía. Del inglés <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> .
M06-L	Funcional de Minessota, basado en la aproximación meta-GGA, desarrollado por Donald Truhlar en University of Minessota.

MOFs	Marcos órgano-metálicos. Del inglés <i>Metal Organic-Frameworks</i> .
NOAA	Administración nacional del océano y la atmósfera de los Estados Unidos de América. Del inglés <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i> .
OMM	Organización Meteorológica Mundial.
P	Producto de reacción.
PI	Potencial de ionización.
R	Reactante(s) de reacción.
REF	Flujo electrónico de reacción. Del inglés <i>Reaction Electronic Flux</i> .
RFA	Análisis de la fuerza de reacción. Del inglés <i>Reaction Force Analysis</i> .
SCF	Campo Auto-Consistente. Del inglés <i>Self Consistent Field</i> .
SEP	Superficie de Energía Potencial.
STO	Orbital tipo Slater. Del inglés <i>Slater-type orbital</i> .
STO- <i>n</i> G	Función gaussiana contraída. Del inglés <i>Contracted Gaussian Function</i> . También llamadas CGF.
u.a.	Unidades atómicas.
uma	Unidad de Masa Atómica.
VAG	Vigilancia de la Atmósfera Global de la OMM.

Símbolos

χ	Electronegatividad.
$\chi(\vec{r}, \vec{r}')$	Función de respuesta no local de dos variables.
ϵ_H	Energía del último orbital molecular ocupado (HOMO).
ϵ_L	Energía del primer orbital molecular desocupado (LUMO).
η	Dureza molecular.
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano.
$\hat{H}_e$	Hamiltoniano electrónico.
$\hat{T}_e$	Operador de energía cinética de los electrones.
$\hat{T}_n$	Operador de energía cinética de los núcleos.
$\hat{V}_{ee}$	Operador de energía potencial de repulsión electrostática electrón-electrón.
$\hat{V}_{ne}$	Operador de energía potencial de atracción electrostática entre electrones y núcleos.
$\hat{V}_{nn}$	Operador de energía potencial de repulsión núcleo-núcleo.
J	Índice de Flujo Electrónico de Reacción.
J_{ns}	Índice de Flujo Electrónico de Reacción de actividad electrónica no espontánea.
J_s	Índice de Flujo Electrónico de Reacción de actividad electrónica espontánea.

μ	Potencial químico del sistema.
Ψ	Función de onda de muchos-cuerpos. Contiene toda la información del estado cuántico del sistema.
Ψ_e	Función de onda electrónica.
$\rho'(\vec{r})$	Densidad electrónica de prueba.
$\rho(\vec{r})$	Densidad electrónica.
ξ	Coordenada intrínseca de reacción (IRC).
E	Energía total del sistema.
e	Carga del electrón.
$E(\xi)$	Energía en función de la coordenada intrínseca de reacción ξ .
E_e	Energía electrónica del sistema.
$f(\vec{r})$	Función de Fukui.
$F(\xi)$	Fuerza de reacción.
$F[\rho(r)]$	Funcional universal.
$J(\xi)$	Flujo Electrónico de Reacción (REF).
N	Número de electrones del sistema.
n	Número de núcleos del sistema.
$v(\vec{r})$	Potencial externo del sistema.

Constantes

Constante de Planck $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Masa del electrón $m_e = 9,110 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Permitividad del vacío $\epsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12} \text{ C J}^{-1} \text{ m}^{-1}$

Parte I

Trabajo de Tesis

1.

Introducción

1.1. Visión General

La atmósfera está compuesta por diversos gases donde algunos de ellos, como el vapor de agua y CO_2 , absorben y re-emiten la energía infrarroja de la atmósfera a la superficie. Este proceso, conocido como efecto invernadero, hace que la temperatura media en la superficie sea más elevada de lo normal. Sin embargo, los gases de efecto invernadero (GEIs) no condensables (principalmente CO_2 , metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) y los clorofluorocarbonos (CFCs)) funcionan como agentes de forzamiento radiativo, provocando el aumento de la temperatura media de la superficie en unos 33°C más elevada de lo que sería sin los GEIs. La concentración de estos gases año a año aumenta considerablemente (0,48 % CO_2 ; 0,49 % CH_4 y 0,34 % N_2O), siendo crucial tomar medidas para evitar daños considerables a la atmósfera y vida terrestre (ver Figura 1.1 y Tabla 1.1).[1]

En los últimos años, numerosos enfoques han sido propuestos y desarrollado para reducir las emisiones, principalmente de CO_2 . [17, 18] Entre ellas, la inmovilización de CO_2 vía hidratación para formar ácido carbónico es considerada una de las estrategias más prometedoras, así como la formación de ácido fórmico a través

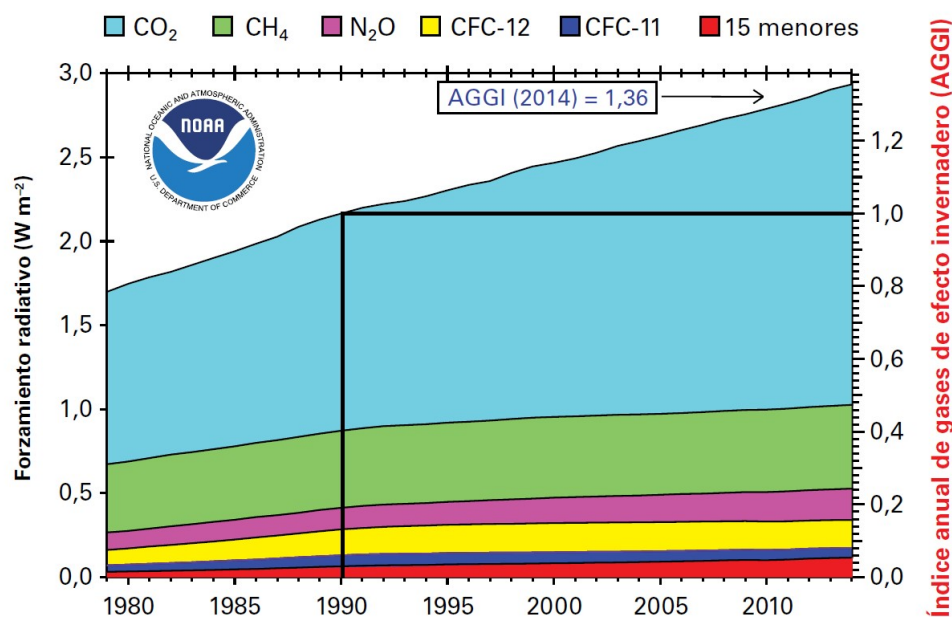


Figura 1.1: Forzamiento radiativo de la atmósfera debido a los GEIs, respecto de 1975, y la actualización de 2014 del índice anual de gases de efecto invernadero de la Administración Nacional del Océano y de la Atmósfera (NOAA) de los Estados Unidos de América.[1] *AGGI=*Anual Greenhouse Gas Index*.

de hidrogenación.[5, 9, 19] En el caso de metano, se han estudiado varios *metal organic-frameworks* (MOFs) con el fin de mejorar su calidad de gas natural, separándolo del CO_2 , almacenarlo y luego utilizarlo como fuente de combustible y así reducir el uso de combustibles fósiles y las emisiones de CO_2 . [3, 11, 20, 21] La coexistencia de CO_2 y metano reduce la energía contenida en el gas natural y también causa la corrosión de las tuberías, siendo un punto importante, por lo tanto, la separación de estos dos gases.[22, 23]

Esta investigación se centrará en el estudio de materiales adsorbentes que transformen eficientemente moléculas gaseosas y que presenten potenciales propiedades catalíticas. El objetivo, es encontrar un material estable que maximice estas propiedades. En este contexto, los MOFs se presentan como materiales adecuados para almacenamiento de gases tales como hidrógeno, dióxido de carbono, y otro tipo de moléculas debido a sus propiedades únicas tales como gran área superficial

	CO ₂	CH ₄	N ₂ O
Concentración mundial en 2014	397,7±0,1 ppm	1833±1 ppb	327,1±0,1 ppb
Concentración en 2014 respecto del año 1750*	143 %	254 %	121 %
Aumento absoluto de 2013 a 2014	1,9 ppm	9 ppb	1,1 ppb
Aumento relativo de 2013 a 2014	0,48 %	0,49 %	0,34 %
Promedio de aumento absoluto anual durante los últimos 10 años	2,06 ppm año ⁻¹	4,7 ppb año ⁻¹	0,87 ppb año ⁻¹

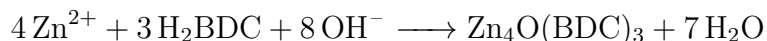
Tabla 1.1: Concentraciones mundiales promedio (2014) y tendencia de los principales GEIs medidos por la red mundial de vigilancia de GEIs de la Vigilancia de la Atósfera Global (VAG) de la OMM. Las unidades son fracciones molares de aire seco, y las incertidumbres tienen un límite de confianza del 68 %.[1] *En el supuesto de que la fracción molar preindustrial fuera de 278 ppm para CO₂, 722 ppb para CH₄ y 270 ppb para N₂O.

(sobre los 6200 m² g⁻¹), gran porosidad (sobre el 90 %), y baja densidad cristalina, como también gran estabilidad térmica y química.[11] Los MOFs son una nueva clase de materiales porosos cristalinos que consisten en una red de clústers metálicos (óxidos metálicos) en los vértices de estructuras tridimensionales coordinados a moléculas orgánicas que son ligandos puentes o espaciadores. La estructura de los MOFs se mantiene a través de interacciones fuertes entre el metal y ligando mediante coordinación. Dada las propiedades mencionadas, los MOFs son objetivo de estudios en un gran número de aplicaciones tales como separación, administración de fármacos, materiales luminiscentes, catálisis, sorción de gases, etcétera.[24–27] En particular, los MOFs han concentrado gran interés en el almacenamiento de gases debido a los rápidos procesos de adsorción/desorción. Sin embargo, aún esta capacidad no es suficiente para, por ejemplo, el almacenamiento de hidrógeno, por lo que se han sugerido diversas mejoras a los MOFs, tales como la adición de otras moléculas huésped en el poro del cristal, optimización del tamaño del

poro, funcionalización del ligando puente y dopaje de éste con el fin de mejorar la capacidad de almacenamiento, así como brindar además propiedades catalíticas a la estructura.[28]

El trabajo propuesto se enfocará en el MOF denominado MOF-5 (Figura 1.2C), en donde el grupo inorgánico $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$ se junta con un arreglo octaédrico del grupo $[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]^{2-}$ (1,4-benzendicarboxilato, BDC) para formar un “marco” cúbico altamente poroso (Figura 1.2).[14]

A nivel práctico, la preparación de MOFs es simple. Por ejemplo, la reacción de formación de MOF-5 es,[29]



Por otro lado, se ha mostrado que formas isoreticulares de MOF-5 (IRMOFs, basados en la misma red con la misma topología, pero con ligandos puentes más grandes que en el MOF original) presentan mejor adsorción de algunos gases como metano a temperatura ambiente, por ejemplo IRMOF-6 e IRMOF-8, Figura 1.3B y 1.2C respectivamente.[29, 30]

Últimamente, estudios experimentales y computacionales han demostrado que la incorporación de átomos metálicos o cationes dentro de los ligandos pueden mejorar el almacenamiento de gases en MOFs y también catálisis.[31–39] La funcionalización de MOFs con alcóxidos metálicos es uno de los métodos que incorporan cationes metálicos dentro de los ligandos. Para esto, los ligandos del MOF son primero modificados mediante la adición de un grupo hidroxilo, luego, los protones del grupo hidroxilo son cambiados por cationes metálicos. Adicionalmente, estudios experimentales y computacionales encontraron que alcóxidos de Li y Mg en MOFs pueden mejorar la capacidad de adsorción de H_2 . [40–43] Además, se ha estudiado el almacenamiento de H_2 con funcionalización de alcóxidos metálicos mediante cálculos ab-initio,[44] utilizando una variedad de diferentes metales (Li,

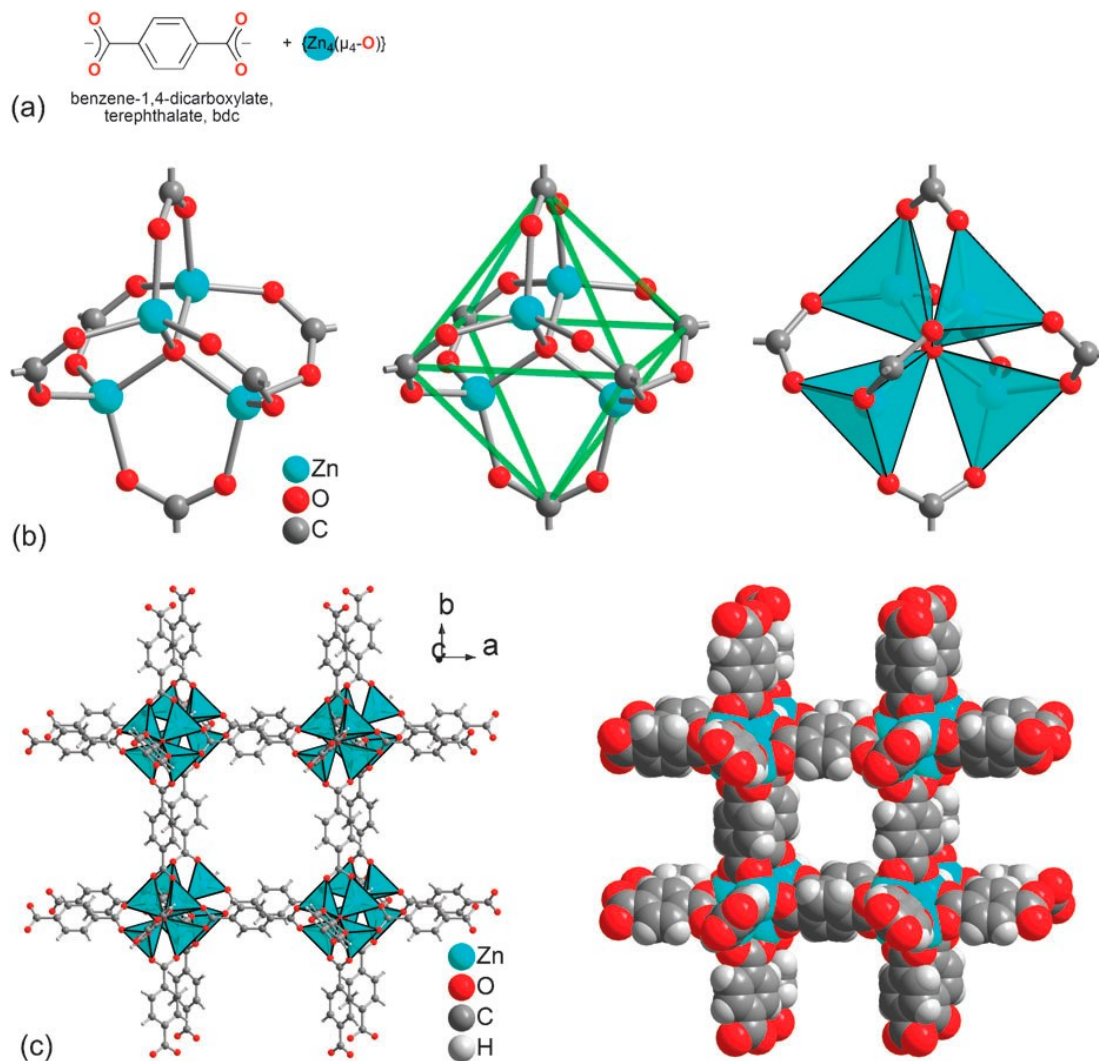


Figura 1.2: (a) Bloques de construcción para MOF-5 (IRMOF-1), 3D- $[Zn_4O(BDC)_3]$, (b) Representación *ball-and-stick* y representación poliedro del tetraedro $[Zn_4O]$ unidad secundaria de construcción con grupos carboxilatos que abarcan los bordes del tetraedro $[Zn_4O]$ en una forma octaédrica (líneas verdes) y (c) diagrama de estructura cristalina representada como *ball-and-stick*, con el poliedro $[Zn_4O]$.

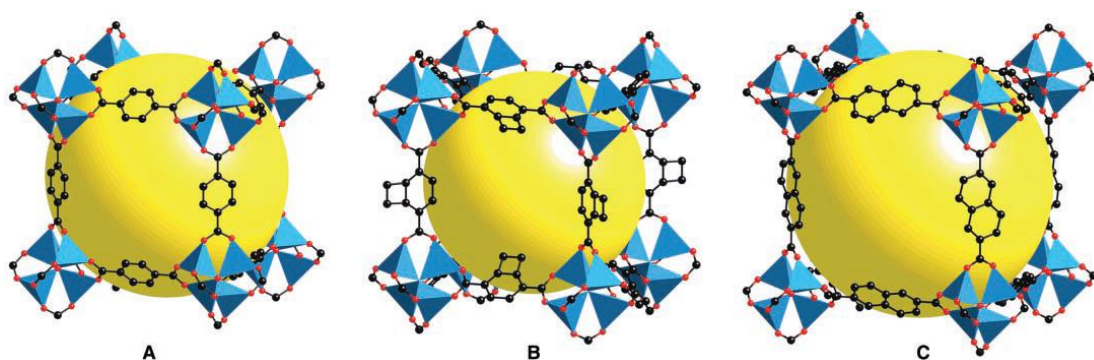
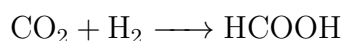


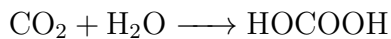
Figura 1.3: Estructuras de MOF-5 (A), IRMOF-6 (B), e IRMOF-8 (C). Cada uno de los vértices representan un clúster $[\text{OZn}_4(\text{CO}_2)_6]$ con un oxígeno centrado en Zn_4 tetraédrico, que es enlazado por seis carboxilatos de un ligando puente orgánico (Zn en poliedro azul, O en esferas rojas, C en esferas negras). Las esferas grandes amarillas representan el tamaño de la esfera más grande que puede calzar en el marco.[14]

Mg, Mn, Ni y Cu) en estructuras de MOFs, reportando que la funcionalización con alcóxido de magnesio mejora el almacenamiento de hidrógeno a temperatura ambiente, además de encontrar que el H_2 interactúa fuertemente con alcóxido de cobre. Debido a esto, los MOFs pueden interactuar de buena forma con H_2 y otras moléculas, esperando, por lo tanto, que puedan ser usados para adsorción y reacciones catalíticas con otras moléculas tales como el CO_2 .

En este trabajo de investigación, se estudiará la adsorción de moléculas gaseosas de efecto invernadero como lo es CO_2 en MOF-5 para luego analizar la formación de otras moléculas con alto valor industrial. La estructura metal-orgánica se irá modificando mediante la funcionalización con distintos metales en los ligandos orgánicos, tales como alcóxidos metálicos (Mg, Cu). Se analizarán los cambios en la estructura electrónica que genera la modificación, así como la actividad catalítica.[45]

Específicamente se estudiarán los procesos de hidrogenación e hidratación de CO_2 catalizados por MOFs,[9, 10]





Se propone un estudio basado en los conceptos provenientes de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) conceptual,[46–48] perfiles de energía, fuerza de reacción,[49–56] flujo electrónico de reacción,[57–60] análisis vibracional y propiedades electrónicas, principalmente cargas atómicas, poblaciones electrónicas NBO,[61] etcétera. Todas estas herramientas ayudarán a caracterizar los mecanismos de reacción en cada sistema y favorecerán la completa comprensión de los procesos involucrados.

1.1.1. Metal Organic-Frameworks (MOF)

Los materiales porosos cristalinos son importantes en el desarrollo de sistemas catalíticos con alto impacto industrial y científico. Las zeolitas, sílices mesoporosas y los *metal organic-frameworks* (MOFs) son tres tipos de materiales porosos que pueden ser usados en catálisis heterogénea. Este trabajo se centrará en los últimos.

Los materiales porosos continuamente atraen el interés de la comunidad científica debido a sus aplicaciones en petroquímica, catálisis, y tecnologías medioambientales. Diversas características los hacen responsable de su éxito: canales uniformes y cavidades, sitios activos, alta capacidad de adsorción, y ventajosas propiedades electrónicas.

Las zeolitas representan una revolución de los materiales porosos cristalinos.[62] Son un grupo importante de catalizadores heterogéneos con aplicaciones a gran escala en la industria del petróleo y una creciente aplicación en catálisis ambiental.[63–66] Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con estructuras tridimensionales construidas por cuatro unidades de marcos conectados por esquinas compartidas de SiO_4 y AlO_4 y una relación Si/Al mayor que uno. Otros átomos con coordinación tetraédrica como Ge, B y Ti también pueden introducirse en el marco y enriquecer a la familia de zeolitas.[62] Doscientos treinta y dos tipos de estructuras

de zeolita son reconocidas oficialmente por la Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de Zeolita (del inglés *Structure Commission of the International Zeolite Association* IZA-SC).[67] Estos marcos de zeolita exhiben diferentes tamaños, formas y conectividad de canales de 8 a 30 anillos, con un tamaño de poro máximo de 0,74 nm (12 anillos) para aplicaciones industriales.[68–71] Debido a su estabilidad excepcional y tamaño de poro limitado, las zeolitas se han usado como catalizadores heterogéneos en condiciones difíciles desde la década de 1960, poco después de la primera síntesis de estos materiales.[72, 73]

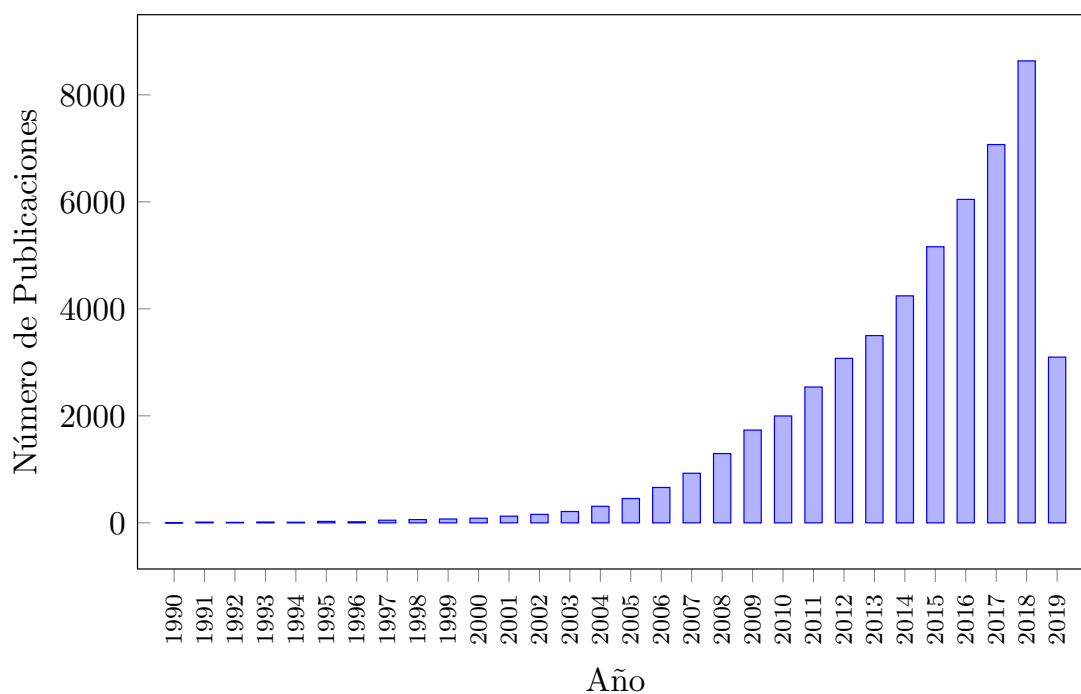


Figura 1.4: Número de publicaciones por año con el tópico “*Metal Organic-Framework*” (MOF).[15]

Más recientemente, otra clase de material poroso ha llamado la atención de los científicos: los MOFs. A diferencia de los materiales puramente inorgánicos, zeolitas y sílice mesoporosa, los MOF son materiales inorgánicos-orgánicos construidos a partir de nodos inorgánicos (iones metálicos o cluster) coordinados con puentes orgánicos para formar redes de coordinación 3D.[74–83] Casi todos los metales

de transición y una gran variedad de puentes orgánicos se han utilizado en la síntesis de MOFs, lo que resulta en miles de marcos que varían en estructura y composición.[84, 85] Entre ellas, la superficie más grande observada fue de hasta $10400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y los poros fueron de $\approx 0,5$ a $9,8 \text{ nm}$. [86, 87] Estas atractivas características le dan a los MOFs un gran potencial para diversas aplicaciones, tales como la catálisis heterogénea. Debe señalarse que la baja estabilidad térmica y química de los principales MOFs presentan problemas durante las reacciones catalíticas. Esto puede explicar por qué los materiales MOFs son altamente robustos, como MIL-101(Cr), UiO-66(Zr), PCN-224(Zr), etcétera, son preferidos como catalizadores.[88–96]

1.2. Hipótesis

El diseño de nuevos materiales basados en *metal-organic frameworks* (MOFs) permitirá convertir moléculas pequeñas como los gases de efecto invernadero. La finalidad es disminuir las concentraciones del gas CO_2 en la atmósfera y así, mitigar el calentamiento global. Las principales reacciones a estudiar sobre este material son la conversión catalítica de CO_2 a ácido fórmico y ácido carbónico.

Herramientas mecano-cuánticas tales como descriptores electrónicos globales y locales, además de la fuerza de reacción y el flujo electrónico de reacción, permitirán caracterizar los procesos de conversión de estas moléculas sobre MOF, permitiendo así conocer en detalle los mecanismos involucrados en el proceso de conversión de CO_2 .

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivos Generales

1. Analizar MOFs basados en MOF-5 para estudiar procesos de conversión de CO_2 catalizado por ellos, utilizando herramientas computacionales, específicamente DFT y herramientas desarrolladas en el laboratorio QTC.
2. Determinar la factibilidad de conversión de CO_2 en MOFs.

1.3.2. Objetivos Específicos

1. Formulación de nuevos MOFs mediante la modificación de los puentes orgánicos.
2. Construcción de la superficie de energía potencial (SEP) utilizando la metodología de coordenada intrínseca de reacción (IRC) para obtener energías de reacción y energías de activación.
3. Determinar la Fuerza de Reacción ($F(\xi)$), analizando las contribuciones de trabajo estructural y electrónico en la energía de activación.
4. Analizar el Flujo Electrónico de Reacción (REF) para cuantificar la actividad electrónica a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción (IRC).
5. Dilucidar el mecanismo químico-físico de conversión de CO_2 en cada superficie, así como el estudio del entorno molecular y factores que mejoran estos procesos, a través de distintas herramientas teóricas.

2.

Bases Teóricas

Variados métodos mecano-cuánticos han sido desarrollado a través de los años con el fin de optimizar la geometría de una molécula y calcular sus propiedades de la forma más exacta posible. Cada método y combinación de set de bases nos proporcionan resultados que pueden ser más o menos precisos unos de otros, así como con un determinado costo y eficiencia computacional implicado.

2.1. Ecuación de Schrödinger

En 1925, Erwin Schrödinger y Werner Heisenberg desarrollaron independientemente una nueva teoría cuántica. El método de Schrödinger implica ecuaciones diferenciales parciales, mientras que el de Heisenberg emplea matrices; sin embargo, un año después los dos métodos demostraron ser equivalentes. La ecuación de Schrödinger tiene una mejor interpretación física a través de la función de onda clásica.

Para resolver la función de onda de muchos-cuerpos, usualmente se debe obtener

soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

donde $\hat{H}$ es el operador Hamiltoniano, Ψ es la función de onda de muchos-cuerpos, la cual contiene toda la información del estado cuántico del sistema, y E es la energía total del sistema. Para un sistema con n núcleos y N número de electrones, el Hamiltoniano es escrito como la suma de las energías cinética y potencial,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_\alpha^n \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_i^N \sum_\alpha^n \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{i\alpha}} \\ & + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{ij}} + \sum_\alpha^n \sum_{\beta>\alpha}^n \frac{Z_\alpha Z_\beta}{4\pi\epsilon_0 \vec{r}_{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde los índices i y j (α y β) corresponden a electrones (núcleos); e y m_e (Z y M) son la carga y masa de un electrón (núcleo); $\vec{r}_{ij}$ es la distancia electrón-electrón; $\vec{r}_{i\alpha}$ es la distancia electrón-núcleo y $\vec{r}_{\alpha\beta}$ corresponde a la distancia núcleo-núcleo; $\hbar$ es la constante de Plank reducida ($\hbar/2\pi$), ϵ_0 es la permitividad del vacío, y ∇^2 es el Laplaciano. Notar que la función de onda Ψ es una función de $3(n + N)$ coordenadas, donde $n + N$ es el número total de partículas (núcleos más electrones), por ejemplo, las coordenadas Cartesianas x , y , y z específicas de cada partícula. Si se trabaja con coordenadas Cartesianas, el Laplaciano tiene la siguiente forma,

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (2.4)$$

Los dos términos denotados con $\hat{T}$ corresponden a la energía cinética de los electro-

nes ($\hat{T}_e$) y núcleos ($\hat{T}_n$). Los términos denotados por $\hat{V}$ corresponden a la atracción electrostática entre electrones y núcleos ($\hat{V}_{ne}$), repulsión electrostática electrón-electrón ($\hat{V}_{ee}$) y a la repulsión núcleo-núcleo ($\hat{V}_{nn}$). Al introducir los valores de las constantes en unidades atómicas ($m_e = \hbar = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$), el Hamiltoniano puede ser escrito de la siguiente manera,

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_\alpha^n \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_i^N \sum_\alpha^n \frac{Z_\alpha}{\vec{r}_{i\alpha}} \\ & + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} + \sum_\alpha^n \sum_{\beta>\alpha}^n \frac{Z_\alpha Z_\beta}{\vec{r}_{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Funciones de onda para sistemas de muchas-partículas son extremadamente difíciles de expresar debido a la correlación del movimiento de las partículas. En la Ecuación (2.5) se puede observar que hay dos términos de atracción y repulsión, indicando que no hay partícula que se mueva independientemente de todas las otras; es decir, están correlacionadas y son interdependientes. Para simplificar este problema, se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer,[97] la cual indica que los núcleos del sistema están moviéndose mucho más lento que los electrones, debido a que los protones y neutrones son cerca de 1800 veces más pesados que los electrones (Tabla 2.1). Por lo tanto, es conveniente desacoplar el movimiento nuclear del electrónico, y calcular las energías electrónicas para movimientos nucleares fijos, implicando así, que el movimiento cinético nuclear es independiente del electrónico y puede ser eliminada, y el término de energía potencial repulsiva núcleo-núcleo se convierte en una simple constante evaluada para una geometría dada.

Así, los términos que permanecen definen el Hamiltoniano electrónico ($\hat{H}_e$),

$$\hat{H}_e = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_\alpha^n \frac{Z_\alpha}{\vec{r}_{i\alpha}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} \quad (2.6)$$

Partícula	Carga	Masa (kg)	Masa (uma)
Protón	+1	$1,6726 \times 10^{-27}$	1,007316
Neutrón	0	$1,6750 \times 10^{-27}$	1,008701
Electrón	-1	$9,110 \times 10^{-31}$	0,000549

Tabla 2.1: Masa y carga de protón, neutrón y electrón.

y por lo tanto, la solución a la ecuación de Schrödinger involucrando al Hamiltoniano electrónico puede ser expresada como,

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.7)$$

la cual es una ecuación a valores propios, cuya solución da la función de onda electrónica Ψ_e y la energía electrónica del sistema E_e . Podemos volver a escribir este Hamiltoniano como la suma de términos mono y bielectrónicos:

$$\hat{H}_e = \sum_i^N \left(\hat{h}_1(i) + \sum_{j>i}^N \hat{h}_{12}(i, j) \right) \quad (2.8)$$

La energía total del sistema con núcleos fijos puede ser expresada como la suma de la energía electrónica y la constante de repulsión nuclear E_{nn} ,

$$E = E_e + E_{nn} \quad (2.9)$$

donde E_{nn} es el último término de la Ecuación (2.5),

$$E_{nn} = \sum_{\alpha}^n \sum_{\beta>\alpha}^n \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{\vec{r}_{\alpha\beta}} \quad (2.10)$$

Debido al término bielectrónico, la ecuación de Schrodinger no puede resolverse analíticamente para sistemas con mayor complejidad como en los que contienen un solo electrón (por ejemplo, el hidrógeno). Para estudiar sistemas más complejos de relevancia química, se deben desarrollar aproximaciones que hagan que la ecuación

de Schrodinger sea fácilmente solucionable.

2.2. Método de Hartree-Fock (HF)

La correlación restante en la Ecuación (2.6), que es entre los electrones individuales, es mucho más compleja y requiere de métodos computacionales más elaborados. Una de las simplificaciones más destacadas es introduciendo el modelo de partículas-independientes, donde el movimiento de un electrón es considerado independiente de la dinámica de todos los otros electrones. El modelo de partículas-independientes significa que las interacciones entre partículas es aproximado, ya sea eliminando todos excepto el más importante, o tomando todas las interacciones en cuenta como un promedio. Dentro de la teoría de estructura electrónica, sólo el último tiene una precisión aceptable y es llamada la teoría de Hartree-Fock (HF). En este modelo, cada electrón es descrito por un orbital, y la función de onda total es obtenida como un producto de todos los orbitales. Dado que los electrones son fermiones indistinguibles (partículas con espín $\frac{1}{2}$), la función de onda debe ser antisimétrica (debe cambiar de signo frente al intercambio de dos electrones), que se logra convenientemente organizando los orbitales en un determinante de Slater. El mejor set de orbitales es determinado por el principio variacional; es decir, los orbitales de HF dan la menor energía dentro de la restricción de la función de onda siendo un único determinante de Slater. La forma de un orbital molecular dado describe la probabilidad de encontrar un electrón, donde la atracción a todos los núcleos y el promedio de la repulsión a todos los electrones son incluidas. Debido a que los electrones son descritos por sus respectivos orbitales, las ecuaciones de HF dependen de sus propias soluciones, y deben por lo tanto ser resueltas iterativamente. Cuando un orbital molecular es expandido en un set de bases, las ecuaciones resultantes pueden ser escritas en una matriz a valores propios. Los elementos de la matriz de Fock corresponden a las integrales de los

operadores de uno y dos electrones sobre las funciones de base, multiplicadas por los elementos de la matriz de densidad. Las ecuaciones de HF en un set de bases pueden por lo tanto ser obtenidas por la repetida diagonalización de una matriz de Fock.

2.2.1. Aproximación Espín-Orbital

Si asumimos que el problema general de muchos electrones puede descomponerse en una serie de entidades que no interactúan, el Hamiltoniano electrónico (Ecuación (2.6)) puede escribirse como una suma de operadores monoelectrónicos:

$$\hat{h}(i)\phi(\vec{r}_i) = \epsilon_i\phi(\vec{r}_i) \quad (2.11)$$

donde $\vec{r}_i$ es el vector posición del electrón i . La función de onda electrónica general Ψ_e se escribe entonces como el producto (de Hartree) de las funciones propias monoelectrónicas, u orbitales:[10, 11]

$$\Psi_e = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2) \dots \phi(\vec{r}_n) \quad (2.12)$$

Así, la energía electrónica total del sistema se escribe como una suma de las energías de orbitales ϵ_i :

$$E_e = \sum_i^N \epsilon_i \quad (2.13)$$

Para describir completamente un electrón, se debe tener en cuenta el espín electrónico, el cual puede tomar dos valores: $\pm\frac{1}{2}$ generalmente denotados como α y β . Para estos efectos, se introducen dos funciones ortonormales que indican el espín, $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$. Así, podemos definir nuestros orbitales como un producto de las funciones de espacio y espín, dando lugar a los llamados espín-orbital $\chi(\mathbf{x})$, donde $\mathbf{x}$ indica

tanto las coordenadas espaciales como su espín:

$$\chi(\mathbf{x}) \equiv \chi(\vec{r}, \omega) = \begin{cases} \phi(r)\alpha(\omega) \\ \phi(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.14)$$

donde la función de espín describe el momento angular intrínseco de un electrón. Así, por cada orbital ϕ se puede generar dos espín-orbital, cada uno de ellos con espín diferente.

2.2.2. Determinante de Slater

Como los electrones son fermiones, la función de onda resultante debe poseer ciertas propiedades. Por ejemplo, debe ser anti-simétrica con respecto a la permutación de dos electrones. En otras palabras, el signo de la función de onda debe invertirse cuando se intercambian las coordenadas de dos electrones. Como el producto simple de los espín-orbital no cumple con éste criterio, se construye una combinación lineal de estos productos que cumpla esta condición de anti-simetría, conocido como determinante de Slater, Φ_{DS} :

$$\Phi_{DS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} ; \quad \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.15)$$

donde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ es el factor de normalización. El determinante de Slater tiene N electrones ocupando N espín-orbitales $(\chi_i, \chi_j, \dots, \chi_k)$ sin especificar qué electrón está en qué orbital. Notar que las filas de un determinante de Slater de N -electrones están etiquetadas por electrones: la primera fila $(\mathbf{x}_1)$, la segunda fila $(\mathbf{x}_2)$, etcétera, y las columnas están etiquetadas por los espín-orbitales: primera columna (χ_i) ,

segunda columna (χ_j), etcétera. El intercambio de las coordenadas de dos electrones corresponde al intercambio de dos filas en el determinante de Slater, el cual cambia el signo del determinante. De esta forma, los determinantes de Slater satisfacen el requerimiento del principio de anti-simetría.

Para discusión en secciones subsiguientes de este capítulo, es importante tener en cuenta que el determinante de HF se compone de un sólo determinante de Slater, lo que significa que se puede considerar una única configuración electrónica al resolver la función de onda general.

2.2.3. Cálculo de energía de Hartree-Fock

Usando el teorema variacional, podemos calcular la energía de HF, E_0^{HF} , de acuerdo con:

$$E_0^{\text{HF}} = \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \geq E_0^{\text{exact}} \quad (2.16)$$

lo que significa que la energía electrónica calculada a través de HF es al menos mayor o igual que la energía más baja posible del sistema. Con un conjunto dado de funciones espaciales $\{\phi_i\}$, la energía mínima para una configuración nuclear dada se puede encontrar variando la forma de cada función espacial bajo la restricción de ortonormalidad. Para un sistema de capa cerrada, en el que todos los electrones de espín opuestos están emparejados y todos los orbitales están doblemente ocupados, la energía de HF es una suma de operadores mono y bielectrónicos:

$$E_0^{\text{HF}} = \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.17)$$

donde cada operador viene dado por las siguientes integrales:

$$h_{ii} = \int \phi_i^*(1) \hat{h}_1 \phi_i(1) d\vec{r}_1 \quad (2.18)$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_i^*(2) \hat{h}_{12} \phi_i(1) \phi_j(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.19)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_l^*(2) \hat{h}_{12} \phi_j(1) \phi_i(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.20)$$

donde J_{ij} y K_{ij} son llamados, respectivamente, integrales de coulomb e intercambio. Este último es un resultado directo de la naturaleza anti-simétrica de la función de onda descrita por el determinante de Slater. Cada integral se realiza sobre un elemento de volumen finito $\vec{r}_i$ en tres dimensiones. Note el factor 2 que precede a la energía de interacción de coulomb J_{ij} en la Ecuación (2.17), el que proviene del concepto de que sólo los electrones del mismo espín pueden experimentar repulsión de intercambio, ya que sólo los electrones del mismo espín pueden intercambiarse directamente. Para obtener el conjunto de orbitales $\{\phi_i\}$ que construyen la función de onda de HF, debemos considerar tanto la interacción entre los electrones y los núcleos como entre los electrones. Para hacerlo, aproximamos el potencial que siente un electrón dado como un campo medio de los restantes. En este contexto, cada orbital es entonces una función propia de un operador efectivo, conocido como el operador Fock, $\hat{F}$. Las i ecuaciones de valores propios correspondientes se conocen como ecuaciones de Hartree-Fock:

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.21)$$

La minimización de la energía asociada con el determinante que describe la función de onda Φ_0 representa una serie de problemas de valores propios, uno para cada uno de los orbitales moleculares $n/2$ presentes en el sistema. La expresión del

operador de Fock viene dada por la siguiente ecuación:

$$\hat{F}(1) = \hat{h}_1(1) + \sum_j^{N/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (2.22)$$

donde:

$$\hat{J}_j(1)\phi_i(1) = \int \phi_j^*(2)\hat{h}_{12}\phi_j \, d\vec{r}_2 \phi_i(1) \quad (2.23)$$

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \int \phi_j^*(2)\hat{h}_{12}\phi_j \, d\vec{r}_2 \phi_j(1) \quad (2.24)$$

Para un orbital i dado, el potencial de HF es dado por:

$$\nu_i^{\text{HF}} = \sum_j^{N/2} [2\hat{J}_j - \hat{K}_j] \quad (2.25)$$

el cual representa el potencial promedio, producido por todos los otros electrones y núcleos en el sistema, sentido por el electrón i ocupando el orbital molecular i .

2.2.4. Combinación Linear de Orbitales Atómicos (LCAO)

Para resolver las ecuaciones de HF, es necesario introducir un conjunto de funciones variables, o conjunto de bases, que define el espacio que puede ocupar nuestra función de onda. Para hacerlo, los orbitales moleculares generalmente se definen mediante una combinación lineal de funciones básicas, u orbitales atómicos $\{\chi_i\}$, centrados en cada átomo:[98]

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu i} \quad (2.26)$$

donde $c_{\mu i}$ son los coeficientes que pueden variarse al optimizar la función de onda. Dentro de esta aproximación, la ecuación electrónica de Schrödinger se convierte

en un sistema de ecuaciones algebraicas, que se pueden resolver mediante técnicas estándar de álgebra matricial. Generalmente en los cálculos dentro del campo de la química cuántica, las funciones que constituyen el conjunto de base son de uno de dos tipos: orbitales de tipo Slater (STO) y orbitales de tipo gaussiano (GTO). Se hablará con mayor detalle sobre ellos en la Sección 2.4.1.[16, 99, 99–101]

2.2.5. Ecuación Secular

Usando el desarrollo de LCAO en la sección anterior, el problema del valor propio de Hartree-Fock puede reescribirse en forma de matriz:[98]

$$\sum_{\mu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\mu} S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad (2.27)$$

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon \quad (2.28)$$

donde se ha asumido que nuestras funciones básicas están normalizadas pero no son ortogonales, lo que lleva a la matriz $\mathbf{S}$ solapada con elementos:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) d\vec{r}_1 \quad (2.29)$$

Los elementos de la matriz Fock $\mathbf{F}$ están dados por lo siguiente:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\rho} \sum_{\sigma} P_{\rho\sigma} [\langle \mu\nu | \rho\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\sigma | \rho\nu \rangle] \quad (2.30)$$

donde $\langle \mu\nu | \rho\sigma \rangle$ y $\langle \mu\sigma | \rho\nu \rangle$ son las integrales de coulomb e intercambio respectivamente, $P_{\rho\sigma}$ son elementos de la matriz de densidad dada por:

$$P_{\rho\sigma} = 2 \sum_i^{N/2} c_{\rho i} c_{\sigma i} \quad (2.31)$$

y $H_{\mu\nu}$ son las integrales monoelectrónicas de la forma,

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \hat{h}_1 \chi_{\nu}(1) d\vec{r}_1 \quad (2.32)$$

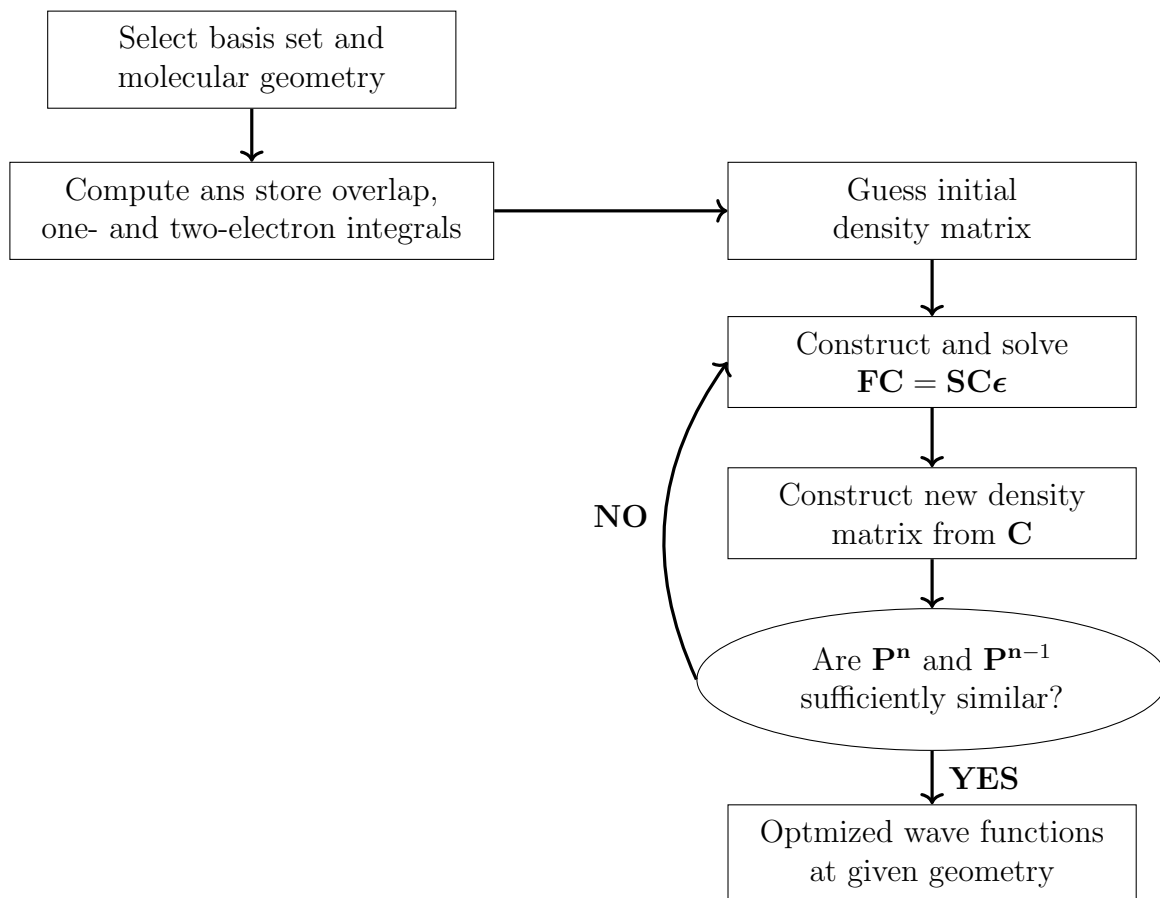
que permanecen fijas para un conjunto de bases dado. Con esta información, se puede ver que la matriz $\mathbf{F}$ depende de la matriz de densidad $\mathbf{P}$, que depende de los valores de los coeficientes de los orbitales moleculares en $\mathbf{C}$. Por lo tanto, el problema del valor propio en la Ecuación (2.28) no es lineal y requiere un proceso iterativo para ser resuelto, comenzando con una matriz de densidad hipotética. Este proceso iterativo, conocido como el procedimiento de Campo Auto-Consistente (*Self Consistent Field*, SCF), se discute en la siguiente subsección.[16, 99, 100]

2.2.6. Campo Auto-Consistente (SCF)

El problema del valor propio en la Ecuación (2.28) se resuelve mediante un proceso iterativo. Este procedimiento de Campo Auto-consistente (SCF) se describe en el Esquema 2.1.

En el primer ciclo de SCF, uno estima $\mathbf{P}$, calcula las integrales de interacción y diagonaliza la matriz de Fock para obtener valores propios de energía y coeficientes de una renovada función de base. Usando estos nuevos parámetros, se realiza el mismo procedimiento hasta que los elementos de la matriz de densidad del ciclo número n y $n - 1$ difieran en menos que el límite predefinido (*threshold*).

Desde un punto de vista físico, el enfoque de HF constituye una evaluación y refinamiento múltiple del potencial de Hartree-Fock. Es decir, hasta que el campo medio producido por una densidad de carga dada sea idéntico al campo producido a partir de la misma densidad.



Esquema 2.1: Diagrama de flujo del procedimiento SCF dentro del enfoque de Hartree-Fock.[16]

2.2.7. Correlación Electrónica

La naturaleza de la teoría de Hartree-Fock impone la aproximación fundamental de que cada electrón se mueve en un campo eléctrico estático de todos los demás electrones. Cuando se opera en la función de onda resultante con el operador Hamiltoniano, obtenemos la energía más baja posible para esa función de onda, que se describe mediante un sólo determinante de Slater. Como hay una diferencia crucial entre el operador Fock $\hat{F}$ y el Hamiltoniano $\hat{H}$ (éste último devuelve la energía electrónica para un sistema de electrones de muchos cuerpos y el primero es un conjunto de operadores mono-electrónicos interdependientes) se podría considerar cómo la función de onda de HF puede modificarse para devolver una energía total más baja al aplicar el Hamiltoniano. Naturalmente, a partir del principio variacional, tal función de onda serviría como una mejor aproximación de la función de onda verdadera.[16, 99, 100]

Dentro del límite de un conjunto de bases completo, la discrepancia entre la energía producida por la función de onda exacta y la producida por HF después de la aplicación del Hamiltoniano se conoce como energía de correlación, E_{corr} :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_0^{\text{HF}} < 0$$

2.3. Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

El primer postulado de la mecánica cuántica señala que un sistema microscópico está completamente caracterizado por una función de onda Ψ , [99] que contiene toda la información que es posible conocer de dicho estado cuántico, mediante la aplicación de los operadores correctos y el teorema del valor medio en mecánica cuántica. Sin embargo, la función de onda no posee interpretación física directa y es $3N$ dimensional (para una aproximación estacionaria), lo que representa un gran

problema de resolución en sistemas polielectrónicos. Para conocer la función de onda Ψ , es necesario resolver la ecuación de Schrödinger[102] utilizando el operador Hamiltoniano adecuado:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.33)$$

Para determinar el Hamiltoniano hay que conocer el número de electrones N y el potencial externo $v(\vec{r})$ del sistema.[103] Resulta interesante constatar que la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ determina N al ser integrada en todo el espacio:[47]

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (2.34)$$

y que el teorema cúspide de Kato[104] relaciona $\rho(\vec{r})$ con el potencial externo $v(\vec{r})$ debido a los núcleos (α) cuando se trata de un potencial coulombiano, obteniendo desde la densidad, las coordenadas de los núcleos y su carga:

$$\left. \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial r} \right|_{r=r_\alpha} = -2 Z_\alpha \rho(r_\alpha) \quad (2.35)$$

donde Z_α es el número atómico del átomo α .

En 1964, a la luz de estos antecedentes y de varios modelos anteriores, como el de Thomas-Fermi y sus modificaciones posteriores,[105] Hohenberg y Kohn[106] realizan una formulación alternativa del problema cuántico, sosteniendo que toda la información de un sistema está determinada en forma unívoca por su densidad electrónica. La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) tiene entonces como variable principal a $\rho(\vec{r})$, reduciendo el problema de $3N$ variables a uno de tres variables espaciales. El desafío se centra en encontrar la forma correcta de extraer la información desde la densidad electrónica, teniendo en cuenta que la energía pasa a ser un funcional de $\rho(\vec{r})$, $E = E[\rho(\vec{r})]$.

Es posible expresar todos los términos del Hamiltoniano electrónico en función de

la densidad, según:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{Ne}[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.36)$$

$T[\rho(\vec{r})]$ da cuenta de la energía cinética de los electrones, $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ de la interacción electrón-electrón y $V_{Ne}[\rho(\vec{r})]$ de la interacción núcleo-electrón, siendo el único conocido gracias a la función de energía potencial de atracción nuclear, de naturaleza coulombiana. De conocerse los otros términos, se obtendría la solución exacta para la densidad electrónica; sin embargo, se cuenta con distintas aproximaciones que modelan la suma $T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$, el llamado Funcional Universal $F[\rho(\vec{r})]$, por su independencia del potencial externo.

En 1965 Kohn y Sham[106, 107] desarrollan un método para poder extraer la información numérica de los teoremas de Hohenberg y Kohn. Por un procedimiento variacional, se optimiza un conjunto de orbitales, los orbitales de Kohn y Sham (KS), que generan una densidad de prueba, en forma análoga a la metodología de Hartree-Fock,[108] pero se incluye una aproximación para la correlación electrónica en el modelo del Funcional Universal, la que es contenida en el funcional de intercambio y correlación. Aún cuando el significado físico de los orbitales de KS no está claramente formulado en el desarrollo metodológico, existe evidencia de que su uso es perfectamente aceptable para el análisis interpretativo de resultados electrónicos,[109] permitiendo la obtención de manera eficiente de datos energéticos, estructurales y electrónicos para un sistema dado.

Por otra parte, la Teoría de Funcionales de la Densidad genera las bases para el desarrollo de elementos interpretativos de especial interés, que permiten extraer información de un sistema en forma rigurosa y directamente relacionable con los conceptos químicos tradicionales.[110]

2.3.1. Teoría de Funcionales de la Densidad Conceptual

La DFT conceptual centra su interés en la extracción de conceptos y principios relevantes para la química, desde los desarrollos metodológicos en química cuántica.[47, 48, 111] La DFT conceptual surge cerca de 1980, cuando se comienza a explorar el significado físico-químico de términos matemáticos asociados con la respuesta de un sistema frente a distintas perturbaciones, generados en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad.

Como se mencionó anteriormente, la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ nos permite caracterizar en forma completa un sistema químico. Para obtener la densidad correcta a partir de una densidad de prueba $\rho'(\vec{r})$, debemos seguir el criterio de mínima energía, aplicando el principio variacional para la densidad a potencial externo constante, con la condición que la densidad electrónica integre a el número total de electrones N , siendo μ el multiplicador de Lagrange asociado a la minimización, cuyo valor será característico del sistema de interés:[47]

$$\delta E_v[\rho'] - \mu N[\rho'] = 0 \quad (2.37)$$

Según el primer teorema de Hohenberg y Kohn,[106] la densidad $\rho(\vec{r})$, determina el potencial externo $v(\vec{r})$ y el número de electrones del sistema N , mediante su normalización, los que a su vez determinan el Hamiltoniano del sistema, resultando la energía total una funcional de N y $v(\vec{r})$:

$$E = E[N, v(\vec{r})] \quad (2.38)$$

Al analizar la respuesta en la energía para cambios en N hasta segundo orden, se obtiene una serie de términos que entregan importantes posibilidades en el análisis

de la reactividad química:[48, 112]

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad (2.39)$$

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} \quad (2.40)$$

A primer orden, se recupera el multiplicador de Lagrange μ , proveniente de la minimización variacional del funcional de energía. Éste será definido como el potencial químico del sistema,[112] noción que se profundizará más adelante. Debido a que N es una variable discreta, para obtener valores de μ se debe recurrir a la aproximación de diferencias finitas, utilizando valores de la energía del sistema con N , $N + 1$ y $N - 1$ electrones, según:

$$\mu \approx \frac{\Delta E}{\Delta N} = \frac{[E_{N-1} - E_N] - [E_{N+1} - E_N]}{[N - 1] - [N + 1]} = -\frac{1}{2}(\text{PI} + \text{AE}) \quad (2.41)$$

donde PI corresponde a el primer potencial de ionización y AE a la afinidad electrónica. La respuesta de segundo orden para la energía es la llamada dureza molecular (η) definida en la Ecuación (2.40).[47, 113] Ésta también puede ser obtenida mediante la aproximación de diferencias finitas: [112]

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \frac{1}{2}(\text{PI} - \text{AE}) \quad (2.42)$$

Los términos μ y η se originan a partir de cambios en el número total de electrones, siendo propiedades globales del sistema. Esto, sumado a que sus fórmulas operacionales están compuestas por cantidades con significado químico conocido, genera las bases para su utilización como descriptores de reactividad química.

En este punto resulta importante introducir el Teorema de Koopmans[114] y el Teorema de Janak[115], se puede asociar el valor de la afinidad electrónica con la energía del primer orbital molecular desocupado (LUMO) y el potencial de

ionización con la energía del último orbital ocupado (HOMO), posibilitando la obtención de μ y η en función de dichas cantidades:

$$\text{AE} \approx -\epsilon_{\text{L}} \quad (2.43)$$

$$\text{PI} \approx -\epsilon_{\text{H}} \quad (2.44)$$

entonces,

$$\mu \approx \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{L}} + \epsilon_{\text{H}}) \quad (2.45)$$

$$\eta \approx \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{L}} - \epsilon_{\text{H}}) \quad (2.46)$$

Tener en cuenta que el negativo de los orbitales HOMO de Hartree-Fock y Kohn-Sham define los límites superior e inferior, respectivamente, para los valores de PI obtenidos experimentalmente.[47, 116–121] Por otra parte, la extensa literatura sobre el tema indica que a lo largo de una coordenada de reacción, las tendencias de μ calculadas utilizando energías de los orbitales moleculares frontera (FMO, del inglés *Frontier Molecular Orbital*) o con el PI y EA son bastante similares.[57, 121–123]

El potencial químico es una medida de la tendencia de escape de los electrones desde el sistema en equilibrio[124] y la dureza molecular es una medida de la resistencia del sistema a cambios en su distribución electrónica.[47, 125] La definición de ambos descriptores globales permite racionalizar principios empíricos de reactividad química, como el Principio de Máxima Dureza[126] y el Principio de Ácidos y Bases Duros y Blandos,[127] ambos propuestos por Pearson.

Si bien las propiedades globales serán el centro del análisis del presente trabajo, corresponde señalar que las respuestas en la energía para variaciones de $v(\vec{r})$, generan una familia de descriptores locales y no locales de reactividad. Ambas familias de funciones de respuesta se resumen en el Esquema 2.2.

$$\begin{array}{ccc}
& \mathbf{E}[N, v(\vec{r})] & \\
\frac{\partial}{\partial N} \swarrow & & \searrow \frac{\delta}{\delta v(\vec{r})} \\
\left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial N}\right)_{v(\vec{r})} = \mu & & \left(\frac{\delta \mathbf{E}}{\delta v(\vec{r})}\right)_N = \rho(\vec{r}) \\
\frac{\partial}{\partial N} \swarrow & \searrow & \swarrow & \searrow \frac{\delta}{\delta v(\vec{r})} \\
\left(\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial N^2}\right)_{v(\vec{r})} = \eta & \left(\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial N \partial v(\vec{r})}\right) = f(\vec{r}) & \left(\frac{\delta^2 \mathbf{E}}{\delta v(\vec{r}) \delta v(\vec{r}')}\right)_N = \chi(\vec{r}, \vec{r}')
\end{array}$$

Esquema 2.2: Esquema general de las definiciones matemáticas de los descriptores de reactividad química.

Las derivadas con respecto al número de electrones N producen perturbaciones globales mientras que cambios con respecto al potencial externo $v(\vec{r})$ generan perturbaciones de orden local y no local en el sistema. Las derivadas de E con respecto a N y $v(\vec{r})$ produce la llamada Función de Fukui $f(\vec{r})$, [128] descriptor local de la reactividad del sistema. Al dar cuenta de la variación en el potencial químico respecto al potencial externo, o bien una variación local en la densidad electrónica debido a una perturbación en el número total de electrones, la función de Fukui puede ser interpretada como un índice de selectividad para distintos tipos de ataques reactivos. [129, 130] La segunda derivada de la energía con respecto al potencial externo produce la función de respuesta no local $\chi(\vec{r}, \vec{r}')$ que determina la respuesta del sistema en el punto $\vec{r}$ cuando es perturbado en $\vec{r}'$.

2.4. Metodologías Usadas

2.4.1. Set de Bases

Un set de base es un set de funciones (llamadas funciones base) se utilizan para construir una representación de los orbitales moleculares de un sistema químico (átomos y moléculas). El límite de Hartree-Fock, E_{HF} es alcanzado sólo por un set infinito de orbitales atómicos. Debido a que un set de orbitales infinito es computacionalmente impráctico, un set de funciones finito debe ser usado para representar los orbitales atómicos. Estos son referidos como el Set de Base (*Basis Set*).

El punto de inicio más lógico es usar una solución exacta de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno, un orbital tipo-Slater (*Slater-type orbital*, STO). Los STOs son extremadamente problemáticos en el cálculo de integrales moleculares, por lo que se propone el uso de orbitales tipo-Gaussianos (*Gaussian-type orbital*, GTO) cuyas integrales moleculares son más fáciles de calcular debido al Teorema de Producto de Gaussianas, el cual garantiza que el producto de dos GTOs centrados en dos átomos diferentes es una suma finita de Gaussianas centradas en un punto a lo largo del eje que las conecta. Los STOs presentan la siguiente forma general,

$$\phi_{\zeta,a,b,c}^{\text{STO}}(x, y, z) = N_{\zeta} x^a y^b z^c e^{-\zeta r} \quad (2.47)$$

$$\phi_{\alpha,a,b,c}^{\text{GTO}}(x, y, z) = N_{\alpha} x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2} \quad (2.48)$$

donde N es la constante de normalización; a, b, c controlan el momento angular, $L = a + b + c$ (para determinar si es una función s ($L = 0$), p ($L = 1$), d ($L = 2$), etcétera); ζ y α (zeta y alfa) controlan el ancho del orbital, por lo que valores grandes da funciones compactas mientras que valores pequeños da

funciones difusas. Los términos ζ y α se pueden determinar variacionalmente.

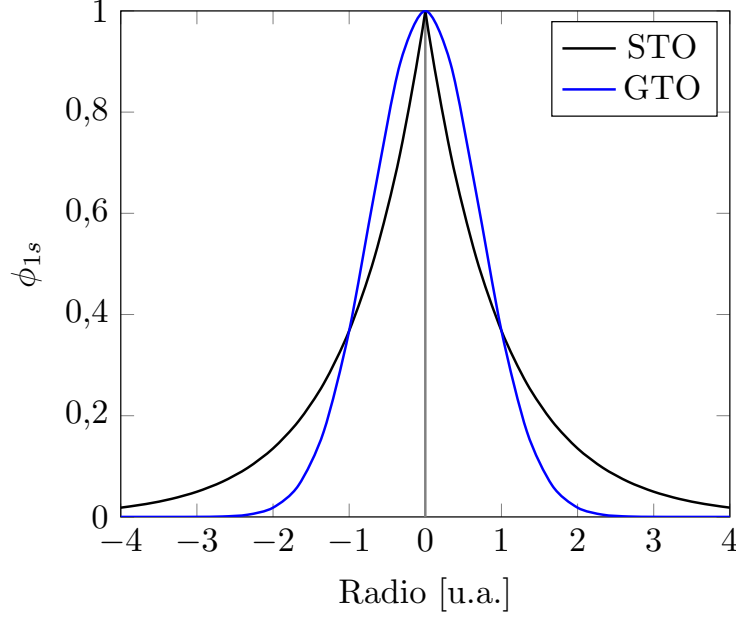


Figura 2.1: Funciones orbital tipo Slater (STO) y tipo Gausiana (GTO).

Como se puede observar en la Figura 2.1, las funciones no son idénticas y, por lo tanto, para simular mejor un STO se utilizan múltiples GTO. Como regla general, se necesitan tres veces más GTOs que STOs para lograr cierta precisión. Debido a que los STOs son más precisos pero requieren de mayor tiempo computacional, se usa una combinación lineal de suficientes GTOs para imitar una STO y dar una función gaussiana contraída (*contracted Gaussian function, CGF*), también llamadas bases “STO- n G”,

$$\phi_{\alpha,a,b,c}^{CGF}(x,y,z) = \sum_{i=1}^n c_i \phi_{\alpha_i,a,b,c}^{GTO}(x,y,z) \quad (2.49)$$

donde c_i es un coeficiente de contracción. La idea de esta base fue que los coeficientes de contracción se pueden elegir de manera que la CGF se parezca lo más posible a una sola función STO.

El orbital atómico normalizado 1s para el átomo de hidrógeno tiene la siguiente expresión en STO y GTO respectivamente,

$$\phi_{1s}^{Slater}(\zeta, r) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\zeta r} \quad (2.50)$$

$$\phi_{1s}^{GTO}(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \quad (2.51)$$

En el caso de STO del orbital 1s para el átomo de hidrógeno, con $\zeta = 1$ coincide exactamente con el orbital hidrogenoide. Al generar CGF desde 1 hasta 3 funciones primitivas (GTO) contraídas, se deben determinar los valores de c_i y α haciendo un ajuste de mínimos cuadrados de las funciones gaussianas utilizadas para hacerlas coincidir con la STO con $\zeta = 1$.

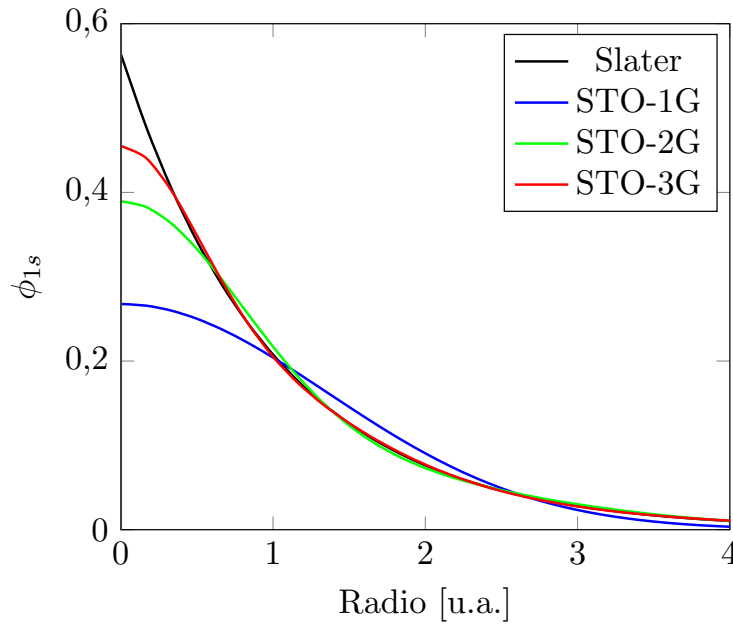


Figura 2.2: Funciones orbital tipo Slater (STO) y tipo Gaussiana contraída (STO- n G).

De esta forma, las funciones graficadas en la Figura 2.2 para ϕ_{1s} tienen la siguiente

expresión:

$$\begin{aligned}\phi_{1s}^{Slater} &= \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} e^{-r} \\ \phi_{1s}^{STO-1G} &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\ \phi_{1s}^{STO-2G} &= \left(\frac{2\alpha_1}{\pi}\right)^{3/4} c_1 e^{(-\alpha_1 r^2)} + \left(\frac{2\alpha_2}{\pi}\right)^{3/4} c_2 e^{(-\alpha_2 r^2)} \\ \phi_{1s}^{STO-3G} &= \left(\frac{2\alpha_1}{\pi}\right)^{3/4} c_1 e^{(-\alpha_1 r^2)} + \left(\frac{2\alpha_2}{\pi}\right)^{3/4} c_2 e^{(-\alpha_2 r^2)} + \left(\frac{2\alpha_3}{\pi}\right)^{3/4} c_3 e^{(-\alpha_3 r^2)}\end{aligned}$$

donde,

	i	α_i	c_i
STO-1G	1	0,270950	—
STO-2G	1	0,151623	0,678914
	2	0,851819	0,430129
STO-3G	1	0,109818	0,444635
	2	0,405771	0,535328
	3	2,227660	0,154329

Tabla 2.2: Valores para los coeficientes y exponentes (c_i y α_i) para la expansión Gaussiana del orbital 1s de Slater.

Un set de base puede ser:

- **Mínimo (*single-zeta*):** contiene una función de base por cada orbital ocupado o parcialmente ocupado en el átomo. Ejemplo Carbono: $1s^2 2s^2 2p^2$, dos funciones *s-type* y tres funciones *p-type* (p_x , p_y y p_z).
- ***Double-zeta*:** contiene dos funciones de base por cada orbital atómico. Ejemplo Carbono: cuatro funciones *s-type* y seis funciones *p-type*.
- ***Triple-zeta*:** contiene tres funciones de base por cada orbital atómico. Ejemplo Carbono: seis funciones *s-type* y nueve funciones *p-type*.

como también se pueden encontrar *quadruple-zeta* (QZ), *quintuple-zeta* (5Z), etcéte-

ra. El tener diferentes tamaños de funciones permite que el orbital se haga más grande o pequeño cuando otros átomos se acerquen.

Debido a que los electrones de valencia son típicamente más importantes químicamente que los electrones internos, los *split-valence basis set* (set de bases de valencia dividida) se emplean más típicamente: por ejemplo, *single-zeta* para los orbitales internos y *double-zeta* para orbitales de valencia; es decir, un *split-valence basis set* usa sólo una función base para cada orbital atómico interno, y dos set de funciones base para los orbitales atómicos de valencia, una para la parte interna de la capa de valencia y otra para la externa, en donde α será menor (función más difusa) para la parte externa de la capa de valencia. A modo de ejemplo, en el átomo de Carbono se tendría para el núcleo (*single-zeta*, $1s^2$) una función *s-type*, y para la valencia (*double-zeta*, $2s^2 2p^2$) dos funciones *s-type* y seis funciones *p-type*.

Entre los *split-valence basis set* más usados se encuentran los de Pople *et al.*[131–133] Estos set de bases son 3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G, y 6-311G. La nomenclatura es una guía del esquema de contracción. El primer número indica el número de funciones gaussianas primitivas contraídas para los orbitales internos. Los números después del guión indican el número de funciones primitivas usadas en los orbitales de valencia, si hay dos números es una base *double-zeta*, si hay tres números es una base *triple-zeta*. Por ejemplo para 6-31G se tiene,

$$\begin{aligned}\phi_{1s}(r) &= \sum_{i=1}^{N_1} c_{1s,i} g_s(\alpha_{1i}, r) \\ \phi'_{2s}(r) &= \sum_{i=1}^{N'_2} c'_{2s,i} g_s(\alpha'_{2i}, r) & \phi'_{2p}(r) &= \sum_{i=1}^{N'_2} c'_{2p,i} g_p(\alpha'_{2i}, r) \\ \phi''_{2s}(r) &= \sum_{i=1}^{N''_2} c''_{2s,i} g_s(\alpha''_{2i}, r) & \phi''_{2p}(r) &= \sum_{i=1}^{N''_2} c''_{2p,i} g_p(\alpha''_{2i}, r)\end{aligned}$$

en donde $N_1 = 6$, $N'_2 = 3$, y $N''_2 = 1$. Las funciones ϕ' y ϕ'' representan las partes internas y externas de la capa de valencia respectivamente, en donde α'_2 es más pequeña que α'_2 . Notar que $2s$ y $2p$ comparten los exponentes gaussianos.

2.4.2. Superficie de Energía Potencial y Perfil de Energía

La Superficie de Energía Potencial (SEP) juega un papel central para entender el mecanismo de una reacción química. Un modelo de superficie de energía como una función de la geometría molecular es mostrada en la Figura 2.3 para ilustrar algunas de sus características.

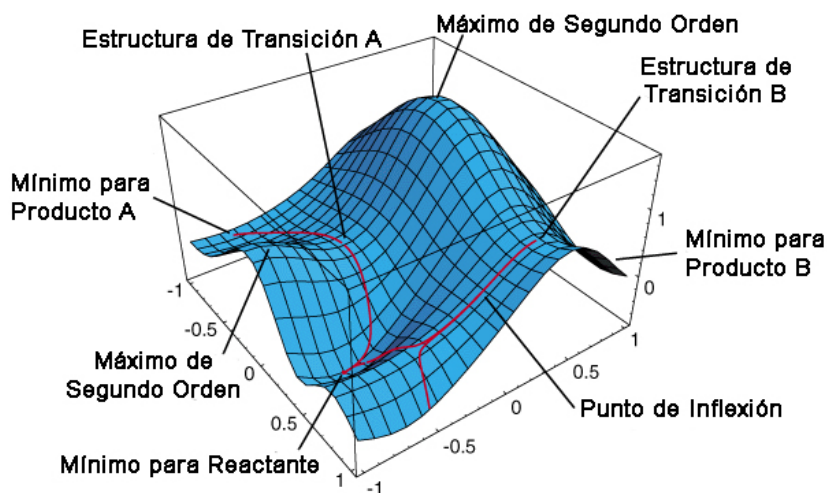


Figura 2.3: Modelo de superficie de energía potencial que muestra mínimos, estados de transición, un punto silla de segundo orden, camino de reacción y punto de inflexión.

La SEP, la cual es una función de la geometría nuclear, puede ser entendida como un paisaje montañoso, con valles y picos, donde los reactantes o productos corresponden a las posiciones más bajas en el valle, mientras que los estados de transición corresponden a puntos silla de primer orden.

Una reacción química se puede caracterizar a través de los cambios de los paráme-

tros geométricos en un espacio multidimensional, donde este movimiento multidimensional se condensa sobre la coordenada intrínseca de reacción ξ (IRC, por su nombre en inglés *intrinsic reaction coordinate*) como se muestra en la Figura 2.4,[134] de modo que el perfil de energía a lo largo de esta coordenada (ξ) es el resultado del cálculo siguiendo el camino de mínima energía relativa a los reactivos y productos.

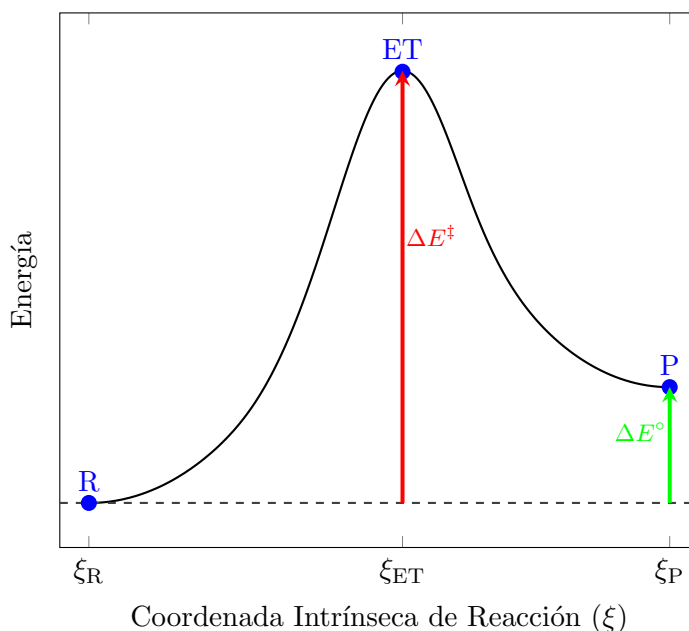


Figura 2.4: Perfil genérico de energía potencial.

2.4.2.1. Coordenada Intrínseca de Reacción (IRC)

Para crear el perfil de energía que une el estado de transición con productos y reactivos, se utiliza el método de la coordenada intrínseca de reacción (IRC). Este método verifica la naturaleza del estado de transición que ha sido previamente optimizado con uno de los métodos descritos anteriormente. La metodología IRC es definida como el camino de reacción de mínima energía en coordenadas cartesianas ponderadas en masa entre el estado de transición de una reacción y sus reactivos y productos. Se puede considerar como el camino que la molécula toma

para moverse hacia las posiciones del producto y reactante los valles con cero energía cinética. El método Gonzalez-Schlegel[135] para seguir el IRC se puede usar en el paquete de programas Gaussian usando la palabra clave **IRC** junto a sus opciones.

Para realizar el cálculo de IRC, se debe bajar a través de la coordenada de reacción en un número de pasos con un tamaño de paso fijo $\mathbf{n}$ (*step size*), cada paso construido de la siguiente manera:

1. Comenzando desde el punto P_1 en la trayectoria (mostrado en azul) se construye el punto auxiliar P' ubicado a una distancia de $\mathbf{n}/2$ de P_1 a lo largo de la tangente $\mathbf{a}$ (que se muestra en verde). La construcción de P' no implica ningún cálculo de energía o gradiente.
2. En una (hiper)esfera de radio $\mathbf{n}/2$ centrada en P' , se busca el punto de energía más baja P_2 . Este último punto es el nuevo punto en la ruta IRC. Esta búsqueda restringida requiere varios cálculos de energía y gradiente y obedece los criterios de convergencia establecidos con **iop(1/7=x)**.
3. Esta secuencia se repite hasta que los criterios de convergencia de la geometría se cumplen en la dirección a lo largo de la ruta.

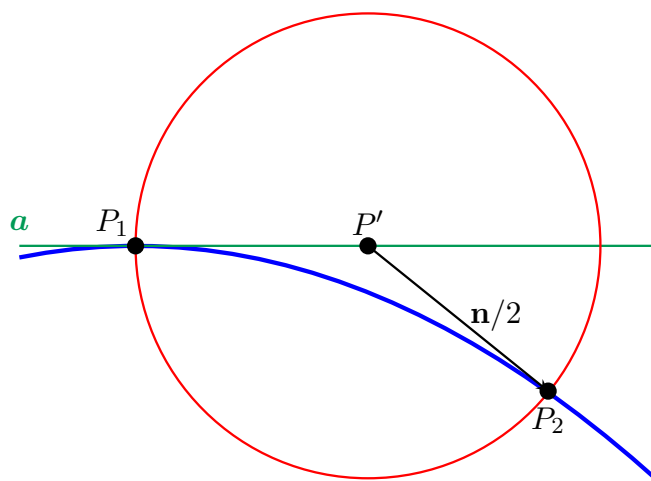


Figura 2.5: Construcción de IRC.

El tamaño de los pasos **n** de IRC se da en coordenadas cartesianas ponderadas en masa y se puede configurar con **irc=(stepsize=n)** en unidades de $0,01 \text{ uma}^{-0,5} \text{ Bohr}$, la configuración predeterminada es **n=10**. Si el tamaño de paso se elige demasiado grande, las optimizaciones restringidas en la hiperesfera serán difíciles de converger, mientras que un tamaño de paso muy pequeño conduce a un gran número de pasos de IRC. El tamaño de paso predeterminado es apropiado para muchos casos. Se necesita un tamaño de paso más pequeño, como **n=3**, para sistemas con caminos de reacción IRC fuertemente curvadas. Para superficies de energía potencial muy planas, el tamaño del paso debe elegirse de modo que los primeros pasos fuera del estado de transición alcancen un punto en el que el gradiente se haya vuelto lo suficientemente grande como para que el cálculo IRC continúe.

La estructura del estado de transición se puede dar directamente en el archivo de entrada o (más a menudo) se puede leer en el *checkpoint file* de la optimización del estado de transición anterior usando la palabra clave **geom=check**. Para seguir al IRC desde el estado de transición a los productos, la derivada de la segunda matriz (Hessian) también debe conocerse en el punto de partida. Esta información se puede recuperar del *checkpoint file* (en caso de que se haya calculado antes) con **irc=(rcfc)** o se puede calcular al comienzo del cálculo IRC con **irc=(calcfc)**.

El número de pasos por trabajo se puede determinar con **irc=(maxpoints=N)** con **N** como un entero positivo. El valor predeterminado en este caso es **N=10**, los valores mucho más grandes no son prácticos debido al gran tamaño de los archivos y los largos tiempos de ejecución. Para cada paso en la ruta IRC, el algoritmo realiza una optimización restringida en una hiperesfera, cuyo radio se establece en la mitad del tamaño del paso. Los criterios de convergencia para estos pasos, así como los de la convergencia final del propio IRC, se pueden establecer de la manera habitual con **iop(1/7=n)**. Una opción significativa para **n** es 300 (como en los cálculos de optimización de geometría normal), siendo los valores más pequeños útiles para superficies planas de energía potencial. También se necesita

un criterio de convergencia más estricto si se utilizan tamaños de paso pequeños. Tenga en cuenta que un criterio de convergencia estricta se puede especificar a través de **iop(1/7=10)** o de **irc=(tight)**. Sin embargo, la última opción no funciona correctamente en algunas versiones del paquete de programas Gaussian. De manera similar, si no se especifica, el criterio de convergencia de geometría predeterminado para los cálculos de IRC en algunas versiones de Gaussian se establece en **iop(1/7=3000)**. Como esto rara vez es útil, es importante especificar siempre un criterio de convergencia explícitamente en los cálculos de IRC.

La dirección de la ruta IRC se puede elegir con **irc=forward** o **irc=reverse** la dirección hacia adelante correspondiente a la dirección del vector de transición con el componente más grande que es positivo. En la práctica, a menudo se requiere seguir el IRC en ambas direcciones de todos modos y se utilizan dos cálculos separados, uno en la dirección hacia adelante y otro en la dirección inversa.

Los cálculos de IRC que han agotado su número máximo de pasos se pueden reiniciar con **irc=(restart,maxpoints=n)** con un número mayor de puntos máximos (maxpoints) que antes.

2.4.3. Fuerza de Reacción

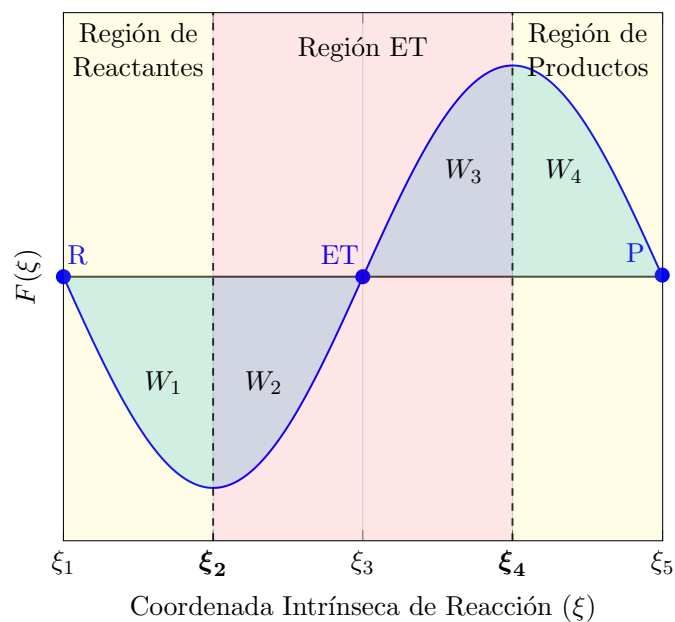
En cualquier proceso químico, los reactantes sufren una serie de cambios estructurales y electrónicos para transformarse en productos. El movimiento en tres dimensiones que experimentan los átomos puede ser condensado a lo largo de la coordenada de reacción ξ , donde la energía descrita en esta coordenada ($E(\xi)$) es el camino de mínima energía que conecta el estado de transición con reactivos y productos. El perfil de energía entrega importante información termodinámica y cinética ya que a partir de él es posible determinar las energías de reacción y activación; sin embargo, este perfil no entrega ninguna información sobre el mecanismo de la transformación química. Con el objetivo de obtener información

acerca del mecanismo de reacción, surge la propiedad llamada Fuerza de Reacción ($F(\xi)$), definida como la derivada negativa de $E(\xi)$ con respecto a la coordenada de reacción ξ : [49–56, 136]

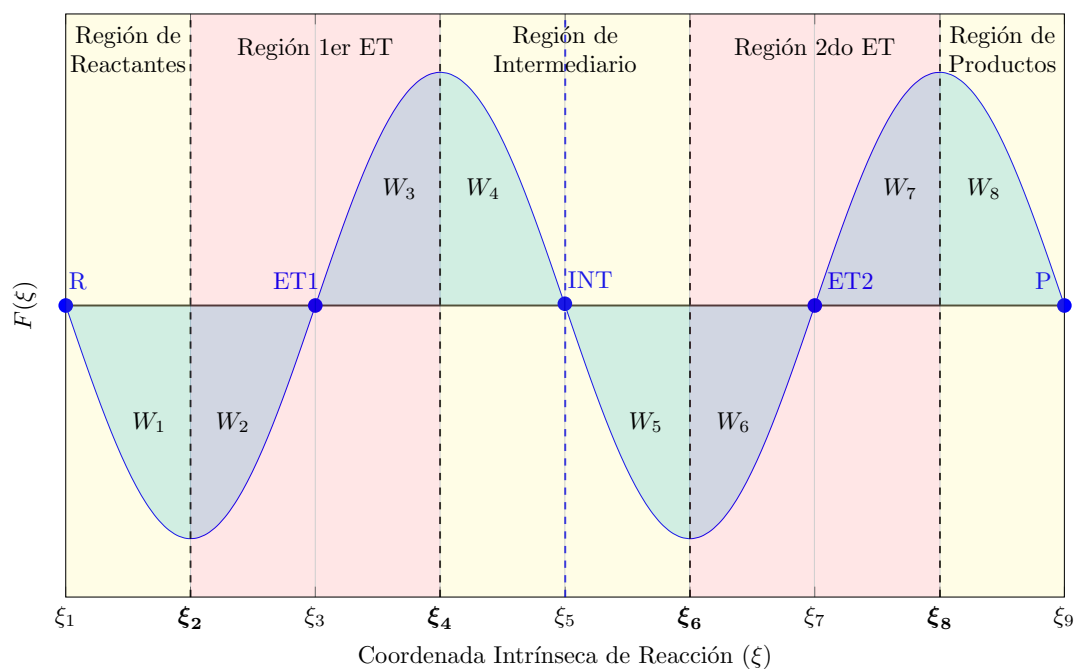
$$F(\xi) = -\frac{dE}{d\xi} \quad (2.52)$$

La fuerza de reacción define un marco de análisis de reacciones químicas, la cual incluye una fragmentación de la coordenada de reacción utilizando los puntos críticos obtenidos a través de $F(\xi)$. Esto conlleva a la definición de regiones de reacción, en la cual se espera que las estructuras estén energética y estructuralmente cerca de la estructura de referencia de dicha región. Por ejemplo, todas las estructuras dentro de la región de reactantes están cerca de la estructura del reactivo de referencia del sistema y son consideradas como “reactivos activados”, lo mismo aplica para las estructuras que pertenecen a la región de productos o estado de transición. Para cualquier reacción de un paso, como la ilustrada en la Figura 2.4, la fuerza de reacción es caracterizada por un mínimo y un máximo localizado en ξ_2 y ξ_4 , los cuales son los puntos de inflexión de $E(\xi)$ proporcionan una partición natural de la coordenada de reacción en tres regiones, estas son llamadas regiones de reactantes (R) ($\xi_1 \leq \xi < \xi_2$), estado de transición (ET) ($\xi_2 \leq \xi \leq \xi_4$) y productos (P) ($\xi_4 < \xi \leq \xi_5$), esquematizado en la Figura 2.6a. Para el caso de una reacción de dos pasos, se tienen dos estados de transición y se observarán 4 puntos críticos en el perfil de $F(\xi)$, por lo que el perfil será fragmentado en cinco regiones de reacción, como se observa en la Figura 2.6b, las cuales son definidas como región de reactantes ($\xi_1 \leq \xi \leq \xi_2$), región de estados de transición ($\xi_2 \leq \xi \leq \xi_4$ y $\xi_6 \leq \xi \leq \xi_8$), región de intermediario (INT) ($\xi_4 \leq \xi \leq \xi_6$), y región de productos ($\xi_8 \leq \xi \leq \xi_9$).

En cada región tienden a dominar ciertos factores, la región de reactantes e intermediario involucra la preparación de las especies a la transformación química y es dominada principalmente por arreglos estructurales para alcanzar la conformación del reactivo activado en el mínimo de fuerza. La región del estado de



(a)



(b)

Figura 2.6: Perfil genérico de Fuerza de Reacción para una reacción en (a) un paso y (b) dos pasos. Áreas verdes: trabajos de reordenamiento estructural. Áreas azules: trabajos de reordenamiento electrónico.

transición se caracteriza principalmente por una intensa actividad electrónica debido a la ruptura y formación de enlaces. Finalmente en la región de productos ocurren nuevamente arreglos estructurales, en su mayoría relajación estructural del sistema, que conducen a la geometría de equilibrio final de los productos. Estas regiones proporcionan información que permite un análisis detallado del mecanismo de reacción.[50–54, 136]

Uno de los resultados más importantes del análisis de la fuerza de reacción (RFA) es que ésta provee una descomposición natural de las energías de activación y reacción, $\Delta E^\ddagger$ y ΔE° , en diferentes componentes que emergen desde la anterior definición de regiones de reacción.[50–54, 136] Para una reacción de un solo paso se tiene:

$$\begin{aligned}\Delta E^\ddagger &= [E(\text{ET}) - E(\text{R})] = W_1 + W_2 \\ \Delta E^\circ &= [E(\text{P}) - E(\text{R})] = W_1 + W_2 + W_3 + W_4\end{aligned}\tag{2.53}$$

y para una de dos pasos:

$$\begin{aligned}\Delta E_1^\ddagger &= [E(\text{ET1}) - E(\text{R})] = W_1 + W_2 \\ \Delta E_2^\ddagger &= [E(\text{ET2}) - E(\text{INT})] = W_5 + W_6 \\ \Delta E_1^\circ &= [E(\text{INT}) - E(\text{R})] = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\ \Delta E_2^\circ &= [E(\text{P}) - E(\text{INT})] = W_5 + W_6 + W_7 + W_8 \\ \Delta E^\circ &= [E(\text{P}) - E(\text{R})] = \Delta E_1^\circ + \Delta E_2^\circ\end{aligned}\tag{2.54}$$

donde,

$$W_i = - \int_{\xi_{i-1}}^{\xi_i} F(\xi) d\xi \quad (i = 1, 2, \dots)\tag{2.55}$$

es el trabajo de reacción asociado al i –énimo proceso que ocurre en diferentes etapas de la reacción que miden la energía que se adquiere o libera en cada uno de estos dentro de las regiones antes mencionadas. Esto implica que es posible asociar los trabajos de reacción con los efectos estructurales y electrónicos que prevalecen en cada una de las distintas regiones, proporcionando importante información

acerca de la naturaleza física de $\Delta E^\ddagger$ y ΔE° .

2.4.4. Caracterización del Estado de Transición

En cualquier reacción química, la identificación y caracterización del estado de transición (ET) es información crucial para completar el mecanismo de reacción asociado al proceso químico. La energía del ET puede ser racionalizada mediante el uso de la ecuación:

$$\Delta E^\ddagger = W_1 + W_2$$

que se puede comparar con la ecuación de Marcus:[46, 48, 52, 57]

$$\Delta E^\ddagger = \Delta E^\ddagger_\circ + \frac{1}{2}\Delta E^\circ + \frac{(\Delta E^\circ)^2}{16\Delta E^\ddagger_\circ} \quad (2.56)$$

donde $\Delta E^\ddagger_\circ$ es la energía de activación intrínseca característica en el tipo de reacción que, según la interpretación de Marcus, sólo otorga información sobre efectos estructurales, y $\Delta E^\circ = [E(\text{P}) - E(\text{R})]$ es la energía de reacción. Posteriormente a la formulación de Marcus, la Ecuación (2.56) ha sido profusamente usada para caracterizar diferentes tipos de reacciones químicas y, la interpretación del término $\Delta E^\ddagger_\circ$ puede variar según el tipo de reacción. Con $\Delta E^\ddagger_\circ$ determinado a partir del conocimiento de $\Delta E^\ddagger$ y ΔE° y resolviendo la ecuación de segundo grado obtenida del reordenamiento de la Ecuación (2.56), es posible determinar la posición del estado de transición que es definida mediante el Coeficiente de Brönsted β , como:[52, 57, 137, 138]

$$\beta = \left(\frac{\partial \Delta E^\ddagger}{\partial \Delta E^\circ} \right) \Rightarrow \beta = \frac{1}{2} + \frac{\Delta E^\circ}{8\Delta E^\ddagger_\circ} \quad (2.57)$$

β mide la posición relativa del ET en una coordenada de reacción reducida que va desde 0 (reactantes) a 1 (productos). Para una reacción simétrica $\beta = 1/2$ ($\Delta E^\circ = 0$); $\beta > 1/2$ si es endotérmica ($\Delta E^\circ > 0$) y $\beta < 1/2$ si es exotérmica ($\Delta E^\circ < 0$). Este resultado cualitativo indica que la ecuación de Marcus es consistente con el postulado de Hammond, el cual estableció que en una reacción exotérmica el estado de transición será semejante a los reactantes, mientras que en una reacción endotérmica éste será parecido a los productos. El postulado de Hammond es un concepto central en química porque provee una conexión entre la cinética y la termodinámica de las reacciones químicas.[50, 137, 139]

2.4.5. Potencial Químico y Dureza Química

Tal como se mencionó en la Sección 2.3.1, el potencial químico es una propiedad global del sistema que describe la reactividad de éste, y proviene de la ecuación de Euler-Lagrange del funcional de la energía (Ecuación (2.37)) en DFT como un multiplicador de Lagrange para cumplir con la condición de que la densidad electrónica integre a N , el número total de electrones del sistema. Para un sistema de N -electrones con energía total E y un potencial externo $v(\vec{r})$, el potencial químico es definido como,[127]

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = -\chi \quad (2.58)$$

donde χ es la electronegatividad. En este contexto, el potencial químico electrónico caracteriza la tendencia de escape de los electrones desde el estado en equilibrio.[140] Notar la analogía con el potencial químico termodinámico de un componente i en un sistema macroscópico a temperatura T y presión P :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (j \neq i)}$$

donde n_j indica el número de moles del j -ésimo componente.[48, 141]

También se ha mencionado previamente que otra cantidad importante para determinar la reactividad química es la dureza química η , que se define como la segunda derivada de la relación de energía con el número de electrones,[47, 48, 142]

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad (2.59)$$

El uso de la aproximación de diferencias finitas y el teorema de Koopmans conducen a las expresiones para μ y η dadas en las Ecuaciones (2.41), (2.42), (2.45) y (2.46), que se resumen como sigue:[127, 137, 143]

$$\mu \approx -\frac{1}{2}(\text{PI} + \text{AE}) \approx \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{H}} + \epsilon_{\text{L}}) \quad (2.60)$$

$$\eta \approx \frac{1}{2}(\text{PI} - \text{AE}) \approx -\frac{1}{2}(\epsilon_{\text{H}} - \epsilon_{\text{L}}) \quad (2.61)$$

El uso de estas ecuaciones permite determinar numéricamente los valores de μ y η a lo largo de la coordenada de reacción.

2.4.6. Flujo Electrónico de Reacción (REF)

La evolución del potencial químico μ a lo largo de la coordenada de reacción es usada para caracterizar la actividad electrónica que ocurre en el sistema durante una reacción química. El principio que subyace detrás de todos los fenómenos de transporte es la relación entre el flujo y el gradiente. El flujo electrónico asociado con una reacción química puede definirse como,[57–59]

$$J(\xi) = -\frac{d\mu}{d\xi} \quad (2.62)$$

En analogía con los conceptos de la termodinámica, los cambios del potencial químico a lo largo de la coordenada de reacción describen la espontaneidad del proceso, por lo que los valores positivos de flujo electrónico de reacción implicarán cambios espontáneos en la densidad electrónica, mientras que los valores negativos estarán relacionados con cambios no espontáneos. Además, es posible establecer la naturaleza fenomenológica de $J(\xi)$ al considerar que una reacción química se puede describir en términos de eventos químicos primarios (formación y ruptura de enlaces) y secundarios (fortalecimiento y debilitamiento de enlaces) que definen las transformaciones que ocurren durante la reacción. En este contexto, los eventos químicos que tienen lugar a lo largo de la coordenada de reacción conducen la reacción en sus diferentes etapas. Así, cuando $J(\xi) > 0$ la reacción es impulsada por la formación o fortalecimiento de enlaces, mientras que cuando $J(\xi) < 0$ entonces la reacción es impulsada por procesos de ruptura o debilitamiento de enlaces.[58]

2.4.6.1. Índice del Flujo Electrónico de Reacción

Dado que una reacción química puede ser entendida como una secuencia de eventos químicos que aparecen y desaparecen a lo largo de la coordenada de reacción, se ha definido el índice REF como,[136]

$$\mathbf{J} = \int J(\xi) d\xi = -\mu \quad (2.63)$$

y

$$|\mathbf{J}| = \int |J(\xi)| d\xi \quad (2.64)$$

donde μ es el índice de potencial químico asociado con toda la reacción. A partir de este índice REF $\mathbf{J}$ es posible redefinir los índices correspondientes a la actividad espontánea y no espontánea, $\mathbf{J}_s$ y $\mathbf{J}_{ns}$, definidos mediante el uso de la

Ecuación (2.63) para $\mathbf{J} > 0$ y $\mathbf{J} < 0$ respectivamente, tal que:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_s + \mathbf{J}_{ns} \quad (2.65)$$

y

$$\frac{|\mathbf{J}_s|}{|\mathbf{J}|} = 1 - \frac{|\mathbf{J}_{ns}|}{|\mathbf{J}|} \quad (2.66)$$

La tasa de prevalencia de eventos químicos espontáneos y no-espontáneos puede ser analizada a través de los índices definidos anteriormente, que ayudarán a elucidar la naturaleza de la fuerza impulsora de la reacción. $\mathbf{J}$ provee información importante acerca de la prevalencia de los procesos de formación o ruptura de enlaces en toda la reacción, en donde $\mathbf{J} > 0$ indica que la reacción es conducida principalmente por procesos de formación de enlace, mientras que si $\mathbf{J} < 0$ la reacción es conducida principalmente por procesos de ruptura de enlace.[136]

3.

Reacciones de Referencia: Hidrogenación e Hidratación de Dióxido de Carbono en Fase Gaseosa

Se presenta un estudio computacional de DFT del mecanismo de reacción de hidrogenación e hidratación de CO_2 . Se ha encontrado que ambas, la hidrogenación y la hidratación, son reacciones endotérmicas y se llevan a cabo en dos pasos, presentando un intermediario estable rodeado de barreras de energía de 70 kcal mol^{-1} y 10 kcal mol^{-1} para la hidrogenación y 50 kcal mol^{-1} y 10 kcal mol^{-1} para la hidratación. Utilizando el análisis de la fuerza de reacción, se pudo caracterizar la naturaleza de las barreras de activación y se ha encontrado que en ambos casos, la energía de activación se debe principalmente a reordenamientos estructurales. En la reacción de hidrogenación, la actividad electrónica se limita principalmente

Los resultados de este trabajo han sido publicados: **D. Guzmán-Angel**, S. Gutiérrez-Oliva and A. Toro-Labbé. "Hydrogenation and Hydration of Carbon Dioxide: A Detailed Characterization of the Reaction Mechanisms Based on the Reaction Force and Reaction Electronic Flux Analyses", *J. Mol. Model* 25:16, 2019. DOI 10.1007/s00894-018-3891-5

a la región del primer estado de transición, mientras que el proceso de hidratación presenta una actividad electrónica notable a lo largo de la coordenada de reacción.

3.1. Introducción

La atmósfera está compuesta de gases que adsorben y reemiten energía infrarroja desde y hacia la superficie de la tierra. Este proceso está en el origen del conocido efecto invernadero que hace que la temperatura promedio de la superficie sea más alta de lo normal. El dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4), el óxido nitroso (N_2O) y los clorofluorocarbonos (CFCs) funcionan como agentes de forzamiento radiativo que causan el aumento en el promedio de la temperatura de la superficie en aproximadamente 33°C más alto de lo que sería sin gases de efecto invernadero. El aumento de la concentración de estos gases de un año a otro (0,48 % CO_2 , 0,49 % CH_4 y 0,34 % N_2O), hace crucial tomar medidas para evitar daños significativos a la atmósfera, a los ciclos terrestres y a la vida.[1]

En los últimos años, se han propuesto y desarrollado muchos enfoques para reducir las emisiones de CO_2 . [17, 18] Entre ellos, la inmovilización de CO_2 por hidratación para formar ácido carbónico (H_2CO_3) así como la formación de ácido fórmico (HCOOH) por hidrogenación se consideran estrategias prometedoras para reducir CO_2 . [9, 19, 144] En particular, la hidrogenación catalítica del dióxido de carbono se considera una de las formas más propicias para convertir CO_2 , porque puede proporcionar una variedad de compuestos útiles [8] como el ácido fórmico, un compuesto que ha recibido atención porque tiene muchas aplicaciones en industrias alimentarias, agricultura, cuero y caucho. [9]

En este trabajo se presenta un estudio detallado del mecanismo de las reacciones de hidrogenación e hidratación de CO_2 , nuestro principal objetivo es comprender el mecanismo de cada reacción a nivel molecular e identificar las interacciones

locales que conducen las reacciones, este conocimiento es muy útil para el diseño de procesos químicos destinados a reducir y transformar CO₂. Ambas reacciones se estudiarán utilizando los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) en el marco del análisis de la fuerza de reacción (RFA), esta última permite identificar y caracterizar los eventos químicos que tienen lugar a medida que la reacción avanza. Con el objetivo de identificar la naturaleza física de las energías de reacción y activación en términos de contribuciones estructurales y electrónicas, en este documento aprovecharemos la partición de energía proporcionada por RFA.[50, 53, 56, 57, 59, 145–147] La actividad electrónica que impulsa las reacciones y determina los mecanismos a nivel molecular, se estudiará utilizando el flujo electrónico de reacción (REF).[57–60, 122, 147] La actividad electrónica presentada por el REF se identificará y se asociará con los cambios locales en la densidad electrónica a través del análisis de población electrónico apropiado.[61, 148, 149]

3.2. Detalles Computacionales

Todas las estructuras moleculares han sido optimizadas por completo utilizando la funcional M06-L[150] con el conjunto de bases estándar 6-31G(d,p). Al ser este estudio parte de un proyecto más amplio que involucra el estudio de las mismas reacciones catalizadas por material poroso como los *metal-organic frameworks* (MOFs), este nivel computacional ha sido elegido porque se ha demostrado que es apropiado para el estudio de reacciones de reducción de CO₂ catalizadas por zeolitas y MOFs.[9, 151, 152] Sin embargo, también se han realizado los cálculos con B3LYP[153–156] obteniendo perfiles de energía y comparando los resultados con los obtenidos a través de M06-L, observando que las tendencias generales de los perfiles de reacción son las mismas, con energías de activación bastante cercanas, aunque las energías de reacción pueden diferir considerablemente.

El camino de mínima energía desde reactivos a productos se calculó a través del

procedimiento de la coordenada intrínseca de reacción (IRC).[134] Se realizaron cálculos de frecuencia en los reactivos, estados de transición y productos para confirmar la naturaleza de los puntos críticos correspondientes a lo largo del camino de reacción. La REF se calculó utilizando los orbitales moleculares frontera obtenidos a través de cálculos *single-point* en las geometrías obtenidas en el procedimiento de IRC. Para confirmar los resultados de la actividad electrónica proveniente de la REF e identificar los átomos y enlaces específicos involucrados en dicha actividad, las propiedades electrónicas locales, como los órdenes de enlace, el grado de hibridación y las cargas atómicas, se determinaron mediante el análisis de *Natural Bond Orbital* (NBO)¹. [61, 148, 149] Todos los cálculos se realizaron utilizando el programa Gaussian 09.[158]

3.3. Resultados y Discusión

3.3.1. Perfiles de Energía y Fuerza de Reacción

La Figura 3.1 muestra las dos reacciones en estudio, la hidrogenación (**R1**) y la hidratación (**R2**) del dióxido de carbono. Los perfiles de energía y fuerza de reacción a lo largo de IRC de ambas reacciones, calculadas en los niveles teóricos M06-L y B3LYP/6-31G(d,p) se muestran en la Figura 3.2, las líneas verticales indican los límites de las regiones de reacción que se han determinado a partir de los puntos críticos de los perfiles de fuerza de reacción. La Tabla 3.1 presenta una comparación de los datos energéticos obtenidos con las funcionales M06-L y B3LYP. Datos más detallados, incluidos los trabajos de reacción calculados al usar la funcional M06-L, se muestran en la Tabla 3.2. La Figura 3.3 muestra las contribuciones de los trabajos de reacción que definen y caracterizan las energía

¹Se refiere al índice de enlaces NAO-Wiberg, que corresponde a las sumas de cuadrados de elementos de la matriz de densidad fuera de la diagonal entre pares de átomos en la base NAO, y son la contrapartida NAO del índice de enlaces de Wiberg.[157]

de activación en cada etapa de ambas reacciones.

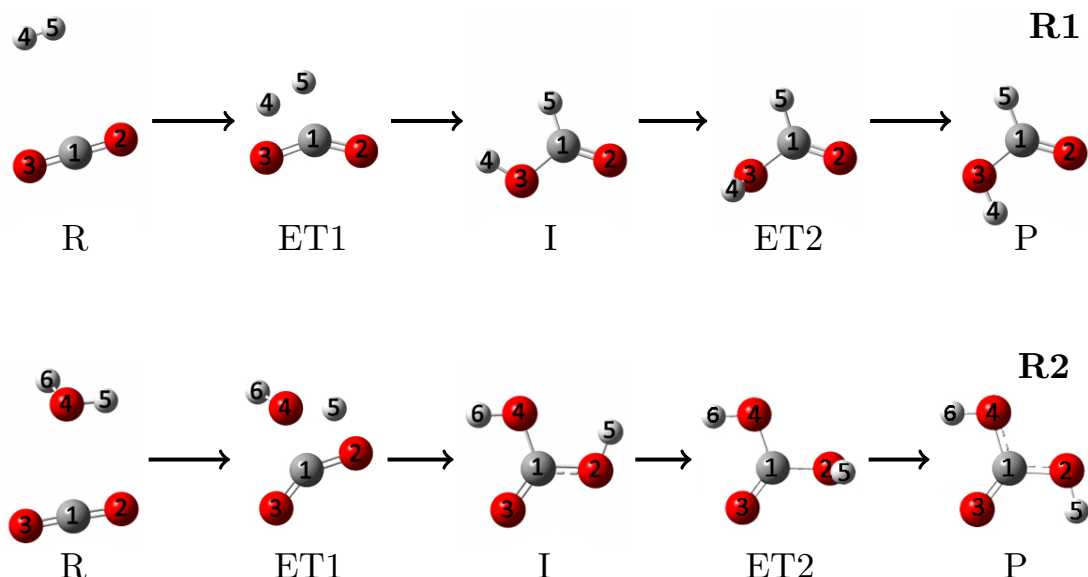


Figura 3.1: Reacciones bajo estudio: **(R1)** Hidrogenación e **(R2)** Hidratación de dióxido de carbono.

La Figura 3.2 indica que ambas reacciones proceden a través de un mecanismo paso a paso. El primer paso es una reacción de formación que consiste en la escisión de las moléculas reactivas para favorecer la aparición de nuevos enlaces OH, CH o CO, este paso involucra energías de activación bastante altas. El segundo paso de las reacciones es una conversión conformacional, un proceso de rotación interna de baja energía que conduce a los productos, ácido fórmico **(R1)** y ácido carbónico **(R2)**, en su conformación más estable. Ya que estamos tratando con reacciones de dos pasos, se definen cinco regiones de reacción, indicadas en la Figura 3.2. Para el análisis energético se utilizarán los trabajos de reacción, donde $\{W_1, W_2, W_3, W_4\}$ están asociados al paso de formación, mientras que los trabajos de reacción $\{W_5, W_6, W_7, W_8\}$ están definidos en el paso de rotación interna.

Primero, es interesante notar que la Figura 3.2 confirma que los perfiles de energía y fuerza de reacción obtenidos usando las funciones B3LYP y M06-L presentan las mismas tendencias a lo largo de la coordenada de reacción, ambos cálculos

Tabla 3.1: Energías de activación y reacción obtenidas con cada funcional usando el set de bases 6-31G(d,p). Todos los valores están en kcal mol⁻¹.

Reacción	Funcional	$\Delta E_1^\ddagger$	ΔE_1°	$\Delta E_2^\ddagger$	ΔE_2°	ΔE°
R1	M06-L	73,74	7,51	10,30	-4,80	2,71
	B3LYP	72,23	3,60	9,03	-5,10	-1,50
R2	M06-L	48,85	7,57	9,75	-1,87	5,70
	B3LYP	43,91	2,70	8,85	-1,96	0,74

producen energías de activación que son bastante consistentes aunque las energías de reacción pueden diferir considerablemente, especialmente en el paso de formación de ambas reacciones (consulte la Tabla 3.1). En el resto de este capítulo, discutiremos los resultados de M06-L.

En general, **R1** es termodinámicamente desfavorable ($\Delta E^\circ = 2,71$ kcal mol⁻¹), el primer estado de transición (ET1) es 73,74 kcal mol⁻¹ por encima del reactivo, aquí los átomos de hidrógeno se acercan al átomo respectivo al que se unirán ($R_{O_3H_4}(\xi = \text{ET1}) = 1,31$ Å; $R_{C_1H_5}(\xi = \text{ET1}) = 1,45$ Å). En este punto, la molécula de CO₂ ha cambiado ligeramente, se observa una ruptura de simetría a medida que las distancias del enlace CO se vuelven diferentes, una de ellas permanece cerca del valor en el reactante ($R_{C_1O_2}(\xi = R) = 1,17$ Å; $R_{C_1O_2}(\xi = \text{ET1}) = 1,18$ Å) mientras que la otra ($R_{C_1O_3}$) se extiende desde 1,17 Å a 1,26 Å en el estado de transición. Luego, el sistema se relaja para alcanzar el intermediario en el que ya se han formado los enlaces C1H5 y O3H4. Este intermediario está a sólo 7,51 kcal mol⁻¹ por encima de los reactivos. Aunque ésta es una forma estable de ácido fórmico, el producto de la reacción, técnicamente es un intermediario en el camino hacia el producto final; la rotación interna alrededor del enlace C1O3 logra la reacción que conduce a la conformación más estable del ácido fórmico en la que la interacción entre los grupos carbonilo e hidroxilo estabiliza la conformación *cis*. La energía de activación asociada a la rotación interna es de 10,30 kcal mol⁻¹.

La hidratación de CO₂ (**R2**) también es una reacción paso a paso, con energías de

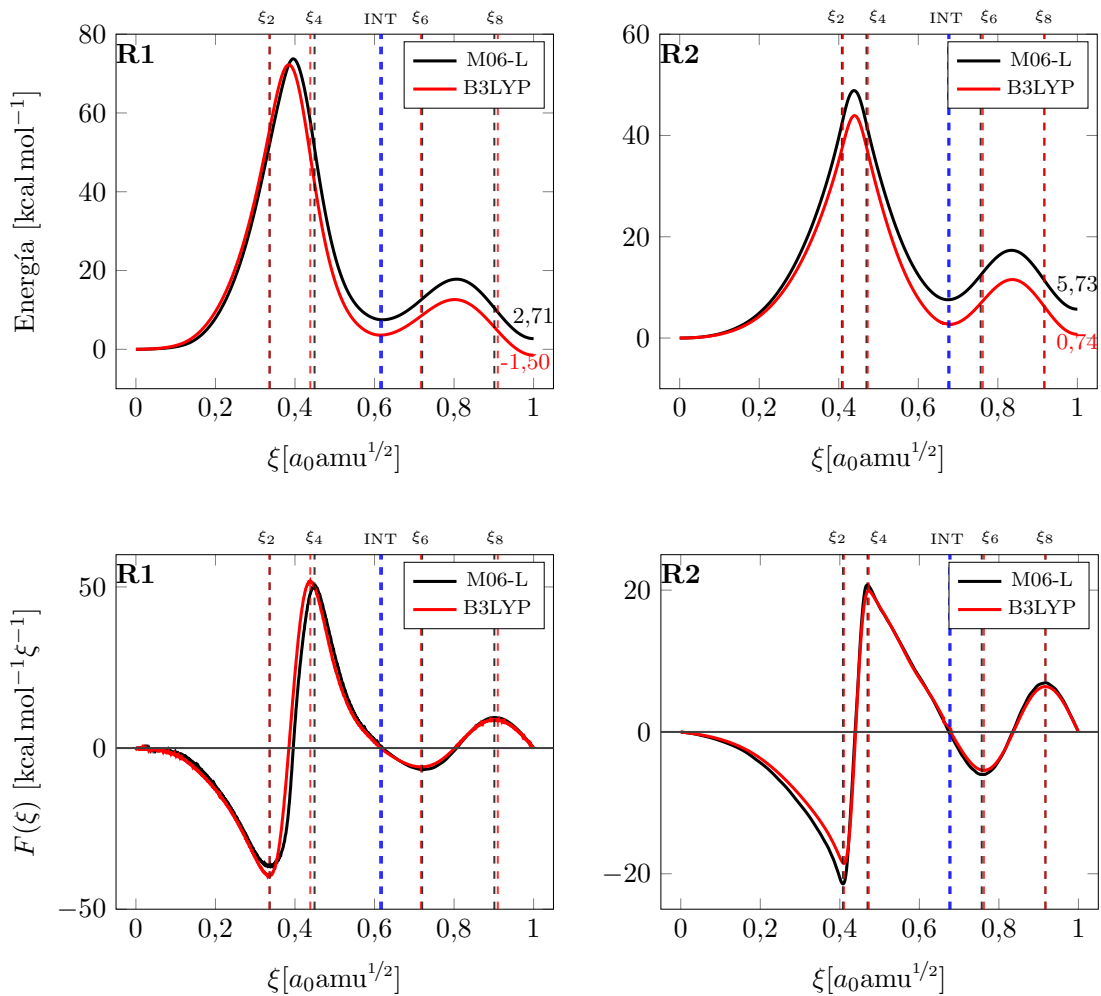


Figura 3.2: Perfiles de energía (en kcal mol^{-1}) y fuerza de reacción (en $\text{kcal mol}^{-1} \xi^{-1}$) para las reacciones de hidrogenación (**R1**) e hidratación (**R2**) de dióxido de carbono. Las líneas verticales definen las regiones de reacción obtenidas a través de RFA; la línea azul indica la posición del intermediario.

activación de 48,85 kcal mol⁻¹ para la etapa de formación y 9,75 kcal mol⁻¹ para el proceso de rotación interna posterior con respecto al enlace C1O2 que conduce al producto final, el cual es 5,73 kcal mol⁻¹ más alto en energía que el reactivo. La reacción es termodinámicamente desfavorable pero cinéticamente mucho más favorable que **R1** debido a que las energías de activación involucradas en ambos pasos son menores.

A partir de la RFA, los trabajos de reacción involucrados en cada paso de **R1** y **R2** se han determinado utilizando la Ecuación (2.55). Los procesos de activación del primer paso de las reacciones están dominados por arreglos estructurales, el trabajo de reacción W_1 representa 72 % y 86 % de la barrera de activación de la reacción respectivamente. La alta presencia de efectos estructurales en ambas reacciones se debe principalmente a la deformación de CO₂ producida para maximizar el contacto reactivo con la molécula asociada, la tensión angular de la molécula de CO₂ lineal se ha identificado como la principal fuente de energía de activación.[159–162] Por otro lado, dado que el segundo paso de la reacción consiste en un proceso de rotación interna, los efectos estructurales y electrónicos no se pueden separar cuidadosamente y la reacción funciona asociada a ellos. Los trabajos W_5 y W_6 presentan contribuciones similares a la barrera energética.

Tabla 3.2: Energías de reacción (ΔE°), energías de activación ($\Delta E^\ddagger$) y trabajos de reacción extraídos de RFA asociados a las reacciones **R1** y **R2**. Todos los valores en kcal mol⁻¹.

	ΔE°	$\Delta E_1^\ddagger$	$\Delta E_2^\ddagger$	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6	W_7	W_8
R1		2,71	73,74	10,30							
Paso 1	7,51	73,74		53,41	20,33	-22,70	-43,53				
Paso 2	-4,80		10,30					5,28	5,02	-7,31	-7,79
R2		5,70	48,85	9,75							
Paso 1	7,57	48,85		42,25	6,60	-6,63	-34,65				
Paso 2	-1,87		9,75					4,84	4,91	-5,91	-5,71

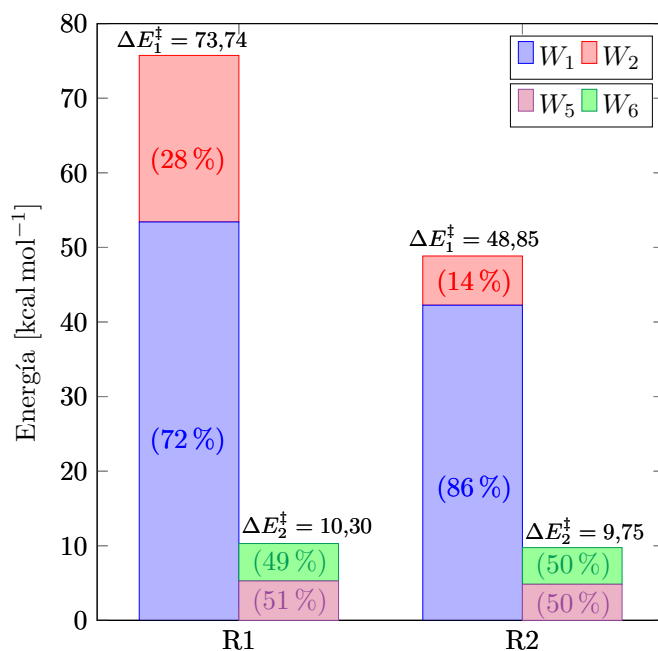


Figura 3.3: Contribución porcentual de los trabajos W_1 y W_2 en $\Delta E_1^\ddagger$, y W_5 y W_6 en $\Delta E_2^\ddagger$ en cada reacción.

3.3.2. Actividad Electrónica a lo largo de IRC

La actividad electrónica que tiene lugar en el transcurso de ambas reacciones se caracterizará primero a través del flujo electrónico de reacción (REF), una propiedad global del sistema, luego se identificará con gran detalle a través de propiedades electrónicas locales como los órdenes de enlace de Wiberg y el grado de hibridación en el átomo de carbono en la molécula de CO_2 . Este análisis se realizará en la siguiente sección.

3.3.2.1. Flujo Electrónico de Reacción (REF)

Los perfiles de flujo electrónico de reacción para **R1** y **R2** se obtuvieron combinando las Ecuaciones (2.60) y (2.62) y se muestran en la Figura 3.4. Se puede notar que ambas reacciones exhiben tendencias opuestas en su primer paso donde la actividad electrónica se presenta con diferentes patrones e intensidades. Ambas

reacciones se inician a través de cambios estructurales de las moléculas reactantes en la región de reactivos que inducen cierta actividad electrónica espontánea que inicia la reacción. Antes de ingresar a la primera región de estado de transición se observa una actividad electrónica intensa. El peak negativo en **R1** que se materializa dentro de la región de estado de transición y se desvanece al comienzo de la región del intermediario está básicamente asociado a la disociación no espontánea de la molécula de hidrógeno. En el caso de **R2**, la actividad electrónica principal también se encuentra dentro de la primera región del estado de transición pero, a diferencia de **R1**, $J(\xi) > 0$ que es una firma clara que procesos de formación/fortalecimiento deben estar conduciendo la reacción. Se puede concluir que la formación espontánea del puente de hidrógeno entre el agua y CO₂ mediada por O4...H5...O2 (ver Figura 3.1) explica este peak. La actividad electrónica espontánea que induce el inicio de la reacción implica una energía de activación considerablemente menor a la observada en **R1**. Por otro lado, los perfiles de REF asociados al segundo paso de las reacciones, que en ambos casos corresponden a un proceso de rotación interna, son muy similares con peaks amplios positivos y negativos que indican una actividad electrónica leve a lo largo de éste, en la que no hay un proceso de ruptura/formación de enlace presente. Esto indica que este tipo de reordenamientos estructurales están acoplados a reordenamientos electrónicos necesarios para llevarlos a cabo. En resumen, REF indica que el proceso de activación de **R1** y **R2** siguen diferentes mecanismos, el evento determinante en la reacción de hidrogenación es la disociación no espontánea de hidrógeno sería la razón de la gran energía de activación, mientras que en la reacción de hidratación el evento determinante es la formación espontánea de un puente de hidrógeno que implica una energía de activación más baja. Se observa que mientras haya actividad electrónica espontánea al inicio de la región de ET, se obtendrán energías de activación más bajas.

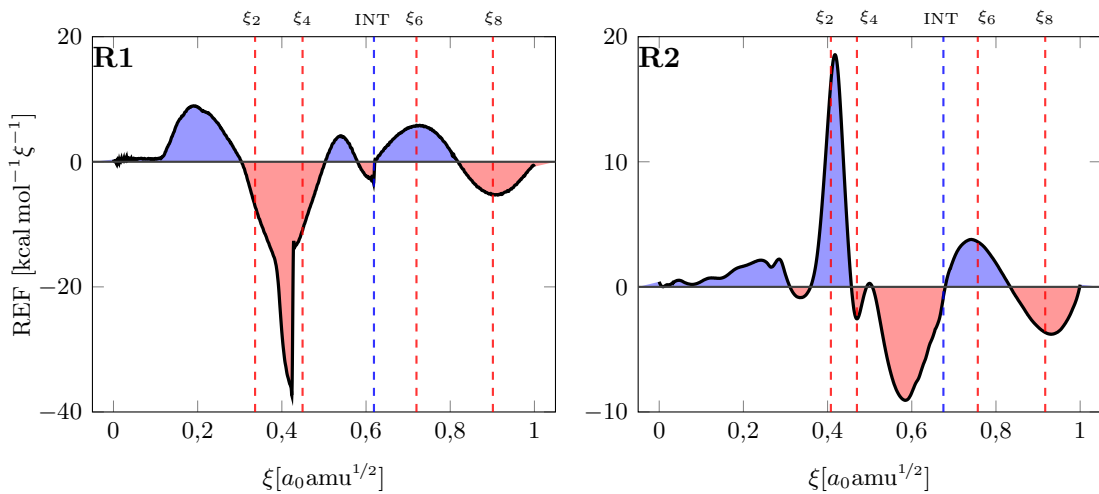


Figura 3.4: Perfil de flujo electrónico de reacción (en $\text{kcal mol}^{-1}\xi^{-1}$) para (**R1**) Hidrogenación e (**R2**) Hidratación de dióxido de carbono.

Dado que en ambos casos se observa actividad electrónica a lo largo de toda la coordenada de reacción, los trabajos de reordenamiento estructural (W_1 , W_4 , W_5 , y W_8) descritos previamente en la Subsección 3.3.1 no son netamente estructurales, y especialmente se puede decir que los trabajos W_1 y W_5 , que están involucrados en $\Delta E^\ddagger$ y describen la naturaleza de éste, están acoplados a reordenamientos electrónicos, situación que se observa con mayor intensidad en **R1**.

Se han calculado los índices de flujo electrónico de reacción $\mathbf{J}$ y todas sus componentes utilizando las Ecuaciones (2.63) a la (2.66) para ambas reacciones. Se puede observar que ambas reacciones son impulsadas por reordenamientos electrónicos espontáneos; es decir, por la formación y fortalecimiento de enlaces, dado que $\mathbf{J} > 0$. También se observa que en **R2** hay mayor actividad electrónica a lo largo de la coordenada ($\mathbf{J}_{\mathbf{R1}} < \mathbf{J}_{\mathbf{R2}}$).

Tabla 3.3: Índice de flujo electrónico de reacción $\mathbf{J}$ y todos sus componentes asociados para la Hidrogenación (**R1**) y Hidratación (**R2**) de dióxido de carbono.

Reacción	$\mathbf{J}$	$ \mathbf{J} $	$ \mathbf{J}_s $	$ \mathbf{J}_{ns} $	$\frac{ \mathbf{J}_s }{ \mathbf{J} }$	$\frac{ \mathbf{J}_{ns} }{ \mathbf{J} }$
R1	0,15	5,17	2,66	2,51	0,51	0,49
R2	2,08	48,41	25,24	23,17	0,52	0,48

3.3.2.2. Órdenes de Enlace, Distancias de Enlace y Grado de Hibridación

Con el fin de identificar los eventos químicos específicos que son responsables de la actividad electrónica mostrada a través de los perfiles REF, se analizan las poblaciones electrónicas de enlaces y las distancias. La Figura 3.5 muestra las órdenes de enlace de Wiberg (BOs), sus derivadas y las distancias de enlace a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción. Se puede observar que los principales cambios en los órdenes de enlace ocurren dentro de la región ET en ambas reacciones, lo que confirma que es en esta región donde se lleva a cabo la mayor parte de la actividad electrónica.

Como ya se mencionó, la actividad electrónica de intensidad relativamente baja observada en la región de reactantes en **R1** y **R2** (ver Figura 3.4) se explica por los arreglos estructurales que producen algunos efectos de polarización que resultan en el fortalecimiento de algunos enlaces y acumulación de carga en centros atómicos específicos. Es interesante notar que una vez que la interacción C1H5 comienza a aparecer, induce la formación del enlace O3H4, lo que se traduce en la escisión de la molécula H₂, por lo que dirige la reacción hacia la formación de ácido fórmico. Los perfiles de órdenes de enlace confirman que el peak negativo principal del perfil REF puede atribuirse a la escisión de la molécula H₂ y, en cierta medida, a la ruptura del doble enlace C1O3. Estos dos procesos de ruptura, junto con la formación y consolidación de los enlaces C1H5 y O3H4 explican el perfil REF de **R1**. Tener en cuenta que a lo largo de la coordenada de reacción el enlace C1O2 permanece básicamente constante, esto indica que el átomo O2 actúa solo como espectador de los cambios electrónicos que están ocurriendo.

Se podría notar que después de abandonar la región del ET1, todas las distancias de enlace permanecen constantes y, aunque se completa la disociación de la molécula de hidrógeno, la distancia H4H5 continúa aumentando, pero esta vez se

debe a la dinámica interna de la molécula recién formada. En el segundo paso de la reacción, todas las distancias de enlace se mantienen constantes, lo que confirma que la rotación interna es el mecanismo para alcanzar el producto final. Si bien los enlaces C1H5 y O3H4 están completamente formados, la pequeña reorganización electrónica en el fragmento CO₂ aún es notable en el perfil REF, así como en los perfiles BO y BOD.

Explicuemos ahora con más detalle la actividad electrónica positiva observada en la región de reactantes en el perfil REF de **R2**. La aproximación de las moléculas reactivas fortalece la interacción de C1O4, el enlace comienza a formarse a medida que C1O2 y O4H5 comienzan a debilitarse, mientras que el enlace O2H5 inicia su proceso de formación justo antes de abandonar esta región. Esto se puede corroborar con los perfiles de distancias de enlace (Figura 3.5), lo que muestra que las distancias C1O4 y O2H5 disminuyen drásticamente en la región de reactantes y la distancia O4H5 comienza a aumentar poco antes de ingresar a la región ET1. Antes de abandonar esta región, se forman todos los enlaces y el enlace O4H5 deja de existir, se logra una separación completa en la región del intermediario aunque la distancia de O4H5 continúa aumentando debido a la dinámica interna de la molécula de ácido fórmico resultante. En la Figura 3.5 se puede ver que el orden del enlace C1O3 permanece bastante constante a lo largo de la reacción, mientras que el debilitamiento del enlace C1O2 ha comenzado previamente en la región de reactantes. También se debe tener en cuenta que el proceso de fortalecimiento de O2H5 se une con el debilitamiento del enlace O4H5 de manera sincrónica. Los respectivos órdenes y distancias de enlace se igualan en ET1 en donde se forma un ciclo transiente de cuatro miembros que estabiliza la estructura. En el segundo paso, como en **R1**, toda distancia de enlace permanece constante, lo que confirma que la rotación interna es el último evento en alcanzar el producto final; sin embargo, se puede observar una pequeña actividad electrónica correspondiente al fortalecimiento y debilitamiento en el fragmento de CO₂, así como también al

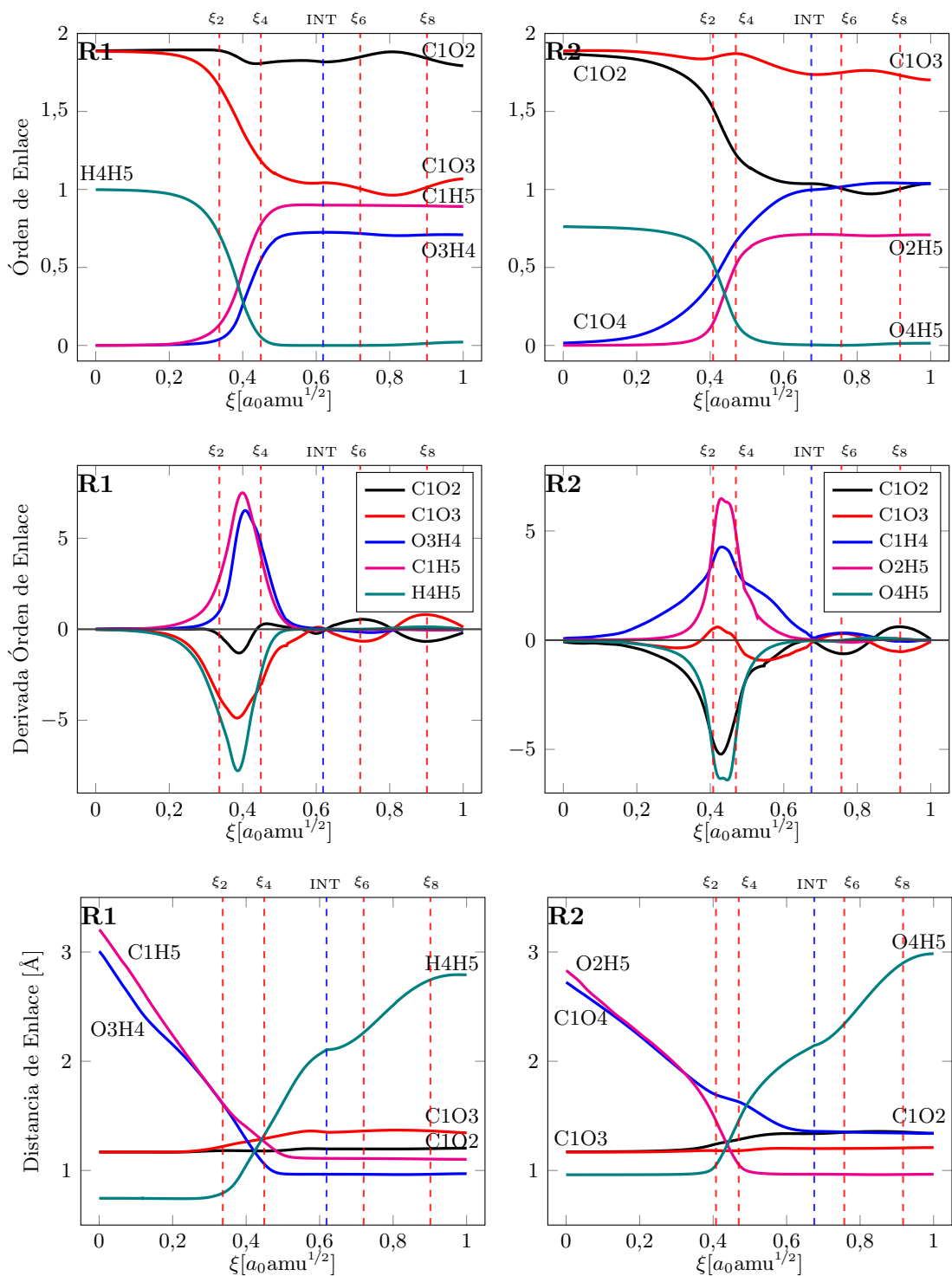


Figura 3.5: Evolución de los órdenes de enlace de Wiberg y sus derivadas (en u.a.), y distancias de enlace (en Å) para la Hidrogenación (R1) e Hidratación (R2) de dióxido de carbono.

enlace C1O4 formado.

Para tener una visión más detallada de la evolución de la estructura electrónica durante la reacción, hemos estudiado el grado de hibridación (DH) del átomo de carbono; esto proporciona información de la actividad electrónica que tiene lugar específicamente en el centro atómico C1. Los perfiles correspondientes se muestran en la Figura 3.6. Es interesante notar que en **R1** la hibridación inicial de sp de C1 permanece sin cambios dentro de la región reactante, cambia abruptamente al ingresar a la región ET1 y continúa aumentando hasta alcanzar la conformación intermedia. En este caso, el DH se convierte en un buen descriptor de los diferentes procesos que tienen lugar a lo largo de la coordenada de reacción, el carácter sp^2 del átomo de carbono se mantiene hasta que la reacción alcanza la región del estado de transición donde cambia dramáticamente hasta alcanzar su carácter final (cerca de sp^3) en la región intermedia. Este resultado también confirma que el pico positivo en la región reactante en el perfil REF debe ser debido a los efectos de polarización, mientras que la fluctuación de baja intensidad de la REF después del intermediario se debe a pequeños cambios en las densidades de enlace debido a la rotación interna.

En **R2** la situación es ligeramente diferente, el grado de hibridación de C1 comienza a cambiar de manera temprana dentro de la región de reactantes, lo que confirma que los procesos de formación son responsables de los peaks positivos de la REF en esta región. Este evento también se confirma al analizar los gráficos de órdenes de enlaces y derivadas de órdenes de enlace en la Figura 3.5, donde la formación de C1O4 comienza aproximadamente en $\xi = 0,2$, mientras que la formación de C1H5 en **R1** comienza poco antes de ingresar a la región del estado de transición ($\xi = 0,3$). Esto se debe a que la ruptura del enlace polar O–H (en **R2**) es más fácil que H–H (en **R1**), la molécula de H_2 tiene un enlace covalente no polar que hace que la molécula sea muy estable, por lo que la formación del enlace CO es mucho más fácil que la formación de CH, lo que también explicaría

porqué en **R2** la energía de activación es menor que en **R1**.

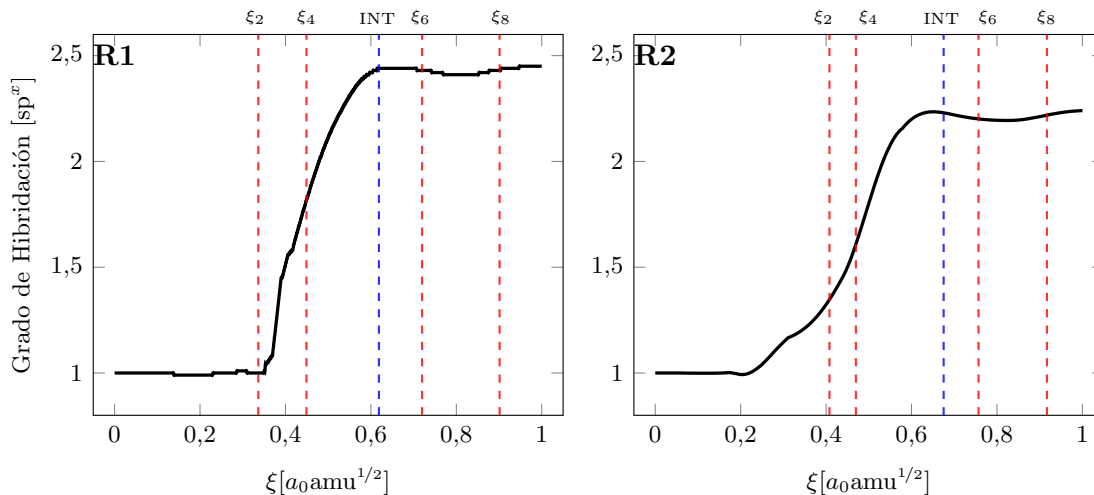


Figura 3.6: Grado de hibridación sp^x de C1 para (**R1**) Hidrogenación e (**R2**) Hidratación de dióxido de carbono.

3.4. Conclusiones

En este trabajo hemos estudiado en detalle el mecanismo de hidrogenación e hidratación de CO_2 . Se ha encontrado que la hidrogenación y la hidratación tienen lugar en dos pasos a través de un intermediario que, mediante un proceso de rotación interna de baja energía, conduce al producto. La RFA junto con el flujo electrónico de reacción y las propiedades electrónicas locales confirmaron que el mecanismo de hidrogenación está determinado por la ruptura de la molécula H_2 , lo que implica una gran energía de activación, mientras que la hidratación está condicionada por la formación de un anillo cíclico de cuatro miembros en el que el puente de hidrógeno transitorio entre las moléculas reactivas empuja la terminación de la reacción que se completa con una energía de activación más baja. Estos mecanismos explican la gran diferencia observada en las energías de activación que favorecen por mucho la reacción de hidratación.

Por otro lado, el análisis de la fuerza de reacción permitió dilucidar la naturaleza

de las principales energías de activación que se atribuyeron principalmente a los efectos estructurales. Nuestros resultados abren las vías para diseñar catalizadores específicos para reducir las barreras de energía de ambas reacciones, su acción podría ser sobre el ordenamiento estructural que tiene lugar para iniciar ambos procesos. Este tipo de catalizadores pueden actuar capturando las moléculas que involucradas para obligarlas a reaccionar de una manera más eficiente. Buenos candidatos para tales catalizadores estructurales para estas reacciones son, por ejemplo, *metal-organic frameworks* (MOFs) capaces de almacenar hidrógeno y CO₂.

Hidrogenación de Dióxido de Carbono Catalizado en MOF-5 Funcionalizado con Alcóxido de Magnesio, ¿Catálisis o Captura?

En este capítulo, se ha estudiado la hidrogenación de dióxido de carbono sobre *metal-organic framework* funcionalizado con alcóxido de magnesio (Mg-MOF-5). El objetivo principal de este estudio es caracterizar el efecto del Mg-MOF-5 en la reacción de hidrogenación de CO₂ y compararlo con la misma reacción que tiene lugar en fase gaseosa. Las energías de activación y reacción, así como los eventos químicos observados se discuten en términos del análisis de la fuerza de reacción (RFA) y el flujo electrónico de reacción (REF). Se ha encontrado que ambas reacciones proceden a través de un mecanismo paso a paso. La hidrogenación de CO₂ en fase gaseosa es un proceso muy difícil de llevar a cabo debido a la

Los resultados de este trabajo han sido aceptados para publicación: **D. Guzmán-Angel**, S. Gutiérrez-Oliva and A. Toro-Labbé. “Hydrogenation of Carbon Dioxide in Gas-Phase and over MOF Functionalized with Magnesium Alkoxide”, 2019. *Theor. Chem. Acc.* – *Accepted*.

gran energía de activación del primer paso de la reacción. Por otro lado, se ha encontrado que Mg-MOF-5 captura CO_2 formando un formiato estable, por lo que éste parece como un gran candidato para capturar CO_2 de la atmósfera.

4.1. Introducción

Es sabido que la atmósfera está compuesta por varios gases, en donde varios de ellos son conocidos como gases de efecto invernadero debido a que contribuyen al aumento de la temperatura de la tierra. Los más abundantes son el vapor de agua (H_2O), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) y clorofluorocarbonos (CFCs). El calentamiento global ha sido el principal tema de interés en los últimos años, generando gran preocupación en la sociedad debido a los estragos que este proceso conlleva, por lo que se han propuesto y desarrollado estrategias para la reducción de estos gases.[17, 18]

Uno de los gases de mayor interés es el dióxido de carbono, gas que ha aumentado más de un 15 % de su concentración en los últimos 30 años, de 352 ppm en 1988 a 407 ppm en 2018, siendo la actividad humana la principal causa del aumento de éste.[163] Muchos climatólogos apuntan a que este gas es el principal responsable del aumento de la temperatura media global, causando el derretimiento de glaciares, desaparición de especies animales, mayor número de sequías, inundaciones urbanas, intensificación de fenómenos climáticos, entre otros. La captura, almacenamiento, y transformación de CO_2 ha sido bastante estudiada, pues se cree que la eliminación de grandes cantidades de este gas ayudará a decrecer la temperatura global. Dentro de las estrategias más estudiadas para reducir la concentración de CO_2 se encuentra la reacción de hidrogenación de éste para formar ácido fórmico (HCOOH), considerando además que éste compuesto provee una variedad de compuestos útiles para aplicaciones industriales.[8, 9, 19] Debido al gran carácter inerte de CO_2 , un catalizador es necesario para llevar a cabo la

reacción. Los catalizadores usados en ésta reacción son complejos de metales de transición, principalmente catalizadores basados en metales nobles como rodio, rutenio e iridio.[164–167]

En los últimos años nuevos materiales han demostrado gran efectividad en el almacenamiento de gases como CH_4 , CO_2 y H_2 . [168] Dentro de éstos se encuentran los materiales porosos, como las zeolitas, materiales de carbono, polimeros, y *metal-organic framework* (MOF), que presentan una amplia variedad de composiciones químicas y estructuras que son adecuadas para la adsorción y almacenamiento de gases. Los MOFs han recibido gran atención debido a su gran área superficial interna, baja densidad, porosidad, y su capacidad catalítica.[169–171] Estos materiales están compuestos por unidades de construcción inorgánicas interconectadas con adecuados puentes orgánicos funcionalizados. Estos pueden ser modificados, ya sea cambiando la unidad de construcción orgánica o el puente orgánico, para mejorar la adsorción de gases o para otorgarles propiedades catalíticas.[172–174] Entre las modificaciones que pueden realizarse está la funcionalización del puente orgánico, donde la formación de alcóxidos ha mostrado gran interés. Se ha encontrado que la funcionalización con alcóxido de Mg^{2+} en diversos MOFs mejora la adsorción de H_2 y CO_2 a temperatura ambiente, por lo que modificaciones como ésta demuestran ser un buen método para catalizar la hidrogenación de CO_2 . [44, 175–180]

En este trabajo, la hidrogenación de dióxido de carbono sobre MOF-5 funcionalizado con alcóxido de magnesio (Mg-MOF-5) se ha estudiado computacionalmente, presentando un estudio detallado del mecanismo de reacción. Los resultados obtenidos son comparados con los obtenidos previamente en fase gaseosa.[181] El principal objetivo es comprender el mecanismo de reacción a nivel molecular en ambos sistemas e identificar los efectos de Mg-MOF-5 en la reacción. Las reacciones de hidrogenación de CO_2 en fase gaseosa y sobre Mg-MOF-5 son estudiadas utilizando cálculos de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) y aplicando el

marco de análisis de la fuerza de reacción (RFA), el cual permite identificar y caracterizar los eventos químicos que tienen lugar a medida que avanza la reacción e identificar la naturaleza física de las energías de reacción y activación en términos de contribuciones estructurales y electrónicas, en donde se aprovecha la partición de energía proporcionada por RFA.[50, 53, 56, 57, 59, 145–147] Utilizando el flujo electrónico de reacción (REF) se ha estudiado la actividad electrónica que impulsa las reacciones y determina los mecanismos a nivel molecular.[57–60, 122, 147] La actividad electrónica presentada por el REF se identifica y asocia con los cambios locales en la densidad electrónica a través del análisis de población electrónica NBO.[61, 148, 149]

4.2. Detalles Computacionales

Todas las estructuras moleculares han sido optimizadas completamente utilizando el funcional M06-L[150] con el conjunto de bases estándar 6-31G(d,p) para H, C y O, mientras que los átomos de Mg y Zn se describieron con el pseudopotencial LANL2DZ. Todos los estados estacionarios se confirmaron mediante cálculos de frecuencia, y se realizó el cálculo de la coordenadas intrínseca de reacción (IRC) para obtener la ruta de mínima energía desde el estado de transición a los reactivos y productos.[134] Cálculos *single-point* de las geometrías provenientes del IRC en el mismo nivel de teoría se realizaron para obtener energías de orbitales moleculares y, por lo tanto, calcular descriptores moleculares como el flujo electrónico de reacción. Los órdenes de enlace de Wiberg se obtuvieron de cálculo de orbitales naturales de enlace (NBO).[61, 148, 149] Todos los cálculos se realizaron utilizando el paquete de programas Gaussian 09.[158]

La celda unitaria de MOF-5 (Figura 4.1a) consiste en grupos de agrupaciones Zn_4O conectadas al puente orgánico BDC (1,4-benzenodicarboxilato), para formar una red porosa cúbica con la fórmula de celda unitaria $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$. Para

reducir el costo computacional, y sin perder las propiedades de reactividad de MOF-5, se ha utilizado un modelo más simple donde se toman dos grupos metálicos y sólo un puente orgánico que está funcionalizado con alcóxido de magnesio (Figura 4.1b). Se sabe que éste modelo reducido contiene los átomos que son responsables de la reactividad y actividad catalítica del sistema completo; de esta forma, la interacción 1 a 1 de CO_2 con el modelo reducido de MOF-5 representa adecuadamente el sistema real donde eventualmente 12 moléculas de CO_2 interactuarán con los 12 puentes orgánicos en cada arista de la celda unitaria de MOF-5. Dado que el sistema real (celda unitaria) es bastante rígido, durante los cálculos los átomos de hidrógeno terminales del modelo reducido han sido congelados para evitar distorsiones geométricas grandes que se alejen de la estructura inicial en la red porosa.

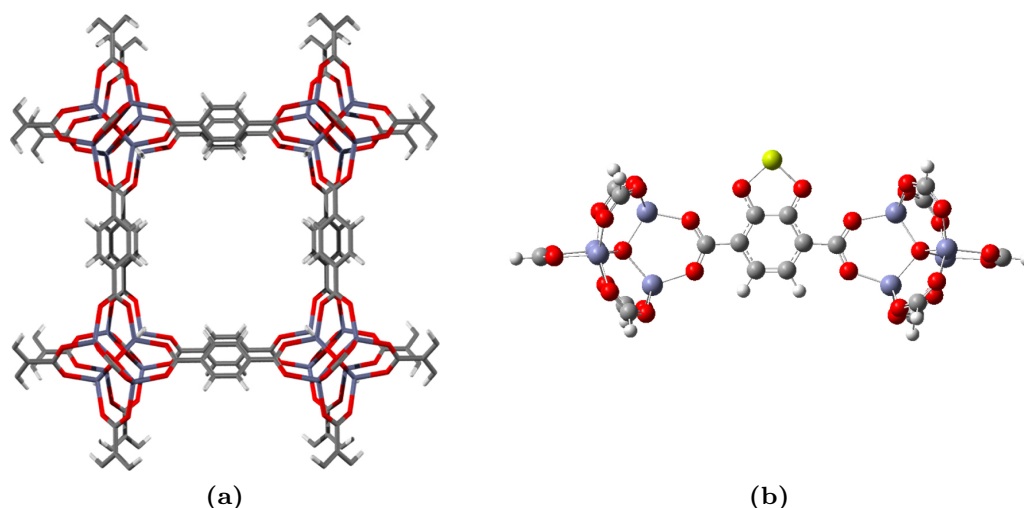


Figura 4.1: (a) Celda unitaria de MOF-5 y (b) modelo de Mg-MOF-5 usado. (Mg = amarillo, Zn = azul, O = rojo, C = gris, H = blanco).

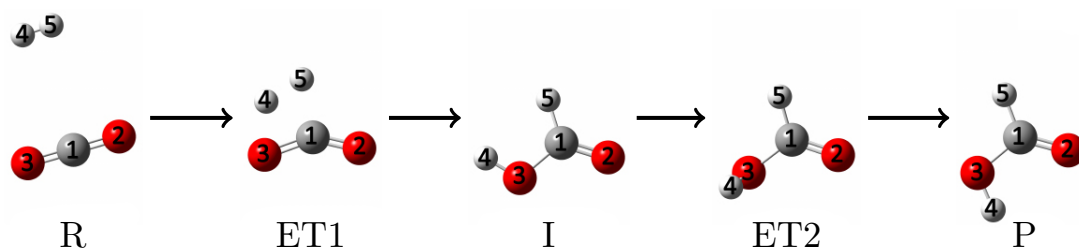


Figura 4.2: Hidrogenación de CO_2 en fase gaseosa.

4.3. Resultados y Discusión

4.3.1. Energía y Fuerza de Reacción

Las Figuras 4.2 y 4.3 muestran las reacciones en estudio, la hidrogenación del dióxido de carbono en fase gaseosa y sobre Mg-MOF-5, la Figura 4.4 muestra el estado de transición de cada reacción y las etiquetas de los átomos utilizadas, y la Figura 4.5 muestra el intermediario obtenido en la reacción hidrogenación de CO_2 sobre MOF. Los perfiles de energía y fuerza de reacción a lo largo de IRC se muestran en la Figura 4.6 para ambos sistemas. La Tabla 4.1 presenta los datos de energía y los trabajos de reacción obtenidos en ambas reacciones. Debido al hecho de que las reacciones ocurren en dos pasos, en cada una se obtienen ocho trabajos de reacción en la RFA, cuatro para cada paso de reacción. La Figura 4.7 muestra las contribuciones de los trabajos de reacción que definen y caracterizan las energía de activación en cada etapa de ambas reacciones.

Se puede observar en la Figura 4.6 que ambas reacciones de hidrogenación se realizan a través de un mecanismo paso a paso y que son termodinámicamente desfavorables.

El primer paso de la reacción que tiene lugar en Mg-MOF-5 tiene una energía de activación de $10,44 \text{ kcal mol}^{-1}$, que es un 86 % menos que la reacción en fase gaseosa ($\Delta E_1^\ddagger = 73,74 \text{ kcal mol}^{-1}$). En ambas reacciones, este primer paso se

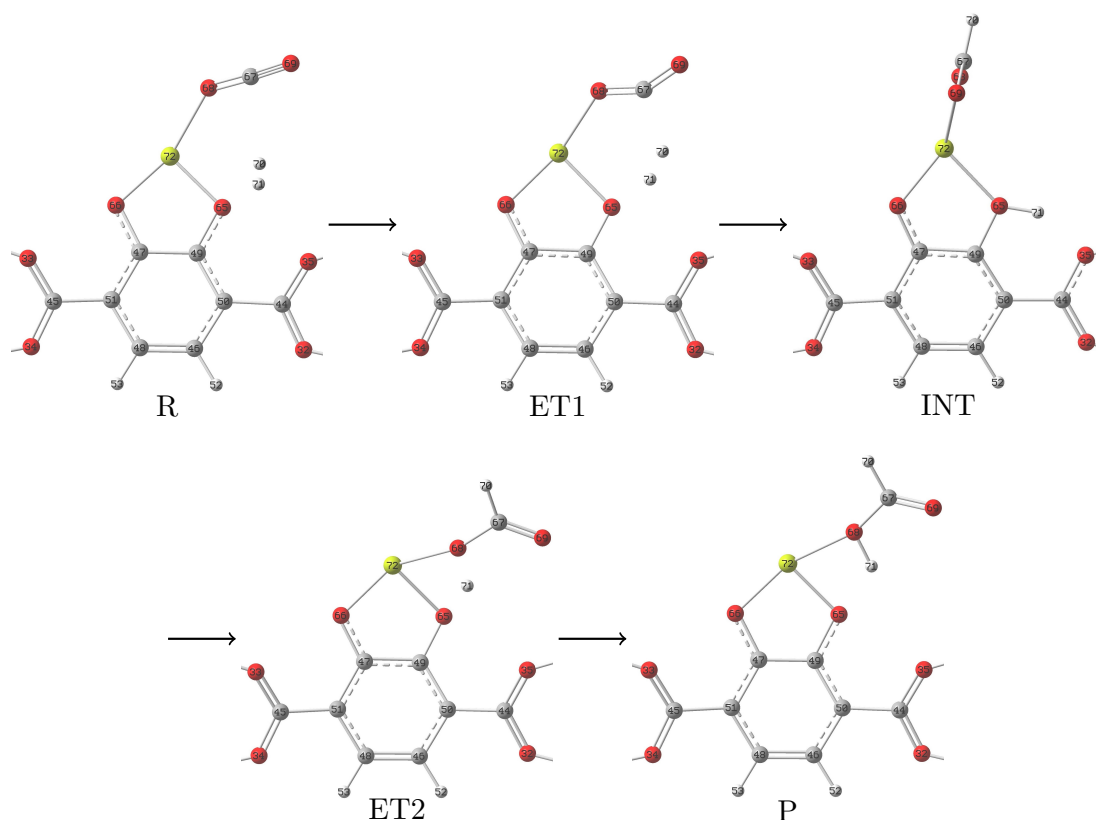


Figura 4.3: Hidrogenación de CO_2 sobre Mg-MOF-5. Por simplicidad se han omitido los clusters metálicos, mostrando sólo el puente orgánico BDC funcionalizado con alcóxido de magnesio.

caracteriza por la ruptura de la molécula de hidrógeno, en MOF se forma un enlace C–H con una parte del dióxido de carbono y un enlace O–H con el átomo de oxígeno adyacente al átomo de Mg; en fase gaseosa, los átomos de hidrógeno se unen a los átomos de C y O de CO_2 . Con respecto a los trabajos de reacción, en fase gaseosa se observa que un mayor porcentaje de trabajo estructural es necesario para alcanzar el primer estado de transición en comparación con el sistema con Mg-MOF-5 ($W_1 = 72\%$ versus 55% respectivamente). Esta diferencia se debe principalmente al hecho de que en la fase gaseosa los átomos de hidrógeno deben acercarse a los átomos con los que se unirán, para hacerlo, la molécula CO_2 se distorsiona de forma aguda, una distorsión estructural que es mucho más grande que en Mg-MOF-5, donde éste permanece bastante rígido en este paso. Además, la

distancia de H–H en fase gaseosa en la estructura ET1 es 1,03 Å en comparación con 0,86 Å en la reacción con MOF donde en éste punto H₂ todavía existe como molécula. En resumen, el reordenamiento estructural es mayor en fase gaseosa que en Mg-MOF-5. La observación mencionada anteriormente explica por qué en Mg-MOF-5 la energía de activación $\Delta E_1^\ddagger$ es más pequeña que en la fase gaseosa. Por otro lado, los átomos de hidrógeno de H₂ se estabilizan a través del puentes de hidrógeno con el oxígeno del alcóxido en Mg-MOF-5 (O65) y no mediante la unión directa a uno de los átomos de oxígeno de CO₂.

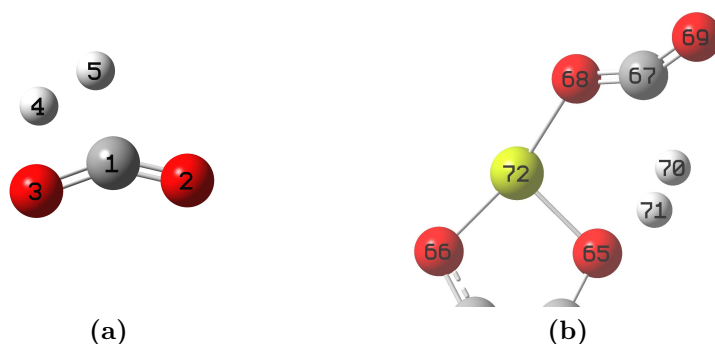


Figura 4.4: Primer estado de transición de la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono (a) en fase gaseosa y (b) sobre Mg-MOF-5. Las etiquetas señaladas son las que se utilizarán a lo largo del análisis de la reacción.

Después del primer estado de transición se alcanza una especie intermedia de la reacción que resulta ser un formiato bastante estable en Mg-MOF-5 (Figura 4.5), con una energía de $-63,44 \text{ kcal mol}^{-1}$ bajo los reactivos, es decir, este paso de la reacción es termodinámicamente favorable. En fase gaseosa, la molécula de ácido fórmico ya está formada, pero en una conformación no estable, en el siguiente paso no se observan formaciones o rupturas de enlaces, sólo se produce una rotación interna para alcanzar la conformación más estable del producto final de reacción. Este intermediario es $7,51 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de los reactivos, lo que indica que este paso en fase gaseosa es desfavorable desde el punto de vista termodinámico, a diferencia del sistema Mg-MOF-5.

El complejo intermediario estable formado en Mg-MOF-5 aún requiere modifica-

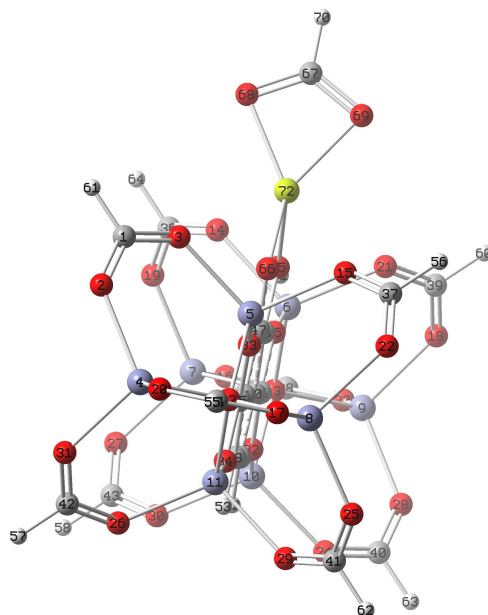


Figura 4.5: Intermediario de la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono sobre Mg-MOF-5. Perspectiva que muestra claramente la estructura del formiato estable en Mg-MOF-5.

ciones estructurales y electrónicas para alcanzar el producto final de la reacción; sin embargo, la energía de activación necesaria para alcanzarlo es bastante alta ($\Delta E_2^\ddagger = 65,73 \text{ kcal mol}^{-1}$) debido a la rigidez de la estructura. En la fase gaseosa, el segundo paso consiste en una rotación interna, con $\Delta E_2^\ddagger = 10,30 \text{ kcal mol}^{-1}$. Eventualmente, para obtener ácido fórmico será necesario distorsionar fuertemente la estructura del formiato estable para permitir la transferencia del átomo de hidrógeno del oxígeno en el Mg-MOF-5 al oxígeno en el dióxido de carbono (H71 desde O65 a O68). Este proceso requiere mucha energía, como puede verse en $\Delta E_2^\ddagger$ en la Tabla 4.1. En este contexto, es muy probable que la reacción de hidrogenación de CO_2 sobre MOF se detenga en el primer paso produciendo el formiato estable, sin formación de ácido fórmico. Considerando este resultado, se puede concluir que Mg-MOF-5 sería un muy buen candidato para capturar y reducir la concentración de la atmósfera de CO_2 .

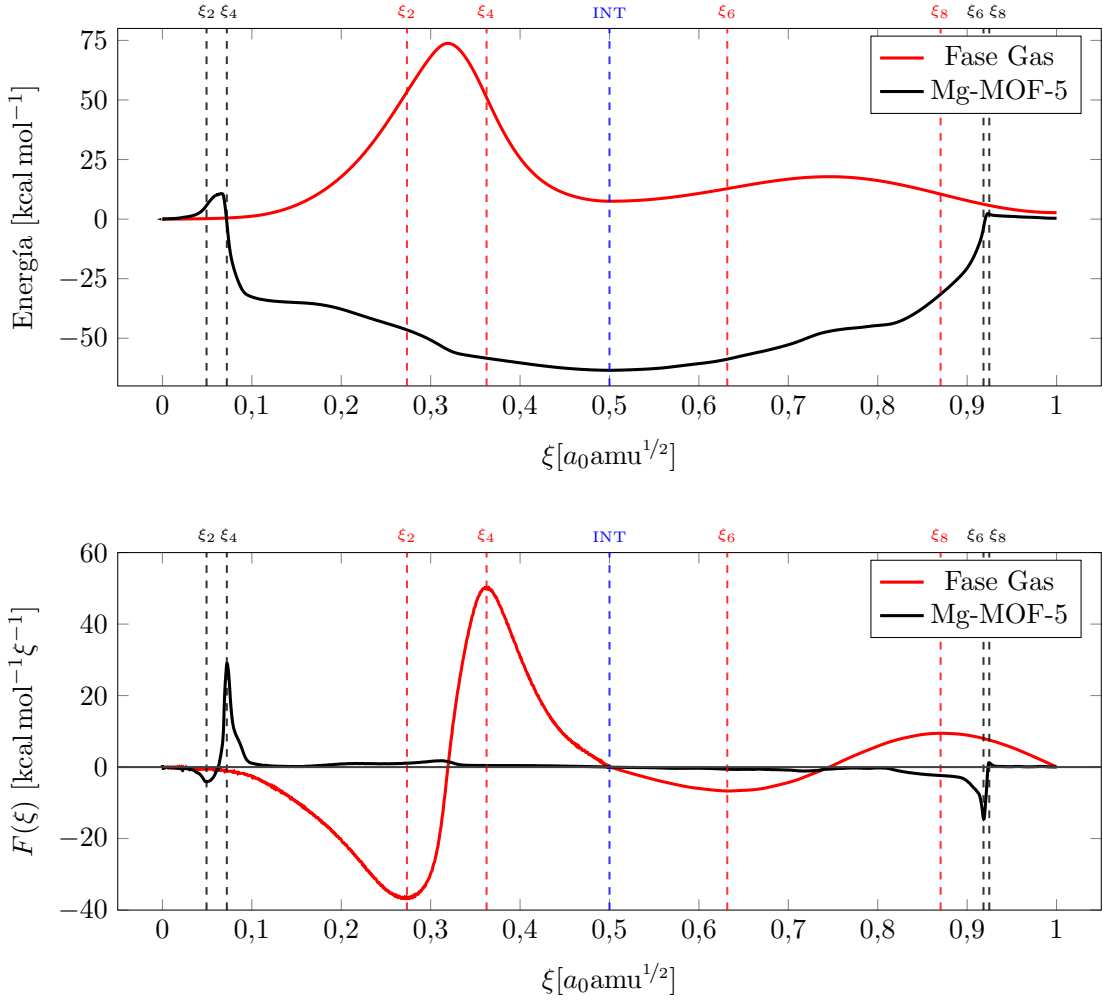


Figura 4.6: Perfiles de energía (en kcal mol^{-1}) y fuerza de reacción $F(\xi)$ (en $\text{kcal mol}^{-1}\xi^{-1}$) para la hidrogenación de dióxido de carbono en fase gaseosa y sobre Mg-MOF-5. Líneas verticales rojas y negras definen las regiones de reacción obtenidas a través de RFA para la reacción en fase gaseosa y sobre Mg-MOF-5 respectivamente; la línea azul indica la posición del intermediario de reacción.

Tabla 4.1: Energías de reacción (ΔE°), energías de activación ($\Delta E^\ddagger$) y trabajos de reacción asociados a cada sistema. Todos los valores están en kcal mol^{-1} .

	ΔE°	$\Delta E_1^\ddagger$	$\Delta E_2^\ddagger$	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6	W_7	W_8
Fase Gas	2,71	73,74	10,30								
Paso 1	7,51	73,74		53,41	20,33	-22,70	-43,43				
Paso 2	-4,80		10,30					5,28	5,02	-7,31	-7,79
Mg-MOF-5	0,35	10,44	65,73								
Paso 1	-63,44	10,44		5,75	4,69	-11,76	-62,12				
Paso 2	63,79		65,73					59,81	5,92	-0,21	-1,73

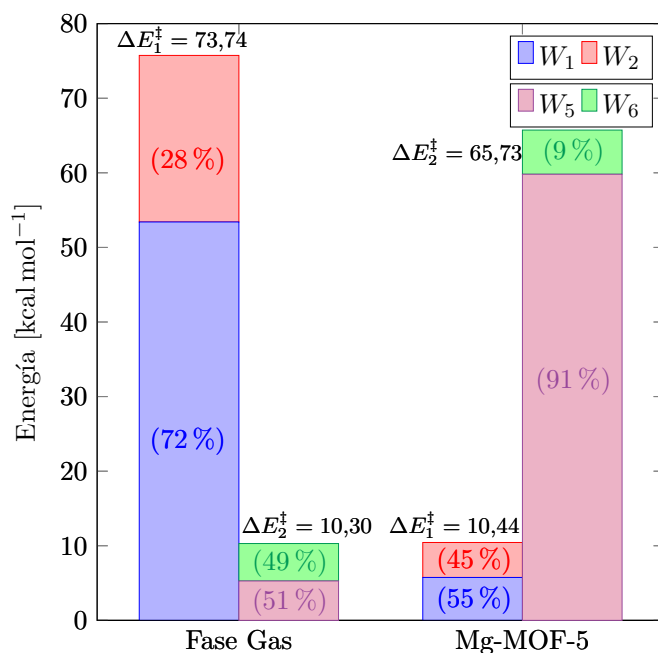


Figura 4.7: Contribución porcentual de los trabajos W_1 y W_2 en $\Delta E_1^\ddagger$, y W_5 y W_6 en $\Delta E_2^\ddagger$ en cada reacción.

4.3.2. Actividad Electrónica a lo largo de IRC

Durante el curso de las reacciones, la actividad electrónica se caracteriza a través del flujo electrónico de reacción. Con el fin de identificar los eventos químicos que tienen lugar en la reacción y que son responsables de la actividad electrónica mostrada en los perfiles de REF, se analizan los órdenes de enlace natural de Wiberg, distancias y ángulos de enlace. Los perfiles de flujo electrónico de reacción, que se han obtenido utilizando las Ecuaciones (2.60) y (2.62), y los órdenes de enlace de Wiberg se muestran en las Figuras 4.8 y 4.10 para cada sistema respectivamente. Las Figuras 4.9 y 4.11 muestran las distancias y ángulos de enlace, respectivamente, a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción.

Para el sistema Mg-MOF-5 se puede observar en ambos pasos de la reacción que la actividad electrónica (Figura 4.8) se concentra en gran medida dentro de las regiones de estado de transición, lo que confirma que fuera de las regiones

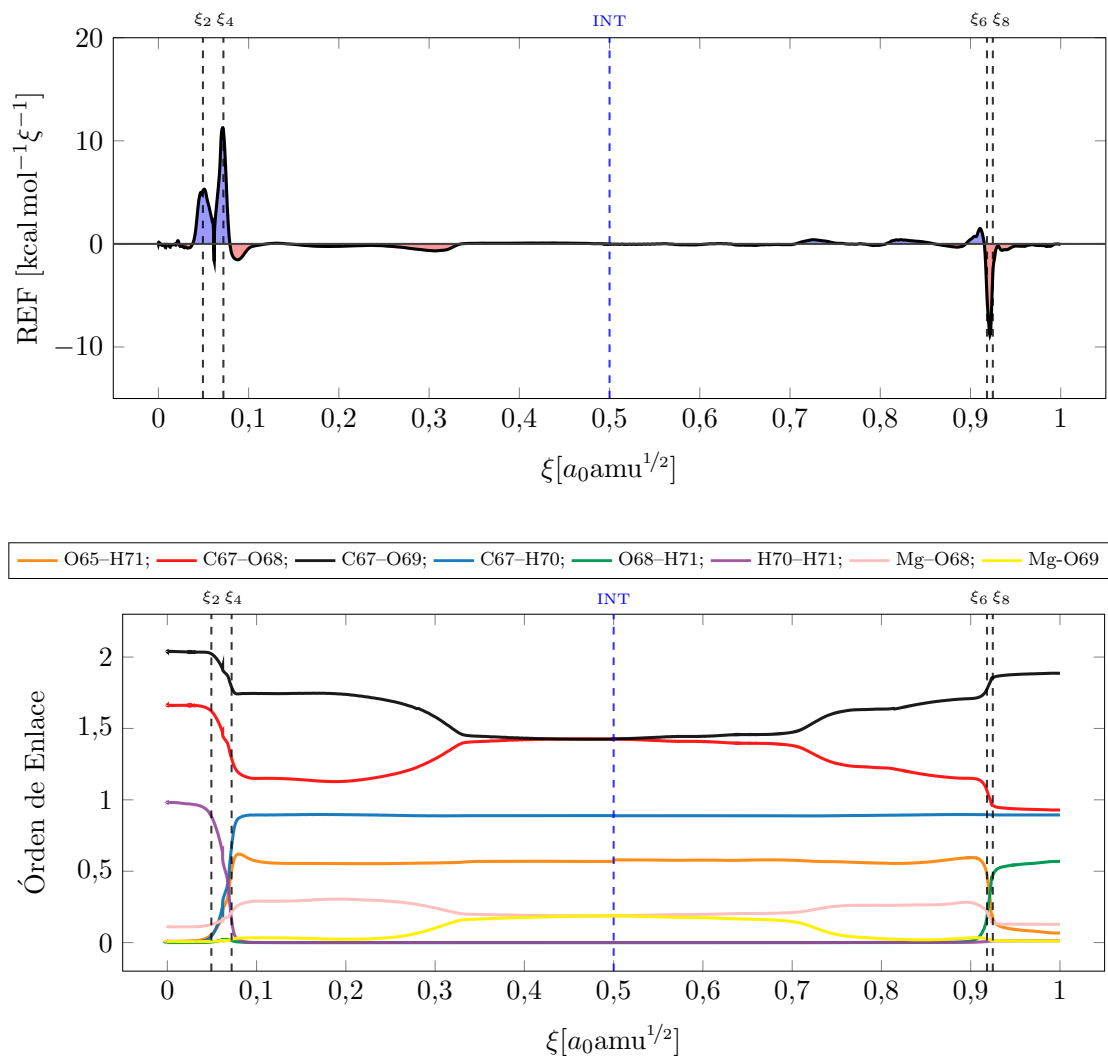


Figura 4.8: Perfil de flujo electrónico de reacción (en kcal mol⁻¹ ξ⁻¹) y evolución de los órdenes de enlace de Wiberg a lo largo de IRC (en u.a.) para la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono sobre Mg-MOF-5.

de ET reordenamientos estructurales predominan sobre los electrónicos, y son los responsables de los cambios de energía observados en la Figura 4.6. Al ingresar a la región ET1, el ángulo O–C–O disminuye drásticamente debido a la aproximación de las moléculas reactivas (Figura 4.11), la linealidad de CO₂ se pierde a medida que la actividad electrónica cambia el grado de hibridación del átomo de carbono, el cual pasa de hibridación *sp* a *sp*². Esto se confirma al analizar los órdenes de enlace natural en la región reactiva donde no se observan cambios de NBO y distancias de enlace, lo que confirma que aquí las moléculas reactivas, H₂ y Mg-MOF-5, se acercan para preparar los próximos cambios electrónicos. Dentro de la región ET1 se observan peaks estrechos, dos positivos y uno negativo, que representan la actividad electrónica espontánea y no espontánea, respectivamente. Hay cinco eventos principales que tienen lugar simultáneamente dentro de la región ET1. Tres eventos primarios, la disociación de la molécula H₂ y la formación de los enlaces C67–H70 y O65–H71; también tienen lugar dos eventos secundarios, el debilitamiento de ambos enlaces C–O en la molécula de dióxido de carbono a medida que la molécula original CO₂ pierde su linealidad. Los otros resultados observados en el perfil REF al ingresar a la región INT es un pequeño peak negativo que probablemente se deba al debilitamiento de los enlaces C–O. En el segundo paso, aparece un pequeño peak positivo seguido de uno negativo más grande. El primero puede asociarse con el fortalecimiento del enlace C67–O69 y la formación del enlace O68–H71, mientras que el último está asociado con la ruptura del enlace de O65–H71. En este paso, predominan los reordenamientos electrónicos no espontáneos, pero estos son inducidos por los espontáneos. La intensidad del peak negativo se debe a que el enlace O–H es muy estable y debe romperse, lo que explica la gran energía de activación involucrada en este paso. Dentro de la región del producto, no se puede observar ninguna actividad electrónica, indicando que en esta región se producen principalmente reordenamientos estructurales que conducen al producto de reacción.

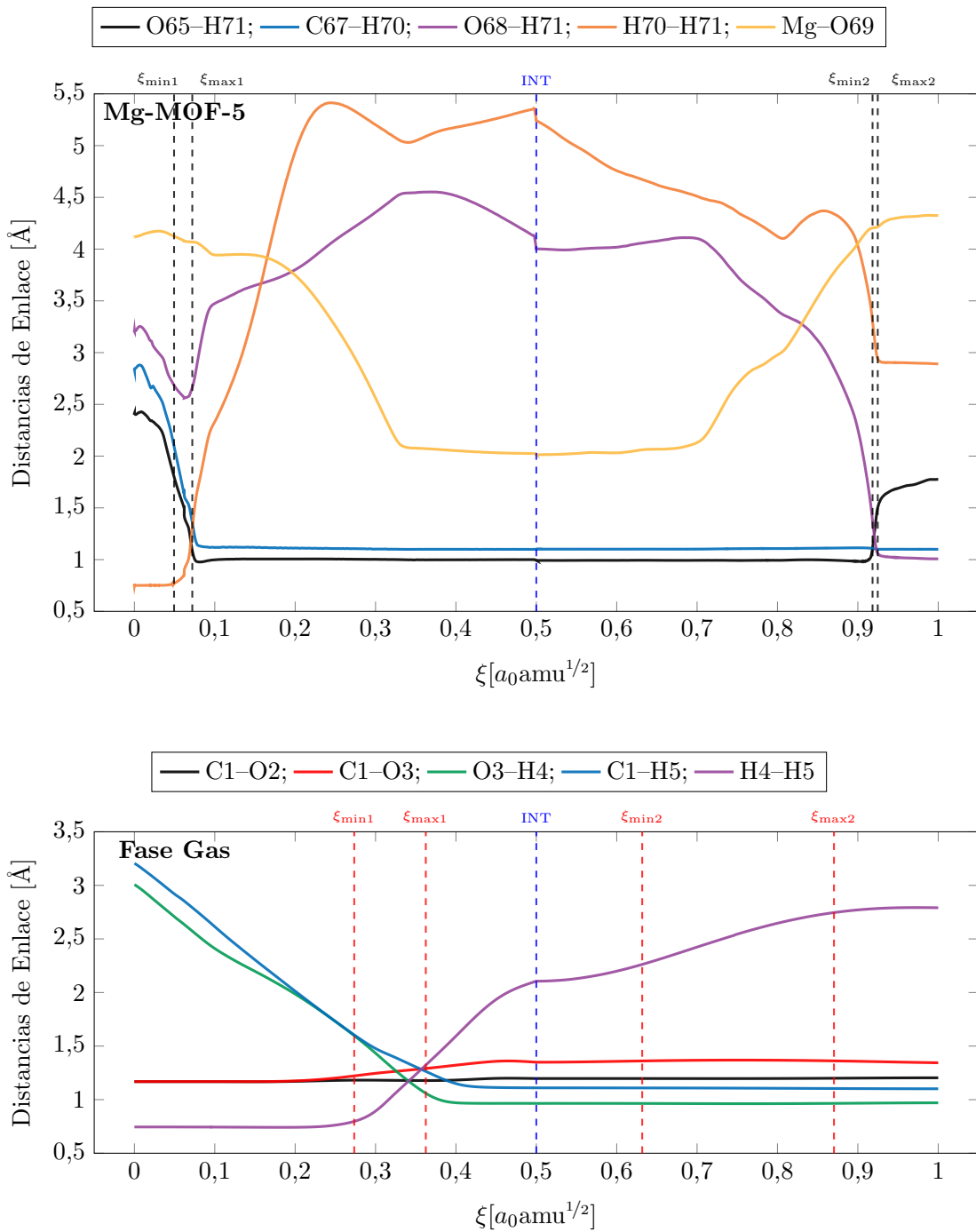


Figura 4.9: Distancias de enlace (en Å) a lo largo de IRC para la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono en fase gaseosa.

Por otro lado, como ya se mencionó en el capítulo anterior, para el sistema de fase gaseosa se observa un peak positivo en la región de reactivos. Esta actividad electrónica espontánea se debe a la polarización de la molécula CO_2 en respuesta a los reordenamientos estructurales, básicamente cambios en el ángulo $\text{O}-\text{C}-\text{O}$, que conducen al debilitamiento de los enlaces $\text{C1}-\text{O2}$ y principalmente $\text{C1}-\text{O3}$, y a la posterior formación de los enlaces $\text{O3}-\text{H4}$ y $\text{C1}-\text{H5}$ (Figura 4.10). Dentro de la región ET1 se observa una intensa actividad electrónica no espontánea que se atribuye a la disociación de la molécula de hidrógeno, que es responsable de la gran energía de activación. El análisis NBO muestra que el enlace $\text{C1}-\text{H5}$ comienza a formarse junto con el enlace $\text{O3}-\text{H4}$, mientras que el enlace $\text{C1}-\text{O3}$ se debilita, todos estos eventos actúan de manera concomitante para inducir la disociación de la molécula H_2 y la formación subsiguiente de ácido fórmico. En resumen, el intenso peak negativo observado en la región ET1 se atribuye principalmente a la disociación de la molécula de hidrógeno y al debilitamiento de los enlaces $\text{C}-\text{O}$ en la molécula CO_2 , en particular el debilitamiento del carácter del doble enlace en $\text{C1}-\text{O3}$. El peak positivo observado antes de alcanzar el intermediario de la reacción también puede atribuirse a la polarización asociada con cambios en la disminución del ángulo $\text{O}-\text{C}-\text{O}$, que se estabiliza sólo cuando alcanza la estructura del intermediario. En el segundo paso de la reacción, que corresponde a un proceso de rotación interna, se puede observar un peak positivo y negativo de baja intensidad que indica procesos de fortalecimiento/debilitamiento de enlace que se alternan durante la rotación interna. Esta rotación interna alcanza la conformación más estable del ácido fórmico y produce pequeños reajustes en los órdenes de enlace $\text{C1}-\text{O2}$ y $\text{C1}-\text{O3}$ que se reflejan en la actividad electrónica (peak negativo) observada en el perfil REF y confirmada mediante el análisis NBO. El enlace $\text{C1}-\text{O2}$ permanece bastante constante, lo que indica que este átomo de oxígeno actúa sólo como un espectador de los cambios que tienen lugar a lo largo de la reacción. Calculando los índices de flujo de reacción $\mathbf{J}$ y todas sus componentes para cada

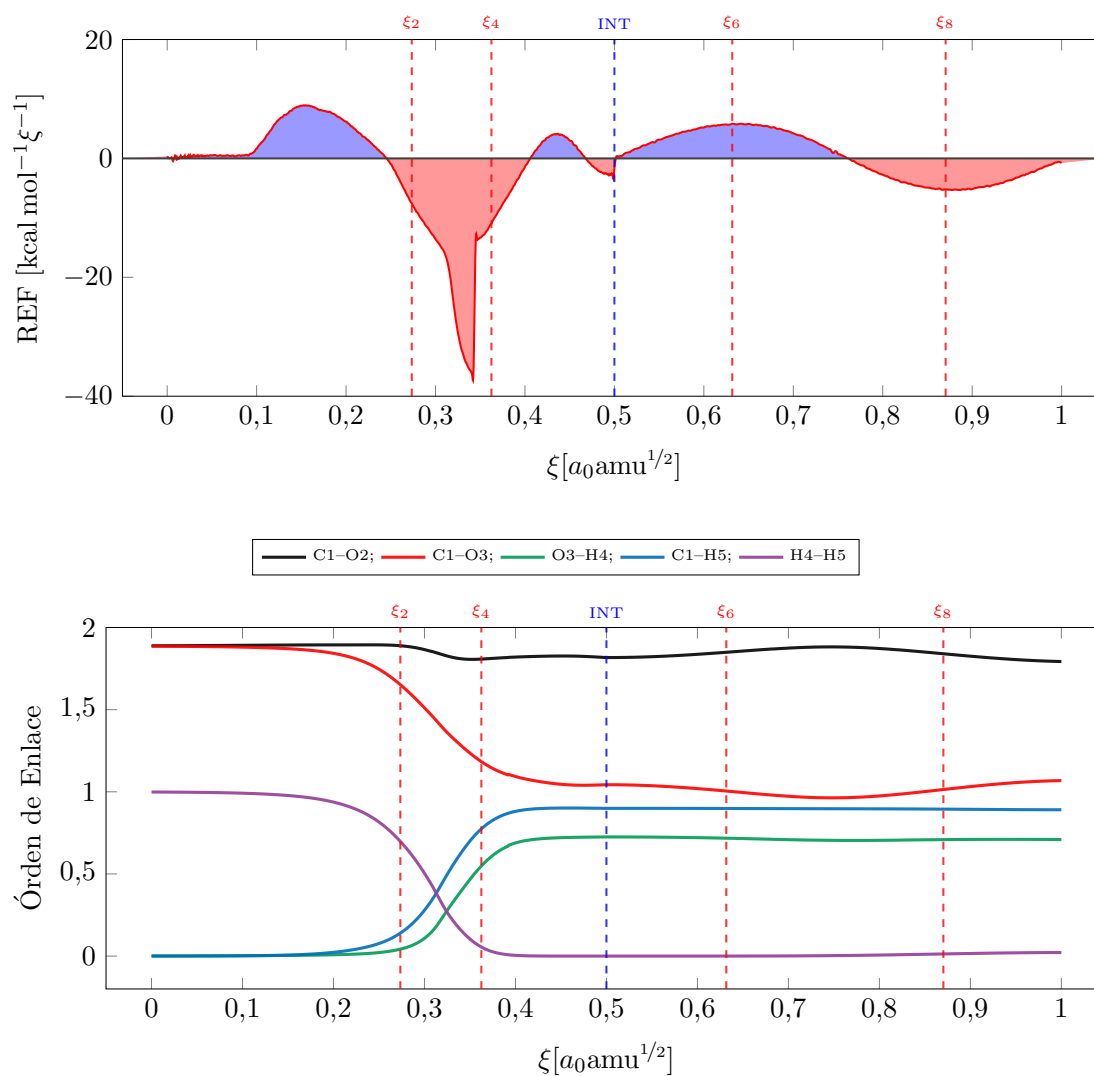


Figura 4.10: Perfil de flujo electrónico de reacción (en kcal mol⁻¹ ξ⁻¹) y evolución de los órdenes de enlace de Wiberg a lo largo de IRC (en u.a.) para la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono en fase gaseosa.

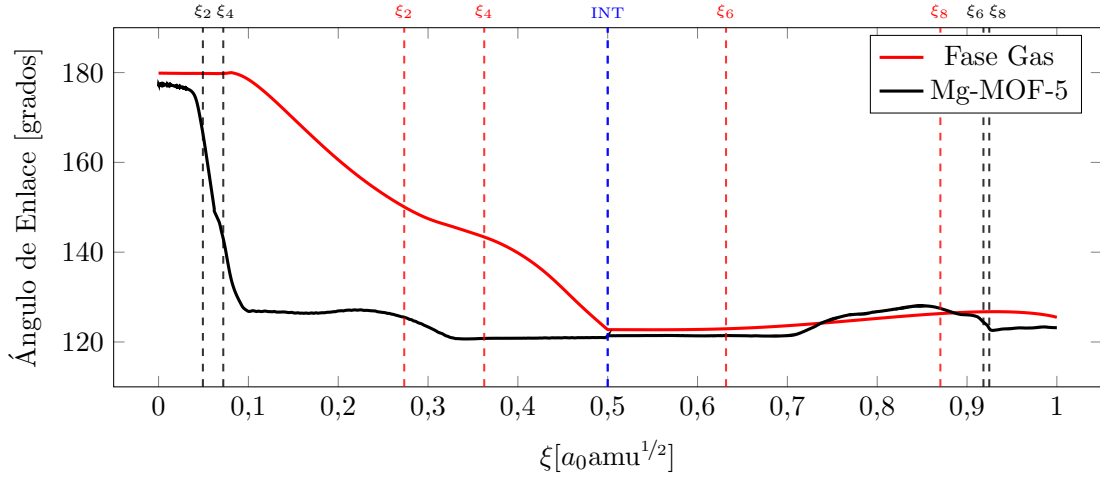


Figura 4.11: Evolución de ángulo de enlace (en grados) de la fragmento CO_2 a lo largo de IRC para ambos sistemas.

sistema utilizando las Ecuaciones (2.63) a la (2.66), se puede decir en general que ambas reacciones son impulsadas por procesos de formación y fortalecimiento de enlaces ($\mathbf{J} > 0$); es decir, son estos procesos los que predominan a lo largo de la reacción, aunque la escisión no espontánea de la molécula de hidrógeno también determina la reacción, especialmente en fase gaseosa en donde se observa que la prevalencia de los eventos químicos no espontáneos es mayor que en Mg-MOF-5 ($|\mathbf{J}_{\text{ns}}|/|\mathbf{J}|_{\text{Fase Gas}} > |\mathbf{J}_{\text{ns}}|/|\mathbf{J}|_{\text{Mg-MOF-5}}$).

Tabla 4.2: Índice de flujo electrónico de reacción $\mathbf{J}$ y todas sus componentes asociados a cada sistema.

Reacción	$\mathbf{J}$	$ \mathbf{J} $	$ \mathbf{J}_s $	$ \mathbf{J}_{\text{ns}} $	$\frac{ \mathbf{J}_s }{ \mathbf{J} }$	$\frac{ \mathbf{J}_{\text{ns}} }{ \mathbf{J} }$
Fase Gas	0,15	5,17	2,66	2,51	0,51	0,49
Mg-MOF-5	0,045	0,38	0,21	0,17	0,56	0,44

4.4. Conclusiones

En el presente trabajo se estudió la reacción de hidrogenación de dióxido de carbono en fase gaseosa y sobre Mg-MOF-5. Se ha encontrado que ambas reacciones proceden a través de mecanismos paso a paso y la actividad electrónica en ambos casos se inicia mediante la polarización de la molécula CO_2 debido a cambios en el ángulo O-C-O , seguidos de actividad electrónica no-espontánea correspondiente a procesos de ruptura/debilitamiento de enlaces. En ambos casos, las energías de activación se deben principalmente a un reordenamiento estructural.

El sistema Mg-MOF-5 tiene una primera energía de activación más baja que en fase gaseosa (10,44 versus 73,74 kcal mol^{-1} respectivamente), debido a que para alcanzar el estado de transición, el reordenamiento estructural y electrónico requeridos son más sutiles que en fase gaseosa. Sin embargo, al hidrogenar CO_2 se forma un intermediario, que resulta ser un formiato, muy estable que evita la formación de ácido fórmico y la posterior recuperación del catalizador Mg-MOF-5. Si bien el soporte de Mg-MOF-5 no actuará como catalizador de la reacción de hidrogenación de CO_2 , se verifica que éste actúa como un captador de dióxido de carbono e hidrógeno vía generación del formiato estable. En fase gaseosa, la primera barrera de energía es bastante alta en comparación con Mg-MOF-5, por lo que llegar al intermediario de reacción, el cual es una conformación menos estable del ácido fórmico, se vuelve más difícil. Su segundo paso es solo una rotación interna con baja energía de activación (10,30 kcal mol^{-1}) que lleva a una conformación más estable del ácido fórmico. Dado que la primera energía de activación es bastante alta, es muy probable que la hidrogenación del dióxido de carbono no sea viable, por lo que la eliminación de CO_2 de la atmósfera de esta manera sería bastante difícil.

Parte II

Trabajo de Pasantía Doctoral

5.

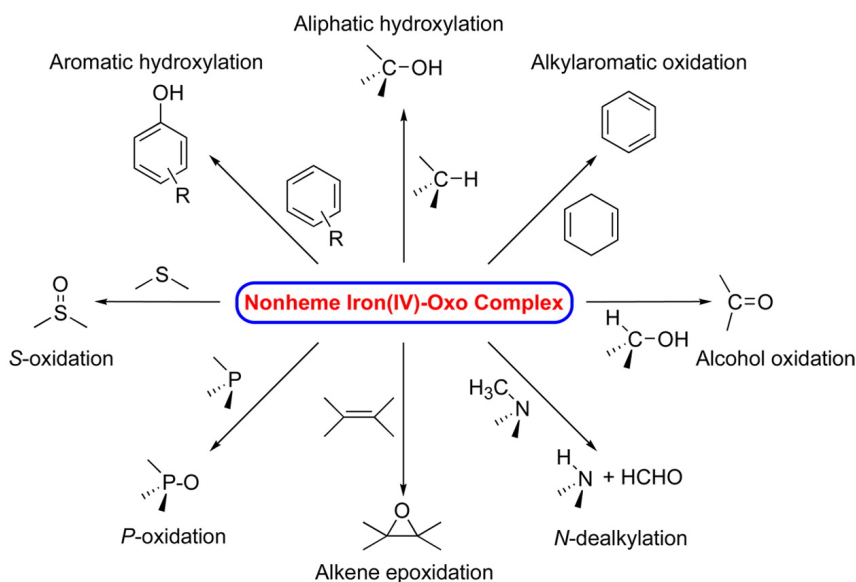
Complejos de Oxo-Fe^{IV} para la Halogenación Selectiva de Alcanos: Análisis del Primer Paso de Reacción

Se este capítulo se presenta el trabajo realizado durante la pasantía doctoral en el Anorganisch-Chemisches Institut de la Universität Heidelberg (Heidelberg, Alemania) bajo la supervisión del Dr. Peter Comba. En el desarrollo de ésta, se llevó a cabo un estudio computacional de DFT del mecanismo de reacción de la abstracción C–H de ciclohexano utilizando dos isómeros de complejo de oxo-Fe^{IV}. Los complejos de oxo-Fe^{IV} tienen dos estados de espín importantes ($S = 1$ y $S = 2$), por lo que la reacción se ha estudiado considerando ambos, en donde se estudiaron analizando sus energías, cargas atómicas, longitudes y órdenes de enlace (BO). Se ha encontrado que el isómero L^a (Fe^{IV}=O *trans* a N9) con $S = 2$ tiene la barrera de energía más baja, siendo una reacción simétrica para el primer paso. Utilizando el análisis de la fuerza de reacción, se pudo caracterizar

la naturaleza de las barreras de activación, encontrando que en todos los casos la energía de activación se debe principalmente a reordenamientos estructurales.

5.1. Introducción

Los compuestos mononucleares de hierro no-hemo desempeñan un papel importante en la naturaleza. Están presentes en muchos organismos y son indispensables para la vida. Participan en una diversidad de reacciones en las que se incluyen, por ejemplo, la hidroxilación, la halogenación y la epoxidación (Esquema 5.1).[182–187] Sin embargo, los intermediarios de reacción son de corta duración debido a su inestabilidad térmica y alta reactividad, haciendo muy difícil la investigación de sus propiedades estructurales y reactividad. Para comprender las reacciones que tienen lugar en las enzimas no-hemo, es importante el estudio de los complejos biomiméticos de oxo-hierro, como los complejos de bispidina, ya que tienen mucha similitud con los complejos encontrados en la naturaleza, como los formados con esparteína (Figura 5.1).



Esquema 5.1: Esquema que muestra las principales reacciones en las que participan los compuestos no-hemo de oxo- Fe^{IV} .

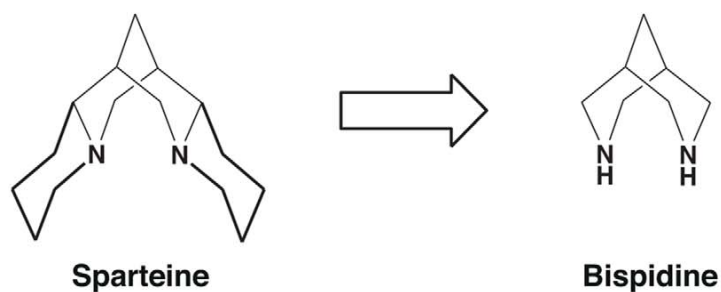


Figura 5.1: Comparación entre esparteína y bispidina.

Los complejos de Fe^{IV} bajo investigación tienen dos estados de espín importantes (Figura 5.2), un triplete ($S = 1$) y quintuplete ($S = 2$), por lo tanto los complejos fueron optimizados en estas multiplicidades. Debido a que estos estados de espín son energéticamente cercanos, es muy importante describir el mecanismo de reacción involucrado a lo largo de ésta considerando ambos.

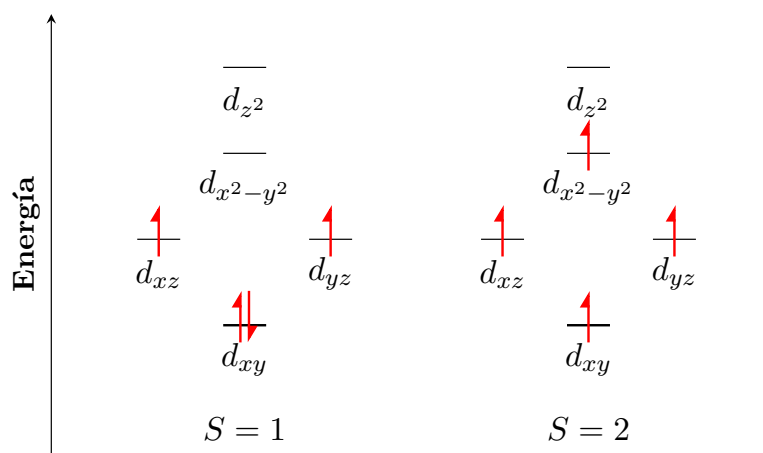


Figura 5.2: Estados de espín de Fe^{IV} .

En este trabajo se realiza un estudio computacional del primer paso de la halogenación catalítica de ciclohexano, reacción que se inicia con el complejo de oxo- Fe^{IV} con el ligando tetradentado de bispidina L (L = 3,7-dimetil-9-oxo-2,4-bis(2-piridil)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonano), el cual se presenta en la Figura 5.3,

donde el complejo $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L})\text{Cl}]^+$ puede ser $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ *trans* a N12 (L^a), o *trans* a N9 (L^b).

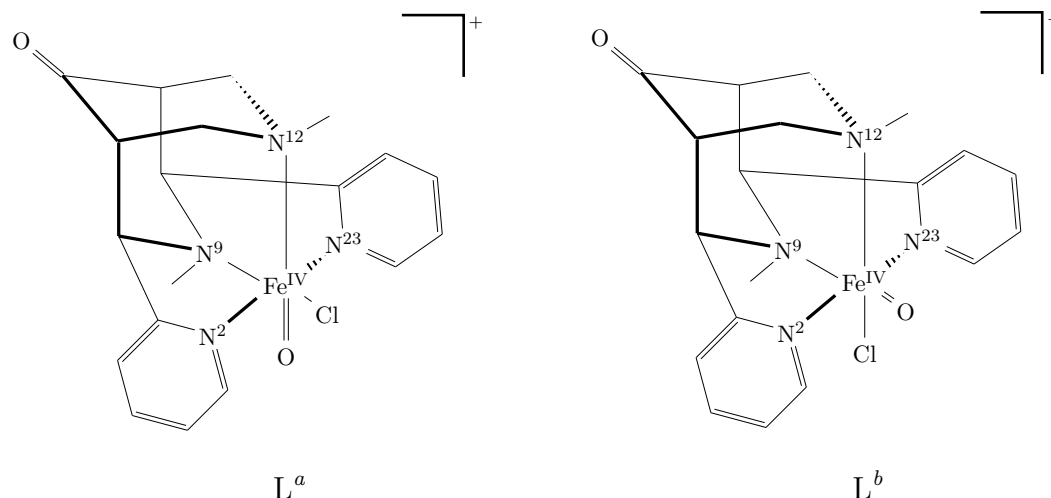
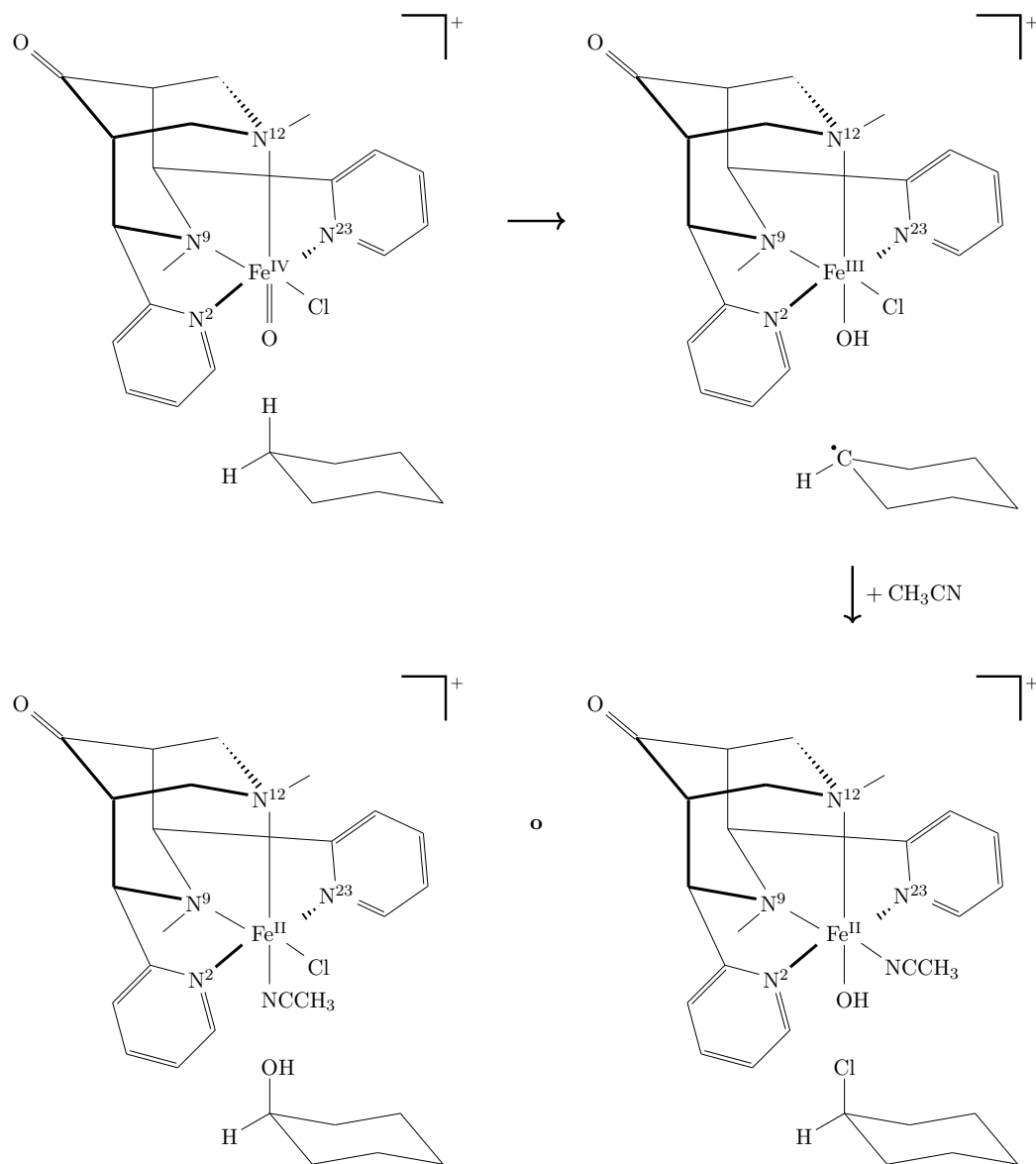


Figura 5.3: Estructuras de complejos de bispidina, donde L^aFeO es *trans* a N12 y en L^bFeO es *trans* a N9. Las etiquetas empleadas en los átomos corresponden a las utilizadas durante el cálculo computacional.

El mecanismo propuesto para la halogenación de ciclohexano por $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L})\text{Cl}]^+$ se muestra en el Esquema 5.2, en donde se ha tomado como referencia el isómero L^a , en donde se ha estudiado computacionalmente el mecanismo del primer paso de ésta, la abstracción C–H de ciclohexano, reacción que se estudiará considerando ambos isómeros y estados de espín de Fe^{IV} .

5.2. Detalles Computacionales

Todas las estructuras moleculares han sido optimizadas completamente utilizando los parámetros funcionales Becke-3 para el intercambio y la funcional Lee-Yang-Parr para la correlación (B3LYP),[153–156] junto con el set de base de Ahlrich def2-TZVP. Para verificar los puntos mínimos o de primer orden (para estados de transición) en la superficie de energía potencial, se realizaron cálculos de frecuencia para todas las estructuras optimizadas. Los efectos de solvatación se analizaron



Esquema 5.2: Mecanismo propuesto para la halogenación de ciclohexano por $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L})\text{Cl}]^+$, en donde el primer paso corresponde a la abstracción C-H de ciclohexano realizado por el complejo. Se ha tomado como referencia el isómero L^a .

utilizando el modelo continuo polarizable (PCM) con acetonitrilo como disolvente modelo. El camino de energía mínima de reactivos a productos se calculó a través del procedimiento de la coordenada intrínseca de reacción (IRC).[134] La REF se calculó a partir de los orbitales moleculares frontera obtenidos a través de cálculos *single point* de las geometrías obtenidas a través del procedimiento IRC. Las cargas atómicas y las características de enlace se obtuvieron a partir del análisis de órdenes de enlace (BO).[61, 148, 149] Todos los cálculos se realizaron utilizando el paquete programas Gaussian 09 (Rev.D.01).[158]

5.3. Resultados y Discusión

5.3.1. Perfiles de Energía y Fuerza de Reacción

El camino de reacción en estudio es el primer paso de la cloración del ciclohexano, que corresponde a una abstracción de C–H de ciclohexano por dos isómeros de $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L})\text{Cl}]^+$. Los perfiles de energía y fuerza de reacción a lo largo de IRC para ambas reacciones, calculados en el nivel teórico B3LYP/def2TZVP, se muestran en la Figura 5.4. Los resultados para $\text{L}_{S=2}^b$ no se presentan, ya que no fue posible obtener un estado de transición perfectamente optimizado para llevar a cabo el cálculo de IRC. Las líneas verticales indican los límites de las regiones de reacción que se han determinado a partir de los puntos críticos de los perfiles de fuerza de reacción. Las estructuras de los estados de transición de la extracción de hidrógeno del ciclohexano por el complejo de hierro para L^a y L^b se muestran en la Figura 5.6. La Tabla 5.1 muestra los datos energéticos, así como los trabajos de reacción obtenidos. La Figura 5.5 muestra las contribuciones de los trabajos de reacción que definen y caracterizan las energía de activación de cada reacción.

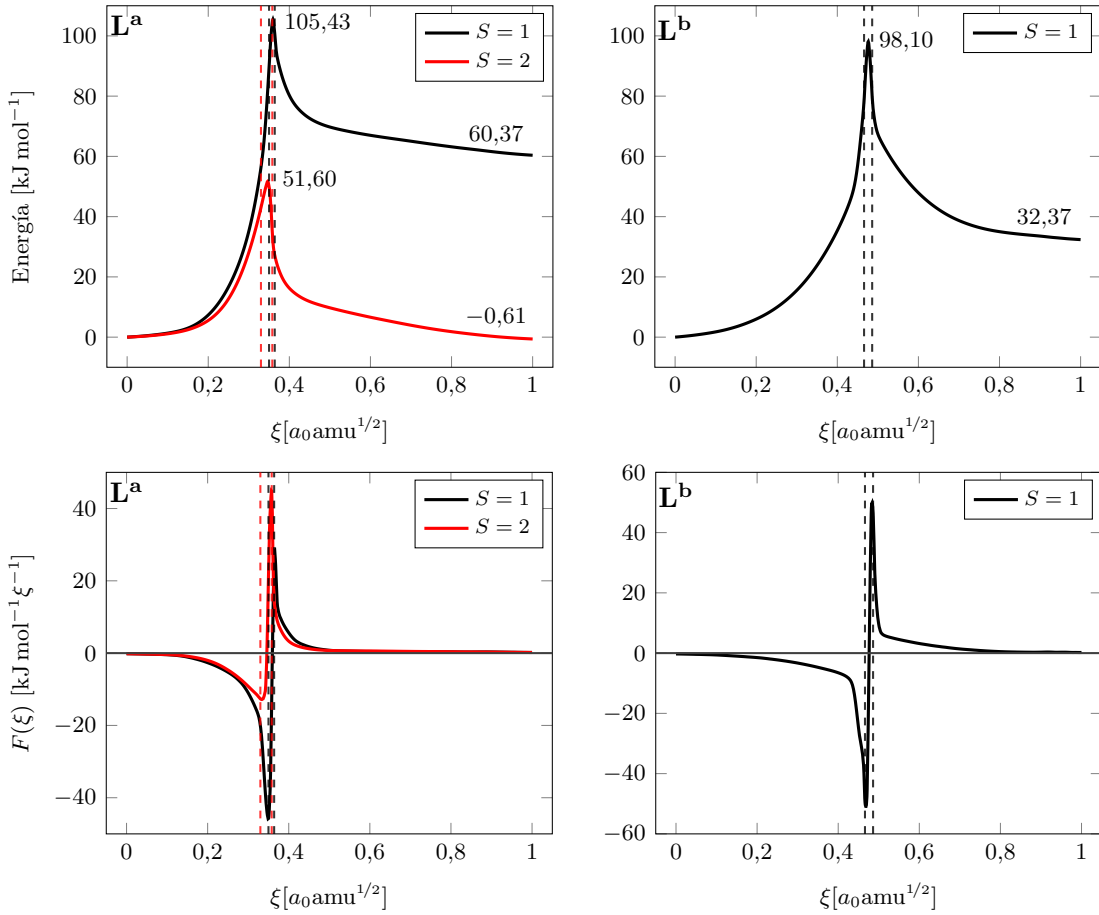


Figura 5.4: Perfiles de energía y fuerza de reacción ($F(\xi)$) para $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L}^a)\text{Cl}]^+$ y $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L}^b)\text{Cl}]^+$.

Tabla 5.1: Energías de activación y reacción, y trabajos de reacción, con respecto a $\Delta E_{\text{for}}^\ddagger$ y $\Delta E_{\text{rev}}^\ddagger$, para los dos isómeros $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L})\text{Cl}]^+$. Todos los valores en kJ mol^{-1} .

	Espín	$\Delta E_{\text{for}}^\ddagger$	$\Delta E_{\text{rev}}^\ddagger$	ΔE°	W_1	W_2	W_3	W_4	β
L^a	$S = 1$	105,43	45,06	60,37	91,27	14,16	-4,81	-40,25	0,61
	$S = 2$	51,60	52,21	-0,61	44,55	7,05	-16,72	-35,49	0,50
L^b	$S = 1$	98,10	65,73	32,37	79,56	18,54	-18,72	-47,01	0,55
	$S = 2$	228,53*	197,45*	31,08*	-	-	-	-	0,52

*Cálculos *single-points* realizados por Dieter Faltermeier.

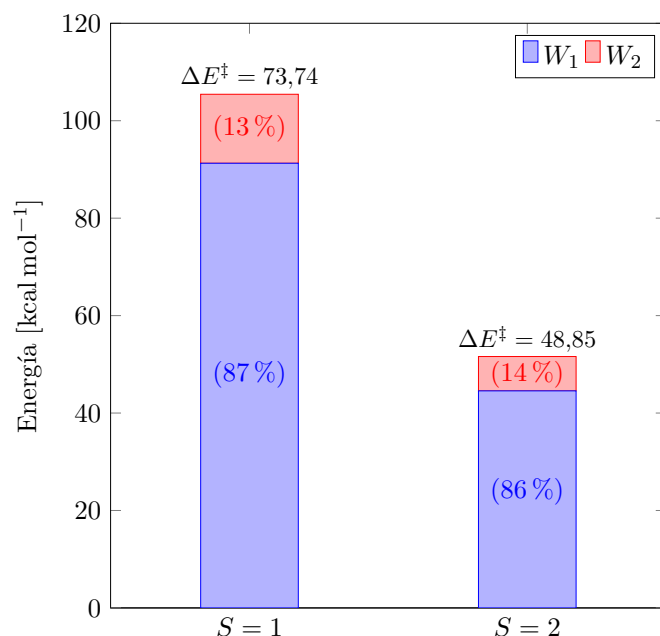


Figura 5.5: Contribución porcentual de los trabajos W_1 y W_2 en $\Delta E^\ddagger$ para $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L}^a)\text{Cl}]^+$ con $S = 1$ y $S = 2$.

Al comparar los dos estados de espín diferentes en la coordenada de reacción, se ha encontrado que en L^a con bajo espín ($S = 1$) tiene una energía de activación más alta en comparación con la obtenida con alto espín ($S = 2$), siendo este último $54,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ más pequeño, lo que representa casi el 49,2 % de la barrera de energía de $S = 1$. En el caso de $S = 1$ la reacción es endotérmica ($\Delta E_{S=1}^\circ = 60,37 \text{ kJ mol}^{-1}$), mientras que en $S = 2$ es ligeramente exotérmico, con una energía de reacción de $\Delta E_{S=2}^\circ = -0,61 \text{ kJ mol}^{-1}$. Por otro lado, en el caso de $\text{L}_{S=1}^b$, se ha encontrado que tiene una energía de activación y reacción más bajas que $\text{L}_{S=1}^a$, pero sigue siendo una reacción endotérmica ($\Delta E_{S=1}^\circ = 32,37 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Además, los coeficientes de Brønsted se han calculado para caracterizar los estados de transición utilizando la Ecuación (2.57). Para L^a este coeficiente tiene un valor de $\beta = 0,61$ para $S = 1$ y $\beta = 0,5$ para $S = 2$, lo que indica que, según el Postulado de Hammond,[50, 137, 139] el estado de transición en $\text{L}_{S=1}^a$ está cerca de los productos ($\beta > 0,5$; $\Delta E^\circ > 0$), y para $\text{L}_{S=2}^a$ éste está en el centro de la coordenada de reacción, representando una reacción simétrica ($\beta = 0,5$; $\Delta E^\circ = 0$).

Para el caso de $L^b S = 1$, se hacen observaciones similares.

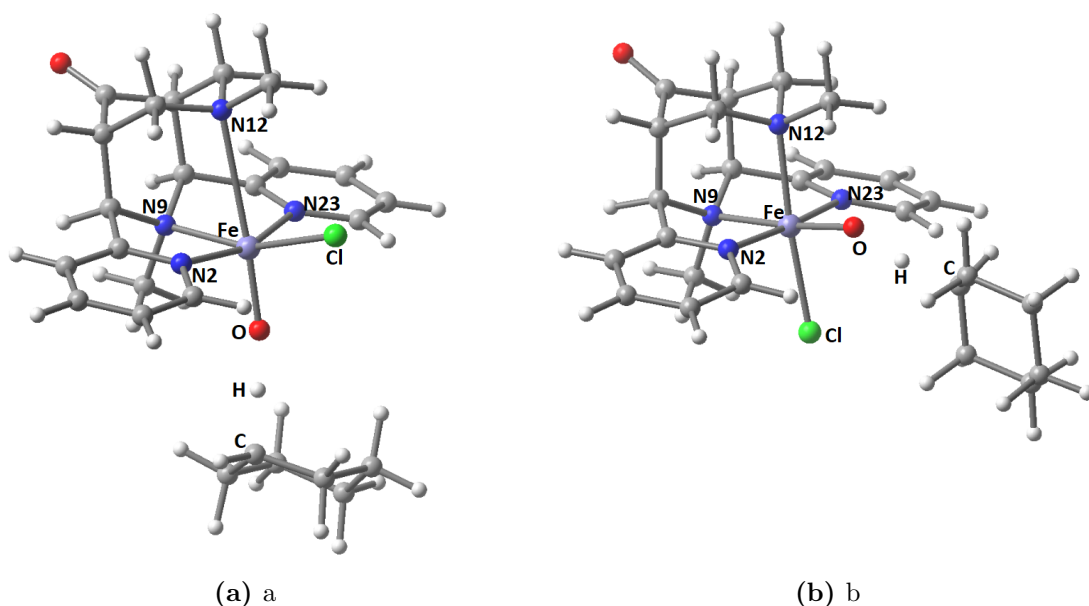


Figura 5.6: Estructuras de estado de transición para $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L})\text{Cl}]^+\cdots\text{C}_6\text{H}_{12}$ con FeO *trans* a N12 (L^a) y FeO *trans* a N9 (L^b).

Los perfiles de fuerza de reacción, que se han calculado utilizando la Ecuación (2.52), se muestran en la Figura 5.4, donde es posible identificar tres regiones a lo largo de la coordenada de reacción: región de reactantes, región de estado de transición, y región de productos. La cantidad de energía asociada con cada uno de los trabajos de reacción ha sido calculada utilizando la Ecuación (2.55), y sus valores se muestran en la Tabla 5.1. Se ha demostrado que los procesos que ocurren en las regiones de reactantes y productos son en su mayoría reordenamientos estructurales que permiten llegar a una conformación óptima que facilite llevar a cabo reordenamientos electrónicos. En el caso de L^a este reordenamiento estructural representa 86,6 % para $S = 1$ (86,3 % para $S = 2$) de la barrera energética, mientras que los cambios electrónicos tienen un trabajo asociado que representa sólo el 13,4 % (13,7 %) de la misma. Estos cambios electrónicos se manifiestan más intensamente en la región ET. Esto indica que el evento químico más importante para

alcanzar la estructura del estado de transición de la reacción, y por lo tanto la extracción de hidrógeno del ciclohexano al complejo de hierro, es el reordenamiento estructural, al menos desde un punto de vista energético.

Con respecto a los porcentajes de los trabajos W_3 y W_4 en L^a , que representan la energía necesaria para relajar el sistema y lograr una conformación estable en la región de productos, muestran la misma tendencia que los porcentajes de W_2 y W_1 en el caso de $S = 1$ (W_2 y W_4 reorganización estructural, W_2 y W_3 reorganización electrónica). Sin embargo, se puede observar que para $S = 2$ se requiere un mayor porcentaje de trabajo electrónico y un porcentaje menor de trabajo estructural. Este resultado es bastante sorprendente, ya que $\Delta E_{\text{rev}}^\ddagger$ es similar en magnitud a $\Delta E_{\text{for}}^\ddagger$ y, por lo tanto, además del hecho de que para $S = 2$ el estado de transición es más estable que en $S = 1$, se puede ver que hay diferencias en la distribución de energía para los trabajos de reorganización estructural y electrónica desde el estado de transición al producto de reacción.

Dado que el isómero $L_{S=2}^a$ (*trans* a N9) tiene energías más bajas que las encontradas en L^b , solo los resultados para el primer ligando son expuestas, donde la energía de activación, para los diferentes estados de espín, tiene valores de $\Delta E_{S=1}^\ddagger = 105,43 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\Delta E_{S=2}^\ddagger = 51,60 \text{ kJ mol}^{-1}$ respectivamente.

5.3.2. Distancias de enlace

Las distancias de enlace más importantes en L^a se han analizado y se compilan en la Tabla 5.2. La Figura 5.7 muestra los cambios de las longitudes de enlace a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción, mientras que la Figura 5.8 los muestra en el estado de transición.

Tabla 5.2: Distancias de enlace de $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L}^a)\text{Cl}]^+$ con ambos estados de espín. Todos los valores en Å.

Enlace	Estructura	$S = 1$	$S = 2$	Enlace	Estructura	$S = 1$	$S = 2$
Fe–N2	R	2,005	2,158	Fe–O	R	1,620	1,620
	ET	2,006	2,159		ET	1,746	1,712
	P	2,005	2,162		P	1,867	1,831
Fe–N9	R	2,044	2,251	Fe–Cl	R	2,297	2,293
	ET	2,072	2,283		ET	2,288	2,294
	P	2,065	2,279		P	2,294	2,282
Fe–N12	R	2,463	2,391	O–H61	R	2,889	2,780
	ET	2,901	2,726		ET	1,221	1,331
	P	2,888	2,762		P	0,969	0,976
Fe–N23	R	2,004	2,156	C55–H61	R	1,096	1,096
	ET	2,000	2,152		ET	1,304	1,230
	P	2,006	2,157		P	2,492	2,189

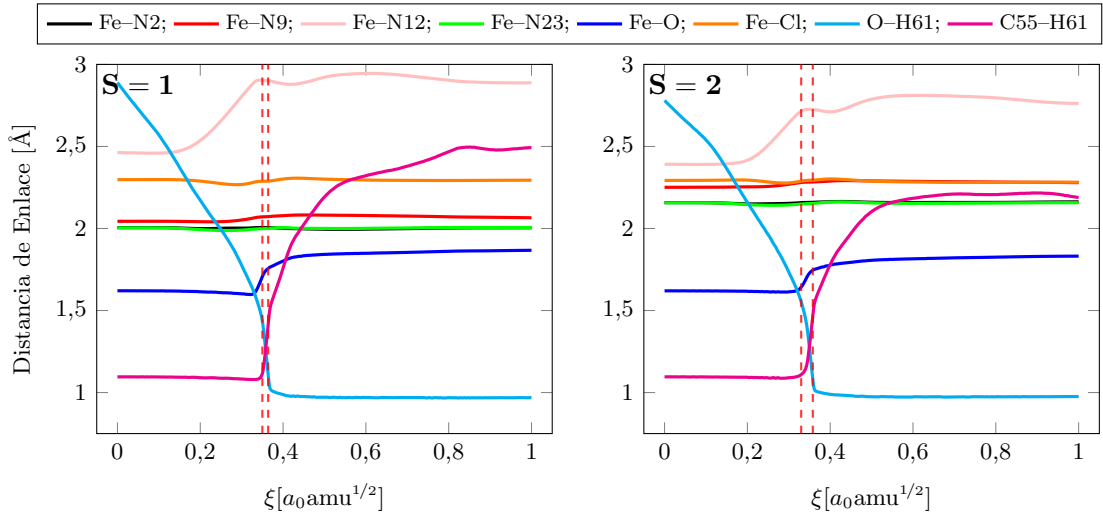


Figura 5.7: Distancias de enlace a lo largo de IRC para $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L}^a)\text{Cl}]^+$.

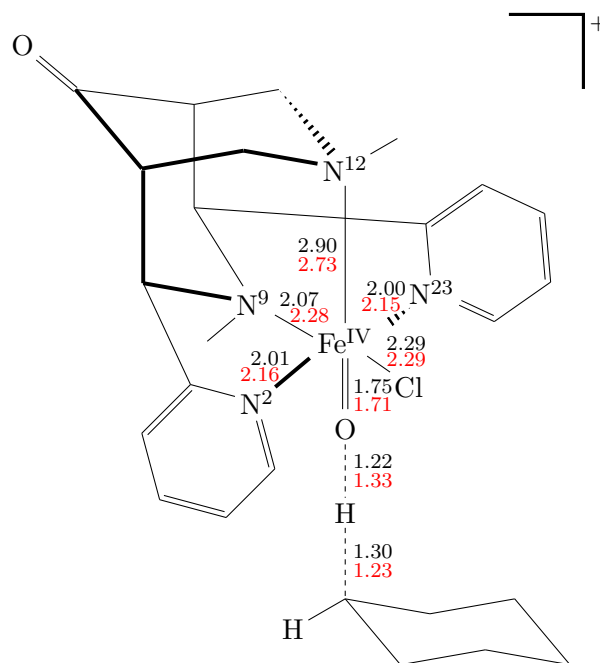


Figura 5.8: Distancias de enlace para $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L}^a)\text{Cl}]^+$ en el estado de transición para $S = 1$ (negro) and $S = 2$ (rojo).

Con respecto a la variación de las distancias de enlace en L^a con espín $S = 1$ y $S = 2$ a lo largo de la coordenada de reacción intrínseca, se puede observar lo siguiente:

- Las distancias Fe-N2 (negro), Fe-N9 (rojo), Fe-N23 (verde) y Fe-Cl (naranja) permanecen prácticamente constantes a lo largo de la reacción en ambos casos; es decir, la parte ecuatorial del complejo no sufre cambios estructurales que puedan ser importantes para la reacción.
- La distancia del enlace Fe-Cl tiene valores similares en $S = 1$ y $S = 2$ a lo largo del IRC.
- Los valores de Fe-N2, Fe-N9 y Fe-N23 tienen valores más altos en $S = 2$; es decir, los átomos de nitrógeno en el ligando de bispidina están más alejados del centro metálico en el estado de espín más alto debido a una mayor nube electrónica.

- La distancia Fe–N12 en $S = 2$ es menor que en $S = 1$; es decir, N12 está más cerca del centro metálico.
- En la región de reactantes se puede ver que para ambos $S = 1$ y $S = 2$, las distancias Fe–O y C55–H61 permanecen inalteradas y éstas aumentan abruptamente al ingresar a la región ET, donde Fe–O comienza a estabilizar su valor en el momento de dejarla, y la distancia de enlace C55–H61 aumenta considerablemente en la región P.
- La distancia O–H61 disminuye bruscamente desde el comienzo de la reacción y se estabiliza al salir de la región ET.
- Fe–N12 es la única distancia de enlace que comienza a aumentar en la región R y luego se estabiliza, con pequeñas oscilaciones, en la región del estado de transición. Sin embargo, en $S = 2$ el aumento que se produce en el momento de alcanzar el estado de transición es mucho menor en comparación con $S = 1$.

5.3.3. Flujo Electrónico de Reacción, Órdenes de Enlace y Cargas Atómicas Naturales

En los párrafos siguientes, la actividad electrónica que tendrá lugar durante la reacción se caracterizará a través del Flujo Electrónico de Reacción (REF). El perfil REF para $L_{S=2}^a$ se muestra en la Figura 5.9, que se ha obtenido mediante las Ecuaciones (2.60) y (2.62).

Para identificar los eventos químicos específicos que son responsables de la actividad electrónica mostrada a través del perfil REF, se analizan las poblaciones electrónicas de enlaces y las cargas atómicas naturales. La Figura 5.10 muestra los órdenes de enlace de Wiberg (BO) y sus derivadas (BOD), la Figura 5.11 muestra las cargas atómicas naturales a lo largo de la coordenada intrínseca de

reacción para L^a con alto espín. Se puede observar que los principales cambios en los órdenes de enlace se producen dentro de la región ET, lo que confirma que es en ésta región donde se lleva a cabo la mayor parte de la actividad electrónica.

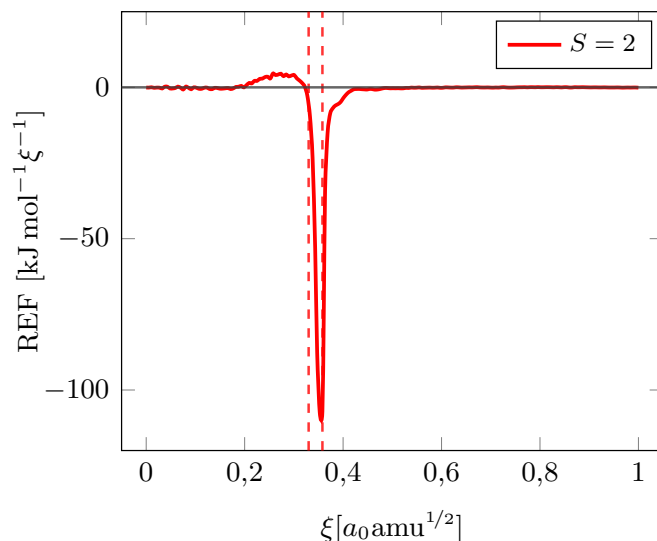


Figura 5.9: Flujo Electrónico de Reacción (REF) a lo largo de IRC para $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L}^a)\text{Cl}]^+$ con $S = 2$.

Al comienzo de la región de reactantes no se observa actividad electrónica, pero hacia su final, los cambios estructurales de las moléculas reactantes inducen cierta actividad electrónica espontánea (peak positivo alrededor de $\xi = 0,2 - 0,32$) que ayuda a iniciar la reacción. Este peak positivo puede asociarse con la aproximación de las dos moléculas reactivas (Figura 5.7 para $S = 2$) que induce un cambio en las cargas atómicas aproximadamente en $\xi = 0,32$ como se muestra en la Figura 5.11, y con el inicio de la formación de enlaces O-H61, un evento químico que se puede observar en el perfil BO (Figura 5.10), donde a $\xi = 0,2$ su orden comienza a aumentar considerablemente, pero este enlace no se forma completamente hasta $\xi = 0,35$, justo antes de abandonar la región del estado de transición (ver Figura 5.10). Este peak indica que W_1 tiene una cierta contribución de reordenamientos electrónicos, y que su energía asociada no se debe únicamente

a cambios estructurales. También es posible ver en la Figura 5.7 para $S = 2$, que en $\xi = 0,2$ la distancia del enlace Fe–N12 comienza a aumentar, y es en este punto donde comienza a ocurrir toda la actividad electrónica; es decir, este es el evento químico que promueve el inicio de la abstracción C–H. Luego, dentro de la región ET se observa la actividad electrónica más intensa de la reacción, un peak negativo (que indica actividad electrónica no espontánea asociada con los procesos de ruptura y debilitamiento de enlaces) comienza a desarrollarse al final de la región de reactantes y se desvanece en el inicio de la región del producto. Este peak se atribuye principalmente al debilitamiento de los enlaces Fe–N12 y Fe–O, y también a la ruptura del enlace C55–H61. En la región de productos hay menos actividad electrónica, ya que en esta región predominan los reordenamientos estructurales que corresponden principalmente a cambios en la distancia del enlace Fe–N12 y al distanciamiento de ambas moléculas.

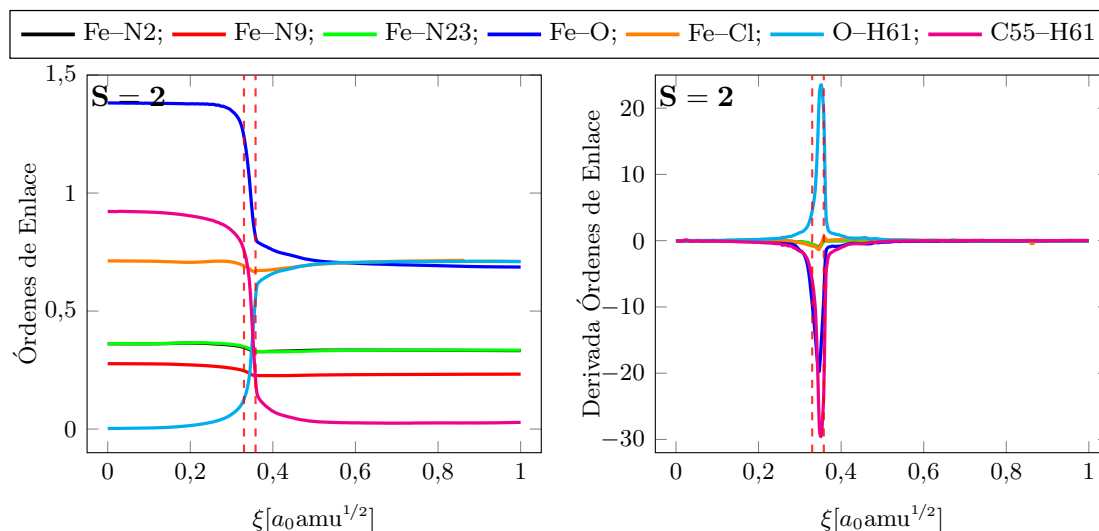


Figura 5.10: Órdenes de enlace y su derivadas a lo largo de IRC para $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L}^a)\text{Cl}]^+$ con $S = 2$.

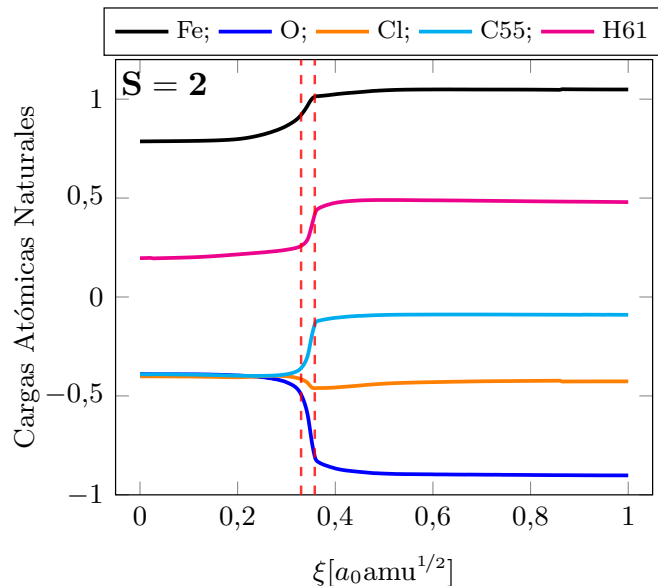


Figura 5.11: Cargas atómicas naturales a lo largo de IRC para $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L}^a)\text{Cl}]^+$ con $S = 2$.

5.4. Conclusiones

En este trabajo se han estudiado computacionalmente complejos de bispidina de oxo- Fe^{IV} ($[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{L})\text{Cl}]^+$). Podría mostrarse que para el isómero L^a el estado de espín $S = 2$ es más favorable para la abstracción C-H ya que tiene una energía de activación más baja y presenta exotermia. Sus distancias de enlace no presentan variaciones tan grandes a lo largo de la reacción, por lo que el estado de transición no se desestabiliza tanto como en $S = 1$.

Para la $\text{L}_{S=2}^b$ no se pudo encontrar una estructura de estado de transición adecuada. Solo están disponibles las energías de los cálculos *single point* que no son suficientes para sacar conclusiones. Sin embargo, estos son mayores que $\text{L}_{S=2}^a$ por lo que hasta ahora el sistema podría ser descartado.

El análisis de REF, BO y cargas atómicas para $\text{L}_{S=1}^a$ y todos los análisis para

L^b con estado de espín $S = 1$ y $S = 2$ posiblemente explique por qué se prefiere $S = 2$.

5.5. Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por:

- FONDECYT a través del proyecto N°1141098.
- Beca CONICYT-PCHA/Doctorado Nacional/2016-21161202.
- Los autores reconocen el apoyo del estado de Baden-Württemberg a través de bwHPC y la Fundación de Investigación Alemana (DFG) a través de la subvención no. INST 40/467-1 FUGG (clúster JUSTUS).

6.

Conclusiones Generales y Perspectivas

En esta tesis, se han utilizado conjuntamente la energía potencial, el flujo electrónico de reacción (REF), los descriptores de reactividad basados en DFT, y análisis de NBO, dentro del marco de análisis de la fuerza de reacción (RFA), que han permitido comprender de forma detallada los mecanismos de reacción y los eventos químicos involucrados en las distintas reacciones estudiadas. Este marco teórico ha demostrado ser de gran utilidad en la caracterización de mecanismos de reacción, así como la interpretación de los resultados teóricos obtenidos.

Específicamente en el caso de la hidrogenación de dióxido de carbono, para formar ácido fórmico, la reacción se estudió en fase gaseosa y sobre MOF-5 funcionalizado con alcóxido de Magnesio. Se encontró que la reacción en fase gaseosa para la formación de ácido fórmico será muy difícil de llevar a cabo, pues presenta una primera energía de activación bastante alta, paso que lleva a la formación de ácido fórmico en una conformación no estable; por lo tanto, formar el producto final de reacción será bastante difícil.

Con respecto al efecto catalítico de Mg-MOF-5, éste no se observará y más que

una catálisis se observará una formación de un formiato estable. Se puede decir que a pesar de que no ocurre netamente una catálisis, si se está en presencia de captura de dióxido de carbono desde la atmósfera y una posterior reducción de la concentración de este gas. En este contexto, Mg-MOF-5 se presenta como un buen captador de CO_2 con una energía de activación bastante baja, siendo un proceso termodinámicamente bien favorecido.

Si bien se ha planteado inicialmente una reacción con MOF-5 funcionalizado con alcóxido de cobre, estos resultados aún están bajo cálculo debido a dificultades técnicas con el clúster. Una vez finalizados y analizados, se publicarán en una revista científica.

En relación al trabajo realizado durante la pasantía doctoral realizada en Heidelberg, Alemania, se está preparando un manuscrito para ser prontamente publicado en conjunto con el Dr. Peter Comba. Si bien los sistemas estudiados no tienen directa relación con el tema principal de tesis, éstos si ha enriquecido mi formación como científica, pues se logró estudiar sistemas completamente diferentes utilizando las herramientas desarrolladas en el laboratorio de Química Teórica Computacional, estableciendo así una colaboración científica con el grupo del Dr. Comba aportando información teórica a sus datos experimentales, información que ayuda a comprender de mejor forma los mecanismos de reacción y ayudando a explicar la formación de los productos de reacción.

Bibliografía

- [1] World Meteorological Organization – WMO Greenhouse Gas Bulletin (GHG). <https://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/GHGbulletin.html>. Accessed: 2015-11-22.
- [2] Z. Zhang, Z. Yao, S. Xiang, and B. Chen. *Energy Environ. Sci.*, 7:2868, 2014.
- [3] Z. Bao, L. Yu, Q. Ren, X. Lu, and S. Deng. *J. Colloid Surface Sci.*, 353:549, 2011.
- [4] D. M. D'Alessandro, B. Smit, and J. R. Long. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49:6058, 2010.
- [5] G. Férey. *Chem. Soc. Rev.*, 37:191, 2008.
- [6] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, and J. Pastre. *J. Mater. Chem.*, 16:626, 2006.
- [7] J. W. Steed and J. L. Atwood. *Supramolecular Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, United Kingdom, 2009.
- [8] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong. *Chem. Soc. Rev.*, 40:3703, 2011.
- [9] T. Maihom, S. Wannakao, B. Boekfa, and J. Limtrakul. *J. Phys. Chem. C*, 117:17650, 2013.

- [10] C. Raksakoon, T. Maihom, M. Probst, and J. Limtrakul. *J. Phys. Chem. C*, 119:3564, 2015.
- [11] Y-S. Bae and R. Q. Snurr. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50:11586, 2011.
- [12] S. O. Odoh, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, and L. Gagliardi. *Chem. Rev.*, 115:6051, 2015.
- [13] S. Hamad, S. R. G. Balestra, R. Bueno-Perez, S. Calero, and A. R. Ruiz-Salvador. *J. Solid State Chem*, 223:144, 2015.
- [14] C. Janiak and J. K. Vieth. *New J. Chem.*, 34:2337, 2010.
- [15] Isi web of science. <http://apps.webofknowledge.com/>. Accessed: April, 2019.
- [16] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, United Kingdom, 2007.
- [17] D. Aaron and C. Tsouris. *Sep. Sci. Technol.*, 40(1-3):321, 2005.
- [18] H. Q. Yang, Z. H. Xu, M. H. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, and I. Wright. *J. Environ. Sci. (China)*, 20(1):14, 2008.
- [19] C. Federsel, R. Jackstell, and M. Beller. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49:6254, 2010.
- [20] M. K. Rana, H. S. Koh, H. Zuberi, and D. J. Siegel. *J. Phys. Chem. C*, 118:2929, 2014.
- [21] J. Stephenson. *A Position Paper on Natural Gas Vehicles*. International Association of NGVs, Auckland, New Zealand, 1993.
- [22] R. W. Baker and K. Lokhandwala. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47:2109, 2008.
- [23] S. Cavenati, C. A. Grande, and A. E. Rodrigues. *Energy and Fuels*, 20:2648, 2006.

- [24] L. Ma, C. Abney, and W. Lin. *Chem. Soc. Rev.*, 38:1248, 2009.
- [25] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, and R. J. T. Houk. *Chem. Soc. Rev.*, 38:1330, 2009.
- [26] L. J. Murray, M. Dincă, and J. R. Long. *Chem. Soc. Rev.*, 38:1294, 2009.
- [27] J. Lo, R. J. Kuppler, and H. Zhou. *Chem. Soc. Rev.*, 38:1477, 2009.
- [28] S. Han, J. Mendoza-Cortes, and W. Goddard III. *Chem. Soc. Rev.*, 38:1460, 2009.
- [29] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M O’Keeffe, and O. M. Yaghi. *Science*, 300:1127, 2003.
- [30] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi. *Science*, 295:469, 2002.
- [31] S. S. Han and W. A. Goddard III. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:8422, 2007.
- [32] K. L. Mulfort and J. T. Hupp. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:9604, 2007.
- [33] K. L Mulfort and J. T. Hupp. *Inorg. Chem.*, 47:7936, 2008.
- [34] D. Zhao, D. Yuan, and H. C. Zhou. *Energy Environm. Sci.*, 1:222, 2008.
- [35] E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis. *Nano Lett.*, 8:1572, 2008.
- [36] P. Dalach, H. Frost, R. Q. Snurr, and D. E. Ellis. *J. Phys. Chem. C*, 112:9278, 2008.
- [37] A. Blomqvist, C. M. Araujo, P. Srepusharawoot, and R. Ahuja. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 104:20173, 2007.
- [38] A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, A. K. Stubos, and G. E. Freodakis. *J. Phys. Chem. C*, 112:7290, 2008.
- [39] D. Wu, Q. Xu, D. Liu, and C. Zhong. *J. Phys. Chem. C*, 114:16611, 2010.

- [40] K. L. Multfort, O. K. Farha, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, and J. T. Hupp. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:3866, 2009.
- [41] D. Himsl, D. Wallacher, and M. Hartmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48:4639, 2009.
- [42] S. M. Cohen. *Chem. Rev.*, 112:970, 2012.
- [43] T. Stergiannakos, E. Tylianakis, E. Klontzas, and G. E. Froudakis. *J. Phys. Chem. C*, 114:16855, 2010.
- [44] R. B. Getman, J. H. Miller, K. Wang, and R. Q. Snurr. *J. Phys. Chem. C*, 115:2066, 2011.
- [45] R. Lotfi and Y. Saboohi. *Comp. Theor. Chem.*, 1044:36, 2014.
- [46] E. Vöhringer-Martinez and A. Toro-Labbé. *J. Comput. Chem.*, 31:2642, 2010.
- [47] R. G. Parr and W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, USA, 1989.
- [48] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker. *Chem. Rev.*, 103:1793, 2003.
- [49] P. Jaque and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 104:995, 2000.
- [50] A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 103:4398, 1999.
- [51] B. Herrera and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 108:1830, 2004.
- [52] B. Herrera and A. Toro-Labbé. *J. Chem. Phys.*, 121:7096, 2004.
- [53] S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, A. Toro-Labbé, and H. Chermette. *J. Phys. Chem. A*, 109:1748, 2005.
- [54] A. Toro-Labbé, S. Gutiérrez-Oliva, M. Concha, J. Murray, and P. Politzer. *J. Chem. Phys.*, 121:4570, 2004.
- [55] J. Martínez and A. Toro-Labbé. *Chem. Phys. Lett.*, 392:132, 2004.

- [56] P. Politzer, A. Toro-Labbé, S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, P. Jaque, M. C. Concha, and J. Murray. *J. Chem. Sci.*, 117:467, 2005.
- [57] B. Herrera and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 111:5921, 2007.
- [58] S. Vogt-Geisse and A. Toro-Labbé. *J. Chem. Phys.*, 130:244308, 2009.
- [59] E. Echegaray and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 112:11801, 2008.
- [60] M. L. Cerón, E. Echegaray, S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, and A. Toro-Labbé. *Sci. China Chem.*, 54:1982, 2011.
- [61] R. G. Pearson. *Coord. Chem. Rev.*, 220:403, 1990.
- [62] J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, and I. Kiricsi. *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*. Decagen Ltd., Szeged, Hungary, 1998.
- [63] J. Čejka, A. Corma, and S. Zones. *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, volume 2.
- [64] J. Čejka, B. Wichterlová, and S. Bednářová. *Appl. Catal.*, 79:215, 1991.
- [65] G. Centi, B. Wichterlova, and A. T. Bell. *Catalysis by Unique Metal Ion Structures in Solid Matrices: From Science to Application*, NATO Science Series II. Springer, Netherlands, 2001.
- [66] J. Čejka, J. Pérez-Pariente, and W. J. Roth. *Zeolites: From Model Materials to Industrial Catalysts*. Transworld Research Network, Singapore, 2008.
- [67] Database of zeolite structures. <http://www.iza-structure.org/databases/>. Accessed: March, 2017.
- [68] A. Corma and M. E. Davis. *ChemPhysChem*, 5:304, 2004.
- [69] M. Moliner, C. Martínez, and A. Corma. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 54:3560, 2015.

- [70] M. Moliner, C. Martínez, and A. Corma. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 127:5750, 2015.
- [71] J. L. Sun, C. Bonneau, Á. Cantin, A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, M. Moliner, D. L. Zhang, M. R. Li, and X. D. Zou. *Nature*, 458:1154, 2009.
- [72] R. M. Barrer. *Zeolites and Clay Materials as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic, London, United Kingdom, 1978.
- [73] D. W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. John Wiley and Sons, New York, USA, 1974.
- [74] A. K. Cheetham, G. Ferey, and T. Loiseau. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38:3268, 1999.
- [75] A. K. Cheetham, G. Ferey, and T. Loiseau. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 111:3466, 1999.
- [76] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, and H. Garcia. *Chem. Commun.*, 48:11275, 2012.
- [77] A. Corma, H. Garcia, and F. Xamena. *Chem. Rev.*, 110:4606, 2010.
- [78] M. Wang, M. H. Xie, C. D. Wu, and Y. G. Wang. *Chem. Commun.*, 0:2396, 2009.
- [79] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim. *Nature*, 423:705, 2003.
- [80] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43:2334, 2004.
- [81] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 116:2388, 2004.
- [82] D. Farrusseng, S. Aguado, and C. Pinel. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48:7502, 2009.

- [83] D. Farrusseng, S. Aguado, and C. Pinel. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 121:7638, 2009.
- [84] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. L. Li, B. L. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi. *Acc. Chem. Res.*, 34:319, 2001.
- [85] S. T. Meek, J. A. Greathouse, and M. D. Allendorf. *Adv. Mater.*, 23:249, 2011.
- [86] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, S. Searjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. O. Yazaydin, and J. T. Hupp. *J. Am. Chem. Soc.*, 134:15016, 2012.
- [87] H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, and S. Asahina. *Science*, 336:1018, 2012.
- [88] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, and I. Margiolaki. *Science*, 309:2040, 2005.
- [89] J. H. Cavkai, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, and K. P. Lillerud. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:13850, 2008.
- [90] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, and J. R. Long. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:14176, 2007.
- [91] T. C. Wang, N. A. Vermeulen, I. S. Kim, A. B. F. Martinson, J. F. Stoddart, J. T. Hupp, and O. K. Farha. *Nat. Protoc.*, 11:149, 2016.
- [92] H.-L. Jiang D. Feng, Y.-P. Chen, Z.-Y. Gu, Z. Wei, and H.-C. Zhou. *Inorg. Chem.*, 52:12661, 2013.
- [93] D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wei, and H.-C. Zhou. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51:10307, 2012.
- [94] D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wei, and H.-C. Zhou. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 124:10343, 2012.

- [95] D. Feng, Z.-Y. Gu, Y.-P. Chen, J. Park, Z. Wei, Y. Sun, M. Bosch, S. Yuan, and H.-C. Zhou. *J. Am. Chem. Soc.*, 136:17714, 2014.
- [96] D. Feng, W.-C. Chung, Z. Wei, Z.-Y. Gu, H.-L. Jiang, Y.-P. Chen, D. J. Darensbourg, and H.-C. Zhou. *J. Am. Chem. Soc.*, 135:17105, 2013.
- [97] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Annalen der Physik*, 389(20):457, 1927.
- [98] C. C. J. Roothan. *Rev. Mod. Phys.*, 23(2):69, 1951.
- [99] C. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry*. Wiley, 2002.
- [100] A. Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., New York, USA, 1996.
- [101] G. Cuevas and F. Cortés. *Introducción a la Química Computacional*. FCE, México, 2003.
- [102] I. Levine. *Química Cuántica*. McGraw-Hill, 2004.
- [103] E. B. Wilson. *J. Chem. Phys.*, 32:2232, 1962.
- [104] T. Kato. *Pure Appl. Math*, 10:151, 1957.
- [105] P. Fuentealba, D. Guerra, and J. David. chapter 1, 2 y 3. 2006.
- [106] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136:864, 1964.
- [107] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140:1133, 1965.
- [108] P. O. Löwdin. *Phys. Rev.*, 97:1474, 1955.
- [109] E. J. Baerends and O. V. Gritsenko. *J. Phys. Chem.*, 101:5383, 1997.
- [110] P. W. Ayers and R. Parr. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:2010, 2000.
- [111] R. G. Parr and W. Yang. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46:701, 1995.

- [112] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W. E. Palke. *J. Chem. Phys.*, 68:3801, 1978.
- [113] R. G. Parr and R. G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, 105:7512, 1983.
- [114] T. A. Koopmans. *Physica*, 1:104, 1933.
- [115] J. F. Janak. *Phys. Rev. B*, 18:7165, 1978.
- [116] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz. *Phys. Rev. Lett.*, 49:1691, 1982.
- [117] J. P. Perdew and M. Levy. *Phys. Rev. Lett.*, 51:1884, 1983.
- [118] M. Levy, J. P. Perdew, and V. Sahni. *Phys. Rev. A*, 30:2745, 1984.
- [119] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang. *Chem. Rev.*, 112:289, 2011.
- [120] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang. *Phys. Rev. B*, 77:115123, 2008.
- [121] J. Zevallos and A. Toro-Labbé. *J. Chil. Chem. Soc.*, 48:39, 2003.
- [122] F. Duarte and A. Toro-Labbé. *J. Chem. Phys. A*, 115:3050, 2011.
- [123] N. Villegas-Escobar, S. Gutiérrez-Oliva, and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. C*, 119:26598, 2015.
- [124] K. D. Sen and C. K. Jorgensen. *Electronegativity: Structure and Bonding*. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1987.
- [125] R. G. Pearson. *J. Chem. Educ.*, 64:561, 1987.
- [126] R. G. Parr and P. K. Chattaraj. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:1854, 1991.
- [127] R. G. Pearson. *Hard and Soft Acids and Bases*. Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, PA, 1973.
- [128] K. Fukui. *Science*, 218:747, 1987.

- [129] M. Torrent-Sucarrat, J. M. Luis, M. Duran, A. Toro-Labbé, and M. Solà. *J. Chem. Phys.*, 119:9393, 2003.
- [130] R. G. Parr and W. Yang. *J. Chem. Phys.*, 119:9393, 2003.
- [131] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 51(6):2657, 1969.
- [132] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 54(2):724, 1971.
- [133] J. S. Binkley, J. A. Pople, and W. J. Hehre. *J. Am. Chem. Soc.*, 102(3):939, 1980.
- [134] K. Fukui. *Acc. Chem. Res.*, 14:363, 1981.
- [135] C. Gonzalez and H. B. Schlegel. *J. Phys. Chem.*, 94:5523, 1990.
- [136] D. Guzmán-Angel, S. Gutiérrez-Oliva, and A. Toro-Labbé. *Theor. Chem. Acc.*, Submitted, 2019.
- [137] M. Solà and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 103:8847, 1999.
- [138] R. A. Marcus. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 15:155, 1964.
- [139] G. S. Hammond. *J. Am. Chem. Soc.*, 77:334, 1955.
- [140] W. Kohn, A. Becke, and R. Parr. *J. Phys. Chem.*, 100:12974, 1996.
- [141] P. Atkins and J. de Paula. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, UK, 2010.
- [142] L. Bai, S. Yan, H. Ma, and S. Bi. *Comput. Theor. Chem.*, 964:218, 2011.
- [143] R. G. Pearson. *Chemical Hardness. Applications from molecules to solids*. Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [144] G. Férey. *Chem. Soc. Rev.*, 37:191, 2008.

- [145] E. Rincón, P. Jaque, and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 110:9478, 2006.
- [146] V. Labet, C. Morell, A. Grand, and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 112:11487, 2008.
- [147] D. Guzmán-Angel, R. Inostroza-Rivera, S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, and A. Toro-Labbé. *Theor. Chem. Acc.*, 135:37, 2016.
- [148] A. Reed, L. Curtiss, and F. Weinhold. *Chem. Rev.*, 88:889, 1988.
- [149] J. Foster and F. Weinhold. *J. Am. Chem. Soc.*, 102:7211, 1980.
- [150] Y. Zhao and D. G. Truhlar. *J. Chem. Phys.*, 125:194101, 2006.
- [151] Y. Zhao and D. G. Truhlar. *Acc. Chem. Res.*, 41:157, 2007.
- [152] Y. Zhao and D. G. Truhlar. *J. Phys. Chem. C*, 112:6860, 2008.
- [153] A. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [154] C. Lee, W. Yang, and R. Parr. *Phys. Rev. B*, 37:785, 1988.
- [155] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss. *Chem. Phys. Lett.*, 157:200, 1989.
- [156] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. *Can. J. Phys.*, 58:1200, 1980.
- [157] K. Wiberg. *Tetrahedron*, 24:1083, 1968.
- [158] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi,

- M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [159] S. Biswas, A. Chowdhury, P. Roy, A. Pramanik, and P. Sarkar. *J. Mol. Model*, 24:224, 2018.
- [160] K. S. Rawat, A. Mahata, I. Choudhuri, and B. Pathak. *J. Phys. Chem. C*, 30:16478, 2016.
- [161] K. S. Rawat, A. Mahata, and B. Pathak. *J. Phys. Chem. C*, 120:26652, 2016.
- [162] S. Biswas, A. Pramanik, and P. Sarkar. *ChemistrySelect*, 3:5185, 2018.
- [163] Ed Dlugokencky and Pieter Tans, NOAA/ESRL. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>. Accessed: 2019-1-15.
- [164] E. Graf and W. Leitner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, page 623, 1992.
- [165] F. Gassner and W. Leitner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 19:1465, 1993.
- [166] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, and K. Kasuga. *Organometallics*, 26:702, 2007.
- [167] R. Tanaka, M. Yamashita, and K. Nozaki. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:14168, 2009.
- [168] R. E. Morris and P. S. Wheatley. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47:4966, 2008.
- [169] S. H. Cho, B. Q. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, and T. E. Albrecht-Schmitt. *Chem. Commun.*, page 2563, 2006.

- [170] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, and J. T. Hupp. *Chem. Soc. Rev.*, 38:1450, 2009.
- [171] A. M. Shultz, O. K. Farha, J. T. Hupp, and S. T. Nguyen. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:4204, 2009.
- [172] E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis. *Nano Lett.*, 8(6):1572, 2008.
- [173] S. M. Cohen. *Chem. Rev.*, 112:970, 2012.
- [174] M. G. Frysali, E. Klontzas, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis. *Microporous Mesoporous Mater.*, 227:144, 2016.
- [175] K. L. Mulfort, O. K. Farha, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, and J. T. Hupp. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:3866, 2009.
- [176] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, and A. J. Matzger. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:10870, 2008.
- [177] T. Stergiannakos, E. Tylianakis, E. Klontzas, and G. E. Froudakis. *J. Phys. Chem. C*, 114:16855, 2010.
- [178] J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna, and J. R. Long. *Energy Environ. Sci.*, 4:3030, 2011.
- [179] D.-A. Yang, H.-Y. Cho, J. Kim, S.-T. Yang, and W.-S. Ahn. *Energy Environ. Sci.*, 5:6465, 2012.
- [180] T. Stergiannakos, E. Klontzas, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis. *J. Phys. Chem. C*, 119:22001, 2015.
- [181] D. Guzmán-Angel, S. Gutiérrez-Oliva, and A. Toro-Labbé. *J. Mol. Model.*, 25:16, 2019.
- [182] W. Nam. *Acc. Chem. Res.*, 48:2415, 2015.

- [183] W. Nam, Y-M Lee, and S. Fukuzumi. *Acc. Chem. Res.*, 47:1146, 2014.
- [184] E. I. Solomon, T. C. Brunold, M. I. Davis, J. N. Kemsley and S. K. Lee, N. Lehnert, F. Neese, A. J. Skulan, Y. S. Yang, and J. Zhou. *Chem. Rev.*, 100:235, 2000.
- [185] M. M. Abu-Omar, A. Loaiza, and N. Hontzeas. *Chem. Rev.*, 105:2227, 2005.
- [186] C. Krebs, D. G. Fujimori, C. T. Walsh, and J. M. Jr. Bollinger. *Acc. Chem. Res.*, 40:484, 2007.
- [187] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, and K. Wieghardt. *Inorg. Chem.*, 39:5306, 2000.

A.

Curriculum Vitae

Daniela Guzmán Angel

*“All things are difficult before they are easy. We learn so little and forget so much.
You will overcome obstacles to achieve success.” – Proverbio Chino*

Datos Personales

Fecha de Nacimiento:	1 de Septiembre de 1989
Nacionalidad:	Chilena
Cédula de Identidad:	16.979.251-8
Estado Civil:	Soltera
Dirección:	José Tomás Ovalle # 920, Quilicura, Chile
Código Postal:	8720976
Teléfono:	+56 9 8751 6476
Correo Electrónico:	dguzman1@uc.cl

Educación

Fecha	
2014 – 2019	Pontificia Universidad Católica de Chile Facultad de Química Estudiante de Doctorado en Química Macul, Chile.
Agosto 2017 – Agosto 2018	Universität Heidelberg Anorganisch-Chemisches Institut (ACI) Pasantía Doctoral – Dr. Peter Comba Heidelberg, Alemania.
Octubre 2016	Universität Regensburg Institut für Organische Chemie Pasantía Doctoral – Dr. David Díaz Díaz Regensburg, Alemania.
2008 – 2014	Pontificia Universidad Católica de Chile Facultad de Química Grado de Químico - Químico
Enero – Mayo 2013	Université de Montréal Faculté des Arts et des Sciences, Département de Chimie Intercambio académico de Pregrado Montréal, Canadá.

Becas

Fecha	
2015 – 2019	Beca CONICYT-PCHA/Doctorado Nacional/2016-21161202.
2017 – 2018	Beca Pasantía Doctoral CONICYT.
2016 – 2018	Beca Gastos Operacionales CONICYT.
2015	Quantum Espresso Spring School Scholarship – Universidad Nacional de Córdoba.
2015	Beca Banco Santander – Santander Summer School for Doctoral Students at the Heidelberg Center for Latin America (HCLA) Scholarship.
2014 – 2015	Beca Ayudante Becario, Vicerrectoría de Investigación – Pontificia Universidad Católica de Chile.
2013	Beca de Intercambio, Vicerrectoría Académica, Dirección de Relaciones Internacionales – Pontificia Universidad Católica de Chile.

Publicaciones

Fecha	
2019	D. Guzmán-Angel , A. Toro-Labbé and P. Comba. “A Bispidine Fe(IV)-Oxo Complex for Selective Halogenation of Alkanes: A Reaction Force Analysis of the First Reaction Step”. <i>In Preparation</i>
2019	D. Guzmán-Angel , S. Gutiérrez-Oliva and A. Toro-Labbé. “Hydrogenation of Carbon Dioxide over MOF Functionalized with Magnesium and Copper Alkoxide”. <i>In Preparation.</i>
2019	A. Rossi Fernandez, N. Villegas-Escobar, D. Guzmán-Angel , S. Gutiérrez-Oliva, R. M. Ferullo, N. J. Castellani and A. Toro-Labbé. “Theoretical Study of the Adsorption of Glycine Amino Acid on Graphene Oxide” <i>J. Mol. Model.</i> – <i>Submitted.</i>
2019	D. Guzmán-Angel , S. Gutiérrez-Oliva and A. Toro-Labbé. “Hydrogenation of Carbon Dioxide in Gas-Phase and over MOF-5 Functionalized with Magnesium Alkoxide” <i>Theor. Chem. Acc.</i> – <i>Accepted.</i>
2019	D. Guzmán-Angel , S. Gutiérrez-Oliva and A. Toro-Labbé. “Hydrogenation and Hydration of Carbon Dioxide: A Detailed Characterization of the Reaction Mechanisms Based on the Reaction Force and Reaction Electronic Flux Analyses” <i>J. Mol. Model.</i> 25:16, 2019. DOI 10.1007/s00894-018-3891-5
2016	D. Guzmán-Angel , R. Inostroza-Rivera, S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera and A. Toro-Labbé. “Role of water in intramolecular proton transfer reactions of formamide and thioformamide” <i>Theor. Chem. Acc.</i> 135:37, 2016. DOI 10.1007/s00214-015-1774-8

Presentaciones - Póster

Fecha	
2018	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>A Bispidine Fe(IV)-Oxo Complex for Selective Halogenation of Alkanes: A Reaction Force Analysis.</i> QUITEL – XLIV Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina. Santiago, Chile.
2018	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>Hydrogenation of Carbon Dioxide over Magnesium and Copper Alkoxide-Functionalized Metal-Organic Framework.</i> ICQC – 16th International Congress of Quantum Chemistry. Menton, France.
2017	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>Hydrogenation of Carbon Dioxide over Magnesium and Copper Alkoxide-Functionalized Metal-Organic Framework.</i> WATOC 2017 – 11th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists. Munich, Germany.
2017	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>Hydrogenation of Carbon Dioxide over Magnesium and Copper Alkoxide-Functionalized Metal-Organic Framework.</i> CHITEL – XLIII Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression. Paris, France.
2017	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>Hydrogenation of Carbon Dioxide over Magnesium and Copper Alkoxide-Functionalized Metal-Organic Framework.</i> CLAFQO – 14th Latin American Conference on Physical Organic Chemistry. Concón, Chile.
2016	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>Hydrogenation and Hydration of Carbon Dioxide: A Reaction Force and Reaction Electronic Flux Analysis.</i> QUITEL – XLII Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina. Montevideo, Uruguay.
2016	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>Hydrogenation and Hydration of Carbon Dioxide: A Reaction Force and Reaction Electronic Flux Analysis.</i> II Simposio de Química-Física, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile. Santiago, Chile.
2016	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>Conversion of carbon dioxide into other molecules with high impact in the industry.</i> R. Bryan Miller Symposium. Davis, USA.

2016	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>Conversion of Carbon Dioxide Into Other Molecules with High Impact in Industry.</i> UC-PUC: Chemistry Connection Symposium. Davis, USA.
2016	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>The Catalytic Role of Water in Proton Transfer Reactions: The Case of Formamide and Thioformamide.</i> CLAQ – 32° Congreso Latinoamericano de Química XXXI Jornadas Chilenas de Química. Concepción, Chile.
2015	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>The Catalytic Role of Water in Proton Transfer Reactions: The Case of Formamide and Thioformamide.</i> ICMS – 3rd International Conference on Materials Science. Valdivia, Chile.
2014	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>The Catalytic Role of Water in Proton Transfer Reactions: The Case of Formamide and Thioformamide.</i> QUITEL – Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina. Galápagos, Ecuador.
2014	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>The Catalytic Role of Water in Proton Transfer Reactions: The Case of Formamide and Thioformamide.</i> WATOC – The World Association of Theoretical and Computational Chemists. Santiago, Chile.
2014	Daniela Guzmán-Angel et al. <i>The Catalytic Role of Water in Proton Transfer Reactions: The Case of Formamide and Thioformamide.</i> Workshop Chemistry – Pontificia Universidad Católica de Chile/University of California Davis. Santiago, Chile.

Participaciones en Cursos

Fecha	
2017	Heidelberg Graduate School of Mathematical and Computational Methods for the Sciences (HGS MathComp) – Advanced bash scripting course. Michael Herbst. Heidelberg, Alemania.
2017	IWR School – Mathematical Methods for Quantum Chemistry Lecturers: Andreas Dreuw, Eric Cancès, Guido Kanschat, Reinhold Schneider. Heidelberg, Alemania.
2017	SFB Workshop “Computational Methods for Functional Materials” – Internationales Wissenschaftsforum Heidelberg (IWH) Lecturers: Andreas Dreuw, Stefan Grimme, Bernd Engels, Jochen Blumberger, Alessandro Troisi, Denis Andrieko, Sebastian Höfener, Marcus Elstner. Heidelberg, Alemania.
2017	Virtual Winter School on Computational Chemistry 2017 – Winterschool.cc – Online congress discussing state of the art computational chemistry. Single Figure Presentation “Hydrogenation and Hydration of Carbon Dioxide: A Reaction Force and REF analysis”. Online.
2016	Iniciativa Científica Milenio – Chemical Processes & Catalysis (CPC). 2nd Workshop: Perspectives on Catalysis and Energy. Lecturers: Emilio Brunel, Paul Ayers, Antonio Antiñolo, Alfonso Hernandez Laguna, Antonio Otero, André Grand. Santiago, Chile.
2016	Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion MWM Summer School – Modern Wavefunction Methods in Electronic Structure Theory. Lecturers: Jürgen Gauss, Frank Neese, Jeppe Olsen, Andreas Köhn, Trygve Helgaker, Wim Klopper, Tron Saue, Eric Cancès. Gelsenkirchen, Alemania.
2015	Quantum Espresso – Spring School. Universidad Nacional de Córdoba. Lecturers: Dr. Stefano Baroni, Dr. Paolo Gianozzi, Dra. María Peressi, Dr. Damian Scherlis, Dr. Iurii Timrov. Córdoba, Argentina.
2015	Molecular Catalysts – Tools for Chemical Synthesis. Universität Heidelberg. Santiago, Chile.

Fecha	
2015	Perpectives on Catalysis and Energy. Pontificia Universidad Católica de Chile. Lecturer: Dr. Heinz Berke, Dr. René Rojas, Dr. Alejandro Toro-Labbé, Dr. Bárbara Loeb, Dr. Emilio E. Bunel, Dr. Khalil Amine, Dr. Michael Thackeray, Dr. Nestor Escalona, and Dr. Gina Angela Pecchi S. Santiago, Chile.
2014	Theory and Applications in Homogeneous & Heterogeneous Catalysis. Pontificia Universidad Católica de Chile. Lecturer: Dr. René Rojas G. and Dr. Alejandro Toro-Labbé. Santiago, Chile.
2014	Density Functional Theory Course. Universidad de Chile. Dr. Patricio Fuente Alba and Dr. Carlos Cárdenas. Santiago, Chile.
2014	Structural Bioinformatics and Drugs Design, Summer School. Pontificia Universidad Católica de Chile. Lecturer: Dr. Carlos Lagos. Santiago, Chile.
2013	Matériaux minéraux et supramoléculaires. Université de Montréal. Lecturer: Dr. Garry Hanan. Montreal, Canadá.
2013	Modélisation et Mécanique Quantique. Université de Montréal. Lecturer: Dr. Matthias Ernzerhof. Montreal, Canadá.

Actividades Académicas

Fecha	
2019	Pontificia Universidad Católica de Chile Profesora Cátedra (Instructor Adjunto) QIM201G Química – 1er Semestre Macul, Chile.
2019	Pontificia Universidad Católica de Chile Ayudante – QIM116 Química Física III – 1er Semestre Profesora María Soledad Gutiérrez Macul, Chile.
Febrero 2019	Pontificia Universidad Católica de Chile Profesora – Nivelación Académica en Química para alumnos de primer año Facultad de Química (20–26 Febrero) Macul, Chile.
2018	Pontificia Universidad Católica de Chile Ayudante – QIM116 Química Física III – 2do Semestre Profesora Bárbara Herrera Macul, Chile.
2017	Pontificia Universidad Católica de Chile Profesora Cátedra (Instructor Adjunto) QIM201G Química – 1er Semestre Macul, Chile.
Febrero 2017	Pontificia Universidad Católica de Chile Profesora – Nivelación Académica en Química para alumnos de primer año Facultad de Química (20–24 Febrero) Macul, Chile.
Enero 2017	Pontificia Universidad Católica de Chile Ayudante – QIM100i Química General – Temporada Académica de Verano (TAV) Profesora María Soledad Gutiérrez y Bárbara Herrera Macul, Chile.
2016	Pontificia Universidad Católica de Chile Coordinadora – Tutorías Ciencia de los Materiales (CCL2311) Dictar y elaborar material para alumnos beneficiarios de la carrera de Construcción Civil Beca de Nivelación Académica, MINEDUC Macul, Chile.

Fecha	
2016	Pontificia Universidad Católica de Chile Profesora Cátedra (Instructor Adjunto) QIM201G Química – 1er Semestre Macul, Chile.
Febrero 2016	Pontificia Universidad Católica de Chile Profesora – Nivelación Química “Programa Integrado de Apoyo Académico en Física, Matemáticas y Química, para estudiantes de primer año con talento académico escolar en contexto”, Taller de nivelación en Química para alumnos de primer año – Vicerrectoría Académica. Macul, Chile.
2015	Pontificia Universidad Católica de Chile Tutora – Tutorías Bioquímica – 2do Semestre Beca de Nivelación Académica, MINEDUC Macul, Chile.
2015	Pontificia Universidad Católica de Chile Ayudante – QIM100i Química General – 1er Semestre Profesor Ricardo Inostroza Macul, Chile.
2015	Pontificia Universidad Católica de Chile Tutora – Tutorías Química – 1er Semestre Beca de Nivelación Académica, MINEDUC Macul, Chile.
Enero 2015	Pontificia Universidad Católica de Chile Tutora – Tutorías Química, Temporada Académica de Verano (TAV) Beca de Nivelación Académica, MINEDUC Macul, Chile.
2014	Pontificia Universidad Católica de Chile Ayudante – QIM100 Química General Profesora María Soledad Gutiérrez y Virginia Delgado Macul, Chile.
2014	Pontificia Universidad Católica de Chile Ayudante – QIM100 Química General Profesora Bárbara Herrera y Profesor Marcelo Muñoz Macul, Chile.
2014	Pontificia Universidad Católica de Chile Ayudante – QIM100 Química General Profesora María Soledad Gutiérrez y Marisol Gómez Macul, Chile.

Fecha

2014	Pontificia Universidad Católica de Chile Ayudante – Nivelación Química General para alumnos de Ingeniería Profesor Ricardo Inostroza Macul, Chile.
2011	Universidad San Sebastián Tutorías de Química – Crear USS Recoleta, Chile.
2010	Ilustre Municipalidad de Santiago Programa PUENTE UC. Departamento de Medio Ambiente. Confección Talleres Ambientales. Santiago, Chile.

Experiencia Laboral

Fecha

2013 – 2014	PANIMEX QUÍMICA S.A. Práctica profesional como Químico en área de Desarrollo e Investigación. Quilicura, Chile.
-------------	--

Idiomas

Español	Nativo
Inglés	C1
Alemán	B1.1
Francés	A2

Habilidades Computacionales

Linux	Intermedio–Avanzado
L ^A T _E X	Avanzado
Python	Básico
Bash	Básico
Origin Pro	Intermedio
Gaussian 09	Avanzado

B.

**Artículos Generados por esta
Tesis**



Hydrogenation and hydration of carbon dioxide: a detailed characterization of the reaction mechanisms based on the reaction force and reaction electronic flux analyses

Daniela Guzmán-Angel¹ · Soledad Gutiérrez-Oliva¹ · Alejandro Toro-Labbé¹

Received: 26 August 2018 / Accepted: 4 December 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

A computational DFT study of the reaction mechanism of hydrogenation and hydration of carbon dioxide is presented. It has been found that hydrogenation and hydration are endoenergetic reactions that are carried out in two steps, passing by a stable intermediate that is surrounded by energy barriers of 70 kcal/mol and 10 kcal/mol for hydrogenation and 50 kcal/mol and 10 kcal/mol for hydration. Using the reaction force analysis, we were able to characterize the physical nature of the activation barriers and found that activation energies are mostly due to structural rearrangements. An interesting difference in the reaction mechanisms disclosed by the reaction force and electronic flux analyses is that while in the hydrogenation reaction the mechanisms is conditioned by the H₂ cleavage with a high energy barrier, in the hydration reaction the formation of a transient four member ring structure favoring an attractive local hydrogen bond interaction pushes the reaction toward the product with a considerably lower energy barrier.

Keywords Reaction force analysis · Reaction electronic flux · Reaction mechanism · Hydration reaction of CO₂ · Hydrogenation reaction of CO₂

Introduction

The atmosphere is composed of gases that adsorb and re-emit infrared energy from and to the surface of earth. This process is at the origin of the well-known greenhouse effect that makes the average surface temperature higher than normal. Carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄), nitrous oxide (N₂O), and chlorofluorocarbons (CFCs), function as radiative agents causing the increase of the temperature on earth. The increase of the concentration of these gases over time makes crucial to take measures to prevent damage to the atmosphere and terrestrial cycles of life [1].

In recent years, many approaches have been proposed and developed to reduce emissions of CO₂ [2, 3]. Among them, immobilization of CO₂ via hydration to form carbonic acid (H₂CO₃) as well as the formation of formic acid (HCOOH) by hydrogenation are considered quite promising strategies [4–6]. In particular, catalytic hydrogenation of carbon dioxide is considered one of the most promising ways to convert CO₂ because it [7] formic acid, a compound that has received attention due to its many applications in food, agriculture, leather, and rubber industries [5].

In this work, a detailed study of the mechanism of CO₂ hydrogenation and hydration reactions is presented. Our main goal is to understand the mechanism of each reaction at the molecular level and to identify local interactions that drive the reactions. This knowledge is very useful for the design of chemical processes aimed at reducing and transforming CO₂. Both reactions will be studied using density functional theory (DFT) calculations within the framework of the reaction force analysis (RFA). The latter allows identifying and characterizing chemical events taking place as the reaction moves forward. With the aim of identifying the physical nature of reaction and activation energies in terms of structural and electronic contributions, in this paper we will take advantage of the energy partitioning

This paper belongs to Topical Collection International Conference on Systems and Processes in Physics, Chemistry and Biology (ICSPCB-2018) in honor of Professor Pratim K. Chattaraj on his sixtieth birthday

✉ Alejandro Toro-Labbé
alejandro.toro-labbe@jmolmod.com

¹ Laboratorio de Química Teórica Computacional (QTC), Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile

provided by RFA [8–15]. The electronic activity that drives the reactions and determines the mechanisms at molecular level will be studied using the reaction electronic flux (REF) [13–18]. The electronic activity put forward by the REF will be identified and associated with local changes in the electronic density through appropriate electronic population analysis [19–21].

Theoretical background

The reaction force

The reaction force $F(\xi)$, for any chemical process with energy profile $E(\xi)$ along the reaction coordinate ξ , is defined as follows [8]:

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

For a one-step reaction, the reaction force profile is characterized by two critical points at ξ_{Min} before the transition state (TS) and ξ_{Max} , after the TS. These critical points provide a natural partition of the reaction coordinate into three *reaction regions* that are illustrated in Fig. 1. It has been observed in a large series of reactions [9–12, 22, 23] that structural or electronic factors tend to dominate in the different regions although both effects are present all along the reaction coordinate. In the reactant (**R**) and product (**P**) regions, structural effects prevail over electronic effects, in the former region, structural reordering activate the reaction whereas in the latter it helps relax the activated product to reach the final product of the reaction. In most chemical reactions, the **TS** region is largely dominated by electronic activity.

One of the most relevant results of the RFA is that it provides a natural decomposition of the activation and reaction energies, $\Delta E^\ddagger$ and ΔE° , into different components that come out from the above definition of reaction regions:

$$\Delta E^\ddagger = [E(\xi_{TS}) - E(\xi_R)] = W_1 + W_2 \quad (2)$$

$$\Delta E^\circ = [E(\xi_P) - E(\xi_R)] = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \quad (3)$$

where,

$$\begin{aligned} W_1 &= -\int_{\xi_R}^{\xi_{Min}} F(\xi) d\xi > 0; & W_2 &= -\int_{\xi_{Min}}^{\xi_{TS}} F(\xi) d\xi > 0; \\ W_3 &= -\int_{\xi_{TS}}^{\xi_{Max}} F(\xi) d\xi < 0; & W_4 &= -\int_{\xi_{Max}}^{\xi_P} F(\xi) d\xi < 0. \end{aligned} \quad (4)$$

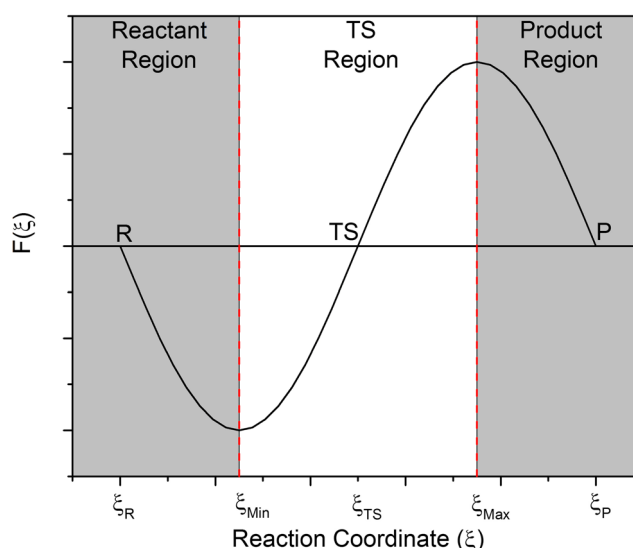


Fig. 1 General scheme of the reaction force profile for a single-step reaction. The reaction regions are defined as follows: **R** region: $\xi_R \leq \xi \leq \xi_{Min}$; **TS** region: $\xi_{Min} < \xi < \xi_{Max}$; **P** region: $\xi_{Max} \leq \xi \leq \xi_P$

are *reaction works* associated to processes occurring at different stages of the reaction. Of course, if necessary, it could be possible to integrate the reaction force to produce reaction works associated to different steps of the reaction [24, 25]. The reaction works are phenomenologically associated to structural or electronic effects depending on the region in which they are defined. It is important to mention that reactions works are transitory quantities that are validated as they produce new insight on activation and reaction energies, they can be used to obtain new interpretations on the rate and equilibrium constants. In this context, although electronic and structural effects may appear simultaneously at different regions along the reaction coordinate, one of them prevails over the other and drives the reaction in that region of the reaction coordinate.

Reaction electronic flux

DFT provides the theoretical framework to explain chemical reactions in term of the response of the molecular system with respect to changes of the total number of electron (N) and the external potential ($v(\vec{r})$). The response to changes in N , when $v(\vec{r})$ is constant, is measured at first order by the chemical potential (μ) [26, 27] which is associated to the electronegativity (χ) [26], chemical potential describes the escaping tendency of electrons from equilibrium:

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

Operational schemes for the calculation of μ are based on the three-point finite-difference approximation to $(\partial E/\partial N)$. This leads to an expression for the chemical potential in terms of the first ionization potential (IP) and the electron affinity (EA) [28, 29], Eq. 6. Going further with the approximations, the Koopmans [30] and Janak's theorems [31] allow the use of the energy of the frontier molecular orbitals HOMO and LUMO $\{\varepsilon_H, \varepsilon_L\}$ to approximate the ionization potential ($\varepsilon_H \sim -IP$) and electron affinity ($\varepsilon_L \sim -EA$). Note that the negative of Hartree–Fock and Kohn–Sham HOMO orbitals define upper and lower limits, respectively, for experimentally obtained values of IP [26, 28, 29, 32–35]. On the other hand, extensive literature on the subject indicates that along a reaction coordinate, trends of μ calculated using FMO energies or $\{IP, EA\}$ are quite similar [13, 16, 35, 36]. After all these considerations, a second working equation for the chemical potential emerges:

$$\mu \simeq -\frac{1}{2}(IP + EA) \simeq \frac{1}{2}(\varepsilon_H + \varepsilon_L) \quad (6)$$

Equation 6 allows to obtain numerical values of μ , all along the reaction coordinate thus producing a chemical potential profile along the reaction coordinate ($\mu(\xi)$), and the reaction electronic flux (REF), is defined as [13–17, 23–25]:

$$J(\xi) = -\left(\frac{d\mu}{d\xi}\right) \quad (7)$$

The REF profile accounts for the electronic activity taking place along ξ . This electronic activity involves two main local processes: bond strengthening/forming and bond weakening/breaking. REF is better understood making the analogy with the classical thermodynamic chemical potential [14], positive values of REF are the response to spontaneous changes in electronic density, whereas negative values are associated to non-spontaneous electronic activity. It is important to mention that although bond strengthening/forming or weakening/breaking processes may be present simultaneously at some point on the reaction coordinate, the sign of $J(\xi)$ indicates which process prevails over the other thus driving the reaction at that point. When $J(\xi) > 0$ bond strengthening or forming processes are driving the reaction and when $J(\xi) < 0$, then bond weakening or breaking processes drives.

Computational details

All molecular structures have been fully optimized using the M06-L density functional [37] with standard 6-31G(d,p) basis set. Being this study part of a larger project involving the same reactions catalyzed by porous materials such as metal organic frameworks (MOF), this computational

level has been chosen because it has been shown that it is appropriate for the study of CO₂ reduction reactions catalyzed by zeolites and MOFs [5, 38, 39]. Nevertheless, we have also performed B3LYP calculations [40–43] of energy profiles and compared the results with the ones obtained through M06-L. Overall trends of reaction profiles are the same with quite close activation energies, although reaction energies may differ considerably.

The minimum energy path from reactants to products was calculated through the intrinsic reaction coordinate (IRC) procedure [44]. Frequency calculations on reactants, transition state, and products were performed to confirm the nature of the corresponding critical points along the reaction path. The REF was computed using the frontier molecular orbitals obtained through single-point calculations on the geometries obtained in the IRC procedure. To confirm the results on electronic activity coming from the REF and to identify specific atoms and bonds involved in such activity, local electronic properties such as bond orders, hybridization degree, and atomic charges were determined using natural bond order (NBO) analysis [19–21]. All calculations were carried out using the Gaussian 09 program [45].

Results and discussion

Energy and reaction force profiles

Figure 2 shows the two reactions under study, hydrogenation (**R1**) and hydration (**R2**) of carbon dioxide. The energy and force profiles along the intrinsic reaction coordinate of both reactions computed at the M06-L and B3LYP/6-31G(d,p) levels of theory are displayed in Fig. 3. The vertical lines indicate the limits of the reaction regions that have been determined from the critical points of the reaction force profiles. Table 1 presents a comparison of energetic data obtained using M06-L and B3LYP functionals. More detailed data including reaction works using M06-L functional are displayed in Table 2.

Figure 3 indicates that both reactions proceed through a stepwise mechanism. The first step is a formation reaction that consists of the cleavage of the reacting molecules to favor the emergence of new OH, CH, or CO bonds. This is the rate-limiting step and involves quite high activation energies. The second step of the reactions is a conformational conversion, a low energy internal rotation process that leads to the products formic acid (**R1**) and carbonic acid (**R2**). Since we are dealing with two-step reactions, five reaction regions, indicated on Fig. 3, are defined. For the energetic analysis, eight reaction works will be used. Reaction works $\{W_1, W_2, W_3, W_4\}$ are associated to the formation step whereas reaction works $\{W_5, W_6, W_7, W_8\}$ are defined in the internal rotation step.

Fig. 2 Hydrogenation (**R1**) and hydration (**R2**), the two CO_2 transformation reactions under study

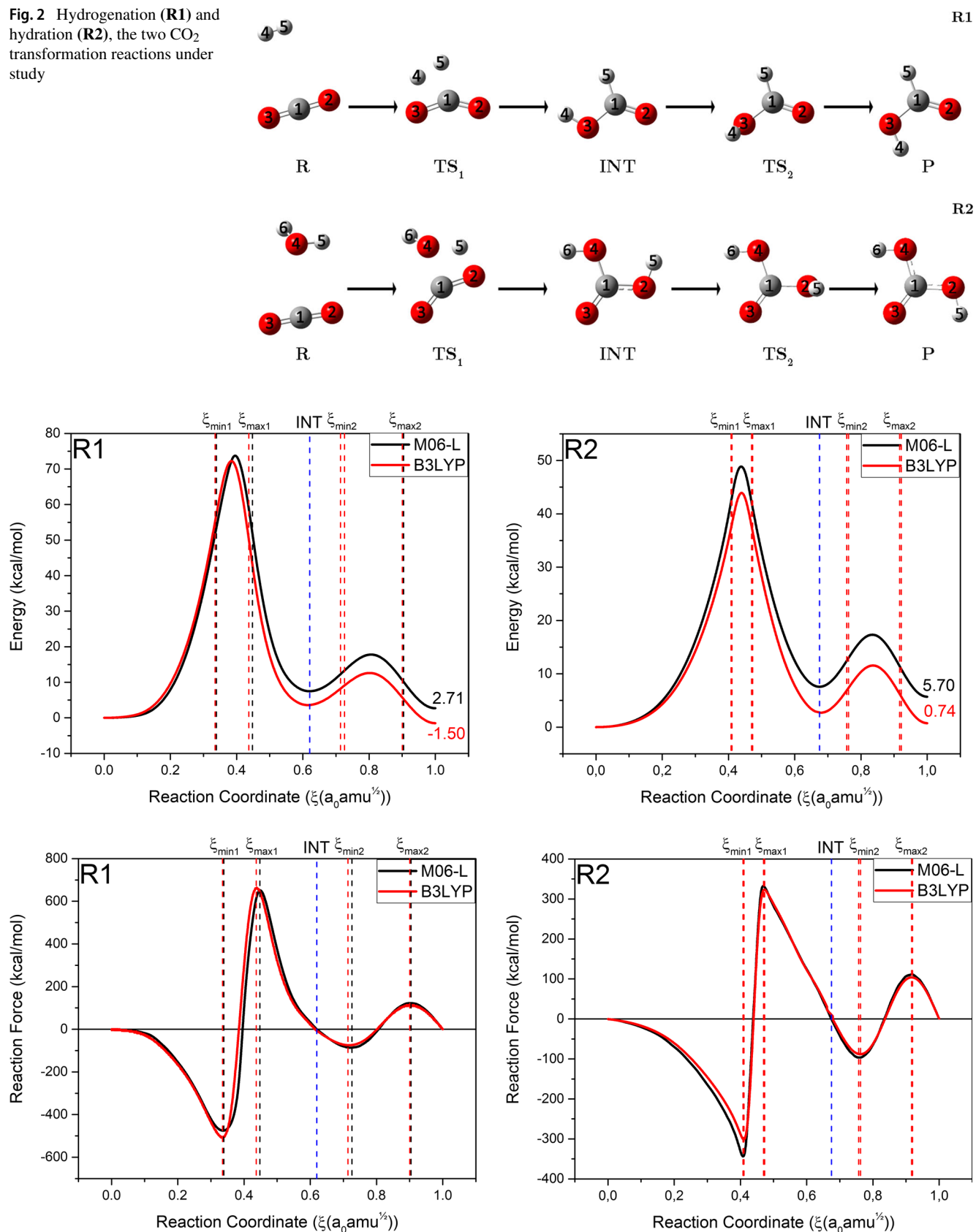


Fig. 3 Profiles of energy (in kcal/mol) and reaction force (in kcal/(mol ξ)) for the hydrogenation (**R1**) and hydration (**R2**) reactions of carbon dioxide. Red vertical lines define the reaction regions coming out from the RFA; the blue line indicates the position of the intermediate

Table 1 Comparison of M06-L and B3LYP results on activation and reaction energies using the 6-31G(d, p) basis set

Reaction	Functional	$\Delta E_1^\ddagger$	ΔE_1°	$\Delta E_2^\ddagger$	ΔE_2°	ΔE°
R1	M06-L	73.74	7.51	10.30	-4.80	2.71
	B3LYP	72.23	3.60	9.03	-5.10	-1.50
R2	M06-L	48.85	7.57	9.75	-1.84	5.73
	B3LYP	43.91	2.70	8.85	-1.96	0.74

All values are in kcal/mol

First, it is interesting to note that Fig. 3 confirms that energy and reaction force profiles obtained using B3LYP and M06-L functionals present the same trends all along the reaction coordinate. Both calculations produce activation energies that are quite consistent, although reaction energies may differ considerably, especially in the formation steps (see Table 1). In the remaining paper, we will discuss the M06-L results.

Overall, **R1** is thermodynamically unfavorable ($\Delta E^\circ = 2.71$ kcal/mol). The first transition state (TS₁) is 73.74 kcal/mol above the reactant. Here, the hydrogen atoms get close to the respective atom to which they will be bonded ($R_{O3H4}(\xi = \text{TS}_1) = 1.31$ Å; $R_{C1H5}(\xi = \text{TS}_1) = 1.45$ Å). At this point, the CO₂ molecule has slightly changed. A symmetry breaking is observed as the two CO bond distances becomes different. One of them remains close to the value at the reactant ($R_{C1O2}(\xi = R) = 1.17$ Å; $R_{C1O2}(\xi = \text{TS}_1) = 1.18$ Å) whereas the other (R_{C1O3}) stretches out from 1.17 Å to 1.26 Å at the transition state. Then, the system relaxes to reach the intermediate in which bonds C1H5 and O3H4 have been already formed. This intermediate is only 7.51 kcal/mol above the reactants. Although this is a stable form of formic acid, the product of the reaction, technically it is an intermediate in the way to the final product; internal rotation about C1O3 bond achieves the reaction leading to the most stable conformation of formic acid in which the interaction between the carbonyl and hydroxy groups stabilize the *cis* conformation. The activation energy associated to the internal rotation is 10.30 kcal/mol.

Hydration of CO₂ (**R2**) is also a stepwise reaction with activation energies of 48.85 kcal/mol for the formation step and 9.75 kcal/mol for the subsequent internal rotation process with respect to the C1O2 bond leads to a product which is 5.73 kcal/mol higher in energy than the reactant. The reaction is thermodynamically unfavorable but kinetically much more favorable than **R1** because the activation energies involved in both steps are lower.

From the RFA, the reaction works involved at each step of **R1** and **R2** have been determined using Eq. 4. The activation processes of the first step of the reactions are dominated by structural arrangements, reaction work W_1

represents 72% and 86% of the activation barrier of the respective reaction. The high presence of structural effects in both reactions is primarily due to the CO₂ deformation produced to maximize the reactive contact with the partner molecule, angle strain of linear CO₂ molecule, has been identified as the main source of activation energy [46–49]. On the other hand, since the second step of the reaction consists of an internal rotation process, structural and electronic effects cannot be neatly separated and the reaction works associated to them (W_5 and W_6) present similar contributions to the energy barrier.

Electronic activity along IRC

The electronic activity taking place during both reactions will be first characterized through the reaction electronic flux, a global property of the system. Then it will be identified in great detail through the local electronic properties such as bond orders and degree of hybridization on the carbon atom. This analysis will be performed in the following section.

Reaction electronic flux

Reaction electronic flux profiles for **R1** and **R2** were obtained combining equations (6) and (7) and are displayed in Fig. 4. It can be noticed that both reactions exhibit opposite trends in their first step where electronic activity shows up with different patterns and intensities. It seems that both reactions initiate through structural changes of the reactant molecules that induce some spontaneous electronic activity that afterward launch the reaction. Entering the first transition state region, intense electronic activity is observed. The negative peak in **R1** that materializes within the transition state region and fades out at the beginning of the intermediate region must be basically associated to the non-spontaneous dissociation of the hydrogen molecule. In the case of **R2**, the main electronic activity is also mostly located inside the first transition state region but, in contrast to **R1**, $J(\xi) > 0$, which is a clear signature that forming/strengthening processes must be conducting the reaction. It can be concluded that the spontaneous formation of the hydrogen bond between water and CO₂ mediated by the non-covalent $O4 \cdots H5 \cdots O2$ interaction (see Fig. 1) is at the origin of this peak and must be activating the reaction with a considerably lower activation energy. On the other hand, the REF profiles associated to the second step of the reactions, which in both cases correspond to an internal rotation process, are very similar with positive and negative broad peaks, indicating a mild electronic activity in which no bond breaking/forming process is present. In summary, REF indicates that the activation process of **R1** and **R2** follow different mechanisms. In the hydrogenation reaction,

Table 2 Reaction energy (ΔE°), energy barrier ($\Delta E^\ddagger$) and reaction works associated to **R1** and **R2** systems

Reaction	ΔE°	$\Delta E_1^\ddagger$	$\Delta E_2^\ddagger$	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6	W_7	W_8
R1	2.71	73.74	10.30								
Step 1	7.51	73.74		53.41 (72%)	20.33 (28%)	-22.70	-43.53				
Step 2	-4.80		10.30					5.28 (51%)	5.02 (49%)	-7.31	-7.79
R2	5.73	48.85	9.75								
Step 1	7.57	48.85		42.25 (86%)	6.60 (14%)	-6.63	-34.65				
Step 2	-1.87		9.75					4.84 (50%)	4.91 (50%)	-5.91	-5.71

All values are in kcal/mol

the non-spontaneous hydrogen dissociation responds to a large activation energy, whereas in the hydration reaction, the spontaneous formation of a hydrogen bond allows the reaction to take place with a lower activation energy.

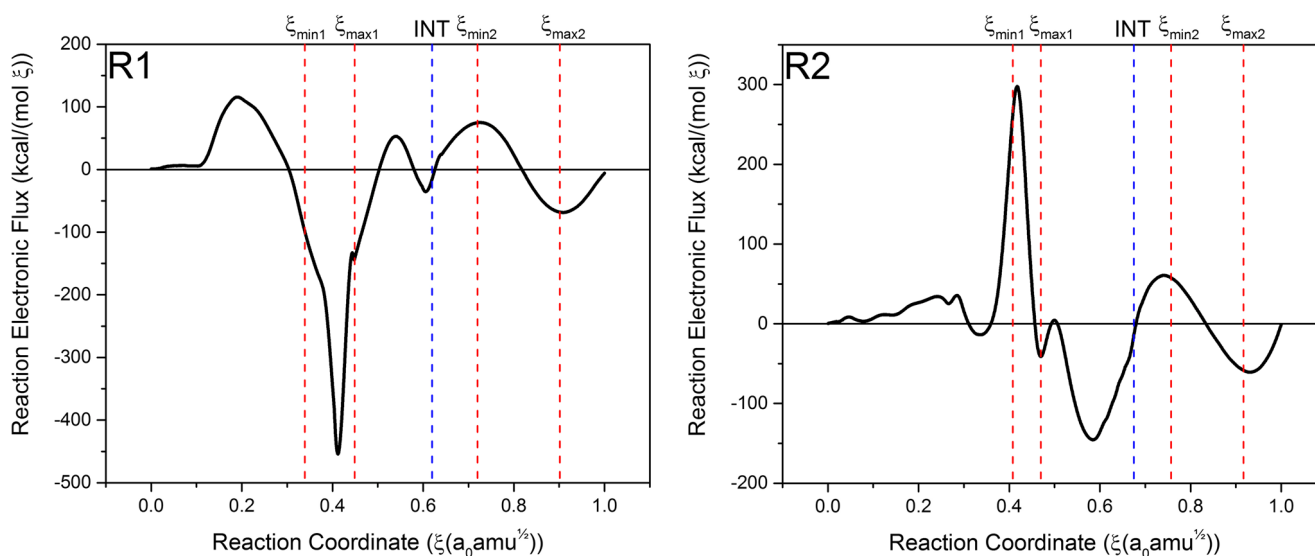
Bond orders and degree of hybridization

In order to identify the specific chemical events that are responsible for the electronic activity displayed through the REF profiles, bond electronic populations and distances are analyzed. Figure 5 displays the Wiberg bond orders (BOs), its derivatives, and bond distances along the intrinsic reaction coordinate. It can be observed that the major changes in the bond orders occurs within the TS region in both reactions, confirming that it is in this region where most of the electronic activity takes place.

As already mentioned, the relatively low intensity electronic activity observed in the reactant region of **R1** and **R2** (see Fig. 4) is explained by structural arrangements producing some polarization effects that result in the strengthening of some bonds and charge accumulation on

some atomic centers. It is interesting to note that once the C1H5 interaction starts to show up, it prepares the H4O3 bonding and induces the cleavage of H₂, and thus directs the reaction toward the formation of formic acid. Bond order profiles confirm that the main negative peak of the REF profile can be attributed to the cleavage of the H₂ molecule and in some extent to the breaking of the double bond C1O3. These two breaking processes together with the formation and consolidation of C1H5 and H4O3 bonds explain the REF profile of **R1**. Note that along the reaction coordinate the C1O2 bond remains fairly constant. This indicates that the O2 atom acts only as spectator of the electronic changes that are taking place.

It could be noticed that after leaving the TS₁ region, all bond distances remain constant, and although the dissociation of the hydrogen molecule is completed, the H4H5 distance continues to increase, but this time this is due to the internal dynamics of the newly formed molecule. In the second step of the reaction, all bond distances remain constant confirming that internal rotation is the mechanism to reach the final product. Although C1H5 and H4O3 bonds

**Fig. 4** Reaction electronic flux profile (in kcal/(mol ξ)) for (**R1**) hydrogenation and (**R2**) hydration of carbon dioxide

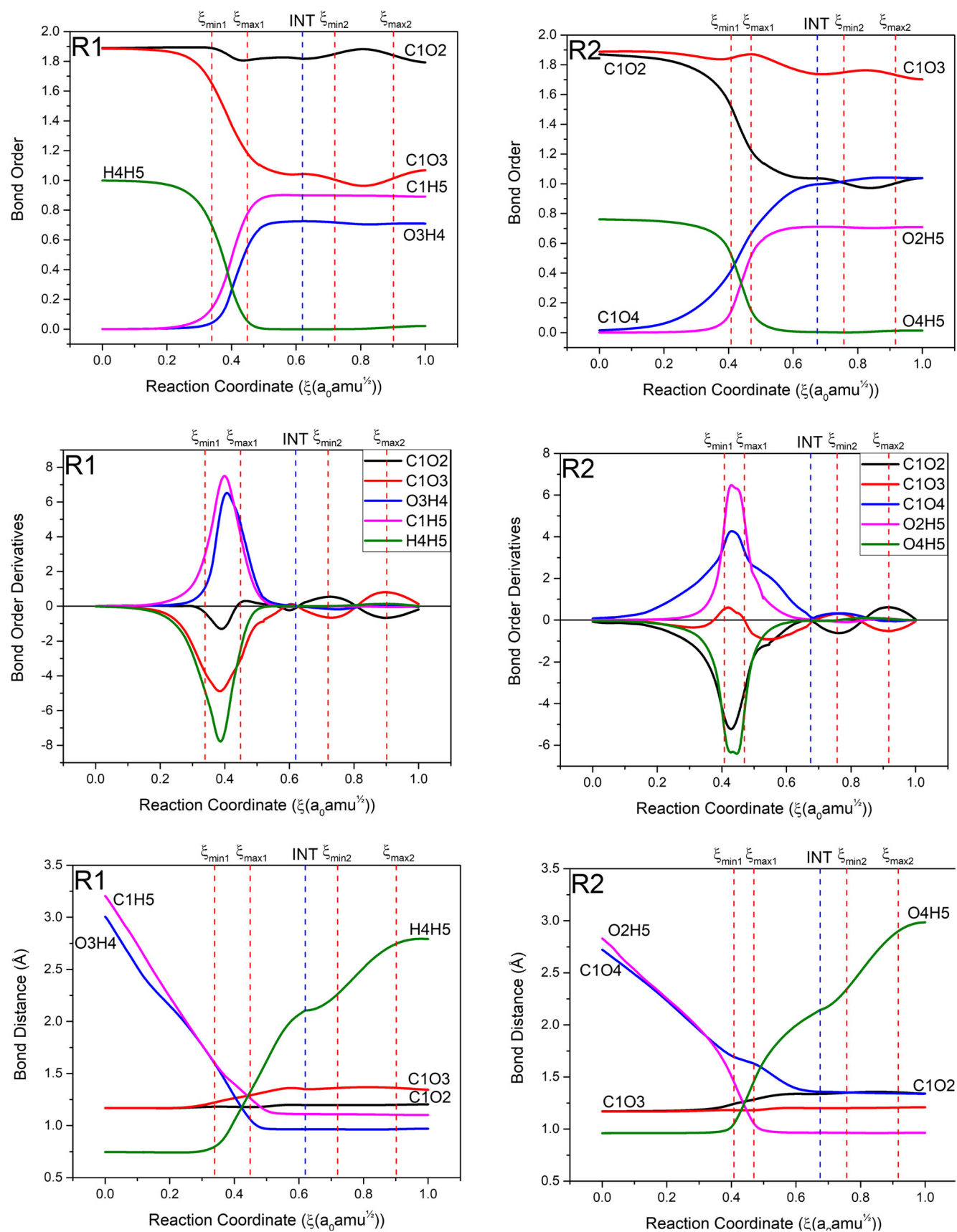


Fig. 5 Wiberg bond order evolution and its derivative (in a.u.), and bond distances (in Å) for the hydrogenation (**R1**) and hydration (**R2**) of carbon dioxide

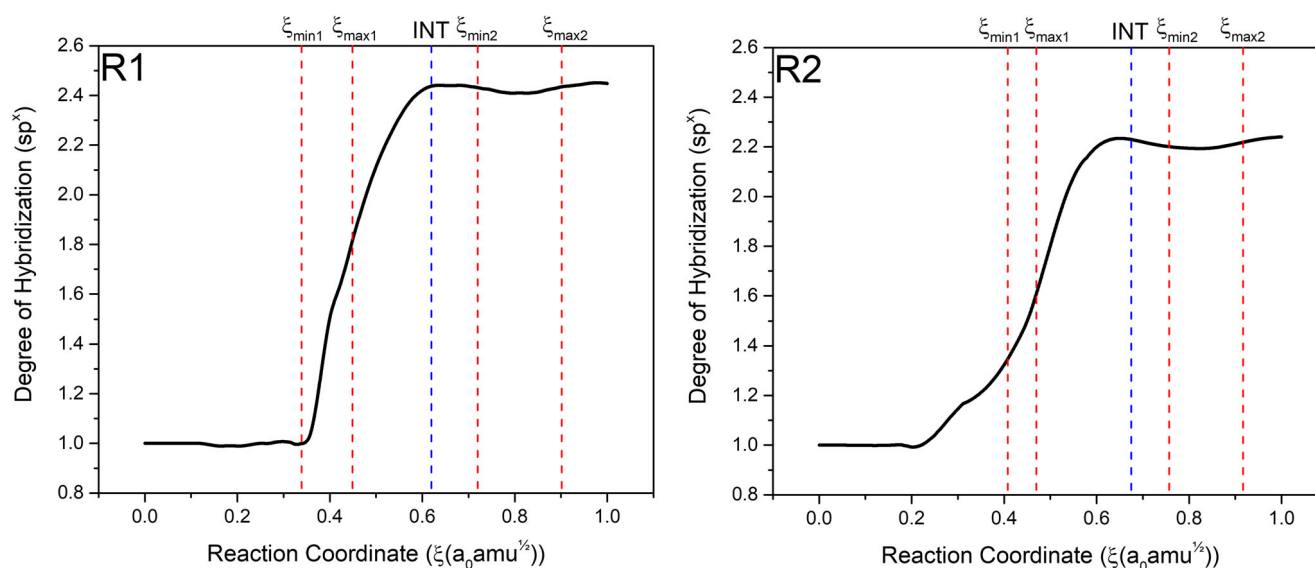


Fig. 6 Degree of hybridization of C1 for (**R1**) hydrogenation and (**R2**) hydration of carbon dioxide

are completely formed, small electronic rearrangement in the CO_2 moiety is still noticeable in the REF profile as well as in the BO and BOD profiles.

Let us explain now in more detail the positive electronic activity observed in the reactant region of the REF profile of **R2**. The approach of the reactant molecules strengthen the C1O4 interaction, the bond begins to form as the C1O2 and O4H5 begins to weaken, meanwhile the O2H5 bond begins to form just before leaving this region. This can be corroborated with the bond distances profiles, which shows that the C1O4 and O2H5 distances decrease dramatically in the reactant region and the distance O4H5 begins to increase shortly before entering the TS_1 region. Before leaving this region, all bonds are formed and the O4H5 bond ceases to exist. Complete separation is achieved at the intermediate region although the O4H5 distance continues to increase due to the internal dynamics of the resulting formic acid molecule. In Fig. 5, it can be seen that C1O3 bond order remains quite constant all along the reaction whereas the weakening of C1O2 bond initiate early at the reactant region. Also notice that the O2H5 strengthening process comes together with the weakening of the O4H5 bond in a synchronous way. In the second step, as in **R1**, all bond distances remain constant, confirming that the internal rotation is the last event to reach the final product; however, small electronic activity corresponding to strengthening and weakening in the CO_2 moiety as well as the formed C1O4 bond can be observed.

To have a more detailed view of the evolution of the electronic structure during the reaction, we studied the degree of hybridization (DH) of the carbon atom. This gives information of the electronic activity taking place specifically on the atomic center C1. The corresponding profiles are displayed in Fig. 6. It is interesting to notice that in **R1** the initial sp hybridization of C1 remains unchanged within the reactant region. It changes abruptly when entering the TS_1 region and continues to increase until reaching the intermediate conformation. In this case, the DH becomes a nice descriptor of the different processes taking place along the reaction coordinate. This result also confirms that the positive peak at the reactant region on the REF profile must be due to polarization effects, whereas the low-intensity fluctuation of the REF after the intermediate is due to small changes of bond densities due to internal rotation.

In **R2** the situation is slightly different. The degree of hybridization of C1 starts to change early within the reactant region, confirming that formation processes are responsible for the positive peaks of the REF within this region. This event is also confirmed by analyzing the bond orders and bond order derivatives graphs in Fig. 5, where the formation of C1O4 begins approximately in $\xi = 0.2$, while the formation of C1H5 in **R1** begins shortly before entering the region of the transition state ($\xi = 0.3$). This is because the breaking of the polar bond O-H (in **R2**) is easier than in H-H (in **R1**). The molecule H_2 has a non-polar covalent bond,

which makes the molecule very stable, so the formation of the C-O bond is much easier than the formation of C-H, which it would also explain why in **R2** the activation energy is smaller than in **R1**.

Conclusions

In this paper, we have studied in detail the mechanism of hydrogenation and hydration of CO₂. It has been found that hydrogenation and hydration take place in two steps through an intermediary that by means of a low energy internal rotation process leads to the product. RFA together with the reaction electronic flux and local electronic properties confirmed that the hydrogenation mechanism is determined by the breaking of the H₂ molecule, this implying a large activation energy, whereas hydration is conditioned by the formation of a cyclic four-member ring in which a transient hydrogen bond between the reacting molecules pushes the completion of the reaction that is completed with a lower activation energy. These mechanisms explain the large difference observed in activation energies favoring by far the hydration reaction.

On the other hand, the reaction force analysis allowed to elucidate the nature of the main activation energies that was mainly attributed to structural effects. Our results open ways to design specific catalysts to lower the energy barrier of both reactions. Its action could be on the structural reordering that take place to initiate both reactions. These kinds of catalysts may act through trapping the reacting molecules to force them to react in a more efficient way. Good candidates for such structural catalysts for these reactions are for example metal organic frameworks (MOF) able to store hydrogen and CO₂.

Acknowledgements This work is dedicated to our dear friend Professor Pratim K. Chattaraj, one of the most brilliant minds that we had the chance to meet along this travel through quantum chemistry. We are deeply thankful to him for showing us the many and often mysterious ways of conceptual DFT. This work was supported by FONDECYT through the project N°1181072. DGA thanks financial support from CONICYT-PCHA/Doctorado Nacional for a Ph.D. fellowship (N° 2016-21161202).

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

References

- World Meteorological Organization WMO Greenhouse Gas Bulletin (GHG). Accessed: 2015-11-22
- Aaron D, Tsouris C (2005) Sep Sci Technol 40(1–3):321
- Yang HQ, Xu ZH, Fan MH, Gupta R, Slimane RB, Bland AE, Wright I (2008) J Environ Sci (China) 20(1):14
- Férey G (2008) Chem Soc Rev 37:191
- Maihom T, Wannakao S, Boekfa B, Limtrakul J (2013) J Phys Chem C 117:17650
- Federsel C, Jackstell R, Beller M (2010) Angew Chem Int Ed 49:6254
- Wang W, Wang S, Ma X, Gong J (2011) Chem Soc Rev 40:3703
- Toro-Labbé A (1999) J Phys Chem A 103:4398
- Gutiérrez-Oliva S, Herrera B, Toro-Labbé A, Chermette H (2005) J Chem Phys A 109:1748
- Politzer P, Toro-Labbé A, Gutiérrez-Oliva S, Herrera B, Jaque P, Concha M, Murray J (2005) J Chem Sci 117:467
- Rincón E, Jaque P, Toro-Labbé A (2006) J Chem Phys A 110:9478
- Labet V, Morell C, Grand A, Toro-Labbé A (2008) J Chem Phys A 112:11487
- Herrera B, Toro-Labbé A (2007) J Chem Phys A 111:5921
- Echegaray E, Toro-Labbé A (2008) J Chem Phys A 112:11801
- Guzmán-Angel D, Inostroza-Rivera R, Gutiérrez-Oliva S, Herrera B, Toro-Labbé A (2016) Theor Chem Acc 135:37
- Duarte F, Toro-Labbé A (2011) J Chem Phys A 115:3050
- Cerón ML, Echegaray E, Gutiérrez-Oliva S, Herrera B, Toro-Labbé A (2011) Sci China Chem 54:1982
- Vogt-Geisse S, Toro-Labbé A (2009) J Chem Phys 130:244308
- Pearson RG (1990) Coord Chem Rev 220:403
- Reed A, Curtiss L, Weinhold F (1988) Chem Rev 88:889
- Foster J, Weinhold F (1980) J Chem Am Soc 102:7211
- Gutiérrez-Oliva S, Herrera B, Toro-Labbé A (2018) J Mol Model 24:4
- Villegas-Escobar N, Larsen MH, Gutiérrez-Oliva S, Hashmi ASK, Toro-Labbé A (2017) Chem Eur J 119:26598
- Ortega D, Gutiérrez-Oliva S, Tantillo DJ, Toro-Labbé A (2015) Phys Chem Chem Phys 17:9771–9779
- Ortega DE, Nguyen QNN, Tantillo DJ, Toro-Labbé A (2016) J Comp Chem 37:1068–1081
- Parr RG, Yang W (1989) Density functional theory of atoms and molecules. Oxford University Press, New York
- Geerlings P, De Proft F, Langenaeker W (2003) Chem Rev 103:1793
- Perdew JP, Parr RG, Levy M, Balduz JL (1982) Rev Phys Lett 49:1691
- Perdew JP, Levy M (1983) Phys Rev Lett 51:1884
- Koopmans TA (1933) Physica 1:104
- Janak JF (1978) Phys Rev B 18:7165
- Levy M, Perdew JP, Sahni V (1984) Rev Phys A 30:2745
- Cohen AJ, Mori-Sánchez P, Yang W (2011) Chem Rev 112:289
- Cohen AJ, Mori-Sánchez P, Yang W (2008) Rev Phys B 77:115123
- Zevallos J, Toro-Labbé A (2003) J Chem Chil Soc 48:39
- Villegas-Escobar N, Gutiérrez-Oliva S, Toro-Labbé A (2015) J Chem Phys C 119:26598
- Zhao Y, Truhlar DG (2006) J Chem Phys 125:194101
- Zhao Y, Truhlar DG (2007) Acc Chem Res 41:157
- Zhao Y, Truhlar DG (2008) J Chem Phys C 112:6860
- Becke A (1993) J Chem Phys 98:5648
- Lee C, Yang W, Parr R (1988) Phys Rev B 37:785
- Miehlich B, Savin A, Stoll H, Preuss H (1989) Chem Phys Lett 157:200
- Vosko S, Wilk L, Nusair M (1980) Can J Phys 58:1200
- Fukui K (1981) Acc Chem Res 14:363
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN,

- Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ (2009) Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc Wallingford CT
46. Biswas S, Chowdhury A, Roy P, Pramanik A, Sarkar P (2018) Mol J Model 24:224
47. Rawat KS, Mahata A, Choudhuri I, Pathak B (2016) Chem J Phys C 30:16478
48. Rawat KS, Mahata A, Pathak B (2016) Chem J Phys C 120:26652
49. Biswas S, Pramanik A, Sarkar P (2018) Chem Select 3:5185

Theoretical Chemistry Accounts

The Hydrogenation Reaction of Carbon Dioxide over MOF-5 Functionalized with Magnesium Alkoxide. Catalysis or Capture? --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	TCAC-D-19-00156	
Full Title:	The Hydrogenation Reaction of Carbon Dioxide over MOF-5 Functionalized with Magnesium Alkoxide. Catalysis or Capture?	
Article Type:	S.I. : ESPA 2018	
Keywords:	Hydrogenation of carbon Dioxide; MOF-5 Functionalized with Magnesium; Reaction Electronic FLux; Reaction Mechanism	
Corresponding Author:	Alejandro Toro-Labbé Pontificia Universidad catolica Santiago, CHILE	
Corresponding Author Secondary Information:		
Corresponding Author's Institution:	Pontificia Universidad catolica	
Corresponding Author's Secondary Institution:		
First Author:	Daniela Guzmán-Angel	
First Author Secondary Information:		
Order of Authors:	Daniela Guzmán-Angel Soledad Gutiérrez-Oliva, PhD. Alejandro Toro-Labbé	
Order of Authors Secondary Information:		
Funding Information:	FONDECYT (1181072)	Dr. Alejandro Toro-Labbé
Abstract:	In this work, hydrogenation of carbon dioxide over metal-organic framework functionalized with magnesium alkoxide (Mg-MOF-5) has been studied. The main objective of this study is to characterize the effect of the Mg-MOF-5 on the hydrogenation reaction of CO_2 and compare it with the same reaction taking place in gas-phase. The activation and reaction energies, as well as the chemical events observed are discussed in terms of the reaction force analysis (RFA) and Reaction Electronic Flux (REF). It has been found that both reactions proceeds through a stepwise mechanism. The hydrogenation of CO_2 in gas-phase is a very difficult process to carry out due to the large activation energy of the first step of the reaction. On the other hand, it has been found that Mg-MOF-5 captures CO_2 forming a stable formate complex, thus emerging as a great candidate to capture CO_2 from the atmosphere.	
Suggested Reviewers:	Alfonso Hernandez-Laguna CSIC Spain alfonso.hernandez@iact.ugr-csic.es Angel Martín Pendás angel@fluor.quimica.uniovi.es Vincent Tognetti vicent.tognetti@univ-rouen.fr Paul Geerlings pgeerlin@vub.be Benoit Champagne benoit.champagne@unamur.be	

The Hydrogenation Reaction of Carbon Dioxide over MOF-5 Functionalized with Magnesium Alkoxide. Catalysis or Capture?

Daniela Guzmán-Angel^a, Soledad Gutiérrez-Oliva^a Alejandro Toro-Labbé^a

^aLaboratorio de Química Teórica Computacional (QTC), Departamento de Química Física, Facultad de Química y de Farmacia, Pontificia Universidad Católica de Chile, Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul, Santiago, Chile, 76220436.

Abstract

In this work, hydrogenation of carbon dioxide over metal-organic framework functionalized with magnesium alkoxide (Mg-MOF-5) has been studied. The main objective of this study is to characterize the effect of the Mg-MOF-5 on the hydrogenation reaction of CO₂ and compare it with the same reaction taking place in gas-phase. The activation and reaction energies, as well as the chemical events observed are discussed in terms of the reaction force analysis (RFA) and Reaction Electronic Flux (REF). It has been found that both reactions proceeds through a stepwise mechanism. The hydrogenation of CO₂ in gas-phase is a very difficult process to carry out due to the large activation energy of the first step of the reaction. On the other hand, it has been found that Mg-MOF-5 captures CO₂ forming a stable formate complex, thus emerging as a great candidate to capture CO₂ from the atmosphere.

1 Introduction

The atmosphere is composed of various gases, some of them absorb and reemit infrared energy of the atmosphere to the Earth's surface increasing the temperature of it. These gases are known as greenhouse gases where the most abundant are water vapor (H₂O), carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄), nitrous oxide (N₂O) and chlorofluorocarbons (CFCs). In recent years, global warming has been the main topic of interest and concern, so strategies have been proposed and developed for the reduction of these gases. [1, 2]

The concentration of carbon dioxide has increased more than 15% in the last 30 years, going from

352 ppm in 1988 to 407 ppm in 2018, human activity being the main cause of this increment.[3] The capture, storage and transformation of CO₂ has been well studied with the main goal of eliminate large quantities of CO₂ to help decrease the global temperature. Among the most studied strategies to reduce the concentration of CO₂ is hydrogenation reaction to form formic acid (HCOOH), and other reactions that may lead to a variety of compounds useful for industrial applications.[4–6] Due to the inert character of CO₂, catalysts are necessary to carry out most of the reactions involving it. The catalysts used in the hydrogenation reaction are transition metal complexes, mainly based on noble metals such as rhodium, ruthenium and iridium.[7–10]

In recent years new materials have shown great effectiveness in the storage of gases such as CH₄, CO₂ and H₂. [11] Within these are porous materials, such as zeolites, carbon materials, polymers, and metal-organic framework (MOF), which present a wide variety of chemical compositions and structures that are suitable for the adsorption and storage of gases. MOFs have received great attention due to their large internal surface area, low density, porosity, and their catalytic capacity.[12–14] These materials are composed of inorganic building units interconnected with properly functionalized organic linkers. These can be modified, either by changing the inorganic building unit or the organic linker, to improve the adsorption of gases or to give them catalytic properties.[15–17] Between the modifications that can be made, there is the functionalization of the organic linker, where the formation of alkoxides has shown great interest. It has been found that functionalization with Mg²⁺ alkoxide in various MOFs improves the adsorption of H₂ and CO₂ at room temperature, so modifications like this might be a good method to catalyze the hydrogenation of CO₂. [18–24]

In this work, the hydrogenation of carbon dioxide taking place over Mg-alkoxide-functionalized MOF-5 (Mg-MOF-5) is studied, a detailed characterization of the reaction mechanism is presented. The results obtained are compared with those obtained in gas-phase.[25] The main objective is to understand the reaction mechanism at the molecular level in both systems and identify the effect of the MOF on the reaction mechanism. Hydrogenation of CO₂ in gas-phase and over MOF were studied using density functional theory (DFT) calculations and applying the reaction force analysis (RFA) framework, which allows to identify and characterize the chemical events that take place as the reaction progresses, and elucidate the physical nature of the reaction and activation energies.[26–33] Using the electronic reaction flux (REF) the electronic activity that drives the reactions and determines the mechanisms at the molecular level is analyzed,[31–36] then the REF is associated

to local changes in the electron density through NBO electronic population analysis.[37–39]

2 Theoretical Background

2.1 Reaction Force

The intrinsic reaction coordinate (IRC)[40, 41] is the minimum energy path that connects the transition state of the reaction with its reactants and products. The energy profile $E(\xi)$ along the reaction coordinate (ξ) provides the whole kinetic and thermodynamic information of a chemical reaction but it gives no information about the mechanism of it. Then, the reaction force $F(\xi)$ emerges to help get insights on the reaction mechanism, it is defined as follows:[26]

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

The reaction force defines a framework to analyze chemical reactions, this includes the fragmentation of the reaction coordinate following the critical points of $F(\xi)$. This leads to the definition of reaction regions, in which chemical structures are expected to be close energetically and structurally to the reference structure of that region. For example, all structures within the reactant region are closed to the reactant reference system and are considered as “activated reactants”, the same applies to structures belonging to the product or transition state regions. One-step reaction can be divided into three reaction regions according to this definition, while in a two-step reaction, with two transition states, the reaction force profile has four critical points and the reaction can be divided into five reaction regions as can be seen in Figure 1. For a generic and symmetric two-step reaction the region’s intervals along the reaction coordinate are defined as follow: the reactant region ($\xi_1 \leq \xi \leq \xi_2$), the transition state regions ($\xi_2 \leq \xi \leq \xi_4$ and $\xi_6 \leq \xi \leq \xi_8$) and the intermediate and product region ($\xi_4 \leq \xi \leq \xi_6$ and $\xi_8 \leq \xi \leq \xi_9$). In each region, certain factors tend to dominate, the reactant and intermediate region involves the preparation of the chemical species to the chemical transformation and it is dominated mainly by structural arrangements to achieve the conformation of the activated reactive at the minimum of force. The transition state region is characterized mainly by intense electronic activity due to breakage and bond formation. Finally, in the products region, structural arrangements take place again, mostly structural relaxation of the system, which lead to the final equilibrium geometry of the products. These regions provide information that leads to a detailed analysis of the reaction mechanism.

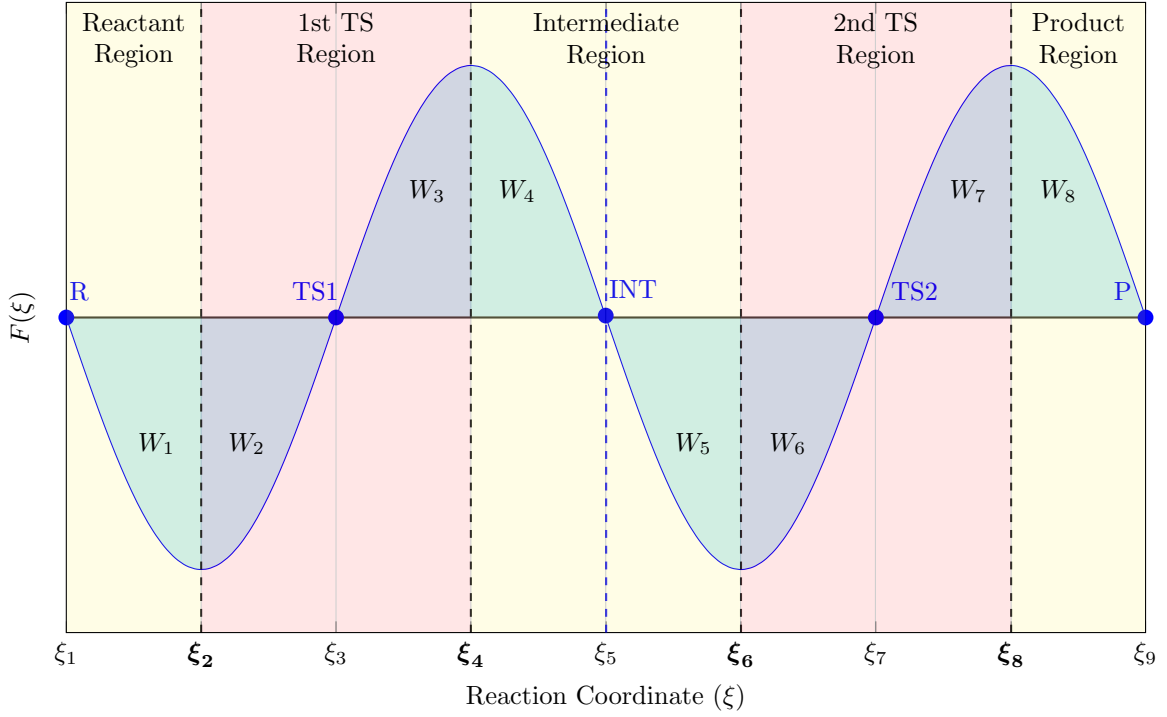


Figure 1: General reaction force profile for a two-step reaction. Green color areas: structural rearrangements works. Blue color areas: electronic rearrangements works.

One of the most important results of the reaction force analysis (RFA) is the natural decomposition of the activation and reaction energies, $\Delta E^\ddagger$ and ΔE° , into different components that emerge from the above definition of reaction regions:

$$\begin{aligned}
 \Delta E_1^\ddagger &= [E(\text{TS1}) - E(\text{R})] = W_1 + W_2 \\
 \Delta E_2^\ddagger &= [E(\text{TS2}) - E(\text{INT})] = W_5 + W_6 \\
 \Delta E_1^\circ &= [E(\text{INT}) - E(\text{R})] = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\
 \Delta E_2^\circ &= [E(\text{P}) - E(\text{INT})] = W_5 + W_6 + W_7 + W_8 \\
 \Delta E^\circ &= [E(\text{P}) - E(\text{R})] = \Delta E_1^\circ + \Delta E_2^\circ
 \end{aligned} \tag{2}$$

with

$$W_i = - \int_{\xi_{i-1}}^{\xi_i} F(\xi) d\xi \quad (i = 1, \dots, 9) \tag{3}$$

is the reaction work associated with i -th processes occurring at different steps of the reaction. It is important to mention that reaction works are transitory quantities that are validated as they

produce new insight into activation and reaction energies, as shown in Eq. (2), that can be used to obtain new interpretations of rate and equilibrium constants, respectively. The reaction works are associated with structural or electronic effects depending on the region in which they are defined, even if these effects often appear to be coupled. Our experience in a large series of reactions shows that structural or electronic factors tend to dominate in each region.[27–30] In the reactants, intermediate and products regions structural effects prevail over electronic ones and in the transition state regions electronic rearrangements are predominant.

2.2 Reaction Electronic Flux

Density Functional Theory (DFT) provides the theoretical framework for rationalizing chemical reactions in terms of the response of the molecular system towards the variation of the total number of electrons (N) and the external potential ($v(\vec{r})$). For an N -electron system with total energy E and external potential $v(\vec{r})$, the chemical potential is defined as,

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = -\chi \quad (4)$$

where χ is the electronegativity. Owing to the discontinuity of E along the number of particles, it is necessary to use approximations to quantify μ . The use of the finite difference approximation and Koopmans theorem leads to the following expressions for μ ,

$$\mu \simeq -\frac{1}{2}(IP + EA) \simeq \frac{1}{2}(\epsilon_H + \epsilon_L) \quad (5)$$

where IP is the first ionization potential and EA the first electron affinity,[42, 43] ϵ_H and ϵ_L are the energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) respectively.

The variation of the chemical potential along the reaction coordinate defines Reaction Electronic Flux (REF),[31–35, 44]

$$J(\xi) = - \left(\frac{d\mu}{d\xi} \right) \quad (6)$$

The REF is a global descriptor of the electronic activity that can be expressed in terms of chemical

events (bond strengthening/forming, weakening/breaking) processes. In analogy with thermodynamics, positive values of REF reflects spontaneous changes in electronic density and indicates that bond strengthening or forming processes drive the reaction. In contrast to this, negatives values of REF indicate that non-spontaneous electronic reordering driven by bond weakening or breaking processes. It is important to mention that although bond strengthening/forming or weakening/breaking processes may be present simultaneously at some point on the reaction coordinate, the sign of $J(\xi)$ indicates which process prevails over the other.

Since a chemical reaction can be understood as a sequence of the mentioned above, that turns on and off all along the reaction coordinate, let us define the REF index as,

$$\mathbf{J} = \int J(\xi) d\xi = -\mu \quad (7)$$

where μ is the chemical potential index associated to the whole reaction. Let us now define the corresponding spontaneous and non-spontaneous indexes $\mathbf{J}_s$ and $\mathbf{J}_{ns}$ defined using Eq. (7) for $\mathbf{J} > 0$ and $\mathbf{J} < 0$, respectively, such that,

$$\mathbf{J}_s + \mathbf{J}_{ns} = \mathbf{J} \quad \text{and} \quad \left| \frac{\mathbf{J}_s}{\mathbf{J}} \right| = 1 - \left| \frac{\mathbf{J}_{ns}}{\mathbf{J}} \right|$$

The prevalence rate of spontaneous and non-spontaneous chemical events can be analyzed through one of the above defined indexes, that will help to elucidate the nature of the driving force of a chemical reaction, $\mathbf{J}$ provides important information about the prevalence of bond forming or breaking processes of the whole reaction, $\mathbf{J} > 0$ indicates that the reaction is driven by bond formation processes, and when $\mathbf{J} < 0$ the reaction is driven by bond breaking processes.

3 Computational Details

All molecular structures were fully optimized using the functional M06-L[45] with the standard basis set 6-31G(d,p) for H, C and O, while the Mg and Zn atoms were described with the LANL2ZD pseudopotential. All the stationary states were confirmed by frequency calculations, and intrinsic reaction coordinate (IRC) approach was used to obtain the minimum energy path from transition state to reactants and products.[40] Single-point energy calculations of geometries coming from the

IRC at the same level of theory were performed to obtain molecular orbital energies and therefore compute molecular descriptors such as Reaction Electronic Flux. The Wiberg bond orders were obtained from natural bond orbitals (NBO) approach.[37–39] All calculations were performed using the Gaussian 09 software package.[46]

The unit cell of MOF-5 (Figure 2a) consists of groups of ZnO_4 clusters connected to the organic linker BDC (1,4-benzenedicarboxylate), to form a cubic porous network with the unit cell formula $\text{ZnO}_4(\text{BDC})_3$. In order to reduce the computational cost, a simpler model has been used, where two metallic clusters are taken and only one organic linker which is functionalized with Magnesium Alkoxide (Figure 2b).

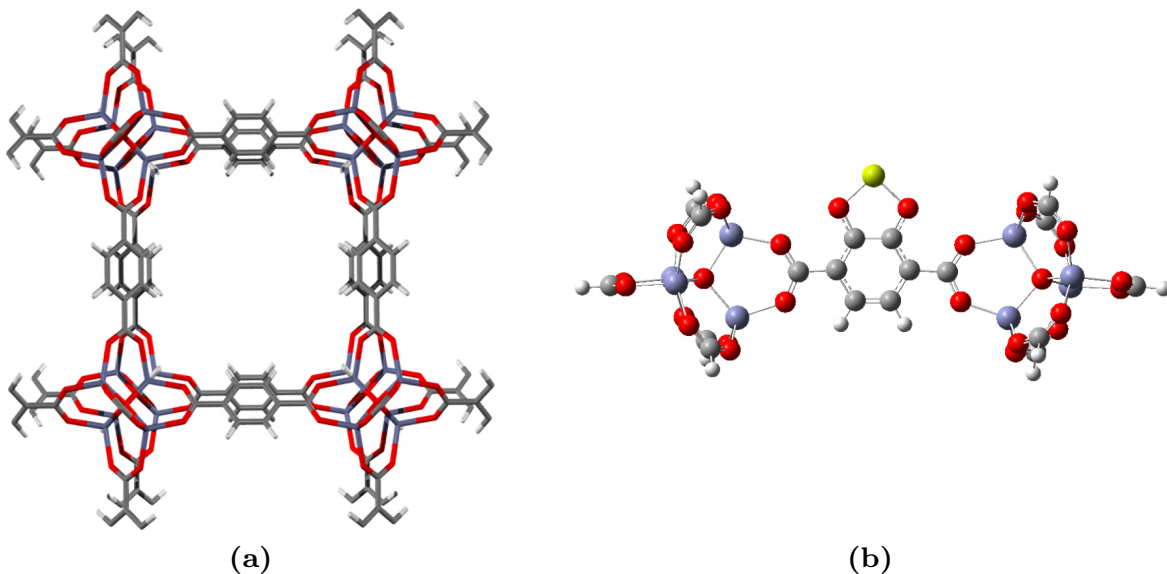


Figure 2: (a)Unit cell of MOF-5 and (b)Mg-MOF-5 model used. (Mg = yellow, Zn = blue, O = red, C = gray, H = white).

4 Results and Discussion

4.1 Energy and Reaction Force

Figure 3 and 4 show the reactions under study, the hydrogenation of carbon dioxide taking place in gas-phase and over Mg-MOF-5, Figure 5 shows the transition state of each reaction and the atom labels used, and Figure 6 shows the intermediate obtained in the hydrogenation of CO_2 over MOF.

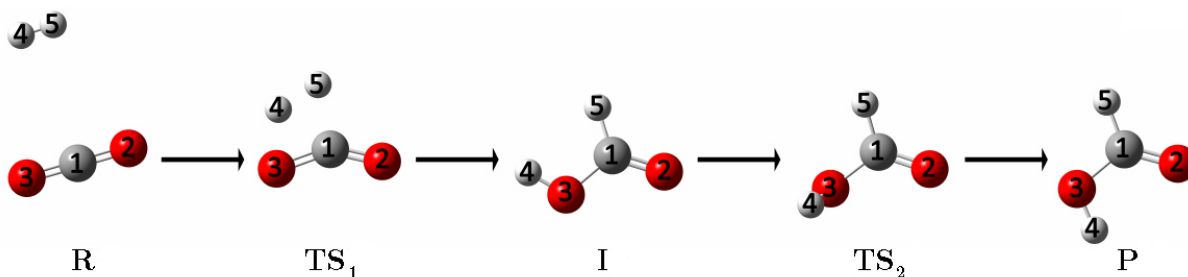


Figure 3: Hydrogenation of CO₂ in gas-phase.

The energy and force profiles along the intrinsic reaction coordinate are shown in Figure 7 for both systems. Table 1 presents the energy data and reaction works obtained in both reactions. Due to the fact that the reactions occur in two steps, eight reaction works are obtained in the RFA, four for each reaction step.

It can be observed in Figure 7 that both hydrogenation reactions proceed through a stepwise mechanism and are thermodynamically unfavorable.

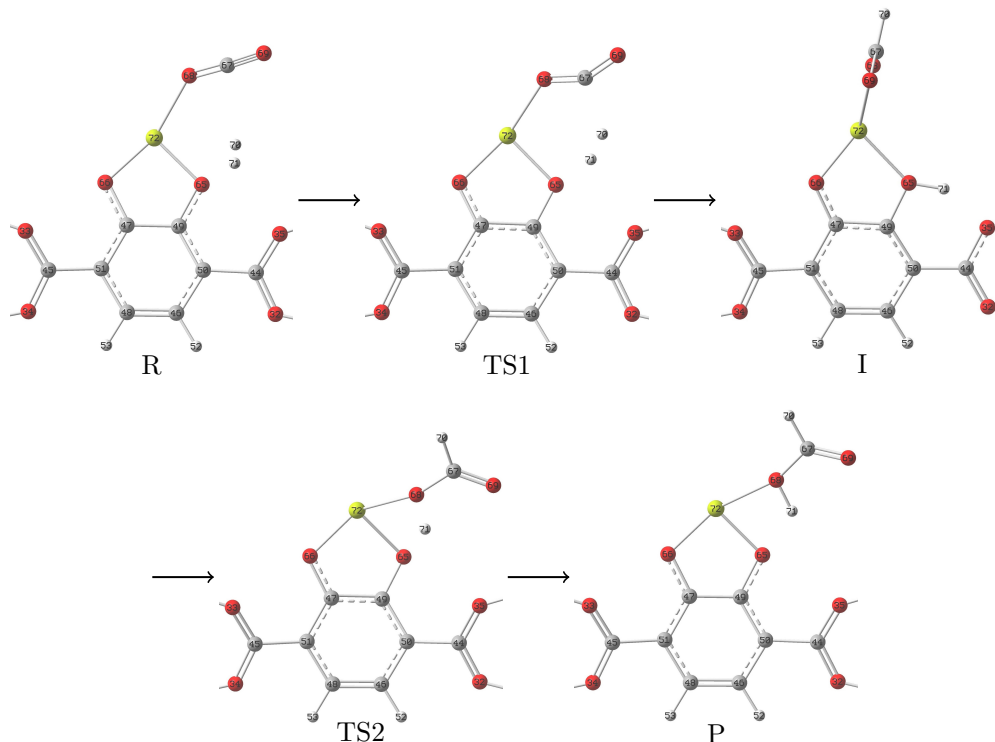


Figure 4: Hydrogenation of CO₂ over Mg-MOF-5.

The first step of the reaction taking place on Mg-MOF-5 has an activation energy of $10.44 \text{ kcal mol}^{-1}$, that is 86% less than the gas-phase reaction ($\Delta E_1^\ddagger = 73.74 \text{ kcal mol}^{-1}$). In both reactions this first step is characterized by the rupture of the hydrogen molecule, in MOF it forms a C–H bond with the carbon dioxide moiety and a O–H bond with the oxygen atom neighboring the Mg atom; in gas-phase the hydrogen atoms bond to C and O atoms of CO_2 . With respect to the reaction works, in gas-phase a greater percentage of structural work is observed to reach the first transition state compared to the system with Mg-MOF-5 ($W_1 = 72\%$ versus 55% respectively). This difference is mainly due to the fact that in gas-phase the hydrogen atoms need to get close to their partner atoms with which they will be bonded, to do so the CO_2 molecule strongly distorts, a structural distortion that is much larger than in Mg-MOF-5 where this remains quite rigid along this step. Moreover, the H–H distance in gas-phase at TS1 structure is $1.03 \text{ \AA}$ compared to $0.86 \text{ \AA}$ in the MOF reaction where at this point H_2 still exist as molecule. In summary, structural rearrangement are higher in gas-phase than in Mg-MOF-5. The above mentioned observation explain why in Mg-MOF-5 the activation energy $\Delta E_1^\ddagger$ is smaller than in gas-phase. On the other hand, the hydrogen atoms from H_2 are stabilized via hydrogen bond with the oxygen of the alkoxide in Mg-MOF-5 (O65) and not by direct bonding to one of the oxygen atoms of CO_2 .

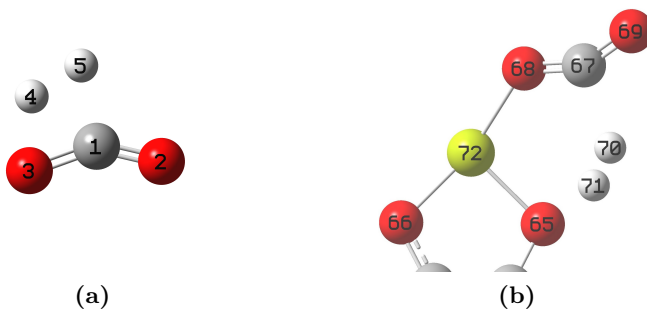


Figure 5: Transition state of the hydrogenation of carbon dioxide in gas phase and over Mg-MOF-5.

After the first transition state, the intermediate of the reaction is reached, which turns out to be a fairly stable formate in Mg-MOF-5 (Figure 6), with an energy of $-63.44 \text{ kcal mol}^{-1}$ below the reactants, i.e. this step of the reaction is thermodynamically favorable. In the gas-phase the formic acid molecule is already formed but in a non-stable conformation, in the following step no bond formations or ruptures are observed, only internal rotation to reach the most stable conformation takes place. This intermediate is $7.51 \text{ kcal mol}^{-1}$ above the reactants, indicating that this step in

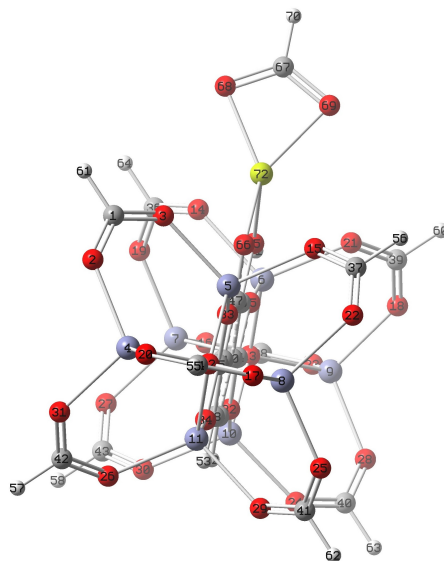


Figure 6: Intermediate of the hydrogenation of carbon dioxide over Mg-MOF-5.

gas-phase is thermodynamically unfavorable, unlike the Mg-MOF-5 system.

The formed stable intermediate in Mg-MOF-5 still requires structural and electronic modifications to reach the final product of the reaction, however the activation energy needed to reach it is quite high ($\Delta E_2^\ddagger = 65.73 \text{ kcal mol}^{-1}$) due to the rigidity of the structure. In gas-phase the second step consist in an internal rotation, with $\Delta E_2^\ddagger = 10.30 \text{ kcal mol}^{-1}$. Eventually, to obtain formic acid, it would be necessary to distort the stable formate structure in order to allow the transfer of the hydrogen atom from the oxygen in the Mg-MOF-5 to the oxygen in the carbon dioxide (H71 from O65 to O68). This process requires a lot of energy as can be seen by $\Delta E_2^\ddagger$ in Table 1. In this context, it is very likely that the hydrogenation reaction of CO_2 over MOF stops at the first step producing the stable formate with no formation of formic acid. It is then concluded that the MOF would be a very good candidate to capture and reduce the CO_2 concentration of the atmosphere. At the same time it should be mentioned that hydrogenation of CO_2 in gas-phase is a very difficult process to carry out because of the high activation energy.

Table 1: Reaction energy (ΔE°), energy barrier ($\Delta E^\ddagger$) and reaction works associated to each system. All values are in kcal mol⁻¹.

Reaction		ΔE°	$\Delta E_1^\ddagger$	$\Delta E_2^\ddagger$	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5	W_6	W_7	W_8
Gas-Phase	Step 1	2.71	73.74	10.30								
	Step 2	-4.80	73.74	10.30	53.41 (72%)	20.33 (28%)	-22.70 (34%)	-43.43 (66%)	5.28 (51%)	5.02 (49%)	-7.31 (48%)	-7.79 (52%)
Mg-MOF-5	Step 1	0.35	10.44	65.73								
	Step 2	-63.44	10.44	65.73	5.75 (55%)	4.69 (45%)	-11.76 (16%)	-62.12 (84%)	59.81 (91%)	5.92 (9%)	-0.21 (11%)	-1.73 (89%)

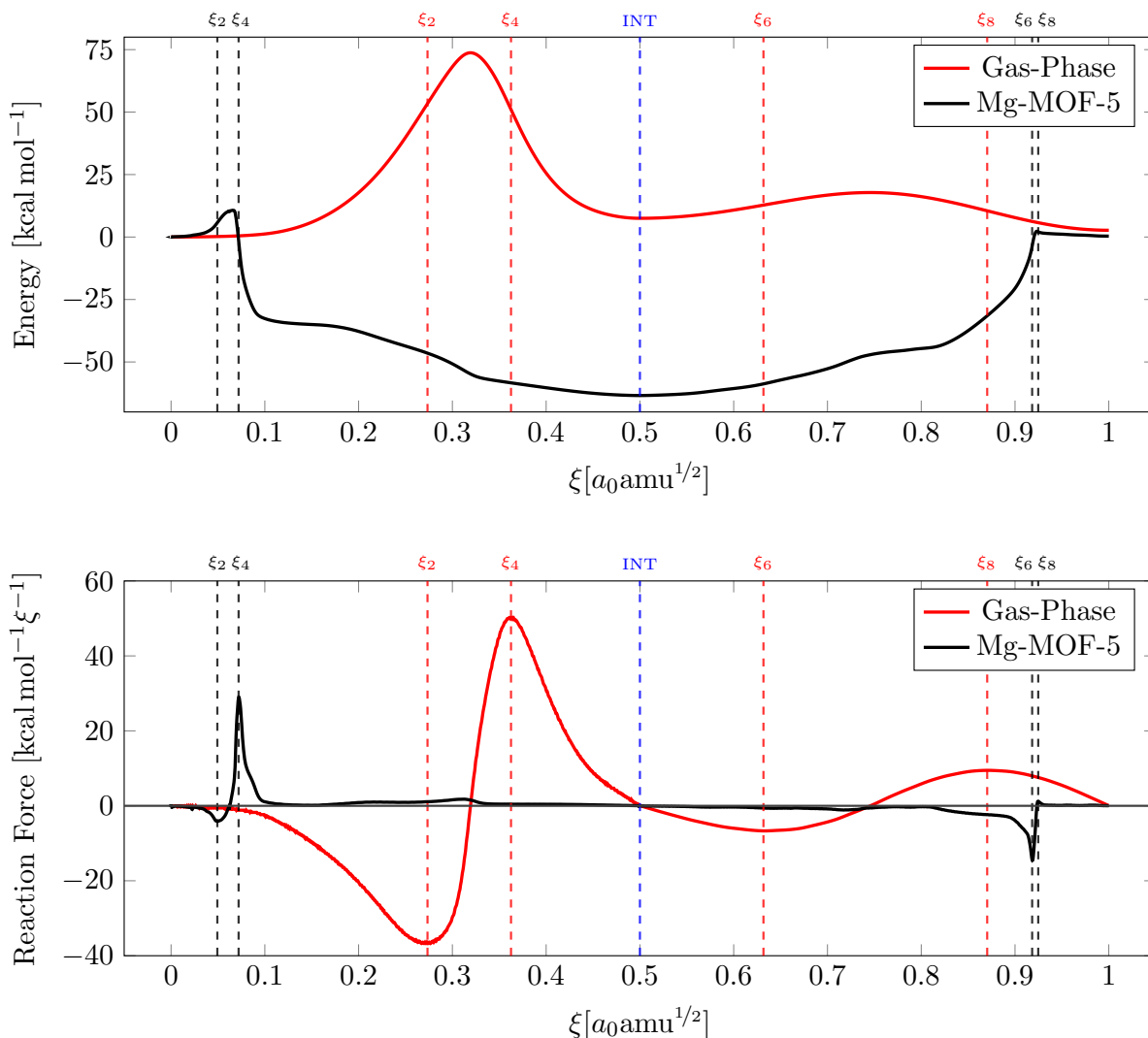


Figure 7: Profile of energy (in kcal mol⁻¹) and reaction force (in kcal mol⁻¹ξ⁻¹) of hydrogenation of carbon dioxide in gas-phase and over Mg-MOF-5. Red and black vertical lines define the reaction regions obtained through the RFA for gas-phase and Mg-MOF-5 systems respectively; the blue line indicates the position of the intermediate.

4.2 Electronic Activity along IRC

During the course of the reactions, the electronic activity is characterized through the reaction electronic flux. In order to identify the chemical events that take place in the reaction and that are responsible of the electronic activity shown in the REF profiles, Wiberg natural bond orders and bonds angles are analyzed. The reaction electronic flux profiles, which have been obtained using the equations (5) and (6), and Wiberg bond orders are shown in Figures 8 and 9 for each system respectively. Figure 10 shows bond angles along the intrinsic reaction coordinate.

For the Mg-MOF-5 system it can be observed in both steps of the reaction that the electronic activity (Figure 8) is largely concentrated within transition state regions confirming that besides the TS regions most structural rearrangements predominate over electronic ones, and they are the responsible for energy changes observed in Figure 7. Entering the TS1 region, the O-C-O angle decreases dramatically due to the approach of the reactive molecules (Figure 10), linear CO₂ becomes bent as the electronic activity change hybridization of carbon atom, passes from sp to sp². This is confirmed analyzing the natural bond orders in the reactant region where no changes of NBOs are observed, confirming that here the reactive molecules, H₂ and Mg-MOF-5, get closer to prepare the forthcoming electronic changes. within the TS1 region, two positive and one negative narrow peaks are observed, accounting for spontaneous and non-spontaneous electronic activity, respectively. There are five main events that take place simultaneously within the TS1 region. Three primary events, the dissociation of the H₂ molecule, and the formation of C67-H70 and O65-H71 bonds; two secondary events take also place, the weakening of both C-O bonds in carbon dioxide molecule as the original CO₂ molecule bents over. The rest result observed on the REF profile are two positive peaks accounting for bond formation processes followed, entering the intermediate region, by a small negative peak must probably due to the weakening of the C-O bonds. In the second step, a tiny positive followed by a larger negative peak show up. The first one can be associated to the C67-O69 bond strengthening and O68-H71 bond formation, while the latter is associated with the bond breaking of O65-H71. In this step, non-spontaneous electronic rearrangements predominate but these are induced by spontaneous ones. The intensity of the negative peak is due to O-H bond is very stable and must be broken, thus explaining the great activation energy involved in this step. Within the product region, no electronic activity can be observed indicating that in this region occurs mainly structural rearrangements that lead to the

reaction product.

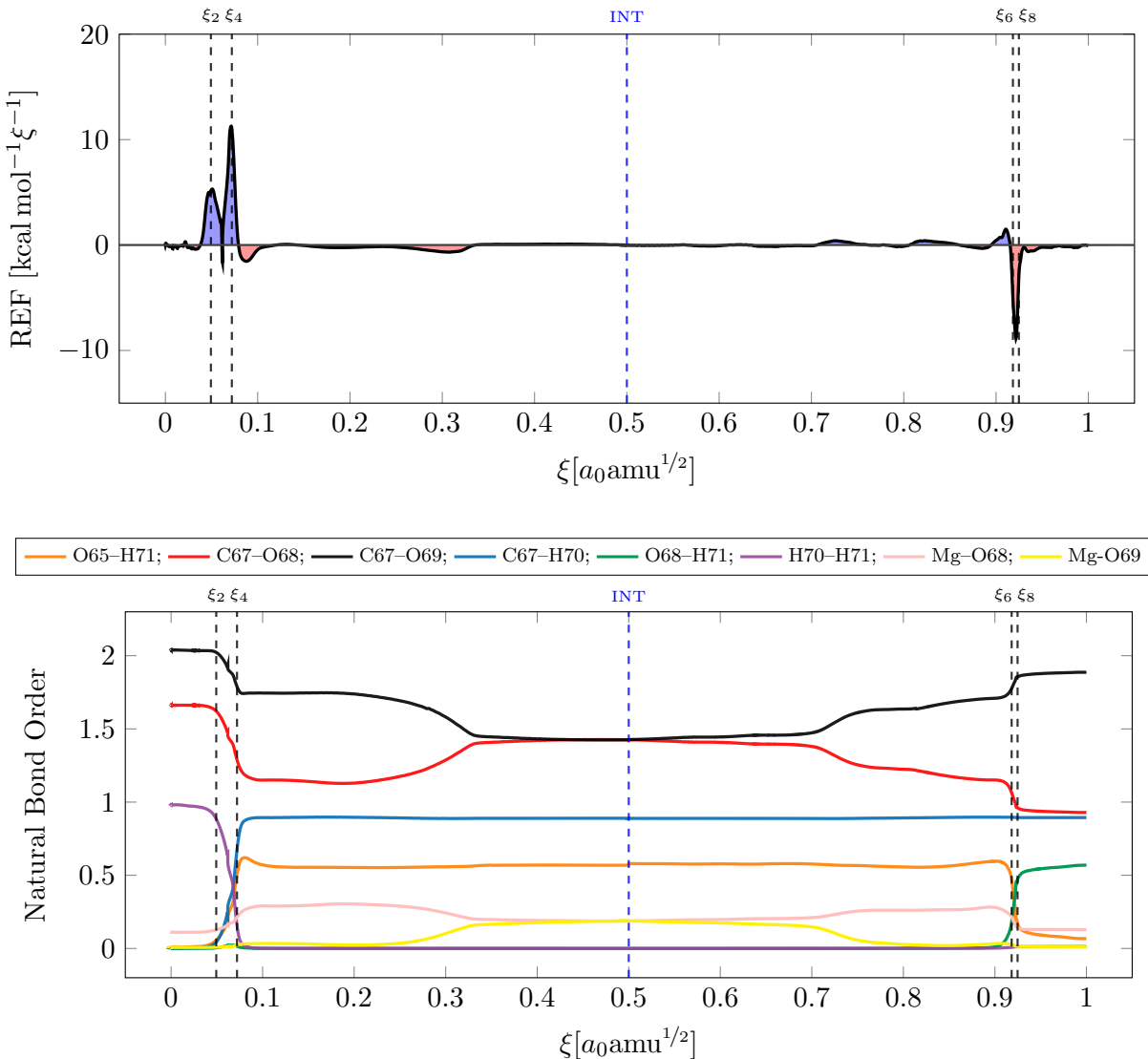


Figure 8: Reaction electronic flux profile (in $\text{kcal mol}^{-1} \xi^{-1}$) and Wiberg bond orders evolution along IRC (in a.u.) of Mg-MOF-5.

On the other hand, for the gas-phase system a positive peak is observed in the reactant region. This spontaneous electronic activity must be due to the polarization of the CO_2 molecule in response to the structural rearrangements, basically changes in the O-C-O angle, that leads to the weakening of C1-O2 and mainly C1-O3 bonds and the subsequent formation of O3-H4 and C1-H5 (Figure 9). Within the TS1 region an intense non-spontaneous electronic activity is observed which is attributed to the dissociation of the hydrogen molecule, which is responsible for the high activation energy.

The NBO analysis shows that the C1-H5 bond emerges together with the O3-H4 bond whereas the C1-O3 bond weakens, all these events act concomitantly to induce the dissociation of the H₂ molecule and the subsequent formation of formic acid. In summary, the intense negative peak observed in the TS1 region is mainly attributed to the dissociation of the hydrogen molecule and the weakening of the C-O bonds in the CO₂ molecule, in particular the weakening of the double bond character in C1-O3. Positive peak observed before reaching the intermediate of the reaction can also be attributed to polarization associated with changes in the O-C-O angle decrease, which stabilizes only when it reaches the structure of the intermediate. In the second step of the reaction, which correspond to an internal rotation process, a low intensity positive and negative peak can be observed indicating bond strengthening/weakening processes that alternate during the internal rotation. This internal rotation reach the most stable conformation of formic acid and produces small readjustments in C1-O2 and C1-O3 bond orders that are reflected in the electronic activity (negative peak) observed in the REF profile and confirmed through the NBO analysis. The C1-O2 bond remains fairly constant, indicating that this oxygen atom acts only as a spectator of the changes that take place along the reaction.

All in all, both reaction are driven by bond formation processes ($\mathbf{J} > 0$), although the non-spontaneous cleavage of the H₂ molecule, also determines the reaction specially in gas-phase.

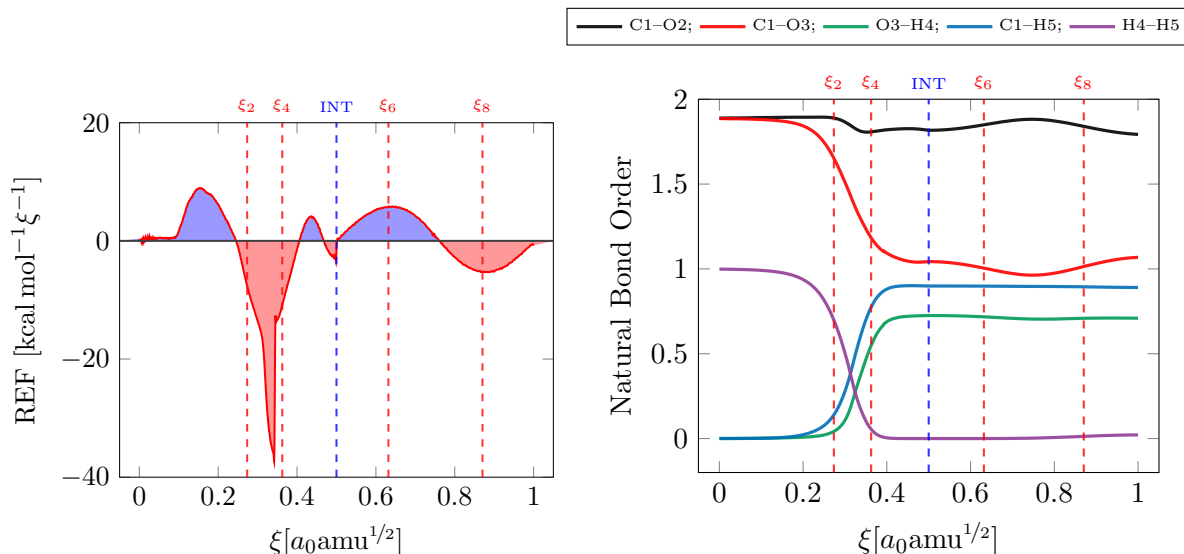


Figure 9: Reaction electronic flux profile (in $\text{kcal mol}^{-1} \xi^{-1}$) and Wiberg bond orders evolution along IRC (in a.u.) of of Gas-Phase.

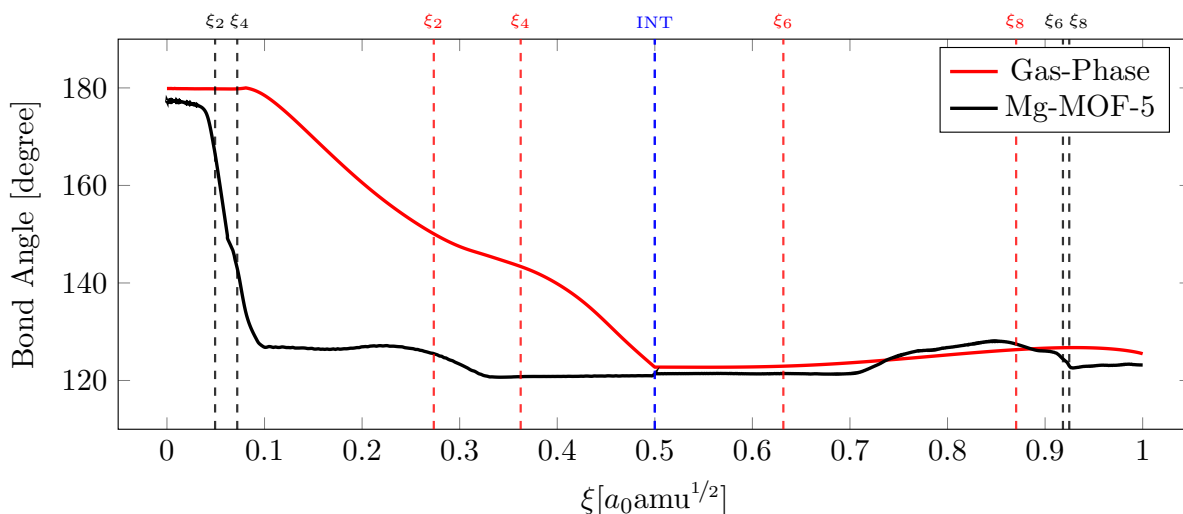


Figure 10: Bond angle evolution (in degrees) of CO₂ moiety along IRC in both systems.

5 Conclusions

In the present work the hydrogenation reaction of carbon dioxide in gas-phase and over Mg-MOF-5 were studied. It has been found that both reactions proceeds through stepwise mechanisms and the electronic activity in both cases is initiated by spontaneous polarization of the CO₂ molecule due to changes in the O-C-O angle, followed by a non-spontaneous electronic activity corresponding to bond breaking/weakening processes. In both cases activation energies are mostly due to structural rearrangement.

The Mg-MOF-5 system has a lower first activation energy than the gas-phase (10.44 versus 73.74 kcal mol⁻¹ respectively), because to reach the transition state the structural and electronic rearrangement required are more subtle than in gas-phase. In MOF the CO₂ is hydrogenated to form the intermediate which turns out to be a fairly stable formate preventing the formation of formic acid, so the Mg-MOF-5 support will not act as a catalyst but rather as a carbon dioxide capturer. In gas-phase, the first energy barrier is quite high compared to Mg-MOF-5, so reaching the reaction intermediary, which is a less stable conformation of formic acid, becomes more difficult. Its second step is just an internal rotation with low activation energy (10.30 kcal mol⁻¹) which leads to the more stable conformation of formic acid. Since the first activation energy is quite high, it is very probable that the hydrogenation of carbon dioxide is not viable, so removing the CO₂ from the atmosphere by this way would be quite difficult.

6 Acknowledgments

This work was supported by FONDECYT through the project N°1181072. DGA thanks financial support from CONICYT-PCHA/Doctorado Nacional/ for a Ph.D. fellowship (N°2016-21161202).

References

- [1] D. Aaron and C. Tsouris. *Sep. Sci. Technol.*, 40(1-3):321, 2005.
- [2] H. Q. Yang, Z. H. Xu, M. H. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, and I. Wright. *J. Environ. Sci. (China)*, 20(1):14, 2008.
- [3] Ed Dlugokencky and Pieter Tans, NOAA/ESRL. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>. Accessed: 2019-1-15.
- [4] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong. *Chem. Soc. Rev.*, 40:3703, 2011.
- [5] T. Maihom, S. Wannakao, B. Boekfa, and J. Limtrakul. *J. Phys. Chem. C*, 117:17650, 2013.
- [6] C. Federsel, R. Jackstell, and M. Beller. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49:6254, 2010.
- [7] E. Graf and W. Leitner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, page 623, 1992.
- [8] F. Gassner and W. Leitner. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 19:1465, 1993.
- [9] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, and K. Kasuga. *Organometallics*, 26:702, 2007.
- [10] R. Tanaka, M. Yamashita, and K. Nozaki. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:14168, 2009.
- [11] R. E. Morris and P. S. Wheatley. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47:4966, 2008.
- [12] S. H. Cho, B. Q. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, and T. E. Albrecht-Schmitt. *Chem. Commun.*, page 2563, 2006.
- [13] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, and J. T. Hupp. *Chem. Soc. Rev.*, 38:1450, 2009.
- [14] A. M. Shultz, O. K. Farha, J. T. Hupp, and S. T. Nguyen. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:4204, 2009.
- [15] E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis. *Nano Lett.*, 8(6):1572, 2008.
- [16] S. M. Cohen. *Chem. Rev.*, 112:970, 2012.
- [17] M. G. Frysalı, E. Klontzas, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis. *Microporous Mesoporous Mater.*, 227:144, 2016.

- [18] K. L. Mulfort, O. K. Farha, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, and J. T. Hupp. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:3866, 2009.
- [19] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, and A. J. Matzger. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:10870, 2008.
- [20] T. Stergiannakos, E. Tylianakis, E. Klontzas, and G. E. Froudakis. *J. Phys. Chem. C*, 114:16855, 2010.
- [21] R. B. Getman, J. H. Miller, K. Wang, and R. Q. Snurr. *J. Phys. Chem. C*, 115:2066, 2011.
- [22] J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna, and J. R. Long. *Energy Environ. Sci.*, 4:3030, 2011.
- [23] D.-A. Yang, H.-Y. Cho, J. Kim, S.-T. Yang, and W.-S. Ahn. *Energy Environ. Sci.*, 5:6465, 2012.
- [24] T. Stergiannakos, E. Klontzas, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis. *J. Phys. Chem. C*, 119:22001, 2015.
- [25] D. Guzmán-Angel, S. Gutiérrez-Oliva, and A. Toro-Labbé. *J. Mol. Model.*, 25:16, 2019.
- [26] A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 103:4398, 1999.
- [27] S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, A. Toro-Labbé, and H. Chermette. *J. Phys. Chem. A*, 109:1748, 2005.
- [28] P. Politzer, A. Toro-Labbé, S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, P. Jaque, M. Concha, and J. Murray. *J. Chem. Sci.*, 117:467, 2005.
- [29] E. Rincón, P. Jaque, and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 110:9478, 2006.
- [30] V. Labet, C. Morell, A. Grand, and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 112:11487, 2008.
- [31] B. Herrera and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 111:5921, 2007.
- [32] E. Echegaray and A. Toro-Labbé. *J. Phys. Chem. A*, 112:11801, 2008.
- [33] D. Guzmán-Angel, R. Inostroza-Rivera, S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, and A. Toro-Labbé. *Theor. Chem. Acc.*, 135:37, 2016.
- [34] F. Duarte and A. Toro-Labbé. *J. Chem. Phys. A*, 115:3050, 2011.

- [35] M.L. Cerón, E. Echegaray, S. Gutiérrez-Oliva, B. Herrera, and A. Toro-Labbé. *Sci. China Chem.*, 54:1982, 2011.
- [36] S. Vogt-Geisse; A. Toro-Labbé. *J. Chem. Phys.*, 130:244308, 2009.
- [37] R. G. Pearson. *Coord. Chem. Rev.*, 220:403, 1990.
- [38] A. Reed; L. Curtiss; F. Weinhold. *Chem. Rev.*, 88:889, 1988.
- [39] J. Foster and F. Weinhold. *J. Am. Chem. Soc.*, 102:7211, 1980.
- [40] K. Fukui. *Acc. Chem. Res.*, 14:363, 1981.
- [41] C. Gonzalez and H. B. Schlegel. *J. Phys. Chem.*, 94:5523, 1990.
- [42] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, and J. L. Balduz. *Phys. Rev. Lett.*, 49:1691, 1982.
- [43] J. P. Perdew and M. Levy. *Phys. Rev. Lett.*, 51:1884, 1983.
- [44] P. Flores, S. Gutiérrez-Oliva, E. Silva, and A. Toro-Labbé. *THEOCHEM*, 943:121, 2010.
- [45] Y. Zhao and D. G. Truhlar. *J. Chem. Phys.*, 125:194101, 2006.
- [46] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.