

C A T A L I S I S M O L E C U L A R

por

MA. ESTHER G. RUIZ SANTOYO

T E S I S

Presentada en la Facultad de Química

para obtener el Grado de

DOCTOR EN QUIMICA

(Fisicoquímica)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Marzo 1979



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIAS

A mi mami

A mi hermana

A la memoria de mi papá

A quien me ha hecho ser feliz sabiendo que el
sol sale todos los días.

RECONOCIMIENTOS

Quiero mostrar mi profundo agradecimiento al Dr. Octavio Novaro que con sus consejos, amabilidad y jaloneos de orejas no me permitió alejarme demasiado de la ruta científica e hizo posible la conclusión de este trabajo.

Al Dr. Salvador Malo por su increíble calidad humana.

Al Dr. Armando Manjarrez por las facilidades que se me otorgaron durante la realización del mismo.

A mis amigos, que con paciencia y abnegación resistieron todas mis neurosis, a cada uno de ellos, Manuel, Miguel, Luis, Lourdes Y Esperanza; en especial quiero mencionar a Javier Tejeda quien además, tuvo que luchar con las largas prosas de auténtico estilo proustiano.

A mis compañeros de cubículo que irremediablemente me soportan, Alejandro, Isidro, Toño y Lalo.

A todas las personas del Departamento de Química Teórica de la Facultad de Química, con quienes me unen largos años de amistad.

Sobre todo estoy en deuda con mis hijas cuya sola presencia ha sido un estímulo constante.

C O N T E N I D O

I. INTRODUCCION.

II. QUIMISORCION Y CATALISIS.

2.1 Panorama General	2.1
2.2 Sitios Activos	2.8
2.3 Cinética y Mecanismos	2.12
2.4 Modelos Microscópicos	2.22

III. APLICACION DE LOS METODOS DE ORBITALES MOLECULARES AL FENOMENO CATALITICO.

3.1 Introducci3n	3.1
3.2 Métodos Ab-Initio	3.6
3.3 Método de Extended-Hückel	3.7
3.4 Método de CNDO	3.11
3.5 Método X-alfa	3.13
3.6 Métodos de Pseudopotenciales	3.15
3.7 Cuadro Sinóptico	3.18

IV. DETERMINACION TEORICA DE MECANISMOS DE REACCION DE PRO- CESOS CATALITICOS.

4.1 Hidrogenaci3n de Estireno

a: Antecedentes experimentales	4.2
b: Planteamiento del modelo de reacci3n	4.5
c: Realizaci3n de los cálculos y resultados	4.6
d: Consideraciones finales	4.14

4.2 Deshidrogenaci3n de Ciclohexano

a: Antecedentes Experimentales	4.17
--------------------------------	------

b: Planteamiento del modelo de reacción	4.21
c: Realización de los cálculos y resultados	4.22
4.3 Reacción de Ziegler-Natta	
a: Antecedentes experimentales	4.28
b: Consideraciones acerca del mecanismo	4.32
c: Antecedentes teóricos	4.34
d: Estudio de la coordenada de reacción	4.42

Apéndice A

METODO DE HARTREE-FOCK

Bibliografía

CATALISIS MOLECULAR

I: INTRODUCCION

La Catálisis Molecular se ocupa del estudio de los factores moleculares que intervienen en la actividad de los catalizadores mediante la utilización de técnicas pertenecientes a la Teoría de Orbitales Moleculares. Sus metas no se limitan a proponer la naturaleza de las especies adsorbidas o modos de adsorción sino que interpreta y justifica la existencia de diversas estructuras intermeditarias propuestas a lo largo de una coordenada de reacción y busca además explicar el papel que desempeña el catalizador como promotor de los cambios químicos.

Los procesos catalíticos más comunes están relacionados con la activación de especies tales como hidrógeno, oxígeno o nitrógeno, de óxidos como los monóxidos de carbono y de nitrógeno, y de hidrocarburos insaturados.

En el presente trabajo se describen las investigaciones realizadas aplicando los métodos de la Catálisis Molecular para obtener una descripción teórica de los cambios químicos ocurridos en procesos de hidrogenación, de deshidrogenación y de inserción de olefinas. Estos estudios se basan en el análisis de las interacciones aisladas entre las entidades participantes, utilizando las técnicas de CNDO, ab-initio y pseudopotenciales como métodos de cálculo.

El trabajo se originó con la intención de analizar tanto algunos procesos clásicos en el campo de la catálisis - como aquellos de interés para grupos actualmente dedicados a la catálisis experimental.

Su presentación se divide en tres áreas principales, que pueden resumirse como siguen: primero se hace una breve introducción al campo de la catálisis con objeto de establecer la terminología más utilizada; en seguida, se hace una reseña también breve de algunas técnicas de Orbitales Moleculares que se han aplicado a problemas relacionados con los procesos catalíticos los cuales se resumen en un cuadro sinóptico al final del capítulo; y, finalmente, se describe el análisis de los procesos que dieron origen a este trabajo, y se demuestra con ellos que en ciertos casos los cálculos han servido para dar un fundamento teórico a los mecanismos de reacción surgidos de la mera intuición química y, en otros, para favorecer o descartar alguna de las posibles alternativas de reacción.

II: QUIMISORCIÓN Y CATALISIS.

2.1 Panorama General.

En el mundo tecnológico de nuestros días los procesos petroquímicos han cobrado gran importancia, en particular los procesos relacionados con la industria petroquímica, la cual, en algunos países, juega un papel determinante tanto en su expansión económica como en el desarrollo de -- nueva tecnología.

La comprensión de los fenómenos que se presentan en un proceso catalítico requiere de la colaboración de múltiples disciplinas, entre las que concurren la química inorgánica y la organo-metálica, la fisicoquímica y la termodinámica; el estudio de los fenómenos de transporte y la cinética química, también están involucrados dentro de esta área de traslape.

Se dice que un proceso es catalítico, si interviene una sustancia, a la que se denomina catalizador, cuya presencia, aún en pequeñas cantidades, modifica notablemente las condiciones en las que se efectúa la reacción química.

El catalizador produce un conjunto nuevo de estados que facilita que reactivos y productos interaccionen de una manera diferente a lo que lo harían en su ausencia, y aunque toma parte activa en la formación de los compues--

tos intermediarios, al final de cada ciclo de reacción vuelve a su estado original.

Indudablemente existe un considerable atraso en el entendimiento fundamental de los catalizadores, lo cual puede atribuirse a que, hasta hace relativamente poco tiempo, no existían técnicas, ni teóricas, ni experimentales, que hicieran posible realizar estudios a este nivel, dependiendo entonces, para el desarrollo de los catalizadores, de la experiencia e intuición de los experimentadores, y algunas veces, en buena medida, de factores impredecibles.

El fenómeno catalítico es primordialmente un fenómeno superficial, en el que participan átomos metálicos con un cierto grado de insaturación en sus valencias, lo cual le produce una capacidad de enlace diferente a la exhibida en el volumen de los sólidos, o por los átomos libres.

La catálisis, por el tipo de procesos involucrados, la podemos dividir en catálisis homogénea, catálisis heterogénea y catálisis enzimática.

En la catálisis enzimática, el sitio catalítico está constituido por un ión metálico que se encuentra dentro de una gran molécula de proteína. Las estructuras primaria, secundaria y terciaria de esta proteína, son tan esen-

ciales al fenómeno catalítico, como el átomo metálico en sí mismo; esta característica particular la pone más allá del enfoque y capacidad de los métodos que utilizamos en este estudio, por lo que no nos referiremos más a ella.

En la catálisis heterogénea el catalizador constituye una fase física diferente de los reactivos y productos, de modo que éstos pueden separarse fácilmente por métodos sencillos y económicos, razón a la cual se debe su mayor desarrollo y preponderancia industrial.

En la catálisis homogénea, tanto el catalizador como los reactivos y productos se encuentran molecularmente dispersos en una sola fase física, siendo más difícil separarlos; sin embargo, los catalizadores homogéneos presentan una mayor actividad y selectividad.

En los últimos años se ha tratado de desarrollar lo que se llamaría la heterogeneización de los procesos homogéneos, que consiste en combinar las ventajas de ambos tipos de catálisis, fijando las especies activas sobre diversos materiales, llamados soportes, lográndose así, realizar con los procedimientos clásicos de la catálisis heterogénea aquellas reacciones que se realizan típicamente en el dominio de la catálisis homogénea.

En el campo de la catálisis, como en muchos otros

campos de investigación aplicada, uno de los problemas principales es el de la racionalización de los datos experimentales, lo que generalmente se lleva a cabo en dos etapas: - primero, a través de una correlación semi-empírica de los resultados experimentales con algún parámetro arbitrario; segundo, intentando un enfoque teórico que simule y explique, tanto como sea posible, el comportamiento del sistema real.

Hasta hace relativamente poco tiempo la investigación en catálisis se efectuaba casi exclusivamente en el campo experimental y de una manera meramente empírica, sin embargo ha habido algunos intentos para organizar la información concerniente a los aspectos generales de los procesos catalíticos; estas correlaciones han variado a través del tiempo, dando diversa importancia a algún factor determinado atribuyéndole lo que podría denominarse 'la cualidad catalítica'. En la tabla I se resumen las principales correlaciones que han surgido /1/, así como su proponente original.

El enfoque actual de la catálisis está muy relacionado con los conceptos originales de Sabatier /2/ y Taylor /3/, y en lugar de dirigirse a la determinación de las propiedades generales de los catalizadores y sólidos, una gran parte del trabajo teórico y experimental está dirigido

Tabla I. Principales correlaciones acerca de la
'Calidad Catalítica'.

Fecha aproximada	Concepto Principal	Sugerido por
1910	Superficie Inestable Compuestos Superficiales	Sabatier
1920	Imperfecciones en los Cristales	Many
1925	Sitios Activos Superficiales	Taylor
1930	Propiedades Geométricas de la Superficie	Baladin Beeck
1950	Propiedades Electrónicas de Metales y Semiconductores	Boudart, Beeck Volkmstein
1960	Superficies Inestables Sitios Activos y Complejos Superficiales	Sabatier Taylor Grimley

el análisis de las interacciones reactivo-catalizador y catalizador-producto en los sitios activos; a estos sistemas se les denomina 'complejos superficiales'.

Aunque ha existido la tendencia de distinguir entre los factores geométricos y los factores electrónicos de los iones y sólidos catalíticos, y de correlacionar cada uno de estos factores con la 'calidad catalítica', hoy día sabemos que ambos están íntimamente relacionados entre sí. Sin embargo, también sabemos que no son los únicos factores que afectan el comportamiento catalítico, por lo que la ---

catálisis permanezca como un reto interesante de investigación científica y tecnológica.

El concepto de 'molecula superficial' sugerido por Grimley /4/ se utiliza para denotar la entidad formada entre una molécula adsorbida que puede ser uno de los reactivos o compuestos intermediarios, y la parte del adsorbente a la que está unida, denominada el 'sitio activo' del catalizador.

La adsorción la podemos clasificar, según la fuerza de los enlaces que unen al adsorbato y el adsorbente, en quimisorción o adsorción química y fisisorción o adsorción física.

Algunas de las características del fenómeno de quimisorción son:

- a: la especificidad química
- b: la capacidad de detección de los cambios de los estados electrónicos del adsorbente y del adsorbato, ya sea por medios espectroscópicos, medidas de conductividad eléctrica o susceptibilidad magnética, o algún otro medio.
- c: la energía del fenómeno es del mismo orden de magnitud que el cambio de energía en una

reacción química y puede ser un proceso endotérmico o exotérmico.

d: frecuentemente requiere una energía de activación para efectuarse.

e: una vez que las moléculas adsorbidas están unidas a la superficie por enlaces de tipo químico ocupan solamente ciertos sitios determinados y además sólo se forma una capa de moléculas adsorbidas.

Por otra parte, en la fisisorción el tipo de enlaces que se presentan es similar a los enlaces de Van der -- Waals y no incluyen un cambio significativo en los patrones electrónicos de las especies de interacción, y además:

a: las especies adsorbidas son químicamente -- idénticas a las de la fase fluída.

b: no se requiere energía de activación y

c: bajo condiciones apropiadas de presión y -- temperatura la fase fluída puede adsorberse sin tener un contacto directo con la superficie (adsorción de multicapas o llenado de microporos).

2.2 Sitios Activos.

El término de 'sitio activo' se empleará para determinar aquellos sitios de adsorción donde se efectúa efectivamente la reacción catalítica.

Estos se pueden clasificar de acuerdo a su naturaleza química como: sitios ácidos protónicos, sitios básicos, sitios ácidos según Lewis, sitios donadores de electrones, /5/, etc. Generalmente, los sitios activos están constituidos por átomos o grupos de átomos que presentan alguna insaturación coordinativa, es decir, tienen un número de coordinación menor que el que normalmente tienen en el sólido, pudiendo formar fácilmente enlaces con reactivos y compuestos intermediarios; estos enlaces son lábiles, así que los intermediarios pueden reaccionar entre sí y formar los productos. Cuando los enlaces no son lábiles, las especies adsorbidas quedan fijas sobre los sitios de adsorción; en este caso se habla de quimisorción irreversible.

Además de la diversidad de sitios activos debidos a las diferencias en las densidades electrónicas producidas por la composición química, encontramos que aún en la superficie de un metal puro, donde se puede pensar que todos los átomos son iguales, encontramos que pueden presentarse diversos sitios de adsorción, los que atribuimos a defectos

en la superficie o diferencias de la estructura geométrica; por lo que los sitios activos se pueden también clasificar como sitios uniformes y sitios no-uniformes.

Hablamos de sitios uniformes cuando las especies catalíticas presentan solamente una cara cristalina determinada, y hablamos de sitios no-uniformes cuando se presenta más de un tipo de cara. Cuando se están examinando las propiedades catalíticas de una especie determinada, la importancia de la no-uniformidad de los sitios dependerá de la naturaleza de la reacción que se está estudiando. Para algunas reacciones la actividad del catalizador metálico depende solamente del número total de sitios disponibles a este tipo de reacciones se les llama reacciones fáciles o insensitivas a la estructura. Para otras reacciones, clasificadas como demandantes o sensitivas a la estructura, la actividad es mucho más grande cuando se asocia con una cara particular de un cristal o con un tipo determinado de defecto estructural /6/.

Para la caracterización de una superficie es necesaria la determinación de la composición de la misma en una escala atómica. El objetivo ideal es determinar la composición atómica definida del sitio activo, así como seguir los cambios composicionales que ocurren durante la adsorción y

la reacción química. Bajo condiciones ideales estas determinaciones deberían hacerse en el mismo sitio de la reacción sin causar una perturbación apreciable a la superficie durante la observación.

Se han desarrollado una serie de métodos experimentales para determinar los estados electrónicos de los átomos superficiales, denominados métodos de excitación a nivel de core, los que nos pueden proporcionar información composicional de la superficie. La identificación elemental se hace relacionando la posición de los picos espectrales con transiciones energéticas conocidas y la composición se asocia con la intensidad de la transición específica. La Espectroscopía Electrónica para Análisis Químicos (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA), que utiliza Rayos-X como fuente de excitación /7/, no ha sido utilizada para la caracterización de superficies bajo condiciones de ultra-alto-vacío tan ampliamente como otras técnicas, que como método de excitación utilizan haces electrónicos, como la espectroscopía Auger /8/ y la espectroscopía de potencial aparente, APS /9/.

En la siguiente figura se indican esquemáticamente las transiciones electrónicas relacionadas en estas tres espectroscopías /10/.

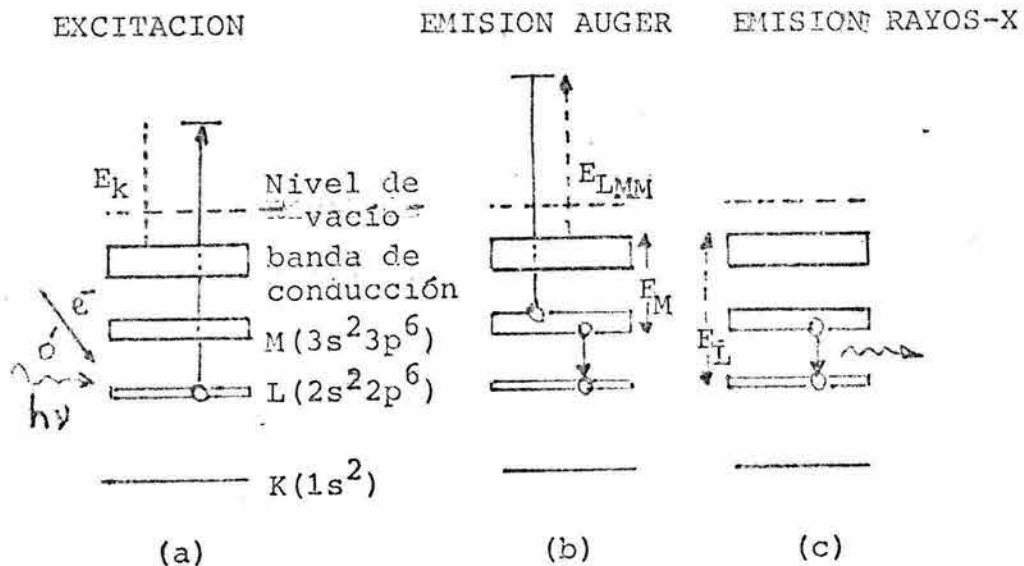


Figura 1. Transiciones Electrónicas de Espectroscopías
(a) APS, (b) Auger, (c) Fotoemisión de Rayos-X.

Estos métodos son eminentemente superficiales por la poca profundidad de penetración y de escape que presentan los electrones que es aproximadamente de 5 a 30 Å (del orden de 1 a 6 monocapas atómicas).

El uso de patrones de difracción de electrones de baja energía, o espectroscopia LEED /11/, nos refleja aspectos cualitativos de las superficies a través de la determinación del orden bidimensional y la periodicidad de las especies cristalinas adsorbidas. El análisis de la intensidad de las señales nos da información cuantitativa sobre la coor

dinación, largo y orientación característica de los enlaces químicos en las superficies. El patrón de difracción resulta de la interferencia constructiva entre los electrones dispersos por un gran número de átomos de la superficie y de otras subcapas paralelas dentro de la distancia de profundidad de escape del electrón. Es necesario señalar la utilidad de este método en términos tanto de geometría atómica y cristalografía superficial como un arma que nos permite la evaluación o el diseño de modelos y conceptos de superficies metálicas y especies adsorbidas.

2.3 Cinética y Mecanismos

El análisis completo de una reacción catalítica abarca fundamentalmente tres campos: la termodinámica, la cinética y el mecanismo de reacción del proceso catalítico.

En el estudio cinético del sistema se trata de obtener a partir de datos experimentales una ecuación que nos describa la velocidad de la reacción. En una reacción sencilla el modelo cinético caracterizará la actividad del catalizador.

Cuando la reacción principal coexiste con otras, el modelo debe describir no solo la actividad sino también la selectividad del catalizador.

La actividad de un catalizador se define como la velocidad de conversión de un reactivo o la velocidad de formación de un producto, bajo condiciones específicas de temperatura, presión parcial o concentraciones de reactivos y productos, presión total del sistema y en su caso velocidad de flujo del medio reaccionante a través de la masa del catalizador /12/.

El término selectividad se usa para describir el comportamiento del catalizador cuando son posibles varias reacciones alternativas. La selectividad se puede considerar de dos maneras la primera de ellas es la selectividad fraccional S_F y está dada por la relación de la velocidad de formación de un producto seleccionado (ξ_i) con la velocidad de formación de todos los productos ($\sum \xi_i$).

$$S_F = \frac{\xi_i}{\sum \xi_i}$$

Los valores que puede tener $S_F(i)$ están entre 0 y 1, cuando su valor se aproxime a la unidad, se dice que el producto escogido (i) se produce selectivamente por el catalizador.

Otra forma es relacionar la velocidad de formación del producto escogido (i) con la velocidad de forma---

ción de cualquiera de los demás productos, a esta selectividad se le denomina selectividad relativa, S_R :

$$S_R = \frac{\xi_i}{\xi_j}$$

y puede tomar cualquier valor entre cero e infinito, dándonos una medida de la competitividad de una reacción determinada.

En general el planteamiento de un modelo cinético se lleva a cabo con varios objetivos:

- a: Obtener los parámetros necesarios para el diseño de un reactor catalítico (determinación de las mejores condiciones de operación).
- b: Comparar la actividad de diferentes catalizadores para una reacción dada.
- c: Profundizar en el conocimiento o establecer un mecanismo de reacción.

Con objeto de hacer comparaciones significativas de la actividad catalítica de diferentes catalizadores bajo condiciones de alta presión y sustratos no ideales, es común operar bajo condiciones idénticas de temperatura y presión parcial de los reactivos. Frecuentemente se determina solamente la velocidad inicial o la velocidad a baja relación de

conversión para evitar complejidades debidas a cambios en el catalizador o reacciones reversibles.

La velocidad de una reacción es un término un poco ambiguo que nos describe el número de moles (n) de una substancia que se producen o se consumen por unidad de tiempo.

$$v = \frac{dn}{dt}$$

En la catálisis homogénea se relaciona con la unidad de volumen de la mezcla reaccionante

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

o se puede expresar como función de las concentraciones

$$v = \frac{dC}{dt}$$

En la catálisis heterogénea se relaciona con el peso del catalizador (w)

$$v = \frac{1}{w} \frac{dn}{dt}$$

con el area del catalizador (a)

$$r = \frac{1}{a} \frac{dw}{dt}$$

ó, con el número de sitios catalíticos, (n_s), caso en el que se la denomina número de turnover

$$N = \frac{1}{n_s} \frac{dw}{dt}$$

La expresión mas frecuentemente empleada, es aquella que depende de las concentraciones /13/.

$$r = k_s f(c_i)$$

donde la función $f(c_i)$ representa el efecto de las concentraciones de reactivos y productos sobre la dinámica del problema. El factor k_s es característico del catalizador y la reacción catalítica, se le denomina constante de velocidad de reacción y estará relacionado con la temperatura de reacción por medio de la ecuación de Arrhenius:

$$k_s = A e^{-E_a/RT}$$

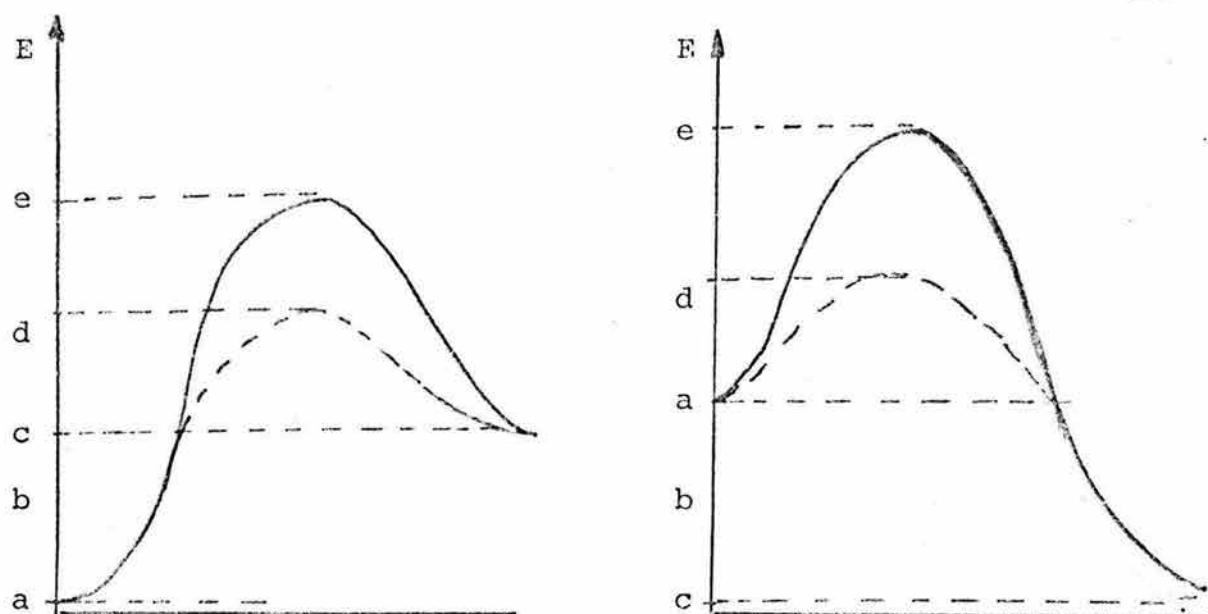
donde A se denomina factor de frecuencia, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases expresada en cal/mol-grado, y T la temperatura absoluta.

La energía de activación E_a se interpreta como la energía que deben adquirir los reactantes para que la transformación se lleve a cabo. Su valor se calcula graficando $\ln(k_s)$ contra el inverso de la temperatura absoluta y hallando la pendiente de la recta

$$\ln k_s = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

En un modelo teórico de la transformación química (o sea, la coordenada de reacción) podemos estimar esta energía de activación como la diferencia entre las energías totales de las estructuras propuestas en la coordenada. La concordancia de los valores con los resultados experimentales nos ayuda a evaluar nuestras hipótesis cinéticas.

Las diferencias energéticas nos representan el carácter térmico de la reacción, pudiéndose clasificar como endotérmicas ó exotérmicas. En la figura 2 se presentan diagramas energéticos correspondientes a una reacción exotérmica (a) y endotérmica (b).



Reacción endotérmica

Reacción exotérmica

Figura 2. Diagramas Energéticos de Procesos Catalíticos.

a: Energía de los reactantes

b: Calor de reacción

c: Energía de los productos

d: Energía de reacción cata

e: Ener. de reacn. sin catalizador

lizada.

La presencia de un catalizador en el medio de reacción normalmente reduce la energía de activación del sistema, facilitando la transformación química. Esta energía de activación se asocia con la etapa más lenta de la reacción, la cual normalmente se asume de una manera empírica.

La determinación del modelo cinético va acompañada del establecimiento del mecanismo de reacción; para el desarrollo de las expresiones cinéticas en general se sigue el siguiente orden (ver ref. 14):

- a: Establecer una hipótesis sobre el mecanismo de reacción y escribir las ecuaciones químicas de cada etapa. Para lo cual debe previa

mente determinarse la estequiometría del sistema.

- b: Considerar que todas las etapas son reversibles y operan en serie.
- c: A continuación, elegir la etapa que se supone más lenta y que es la que controla la velocidad global del proceso. El resto de las etapas se consideran en equilibrio.
- d: Escribir la expresión de velocidad con respecto a la etapa que se supone más lenta.

Puede darse el caso que diferentes mecanismos produzcan modelos cinéticos similares, por lo que la selección del más adecuado será de la manera siguiente, /13/:

- a: Se suponen diversos mecanismos de reacción.
- b: Se deducen las correspondientes ecuaciones de velocidad teniendo en cuenta las diferentes posibilidades de control de los diversos pasos que intervienen en el mecanismo seleccionado.
- c: Los datos experimentales se tratan de ajustar, con algún método de ajuste de datos como el de mínimos cuadrados, a cada una de las ecuaciones de velocidad determinadas, -

evaluando las constantes que intervienen en ellas.

d: Teniendo en cuenta que el valor de todas -- las constantes debe ser positivo, se selecciona el mecanismo y la etapa de control cu ya ecuación reproduzca con mayor grado de -- ajuste los datos experimentales.

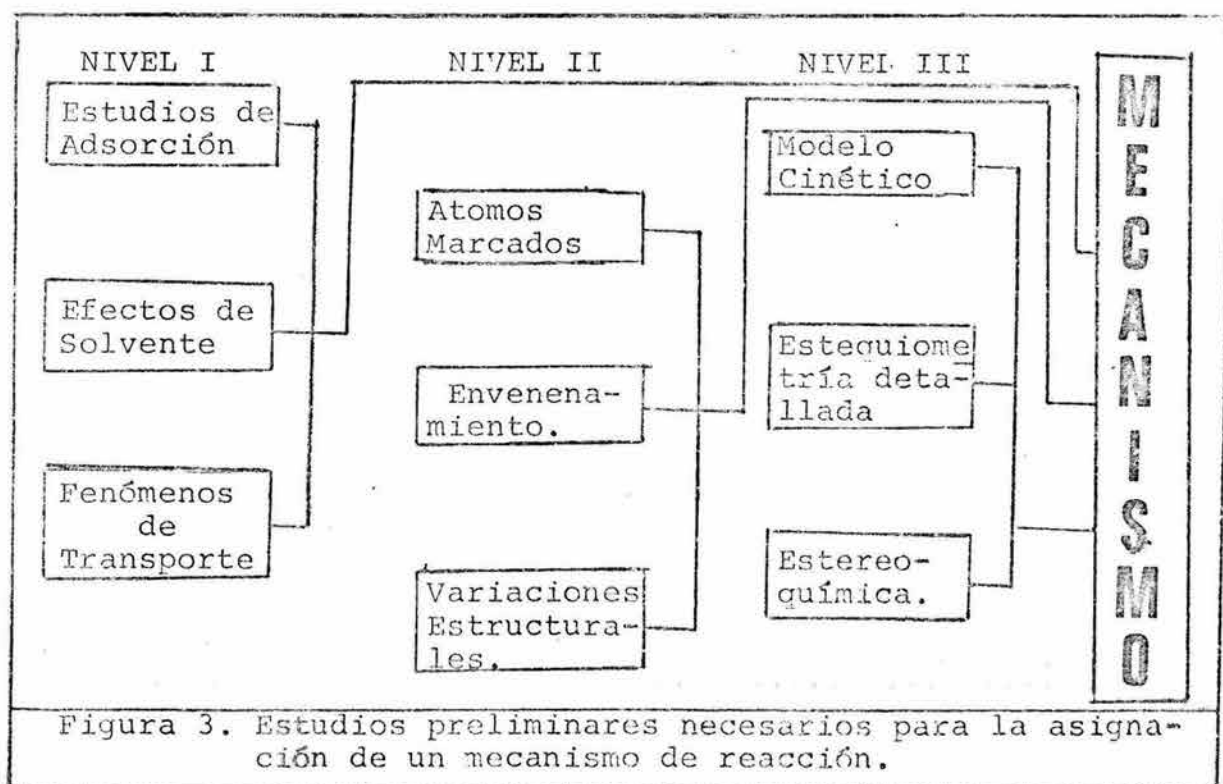
La interpretación de los datos cinéticos de una -- reacción catalítica depende en gran parte del conocimiento de los datos termodinámicos relacionados, ya que la determi nación de las constantes de velocidad de reacción dependerá del valor de las constantes termodinámicas del sistema.

Un principio fundamental que no debemos olvidar, es que un catalizador no puede llevar a cabo reacciones ter modinámicamente imposibles, sino que su función se concreta solamente a modificar el tiempo en el que se alcanza el -- equilibrio termodinámico.

Aunque un modelo cinético haya sido determinado -- en un amplio rango de temperaturas y concentraciones de -- reactivos y productos, y nos dé una explicación satisfactoria de la selectividad de un proceso, puede depender grande mente de los procesos de difusión de las especies en el medio de reacción. Por otra parte, la información que obtene-

mos está fuerte y solamente relacionada con el paso mas lento de la reacción catalítica; sin embargo, como las reacciones catalíticas no se realizan en una sola etapa, sino en varias sucesivas, algunas de ellas muy rápidas, consideramos que un estudio cinético no nos conduce por sí mismo a un mecanismo inequívoco, ya que además, en principio se desconoce o menosprecia el 'catalizador verdadero', es decir, no se toma en cuenta la naturaleza del centro activo y las especies intermeditarias de la reacción.

Para la asignación de un mecanismo necesitaremos de los datos que se indican en la figura 3, /15/.



dependiendo del nivel de datos previos del que partamos será la calidad y certidumbre del mecanismo que podamos proponer.

Las condiciones que debe cumplir un mecanismo para producir un entendimiento a nivel básico del fenómeno catalítico son las siguientes:

- a: Determinación o creación del 'catalizador verdadero' (determinación del sitio activo, formación de éste por pérdida de ligantes o creación de sitios vacantes, etc.).
- b: Activación del catalizador o sustrato y en algunos casos también de los reactivos.
- c: Reacción en la esfera de coordinación para dar los productos.
- d: Regeneración del 'catalizador verdadero'.

2.4 Modelos microscópicos.

La formulación de un modelo microscópico del mecanismo de reacción implica un modelo dinámico que nos ayude a relacionar o explicar las diferentes observaciones experimentales, analizando a la luz de un punto de vista teórico desde el proceso de adsorción hasta la formación y liberación de los productos y la influencia que ejerce el catali-

zador en esta transformación en terminos de las interacciones adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato.

Hasta aquí todas las correlaciones semi-empíricas y métodos espectroscópicos están relacionados de alguna manera con el concepto o identificación de los 'complejos superficiales'.

Al construir un modelo que nos permita la descripción teórica de dichos complejos superficiales podemos emplear alguno de los siguientes enfoque generales:

- a: Considerar que las interacciones son casi - completamente localizadas, y explicarlas en base a la formación y cambio de los enlaces de tipo químico, empleando los métodos de la química cuántica /16-20/.
- b: Utilizar los conceptos de estructura de bandas derivados de los métodos de la física - del estado sólido /21-25/ y analizar la formación y distribución de éstas antes y después de una interacción, reflejando los cambios producidos en el interior de los sólidos a causa de los fenómenos superficiales.

Debe señalarse que ambos enfoques se basan en la suposición de que la estructura electrónica de un sistema -

quimisorbido puede describirse razonablemente bien en términos de orbitales o niveles de energía /26/, en el que cada orbital individual contiene un electrón.

III: APLICACION DE LOS METODOS DE ORBITALES MOLECULARES AL FENOMENO CATALITICO.

3.1 Introducci3n.

Entre los objetivos primordiales de cualquier estudio te3rico est3n explicar, reproducir y en 3ltima instancia, predecir, cantidades experimentales.

En la cat3lisis heterog3nea el enfoque principal se dirige a localizar, caracterizar y determinar la naturaleza de los sitios activos de los s3lidos catal3ticos. En cambio, en la cat3lisis homog3nea, estos sitios est3n bien definidos, por lo que el mayor esfuerzo se enfoca hacia el planteamiento e interpretaci3n de mecanismos de reacci3n a nivel molecular.

Los m3todos de la qu3mica cu3ntica pueden producirnos datos que nos ayuden tanto a la caracterizaci3n de los s3lidos catal3ticos, como al planteamiento de los mecanismos de reacci3n, ya que mediante su aplicaci3n podemos determinar, energ3as de enlace, espectros de excitaciones electr3nicas, geometr3as de equilibrio, energ3as de difusi3n, espectros vibracionales, as3 como tambi3n, cargas sobre los 3tomos, polarizaci3n de los enlaces, coordinaci3n de los 3tomos met3licos, estimaci3n de barreras de activaci3n y labilidad de los enlaces entre diferentes 3tomos

como por ejemplo, entre el catalizador y los reactivos.

En el caso de la catálisis heterogénea para poder aplicar los métodos comunes de la química cuántica, es necesario formular un modelo molecular de la fase sólida, el cual puede consistir de arreglos tridimensionales de átomos que representen una parte del cristal, arreglos bidimensionales que simulen una superficie o pueden, reducirse sencillamente a arreglos pequeños de átomos que nos representen modelos locales de interacción y en caso extremo se reducen a un solo átomo.

La calidad de la descripción teórica del 'complejo superficial', o de la 'reacción catalítica', dependerá tanto de la elección del modelo como del método químico -- cuántico que se utilice, cuya elección a su vez estará determinada por la naturaleza del problema, que puede marcar las limitaciones computacionales y, además por la clase de información que querramos obtener.

Al plantear una coordenada de reacción se analizan además de la formación del 'complejo superficial', los posibles compuestos intermediarios que conduzcan a la obtención de los productos y la liberación de éstos en el medio de reacción.

Sí describimos al 'sitio catalítico' como un a-

reglo simple constituido por unos cuantos átomos, podemos considerar que cada átomo conserva hasta cierto punto su carácter individual. Así en la teoría de Orbitales Moleculares, cada uno de ellos ^{los átomos} se obtiene como una combinación lineal de orbitales atómicos. El método general se conoce como LCAO-MO.

La función de onda que nos describe estos orbitales moleculares será:

$$\Psi_M = \sum_i C_{iA} \phi_A$$

en nuestro caso deberemos incluir los orbitales atómicos tanto del catalizador como los del adsorbato.

Esta función de onda corresponde a una solución de la ecuación de Schrödinger:

$$H \Psi = E \Psi$$

donde H es un operador hamiltoniano monoeléctrico, y por medio de un proceso variacional e iterativo obtenemos la energía mínima del sistema. Este método se conoce como (SCF-HF), (Self-Consistent-Field-Hartree-Fock). Un desarrollo más formal de este método se encuentra en el apéndice A.

Los métodos de OM los podemos dividir en tres categorías principales:

*Desconectado del apéndice
salió lo es
monocatóico
F di - E_i*

- 1: Métodos Ab-initio
- 2: Métodos semi-empíricos
- 3: Métodos 'a primeros principios'.

El término ab-initio se emplea en el sentido de que en principio se calculan todas las integrales de interacción electrónica, cuyo número es proporcional al número de ^{bases} electrones del sistema elevado a la cuarta potencia. Como consecuencia lógica, al crecer el número de electrones, se incrementa el tiempo y costo del cálculo, sin embargo, puede decirse que los resultados que se obtienen son en buena medida los más confiables.

En los métodos semi-empíricos algunas de estas integrales se substituyen por propiedades atómicas conocidas, otras se aproximan en base a un análisis formal y utilizan además algunos parámetros que pueden ser variados hasta reproducir adecuadamente propiedades experimentales, estos métodos son simples y fáciles de aplicar pero necesariamente, dependientes de los parámetros y simplificaciones contenidas. A esta categoría pertenecen la aproximación de 'tight-binding', el método Hückel (HMO) y el HMO extendido, así como los métodos que utilizan la aproximación ZDO (Zero Differential Overlap), entre los que sobresale el método CNDO y sus variaciones.

Los métodos 'a primeros principios', son llamados así porque básicamente son métodos sencillos que utilizando pocos parámetros reproducen en buena medida resultados de cálculos ab-initio o espectros de ESCA, entre éstos se cuentan los métodos de pseudo-potenciales aplicados a cálculos moleculares o de estructuras de bandas y el método Xa.

Cabe resaltar que al aplicar los métodos de OM estamos tratando de resolver con modelos bien definidos una situación experimental no muy bien definida. Sin embargo, creemos que a través de una aplicación sistemática de éstos métodos podremos obtener una imagen global de las interacciones electrónicas dentro del fenómeno catalítico, - que nos conduzcan tal vez a un mejor entendimiento general del problema.

En las siguientes secciones se relatan las características generales de los diferentes métodos de la química cuántica que se han aplicado al estudio de sistemas relacionados con el fenómeno catalítico, el tipo de resultados que se han obtenido y algunos ejemplos encontrados en la literatura.

3.2 Métodos Ab-Initio.

Los cálculos tipo ab-initio son relativamente comunes para moléculas que contienen átomos de la primera y segunda hilera de la tabla periódica, pero no así para átomos de la tercera hilera donde, parece que no se ha encontrado aún el tamaño adecuado de la base que describa apropiadamente a los metales de transición.

Según el tamaño y tipo de base que se utilice en un cálculo ab-initio será la calidad de los resultados que obtengamos dentro de la siguiente jerarquía:

- a: Orbitales Perfectos
- b: Capas Separadas + Polarización
- c: Capas Separadas
- d: Minimal.

Con esta técnica podemos determinar acertadamente potenciales de ionización, energías, ordenamiento y poblaciones orbitales; cargas atómicas netas, estados excitados y transiciones electrónicas en estos estados, así como energías de disociación.

Existen relativamente pocos estudios con esta técnica, en la mayoría de ellos el sitio catalítico se reduce a un solo átomo metálico, ya que su descripción requiere de una base moderadamente grande, sin embargo, los

resultados que produce hacen posible discutir los enlaces metal-ligando /27/.

Con metales diferentes a los de transición se han llevado a cabo cálculos de agregados hasta de 22 átomos, /28/, en los cuales se han determinado las posiciones más favorables de adsorción, la estructura más estable de los cúmulos, la influencia de los átomos no implicados directamente en la quimisorción y el tamaño mínimo del cúmulo que nos produce resultados cualitativamente correctos.

3.3 Método de Extended Huckel (EH).

Este método pertenece a los métodos semi-empíricos y utiliza las siguientes aproximaciones y simplificaciones:

1: Al resolver el conjunto de ecuaciones generadas dentro del esquema de Hartree-Fock

$$(H_{ij} - ES_{ij}) C_{ij} = 0$$

los términos H_{ii} se toman igual a (menos) el potencial de ionización atómico, o sea,

$$H_{ii} = -IP$$

los términos H_{ij} se determinan con la fórmula de

Wolfsberg-Helmholtz:

$$H_{ij} = \frac{1}{2} K S_{ij} (H_{ii} + H_{jj})$$

donde K es una constante empírica generalmente $K=1.75$. Ha habido otros intentos de asignar diferentes valores a este conjunto de integrales, entre ellos se ha postulado

$$H_{ij} = \frac{1}{2} S_{ij} (2 - |S_{ij}|) (H_{ii} + H_{jj})$$

las integrales de superposición S_{ij} se determinan analíticamente por integración numérica de orbitales atómicos de tipo Slater, es decir,

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau$$

donde

$$\chi_i = \frac{(2\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n!}} r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

La energía total se calcula como

$$E = \sum_i g_i e_i$$

donde g_i es el número de electrones en el orbital molecular i .

La distribución electrónica del sistema se calcula

la a partir de los coeficientes C_{ij} utilizando el procedimiento de Mulliken

$$Q_r = \sum_i g_i \left(\sum_m C_{im}^2 + \sum_{s,n} C_{im} C_{in} S_{mn} \right)$$

Para moléculas iónicas o sólidos, debe introducirse la interacción debida a las cargas, modificando los elementos diagonales del hamiltoniano:

$$-H_{ii} = IP_i + A Q_r \quad 1 \leq A \leq 2$$

Otro procedimiento alternativo es utilizar para moléculas diatómicas

$$-H_{ii} = IP_i + B_i Q_r + \sum_{B \neq A} V_{(R_{AB})}$$

donde

$$B_i = IP_i - EA_i$$

Este metodo ha sido extendido a sistemas periódicos infinitos, obteniendo funciones de Bloch a partir de los orbitales moleculares

$$b_{\mu} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{\ell} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_{\ell}} \psi_{\mu}(\vec{r} - \vec{r}_{\ell})$$

donde la suma se corta a un numero finito de celdas unitarias.

Para tratar los metales de transición se han incorporado dentro del operador hamiltoniano términos que toman en cuenta el campo cristalino producido por el metal - sobre los átomos o iones que le rodean, quedando los términos diagonales como:

$$H_{ii} = -IP + \int \chi_i^* \sum_{m \neq i} V_m \chi_i d\tau$$

Esta dependencia en los efectos de carga de los términos de la diagonal es transferida luego a los términos fuera de la diagonal.

Este método proporciona información acerca de las energías de los orbitales, potenciales de ionización, afinidades electrónicas y energías de enlace, así como las bases para determinar estructuras de bandas y densidades de estados. Nos da una explicación cualitativa de los fenómenos; - la cual puede ser suficiente cuando se trata de establecer tendencias o inferir propiedades en una serie de moléculas relacionadas, o cuando se trata de determinar cuál es la conformación más estable entre varias conformaciones posibles de una sola molécula.

Ha sido utilizado para describir el cambio en la posición y estructura de las bandas al cambiar el tamaño, - geometría o composición de los arreglos y para estudios de

quimisorción pudiendo producir con la parametrización adecuada datos realistas de la energía de adsorción, así como determinar los sitios de adsorción preferidos.

Este método es adecuado para tratar sistemas grandes ya que tiempo de computo es muy reducido comparado con otros métodos, sin embargo, no lo es tanto, si queremos analizar las interacciones a nivel atómico o molecular.

3.4 Método de CNDO.

El método de CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) está basado en la formulación de Roothaan de las ecuaciones de Hartree-Fock, las cuales se simplifican ignorando y aproximando una serie de integrales.

Ha sido adaptado para tratar específicamente metales de transición de tal manera que los orbitales d son considerados básicamente diferentes de los orbitales s o p.

Se diferencia del método EH porque en lugar de aproximar la matriz secular

$$(F - ES) = 0$$

la resuelve, substituyendo la matriz S por una matriz unitaria. Los elementos de la matriz F se calculan explícitamente tomando en cuenta las repulsiones electrón - e

lectrón.

Los parámetros se escogen sobre la base de obtener, para un clúster de 6 átomos, valores de distancias de equilibrio, ocupación de los orbitales d, energías de equilibrio y ancho de la banda d, semejantes a las del metal.

Nos proporciona además de lo anterior, información acerca de los órdenes de enlace, cargas atómicas y composición de los OM. Generalmente los valores de los potenciales de ionización, energías de transición, energías totales y energías orbitales, así como los de los momentos dipolares no son muy exactos y sólo son indicativos en estudios comparativos, mediante los cuales se pueden determinar la conformación más estable de las moléculas y barreras rotacionales.

Este método ha sido utilizado para calcular la estructura de los compuestos intermediarios a lo largo de diferentes coordenadas de reacción, permitiendo el análisis de las interacciones específicas entre moléculas adsorbidas y complejos de metales de transición, que representan los sitios activos de los catalizadores /29/.

En el análisis de las coordenadas de reacción se refleja que el catalizador actúa como un puente por el que pueden fluir los electrones de las especies reaccionantes -

ya que los reactivos siempre se encuentran enlazados a través de los diferentes orbitales d.

3.5 El Método X-alfa.

El método de Xa no pertenece al grupo de los métodos LCAO, sino que hace un uso combinado de una aproximación estadística de la densidad local a la correlación de intercambio y de el método de dispersión múltiple de ondas.

La aproximación a la correlación de intercambio utiliza un parámetro denominado alfa, de aquí proviene el nombre Xa, cuyo valor se determina para los átomos aislados ^{en la forma} requiriendo que la energía total obtenida utilizando esta aproximación estadística sea igual a la energía de Hartree-Fock de cada átomo. El valor de este parámetro se ha determinado para todos los átomos desde el hidrógeno hasta el niobio y algunos más /30/. Otro criterio para determinar el valor de este parámetro es satisfacer el teorema virial /31/, o sea,

$$\langle \nabla^2 \rangle = -\frac{1}{2} \langle T \rangle$$

Se dice que se trata de un método a primeros principios porque, bajo condiciones adecuadas, la energía total estadística satisface rigurosamente tanto el teorema virial

como el de Hellman-Feynman.

Este método describe correctamente el ordenamiento y las energías de los niveles electrónicos reproduciendo cálculos ab-initio y nos da una idea aproximada de la energía límite de disociación.

Usando el concepto de estado de transición de Slater nos produce una descripción adecuada de los estados electrónicos excitados, por lo que nos predice adecuadamente potenciales de ionización y transiciones ópticas.

En velocidad y requerimientos computacionales es comparable con los métodos semi-empíricos. El método fue diseñado para tratar moléculas poliatómicas y clusters de átomos de muchos electrones, aunque también se ha aplicado a moléculas pequeñas. Ha sido particularmente exitoso en describir clusters metálicos de los cuales se reproduce adecuadamente los espectros de ESCA, XPS o UPS.

También se han hecho con este método algunos estudios de adsorción de moléculas pequeñas sobre clusters de diferentes tamaños /32/, de estos estados adsorbidos también se reproducen adecuadamente los espectros UPS.

Dentro de este tratamiento de las moléculas no se ha encontrado aún una descripción adecuada de las distribuciones de carga y los análisis de población de los orbita-

falso
Case-Kaplan
S. Larson
A. Cornitz

les sólo nos sirven para establecer tendencias en un grupo de moléculas relacionadas.

3.6 Métodos de Pseudopotenciales.

Los métodos de pseudo-potenciales surgen en base a la intuición química que relaciona los elementos de un mismo grupo o familia, clasificándolos así por tener el mismo número de electrones de valencia.

Esta misma intuición química nos dice que estos elementos pueden ser tratados de una manera semejante 'ignorando' hasta cierto punto los electrones de las capas internas.

La técnica de pseudopotenciales fué desarrollada en base a esta idea, tratando de reproducir por un tratamiento adecuado las propiedades de valencia de átomos y moléculas. Originalmente fué desarrollada en la física del estado sólido para el cálculo de estructuras de bandas de metales y semiconductores, y algún tiempo después (15 años), fué aplicado al cálculo de átomos y moléculas.

Normalmente en un calculo de tipo HF-SCF deberemos resolver iterativamente las ecuaciones de Hartree-Fock.

$$H|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle$$

donde

$$H = T + V$$

H es el operador hamiltoniano monoeléctrico que toma en cuenta la energía cinética (T) y la energía potencial (V) de los electrones. En este hamiltoniano podemos introducir un término repulsivo adicional de manera que nos desplace las energías de los orbitales del core y nos reproduzca adecuadamente la energía de los orbitales de valencia

$$\begin{aligned} H_{ps} &= H + V_R \\ &= T + V + V_R = T + V_{ps} \end{aligned}$$

es este nuevo término V_{ps} al que se le denomina pseudopotencial, con la característica de que toma en cuenta la diversidad de cores.

El criterio para la elección del pseudo-potencial es que nos produzca funciones de calidad ab-initio, es decir, los niveles energéticos correspondientes a los electrones de valencia coincidan.

El pseudo-potencial, llamado también potencial efectivo, no es simplemente un potencial electrostático, sino que incorpora los efectos del principio de exclusión de

Pauli, es decir, de alguna manera substituye la condición de ortogonalidad core-valencia.

$$\langle \psi_c | \psi_v \rangle = 0$$

La aplicación del pseudo-hamiltoniano nos produce pseudo-orbitales de valencia ϕ'_v , que tienen las siguientes características:

$$H_{ps} \phi'_v = \epsilon_v \phi'_v \quad H \phi_v = \epsilon_v \phi_v.$$

- i: los valores propios mas bajos del pseudo-hamiltoniano son iguales a los valores propios del hamiltoniano inicial H ,
- ii: las partes radiales de ϕ'_v y ϕ_v coinciden a distancias r mayores que el radio del core R_c ,
- iii: los pseudo-orbitales de valencia son combinaciones lineales de los orbitales de valencia y de core de la misma simetría:

$$\phi'_v = \phi_v + \sum_c a_c \psi_c$$

lo que hace que estas funciones sean lo más suave posible y sin nodos en la región del core, donde decrecen monotónicamente.

El pseudo-hamiltoniano atómico de valencia total estará dado por

$$H_{ps} = \sum_{i=1}^{N_v} \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + W_{ps}(i) \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

donde

$$W_{ps} = -\frac{Z}{r} + \sum_{\ell} W_{\ell}(r) P_{\ell}$$

$$W_{\ell}(r) = \sum_i c_i \frac{e^{-\alpha_i r^2}}{r^{n_i}} \quad (\text{parte radial})$$

las diferentes versiones de pseudopotenciales se distinguen en la manera de representar esta parte radial.

Se han hecho diversos cálculos /33/ tanto atómicos como moleculares, donde se evidencia que de una manera más o menos sencilla se pueden reproducir, incluso para metales de transición, cálculos ab-initio.

3.7 Cuadro Sinóptico.

A continuación se incluye una revisión bibliográfica de los trabajos publicados en el campo de la Catálisis Molecular que si bien no pretende ser exhaustiva nos permite una visión general de todos los aspectos considerados en pro

blemas de quimisorción y catálisis.

Clusters y Sólidos

Modelo	Método	Referencia
Ni ₆	CNDO	Blyholder G. Surf. Sci. 42 (1974) 249
Ni ₁₃	Xa	Messmer R.P., Tucker C.W. Johnson K.H., Chem. Phys. 36 (1975) 423
Ag _n n≤55 Pd _n n=8,19 Au ₁₉ Cu ₁₉ Ni ₁₄ Pd _a /Ag _b a+b=15,19 Ni _a /Cu _b a+b=14	EH	Beetzold R.C., Mack R.E. J.C.P. 62 (1975) 1513
Ag _n n≤30 Cd _n n≤28 Ni _n n≤8 Cu ₈ Pd ₈ Pd _a /Ni _b a+b=4 Cu _a /Ni _b a+b=4	EH y CNDO	Beetzold R.C. J. Catal. 29 (1973) 129

Modelo	Método	Referencia
Fe_{13} Ni_{13} Cu_{13}	Xa	Jones R.O., Jennings P.J. Painter G.S., Surf. Sci. 53 (1975) 409
Cu_n $n=2,8,13$ Ni_n $n=8,13$ Pd_{13} Pt_{13}	Xa	Messmer R.P., Knudson S.K. Johnson K.H., Diamond J.B. Yang C.Y., Phys. Rev. B 13 (1976) 1396
Al_n $n \leq 43$	Xa	Salahub D.R., Messmer R.P. Phys. Rev B 16 (1977) 2526

Sistemas Adsorbidos

Adsorbente	Adsorbato	Método	Referencia
H	Ni_n $n \leq 13$	EH	Fassant D.J.M., Verbeek H.
H	Cu		Van der Avoird A. Surf. Sci. 29 (1972) 501
H	Ni_n $n \leq 4$	EH	Fassant D.J.M., Van der Avoird A. Surf. Sci. Surf. Sci., 55 (1976) 313
H_n $n \leq 2$	Ni_n $n \leq 2$	Pseudo-potenciales	Mellus C.F., Moskowitz J.W. Mortola A.P., Baillie M.B. Ratner M.A., Surf Surf. Sci. 59 (1976) 279
H_m $n=2$	Ni	ab-initio	Guse M.P., Blint R.J., Kunz A.B. Int. J. Quant. Chem. XI (1977) 725.

Adsorbente	Adsorbato	Método	Referencia
O	Ni ₅	Xa	Batra I.P., Robaux O. Surf. Sci., 49 (1975) 653
O	Ni ₆	Xa	Rösch N., Menzel O., Chem. Phys. 13 (1976) 243
O	Cu ₆		
O	Ag ₆		
O	Ag ₄		
O	Ag ₅		
O	Ni ₅	Xa	
O	Cu ₅		
O	Ni ₅	Xa	Li C.H., Connolly W.D., Surf. Sci. 65 (1977) 700
O	Ni	Xa	Paulson R.H., Rhodin T.N., Surf. Sci., 55 (1976) 61
S	Ni		
Se	Ni		
Te	Ni		
O	Ni ₄	EH	Anderson A.B. J.C.P., 66 (1977) 2173
S	Ni ₄		
Se	Ni ₄		
	Ni ₄		
C ₂ H ₄	Ni ₅	PMO	Weber J.T. Proc. 7th Intern. Vac. Congr.
(C ₂ H ₄) _n n≤4	Ni	EH	Rösch N., Hoffman R., Inor. Chem., 13 (1974) 2656
(C ₂ H ₄) _n n≤4	Cr		

Adsorbente	Adsorbato	Método	Referencia
C ₂ H ₂ C ₂ H ₄	Ni ₈ Ni ₈	CNDO	Kobayashi H., Kato H., Tarama K., Fukui K., J. Catal. 49 (1977) 294
C ₂ H ₂ C ₂ H ₄	Ni _n n=13 Ni _n n=13	EH	Anderson A.B. J.C.P., 65 (1976) 1729
C ₂ H ₂	Ni _n n=5	EH	Anderson A.B. (preprint)
CO O	Ni Al	EH y Xa	Messmer R.P. (preprint)
CO	Ni _n n=2	ab-initio	Hermann K., Bagus P.S.. Phys. Rev. B 16 (1977) 4195
CO	Ni _n n=5	HFS	Ellis D.E., Baerends E.J., Adachi H., Averill F.W., Surf. Sci., 64 (1977) 649
O	Al _n n≤25	Xa	Messmer R.P., Salahub D.R. Chem. Phys. Lett. 49 (1977) 59
O _n n≤5	Al _n n≤25	Xa	Messmer R.P., Salahub D.R. Phys. Rev. B 16 (1977) 3451
O	Al	TDOS	Batra I.P., Ciraci S. Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 774
H ₂ O	Al ₂ O ₃	Xa	Almy D.B., Foyt D.C., White J.M. J. Elect. Spec. & Rel. Phen., 11 (1977) 129.
H _n n≤2	Li _n n≤2	SETB	Lavery R., Hillier I.A. J. Mol. Cat., 4 (1978) 9

Adsorbente	Adsorbato	Método	Referencia
O	Li_n $n \leq 9$	ab-initio	Hermann K., Bagus P.S. Phys. Rev. B 17 (1978) 4082
CH ₃	Li_n $n \leq 10$	ab-initio	Mc Lean W., Pedersen L.G. Jarnagin R.C. J.C.P. 65 (1976) 2491
CO CO ₂	Cu_n $n \leq 17$ Cu ₂	EH	Anderson A.B. Surf. Sci. 62 (1977) 119
N	Cu_n $n \leq 32$	EH	Anderson A.B. Chem. Phys. Lett. 49 (1977) 550
	C ₈	EH	Messmer R.P., McCarroll B., Singel C.M., J. Vac. Sci. Tech. 9 (1971) 891
CO	C ₉	EH	Muda Y., Hanawa T., Jap. J. Appl. Phys. 13 (1974) 930
C	C ₅₀	SETB	Lavery R., Hillier I.H. J. Mol. Cat. 4 (1978) 299
H _n $n=8$	C ₁₆	EH	Bennett A.J., McCarroll B., Messmer R.P., Surf. Sci. 24 (1971) 191
C ₂ H ₂ C ₂ H ₄	Mn Mn	ab-initio	Swope W.C., Schaeffer H.F. Mol. Phys. 34 (1977) 1037
CH ₂	Mn	ab-initio	Brooks B.R., Schaeffer H.F., Mol. Phys. 34 (1977) 193

Adsorbente	Adsorbato	Método	Referencia
Li ₂ , B ₂ , C ₂ , N ₂ , CO, NO, O ₂ , F ₂ , C ₂ H ₄	Ni _g , W _g	EH	Anderson A.B., Hoffman R., J.C.P., 61 (1974) 4545
C ₂ H ₂ C ₂ H ₄	Fe _n n≤5 Fe _n n≤5	EH	Rhodin T.N., Brucker C.F., J.Phys.Chem. 82 (1978) 894
O	Fe _n n≤9	EH	Anderson A.B. Phys. Rev. B 16 (1977) 900
H	M ₄ M=Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au.	TB(EH)	Thorpe B.J. Surf. Sci. 33 (1972) 306
H	W _n n≤21	EH	Anders L.W., Hansen R.S. J.C.P. 59 (1973) 5277
N	W _n n≤12	EH	Anders L.W., Hansen R.S. J.C.P. 62 (1975) 1641
C ₆ H ₆	Pt _n n≤7	EH	Miebner H., Heckner K.H., Z. Chem. 18 (1978) 70
C ₆ H ₆	Pt _n n≤9	EH	Miebner H., Labes D., Heckner K.H., Z. Chem. 16 (1976) 198
C ₂ H ₂	Pt _n n≤11	EH	Gavezzotti A., Simonetta M., Chem. Phys. Let., 48 (1977) 434
H	Pd _a Ag _b a+b=10	EH	Van Santen R.A., Sachtler W.M.H., Surf. Sci. 63 (1977) 358

Iones y Otros Compuestos de Metales de Transición

Complejo	Método	Referencia
$Pt(PH_3)_2(O_2)$	Xa	Norman J.G. J.A.C.S., 96 (1974) 3327
$(Pt(PH_3)_2)_2$	EH	Dedieu A., Hoffman R., J.A.C.S., 100 (1978) 2074
C_2H_4M $M=Pd(II), Hg(II)$	EH	Shinoda S., Saito Y., J. Mol. Cat. 2 (1977) 369
$C_2H_4MX_3, C_2H_4MX_2OH$ $M=Pd(II), Hg(II)$ $X=F, Cl, Br$	CNDO	Sakaki S., Kato H., Kanai H., Terama K., Bull., Chem. Soc. Jap. 47 (1974) 377
MCl_4^{2-} $M=Pd, Pt$	Xa	Messmer R.P., Interrante L.V., Johnson K.H., J.A.C.S. 96 (1974) 3847
$PtCl_4^{2-}$	Xa	Messmer R.P., Wahlgren U., Johnson K.H. Chem. Phys. Lett., 18 (1973) 7
$(PtCl_aX_b)^{2-}$ $a+b=4$ $X=NH_3, H_2O, OH$	LFT	Fenske R.F., Martin D.S., Ruedenberg K. Inor. Chem. 1 (1962) 441
$C_2H_4PtCl_3$	Xa	Rösch N., Messmer R.P., Johnson K.H. J.A.C.S. 96 (1974) 3855
MCl_6^{2-} $M=Re, Os, Ir, Pt$	EH	Cotton F.A., Harris C.B. Inorg. Chem. 6 (1967) 376
$TiX_6^{3-}, X=Cl, F$ $C_2H_4TiCl_5^{3-}$	Xa	Rösch N., Johnson K.H., J. Mol. Cat. 1 (1975) 395
$Mo_2Cl_8^{4-}$	Xa	Norman J.G., Kolarik H.J., J.A.C.S., 97 (1975) 33

Complejo	Método	Referencia
$M(CO)_4$ $M=Fe, Mn, Re, Cr, Mo$	HBO	Pauling L., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 75 (1978) 569
$M(CO)_4$ $M=Ni, Pd, Pt$	PSP	Osman P., Ewig C.S., Van Wazer R., Chem. Phys. Lett. 54 (1978) 392
$M(CO)_4$ $M=Ni, Pd$	ab-initio	Demuynck J. Chem. Phys. Lett., 45 (1977) 74
$M(CO)_4$ $M=Ni, Pd, Pt$	PSP	Osman R., Ewig C.S., Van Wazer R., Chem. Phys. Lett., 39 (1976) 27
$C_2H_2Ni(CO)_4$ $C_2H_2Fe(CO)_5$ $C_2H_2M_2(CO)_6$ $M=Fe, Co$	EH	Anderson A.B., (preprint)
$Ni(CO)_4, Ni(CN)_4^{2-}$ $Cr(CO)_6, Fe(C_5H_5)_2$	INDO	Ziegler T., Acta Chem. Scan A 28 (1974) 29
$M(CO)_3, M(CH)_n$ $M=Mn, Ni \quad n=3-8$	EH	Eliaen M., Chen M.M.L., Mingos D.M.P., Hoffman R., (preprint)
$Ni(CO)_4, Ni(CN)_4^{2-}$	ab-initio	Demuynck J., Veillard A. Theor. Chim. Acta (Ber.) 28 (1973) 241
$Ni(CO)_4, Cr(CO)_6$	ab-initio	Hillier I.H., Saunders V.R., Mol. Phys. 22 (1971) 1025
TiO_6, VO_6	Xa	Gubanov V.A., Weber J., Connolly J.W.D., Chem. Phys. 11 (1975) 319
$(Fe_4S_4(SCH_3)_4)^{2-}$	Xa	Yang C.Y., Johnson K.H., Holm R.H., Norman J.G., J.A.C.S. 97 (1975) 6596

Coordenadas de Reacción

Reacción	Catalizador	Método	Referencia
Oxidación de Propileno	$XMoO_4$, YO X=Co,Mn,Mg Y=Co,Mg	SCCC	Haber J., Sochacka M., Grzybowska B., Golebiewski A., J.Mol.Cat. 1 (1975) 35
Isomerización de Propileno	M^n , M=Cr,Mn, Fe,Co,Ni,Cu n=0,+1,+2	EH	Pelikán P., Turi Nagy L., Laurinc V., Ceppan M., Antalik M., J.Mol.Cat. 2 (1977) 83
Isomerización de Buteno	MO, M=Ca M=Ca, Mg, Li	CNDO	Grabowski W., Misono M., Yoneda Y., J. Catal. 47 (1977) 55
Metanación	Ni	PSP	Goddard W.A., Walch S.P., Rapps A.K., Upton T.H., Melius C.F., J.Vac.Sci.Tech., 14 (1977) 416
Proceso Wacker	$PdCl_4^{2-}$	CNDO	Armstrong D.R., Fortune R., Perkins P.G. J.CCatal. 45 (1976) 339
Inserción de Olefinas	CrCp/Sílica	CNDO e INDO	Armstrong D.R., Fortune R., Perkins P.G. J. Catal. 42 (1976) 435

Otros Enfoques

Sistema	Método	Referencia
X/M M=Ni, Pd, Pt X=H, He, Ne, Ar, Kr, Xe	Teoría de Perturbaciones	Van Der Avoird A., Surf. Sci. 18 (1969) 159
H/Cubium		Grimley T.B., Bernasconi G.F. J.Phys. C 8 (1975) 2423
X/M	ICB	Schrieffer J.R., Gomer R. Surf. Sci. 25 (1971) 315
H/M(cúbico)	ICB	Paulson R.H., Schrieffer J.R. Surf. Sci., 48 (1975) 329
X/Jellium X=H, Li		Muscat J.P., Newns D.M. (preprint)
atom/jellium		Williams A.R., Leng N.D., Surf. Sci. 68 (1977) 138
H/W	ICB	Muda Y., Hanawa T., Jap. J. Appl. Phys. Suppl.2, Part 2 (1974)

Abreviaturas no usadas anteriormente

PSP : Pseudopotenciales ICB: Induced Covalent Bond

PMO : Perturbed Molecular Orbitals SETB: Semi-Empirical TB

TDCS : Total Density of States

LFT : Ligand Field Theory

TB : Tight Binding

SCCC : Self Consistent in Charge and Configuration

IV: DETERMINACION TEORICA DE MECANISMOS DE REACCION DE PROCESOS CATALITICOS.

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en el cálculo de posibles coordenadas de reacción de algunos procesos relacionados con la industria petroquímica. El interés específico en estos problemas surgió de la necesidad de analizar, responder y apoyar o desechar preguntas e hipótesis surgidas de estudios experimentales desarrollados en la Division de Catálisis del Instituto Mexicano del Petróleo.

En los dos primeros estudios que se presentan el método de cálculo utilizado fué una version modificada del método CNDO, adaptada para tratar metales de transición. A continuación se presenta uno de los cálculos de OM más ambiciosos que se han realizado, en cuanto se refiere a requerimientos computacionales y cantidad de estructuras calculadas, se trata de un análisis en base a cálculos ab-initio, de el proceso de polimerización Ziegler-Natta.

En todos ellos se plantea un mecanismo de reacción a través de diferentes estructuras moleculares intermedias que, además de representar los cambios químicos, el cálculo de sus propiedades electrónicas nos sirva de base para su explicación.

4.1 Hidrogenación de Estireno.

a: Antecedentes Experimentales.

La hidrogenación es una reacción por medio de la cual adicionamos una molécula de hidrógeno a un compuesto insaturado. Los procesos de hidrogenación catalítica de hidrocarburos, por su gran aplicabilidad, han sido objeto de numerosos estudios /34-36/. Entre ellos encontramos reportados desde la hidrogenación de hidrocarburos ligeros como etileno y acetileno /35/, hasta la de hidrocarburos superiores, incluyendo ácidos y aceites grasos, así como polienos. /36/.

Los catalizadores más utilizados son los que contienen a los metales de transición del grupo VIII, cuya configuración electrónica está comprendida en el rango d^5-d^{10} . Entre los catalizadores heterogéneos, los metales que han demostrado ser los más activos en este tipo de procesos son rutenio, cobalto, níquel, paladio y platino. Mientras que del lado de los compuestos solubles, o catalizadores homogéneos, encontramos complejos de los iones $Pd(II)$, $Cu(II)$, $Cu(I)$, $Pt(II)$, etc., con similares características catalíticas; por lo cual, podemos pensar que la activación del hidrógeno molecular se lleva a cabo más fácilmente cuando te-

nemos una configuración electrónica de capa d abierta.

En la siguiente tabla se comparan algunas energías de formación de enlaces metal-hidrógeno, tanto para metales sólidos, como para complejos solubles /37/.

Tabla II. Energía de Formación de los Enlaces Metal - Hidrógeno en Superficies y Complejos Metálicos.			
Metal	E_{M-H} , kcal/mol	Complejo	E_{M-H} , kcal/mol
Ir, Rh, Ru	aprox. 64.6	$Ir(PPh_3)_2COX$	64
Pt, Pd	aprox. 65.6	$IrL_2(CO)Cl$	aprox. 63
Co	63.6	$(-C_5H_5)_2Mo$	aprox. 58
Fe	63.5	$Co(CN)_5^{3-}$	57
Ni	67		

Por lo que podemos pensar que el tipo de enlaces que se forman en la superficie de los metales es equivalente al que se presenta en la esfera de coordinación de algunos complejos solubles.

Se ha sugerido /38/ que en la hidrogenación catalítica de olefinas en procesos homogéneos, el ión central debe ser capaz de coordinar tanto al hidrógeno como al hiede

drocarburo. Aceptando la suposición anterior, y discriminando la posibilidad de incluir complejos multicéntricos, encontramos diversos modelos de reacción /39-41/ que tratan de explicar la manera de interacción entre las especies ligadas.

Entre estos mecanismos tenemos el propuesto por Nyholm /39/ que sugiere la preadsorción de la olefina sobre el metal de transición y la posterior formación de un complejo dihidruro, a través del rompimiento homolítico de la molécula de hidrógeno, luego, uno de estos hidrógenos es el que se transfiere a la olefina coordinada. El cual, contrasta con el modelo propuesto por Cramer /40/ que similarmente como Halpern /41/ sugieren un mecanismo en el que se asume primero la formación del complejo hidruro; en este complejo el enlace metal-hidruro será el más lábil y luego vendría la formación del complejo con el etileno.

En el estudio experimental de la hidrogenación de estirano con PdCl_4^{2-} químicamente soportado /14/, se estableció un modelo cinético de la coordenada de reacción. Este modelo surgió del hecho de que el orden de reacción que se determinó sea diferente de cero y además de que la actividad catalítica presentada sea notablemente mayor que la que presenta el paladio metálico /42,43/, por lo que se piensa

que el metal de transición está sobrecoordinado y además que la adsorción de la olefina es de una manera semejante al modelo propuesto para el anión de Zeiza /44/.

En esta reacción el único producto obtenido es el etil-benceno. El catalizador se probó anteriormente en las hidrogenaciones de ciclohexeno y alcohol alílico /45/.

b: Planteamiento del modelo de reacción.

Basándose en los anteriores resultados experimentales y en el modelo cinético propuesto, se planteó un mecanismo de reacción que cumple con las siguientes hipótesis:

a: El centro activo es un complejo derivado de el ión $PdCl_4^{2-}$, el cual puede cambiar su número de coordinación e intercambiar ligentes con el medio de reacción.

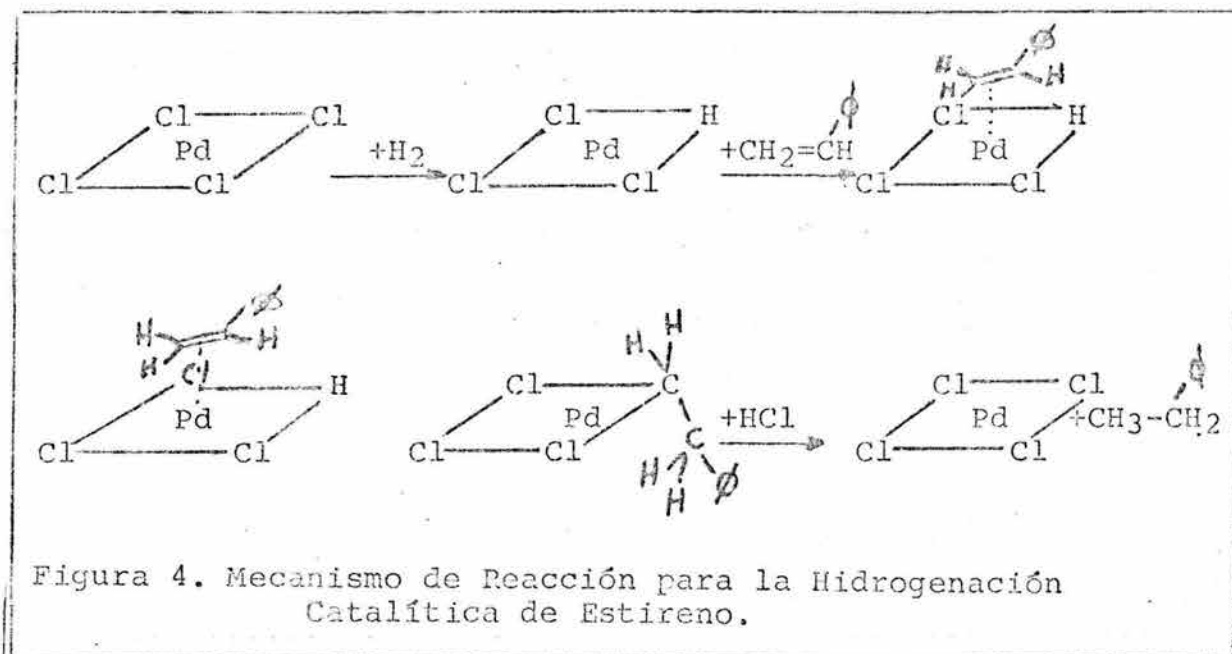
b: El hidrógeno se activa por un proceso heterolítico.

c: La inserción del hidrógeno se realiza por medio de un mecanismo de colapso, mediante el cual se pretende recuperar el número de coordinación original.

d: El catalizador es completamente regenerado.

El modelo de coordenada de reacción se esquematiza

za en la siguiente figura:



El cálculo de las estructuras implicadas en este mecanismo de reacción nos lleva a justificar teóricamente las siguientes características del mecanismo, la capacidad del complejo de producir un rompimiento heterolítico de la molécula de hidrógeno, la inserción de la olefina en el enlace metal hidruro mediante un mecanismo de colapso y la regeneración del catalizador mediante el ataque del HCl sobre el alquilo coordinado.

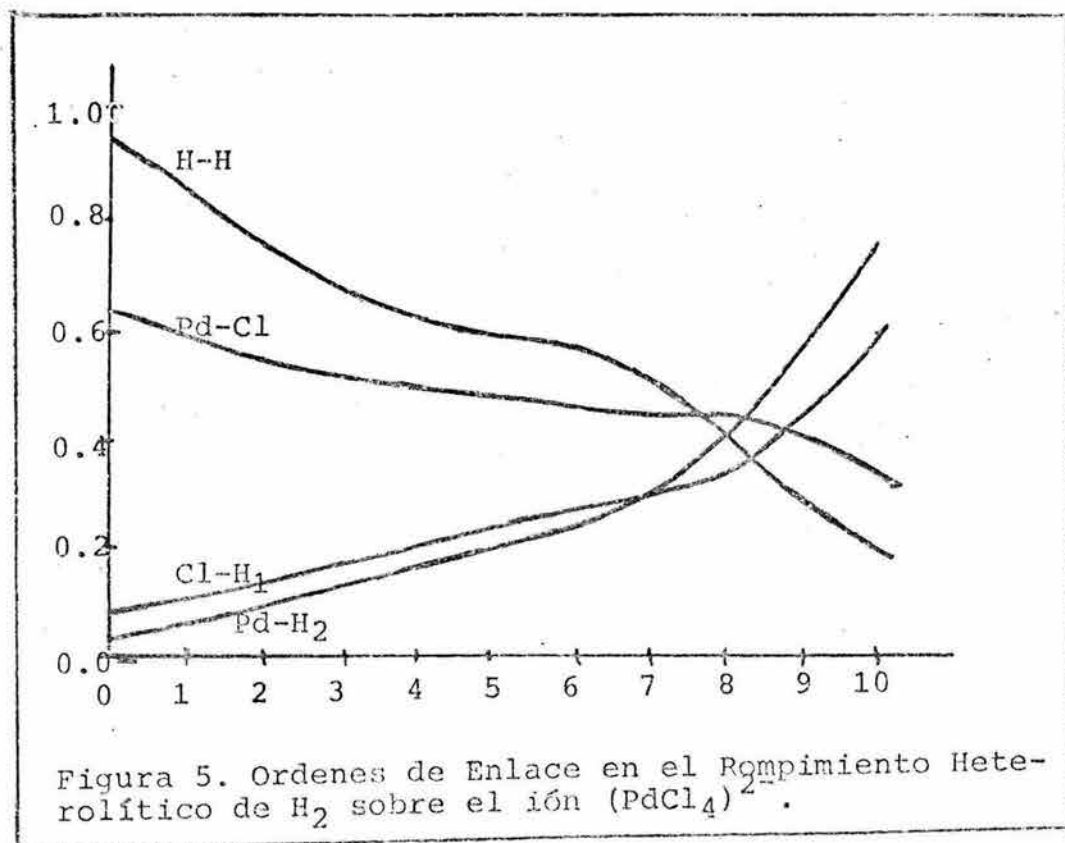
c: Realización de los cálculos y resultados

El proceso de interacción entre la molécula de hidrógeno y el ión PdCl_4^{2-} se analizó en base al cálculo de

once estructuras diferentes en las que se varían la distancia y la orientación de la molécula de hidrógeno sobre el plano del ión según la siguiente relación:

Tabla III. Variaciones Geométricas en el Estudio de la disociación del H_2 por el ión $(PdCl_4)^{2-}$											
Variación No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Distancia											
H - H	0.74	0.74	0.74	0.79	0.95	0.95	1.10	1.15	1.20	1.20	1.29
H - Cl	2.44	2.33	1.75	1.69	1.65	1.62	1.62	1.60	1.51	1.43	1.39

La interacción entre estas especies se refleja en los órdenes de enlace entre los átomos, los cuales varían de la siguiente manera:



Hay que notar que la aparición de los enlaces del paladio y el cloro con cada uno de los hidrógenos es casi simultánea con el debilitamiento del enlace entre los hidrógenos y entre el Pd y el Cl, con la característica de que estas interacciones se manifiestan a distancias considerablemente grandes.

Una vez realizado el rompimiento heterolítico de la molécula de hidrógeno, podemos proponer la estructura de un ión plano intermediario, $(\text{PdCl}_2\text{H})^{2-}$, sobre el cual se se coordinará la olefina. La coordinación se realiza a través de los orbitales d a la manera casi clásica, es decir, por medio de un enlace sigma dativo, de la olefina hacia el metal y un enlace pi retroactivo del metal a la olefina, el carácter de este último es antienlazante según se esquematiza en la siguiente figura:

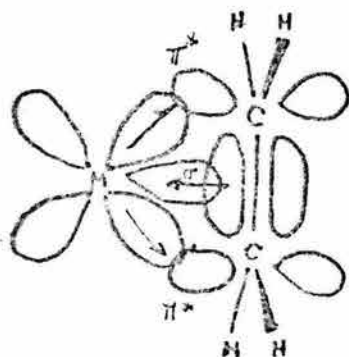


Figura 6. Modelo de Chatt y Duncanson para la adsorción de olefinas sobre metales de transición.

donde puede verse que la doble ligadura $C=C$ es perpendicular a una de las valencias libres del metal de transición - provocando la formación de una especie de doble enlace. Uno de estos enlaces se denomina 'sigma dativo', y está formado por la nube electrónica del doble enlace de la olefina y un híbrido sp^2d del metal de transición, el sentido de la transferencia de carga de este enlace es de la olefina al metal. A este enlace sigma se contrapone un enlace 'pi retroactivo' constituido por el orbital π^* (anti-enlazante) del doble enlace y uno de los orbitales d del metal, el sentido de la transferencia de carga en este caso es del metal hacia la olefina /72/.

Esta imagen nos explica hechos experimentales importantes como el alargamiento de la distancia $C - C$ /73/ y su aparente debilitamiento, así como la deformación de la estructura planar en algunas olefinas sustituidas /74/.

En la siguiente figura se muestran los órdenes de enlace, las cargas netas y las valencias de los átomos en el complejo pentacoordinado, debe notarse el inicio de interacción entre uno de los carbonos de la olefina y el hidruro.

y del hidrógeno hacia el átomo de carbono en posición beta. Este proceso es favorecido porque en el estado inicial, el ión metálico se encuentra sobrecoordinado y a través de este colapso, el paladio recupera su número de coordinación original.

Antes de determinar si este proceso es el más favorecido energéticamente, se analizaron las posibilidades de movimiento del hidruro hacia la olefina y de la olefina hacia los cloros, estos dos tipos de movimiento implican grandes barreras de activación, contrastando con el movimiento hacia el hidruro, donde la energía total decrece, no observándose barrera de activación para este proceso.

El movimiento de colapso se dividió para su análisis en siete pasos sucesivos que se esquematizan en la siguiente figura:

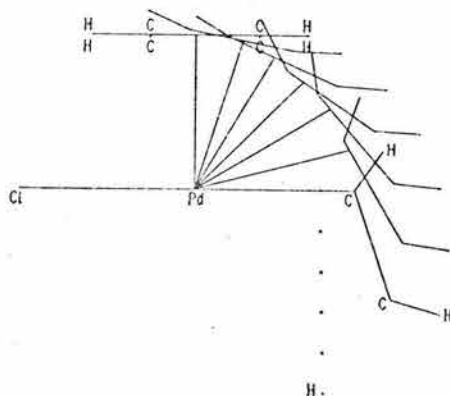


Figura 8. Mecanismo de Colapso visto sobre el plano XZ (Representación de los 7 pasos en los que la olefina cae hacia el plano del ión).

en cada paso se varían las distancias interatómicas y los ángulos entre los átomos desde una situación plana hasta una conformación tetrahédrica para los átomos de carbono.

En la siguiente figura se representa la variación de los órdenes de enlace a lo largo del movimiento de colapso, debe notarse que el orden de enlace entre los carbonos decrece de una doble ligadura a una ligadura sencilla, mientras que el enlace Pd-H decrece hasta desaparecer prácticamente; por otra parte los enlaces C_2-H y $Pd-C_1$ aumentan a lo largo de este proceso:

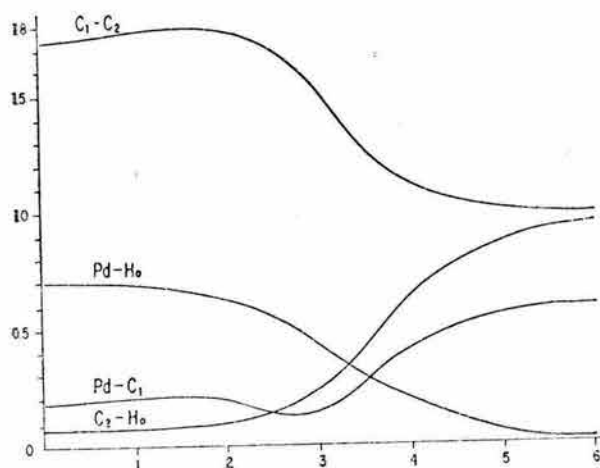


Figura 9. Cambios en los órdenes de enlace durante 'el colapso'.

El paso final de la reacción consiste en el ataque a la última estructura obtenida, de la molécula de HCl liberada previamente, en la siguiente figura se dan los órdenes de enlace y las distribuciones de carga del complejo $(\text{alquil-PdCl}_3)^{2-} \cdot \text{HCl}$,

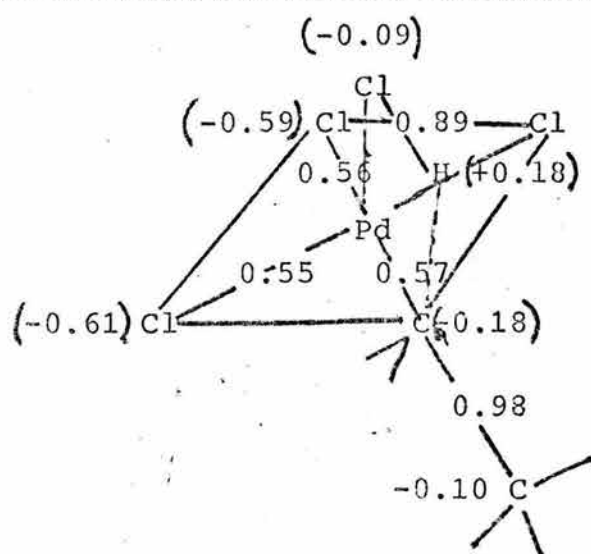


Figura 10. Distribuciones de carga y órdenes de enlace del complejo $(\text{alquil-PdCl}_3)^{2-} \cdot \text{HCl}$

puede notarse que el C_a presenta una carga negativa, que facilita el ataque del protón; mientras que el Pd retiene su carga positiva, siendo entonces el sitio adecuado para el ataque nucleofílico del ión cloruro, este ataque provoca la liberación del producto hidrogenado, etil-benceno, y la regeneración del catalizador.

d: Consideraciones finales

Las estructuras correspondientes a los iones PdCl_4^{2-} y $\text{PdCl}_3\text{H}^{2-}$, fueron recalculadas con el método de pseudopotenciales, conservando los mismos parámetros geométricos. De la comparación de los resultados obtenidos para estas especies con los métodos CNDO y PP (pseudopotenciales), encontramos las siguientes características sobresalientes:

Para el ion PdCl_4^{2-} , en ambos tipos de cálculos, encontramos que el HOMO es un orbital antienlazante, con la diferencia de que en PP no participa ningún orbital d, que en el cálculo de CNDO tiene un coeficiente de contribución alto (0.95 dxy), y en su lugar encontramos un orbital constituido solamente por orbitales de tipo p de los cloros, y es hasta 0.5 eV más profundo donde encontramos el primer orbital d.

Esta no-participación de los orbitales d en el HOMO ha sido reportada previamente /46/, haciéndose incapié en la localización de estos orbitales sobre los átomos de metales de transición. Esta imagen contrasta con resultados obtenidos previamente mediante los métodos EH /47/ y Xa /48/.

La imagen del LUMO es similar en todos los cálculos que estamos comparando y el gap HOMO-LUMO del mismo -

orden de magnitud.

La substitución de uno de los cloros por un hidrógeno nos produce en ambos casos, una mayor densidad de carga alrededor del átomo de paladio y del cloro que esta en posición trans con respecto al H, disminuyendo por lo tanto el carácter covalente de este enlace Pd-Cl. El HOMO en este caso es un orbital claramente dirigido hacia el hidrógeno, de carácter enlazante, el cambio producido en los orbitales internos básicamente se reduce a la desaparición de los orbitales de simetría Eu, constituídos por orbitales s y p de los cloros.

Del análisis de las matrices de densidad (que en todos los casos exhiben tendencias similares), notamos que la interacción se lleva a cabo, lógicamente, en el plano, a través de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} , interaccionando con los orbitales s y p de los cloros, así como con el orbital s del hidrógeno, en su caso.

Los resultados obtenidos con la técnica de FP los podemos considerar como resultados previos, pues se obtuvieron solamente para servir de base de comparación a los cálculos CNDO, sin haber hecho ninguna optimización, que es natural cuando quieren obtenerse resultados de 'calidad ab-initio'. Entre los recursos de optimización se encuen-

tra la selección de la base para los átomos que constituyen el sistema, en nuestro caso se utilizó una base mínima 3/1 para todos los orbitales. Están en preparación nuevos cálculos con una base más extendida.

En el desarrollo del mecanismo de reacción hemos mencionado el llamado 'proceso de colapso', término con el cual pretendemos englobar una característica general de comportamiento de los complejos de los metales de transición, basándonos en las siguientes consideraciones:

Primero, los complejos de los metales de transición frecuentemente pueden aumentar su número de coordinación en una o dos unidades, aceptando la presencia de nuevos ligandos alrededor del ión central. Segundo, los cálculos que realizamos nos indican un carácter anti-enlazante para el HOMO y la presencia de un orbital homólogo de carácter enlazante entre los orbitales internos, estas dos características sumadas pueden ser la razón de una labilidad del enlace entre el complejo metálico y las entidades alquilicas y constituir la fuerza impulsora del 'movimiento de colapso'; mediante este proceso el ión central recupera su estado de coordinación original, lo cual nos representa, al mismo tiempo, una situación energética más favorable. *datos*

El movimiento de colapso y la presencia de estructuras trigonal-bipiramidal intermedias son aplicables a

la justificación mecanística de otros procesos catalíticos /49/, como el proceso OXO, Ziegler-Natta, etc., algunos de los cuales son presentados en este mismo capítulo.

4.2 Deshidrogenación de Ciclohexano.

a: Antecedentes experimentales.

El sistema catalítico $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ encuentra una amplia aplicación en los procesos de reformación de las fracciones de petróleo y en la producción de gasolinas de alta calidad.

Este catalizador es activo en las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación ciclohexano/benceno, esta transformación parece ser de orden cero en ambos sentidos /50,51/, lo que sugiere que no son los fenómenos de transporte los determinantes de la reacción /50-52/ sino el proceso superficial, a éste están asociados una o más reacciones en las que se encuentran adsorbidos tanto reactantes como productos /51, 53-54/. Bloch detectó la presencia de ciclohexeno y ciclohexadieno como intermediarios /55/.

En 1929, Balandin /56/ sugirió que en la hidrogenación de benceno, la molécula adquiere una posición paralela a la superficie del catalizador, el cual para ser activo debería poseer tanto el espaciamiento de malla como la simetría cristalina adecuada.

En la deshidrogenación del ciclohexano, se ha reportado una pérdida de actividad según el crecimiento de los cristalitos del catalizador /50/.

Se sugiere que la adsorción en Pt es menos fuerte que en otros metales como Ni, donde además del proceso de hidrogenación/deshidrogenación, se presentan reacciones de hidrogenólisis /54/.

El mecanismo de adsorción propuesto comunmente incluye dos o mas centros vecinos que interaccionan con la molécula adsorbida /53,57/, y que el número de centros depende del tamaño de la molécula, además, se sugiere /53/ -- que la geometría superficial no afecta la velocidad de reacción y que todos los átomos de Pt son activos en este proceso.

Con la técnica de LEED se estudió la adsorción de benceno sobre diferentes caras de Pt (111) y (100), encontrándose que la primera forma estructuras ordenadas, mientras que la segunda no /57/. Sobre Pt (111) se encuentran dos estructuras diferentes, una correspondiente a un estado inicial y la otra a un estado que se presenta pasado un intervalo de tiempo. Se supone que la adsorción inicial de benceno es en un plano paralelo a la superficie del catalizador o con un pequeño ángulo, mientras que el estado fi--

nal incluye una reorientación de las moléculas con los anillos formando ángulos grandes o perpendiculares con la superficie.

Las especies adsorbidas en el estado inicial se forman por enlaces de tipo π entre el anillo aromático y la superficie /53,55,57/. Para la adsorción perpendicular el benceno debe perder un hidrógeno o su aromaticidad formando enlaces de tipo σ /53,56,57/. La reorientación provoca un descenso en la transferencia de carga /57/. Es remarcable de este estudio la gran diferencia de adsorción entre las superficies (100) y (111).

Todos los compuestos implicados en el proceso de hidrogenación interaccionan fuertemente con la superficie (111) del Pt. El ciclohexadieno forma benceno a 20 °C por la pérdida de dos hidrógenos /55/, esta transformación no es cinéticamente prohibida.

El ciclohexano interacciona con la superficie --a siendo mono-deshidrogenado y unido con un enlace de tipo σ , /54-55/, debe señalarse la formación de ciclohexeno en este proceso.

La adsorción del ciclonexeno es como de especie π , su deshidrogenación esta cinéticamente prohibida por lo que aparentemente este es el paso limitante de la reac-

ción.

El número de átomos de C que interaccionan con la superficie es mayor en ciclohexadieno que en ciclohexano o ciclohexeno.

Se ha sugerido que la formación de clusters bimetálicos en los que, además de los factores estructurales - son importantes los factores electrónicos, son útiles para entender la variación en la actividad catalítica /57/, encontrándose la actividad de un catalizador Pt-Pd/Al₂O₃ cinco veces menor que la de Pt/Al₂O₃.

Estos resultados no pueden explicarse en base del mecanismo propuesto anteriormente, que requiere al menos - de dos centros activos superficiales, los que deberían ser desactivados por el paladio.

Se propone entonces /54/ la quimisorción en un solo centro activo capaz de coordinar un 'hidruro', y se supone que la disminución de la actividad catalítica se debe a la competencia del Pd a ocupar ciertos sitios en la superficie de la alúmina, disminuyendo el número de Pt activos.

La energía de activación en la deshidrogenación de ciclohexano es entre 13 y 23 kcal/mol, mientras que para la hidrogenación de benceno es alrededor de 10 kcal/mol.

b: Planteamiento del modelo de reacción.

A través de la evidencia experimental se puede más o menos vislumbrar un mecanismo de reacción bajo las siguientes bases:

- a: la especie activa del catalizador estará formada por la cara (111) del Pt
- b: los productos intermediarios son ciclohexeno y ciclohexadieno
- c: desde los reactivos a los productos se presentará un mecanismo alternado de enlaces de tipo sigma y tipo pi.
- d: la característica más importante es que las interacciones con el centro activo se proponen a través de un solo átomo de Pt capaz de influir simultáneamente tanto en un átomo de hidrógeno, como en su correspondiente átomo de carbono provocando el rompimiento del enlace C-H y la formación de hidruros.

Hemos propuesto un mecanismo que justificado en la evidencia experimental a la vez contesta las siguientes preguntas:

- a: ¿Es la deshidrogenación del ciclohexeno el paso mas lento de la reacción?

b: Si utilizamos un clúster de 6 átomos de Pt para representar al centro activo, ¿Con cuántos de estos átomos interaccionara el hidrocarburo?

c: ¿Qué es lo que provoca la formación de los hidruros?

c: Realización de los cálculos y resultados

A continuación tenemos una representación esquemática del mecanismo propuesto:

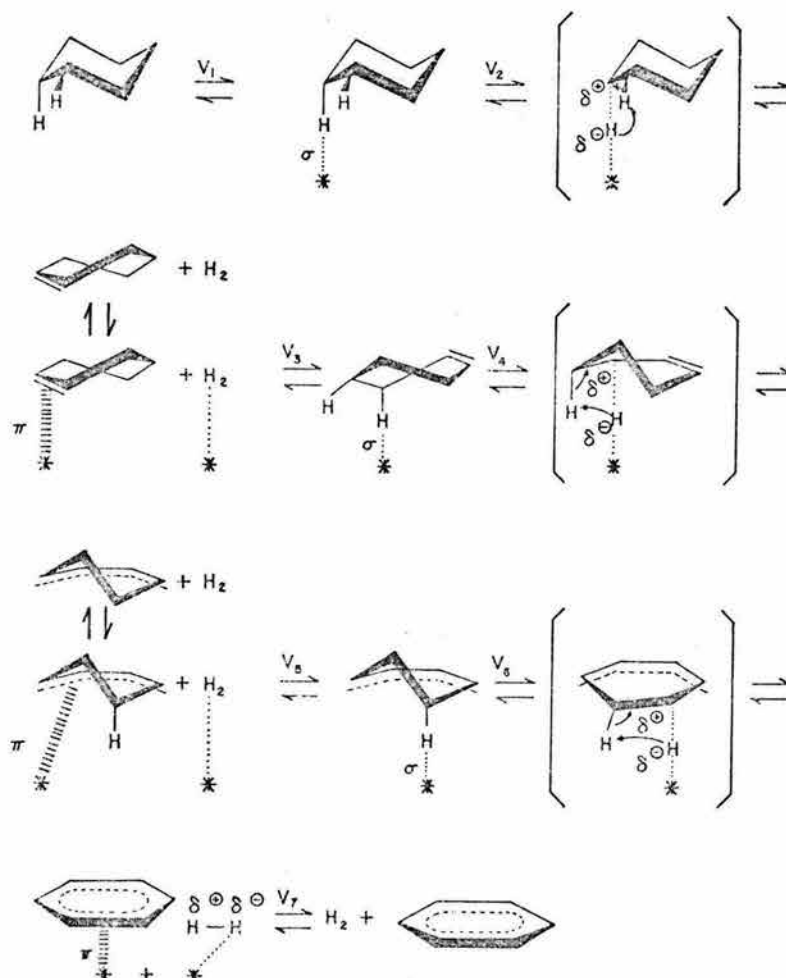


Figura 11. Mecanismo propuesto para la deshidrogenación de ciclohexano mediante desplazamientos alternados sigma - pi.

De este mecanismo queremos resaltar las siguientes hipótesis:

Cuando el ciclohexano se adsorbe sobre un clúster de platino se induce una carga negativa neta sobre un átomo de hidrógeno, es decir, se da lugar a la formación de un hidruro; además se propone un alternancia en las formas de adsorción de los productos deshidrogenados a través de enlaces π , característicos de las ligaduras insaturadas, hacia enlaces tipo sigma (Pt-H principalmente), que favorecen el proceso de deshidrogenación.

Para realizar los cálculos, el catalizador se representó por un cluster octaédrico de 6 átomos de Pt. Se ha demostrado /55/ que esta estructura representa bien las características de un catalizador metálico. Este sitio de adsorción se relaciona con la cara (111) del Pt. En la siguiente figura, se dan las distribuciones de carga, tanto del cluster de Pt_6 como de la molécula de ciclohexano, debe notarse que cada átomo de carbono presenta una ligera carga negativa, mientras que todos los átomos de hidrógeno son a su vez ligeramente positivos.

Para estudiar la reacción de adsorción hicimos una serie de cálculos en los que el parámetro fundamental de variación es la distancia $\text{Pt}_1\text{-H}_1$ la cual se modifica en

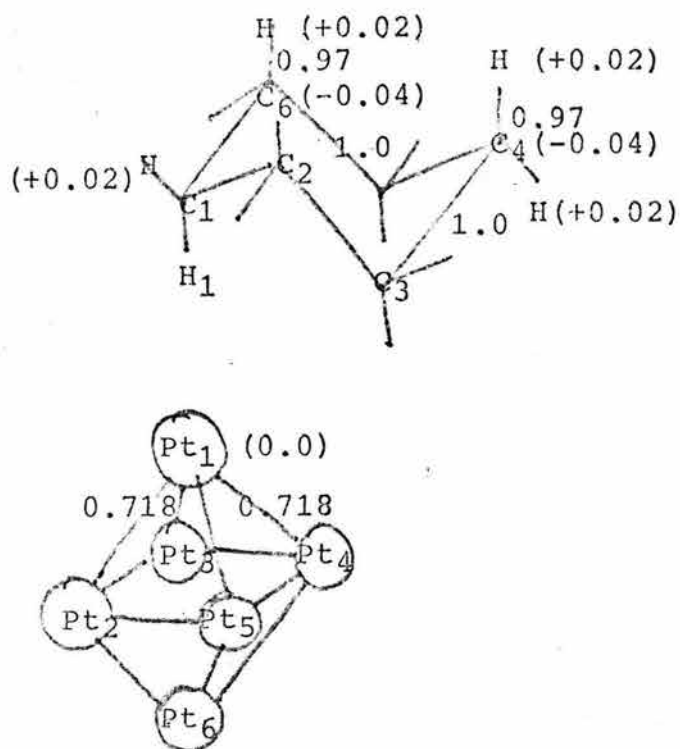


Figura 12. Ordenes de enlace y cargas netas de ciclohexano y un cluster de Pt (111).

diez decrementos de aproximadamente 0.2 \AA desde 3.5 a 1.6 . En la siguiente tabla se dan las variaciones en los órdenes de enlace y cargas de los átomos relevantes.

Tabla IV. Cambios en los ordenes de enlace y cargas netas de algunos átomos del sistema que representa la adsorción de ciclohexano sobre Pt (111)											
Etapa		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ordenes de Enlace	Pt ₁ -C ₁	.009	.044	.071	.117	.141	.148	.321	.235	.360	.465
	Pt ₁ -H ₁	.014	.069	.139	.164	.170	.155	.270	.462	.776	.915
	C ₁ -H ₁	.957	.958	.793	.757	.727	.816	.698	.496	.174	.162
Cargas Netas	C ₁	-.044	-.035	-.022	-.018	-.016	+.003	+.041	+.091	+.145	+.127
	H ₁	+.041	+.156	+.077	+.072	+.105	+.054	+.052	+.004	-.124	-.083

Nótese que el átomo H_1 inicialmente aumenta su carga positiva, pero gradualmente esta tendencia se invierte hasta adquirir una carga negativa. Es sorprendentemente grande la interacción entre los átomos Pt_1 y C_1 , considerando que existe un átomo de H interpuesto entre ambos. Este átomo de C a su vez, pierde su carga negativa y rápidamente se vuelve positivo. A la vez es de notar que los enlaces Pt-C y Pt-H están similarmente poblados, lo cual representa la capacidad del átomo de Pt de interactuar simultáneamente con el C y con el H. Es evidente la disminución del enlace C-H, todo esto está de acuerdo con la hipótesis de la formación de hidruros.

La interacción con los demás átomos de Pt es comparativamente despreciable, lo que apoya la suposición de que la adsorción se lleva a cabo sobre un solo sitio.

El desplazamiento pi-sigma de la olefina sobre el clúster de platino se estudió colocando una molécula de ciclohexeno sobre el platino en tres diferentes posiciones, las que se ilustran en la figura siguiente, en ella se representa un enlace típico de adsorción de tipo pi (a), así como la tercera posición (c) supone la situación final del desplazamiento, en donde se observa un enlace de tipo sigma, la segunda posición nos representa una situación inter

media, en esta figura se han incluido los valores de los órdenes de enlace y las cargas sobre los átomos.

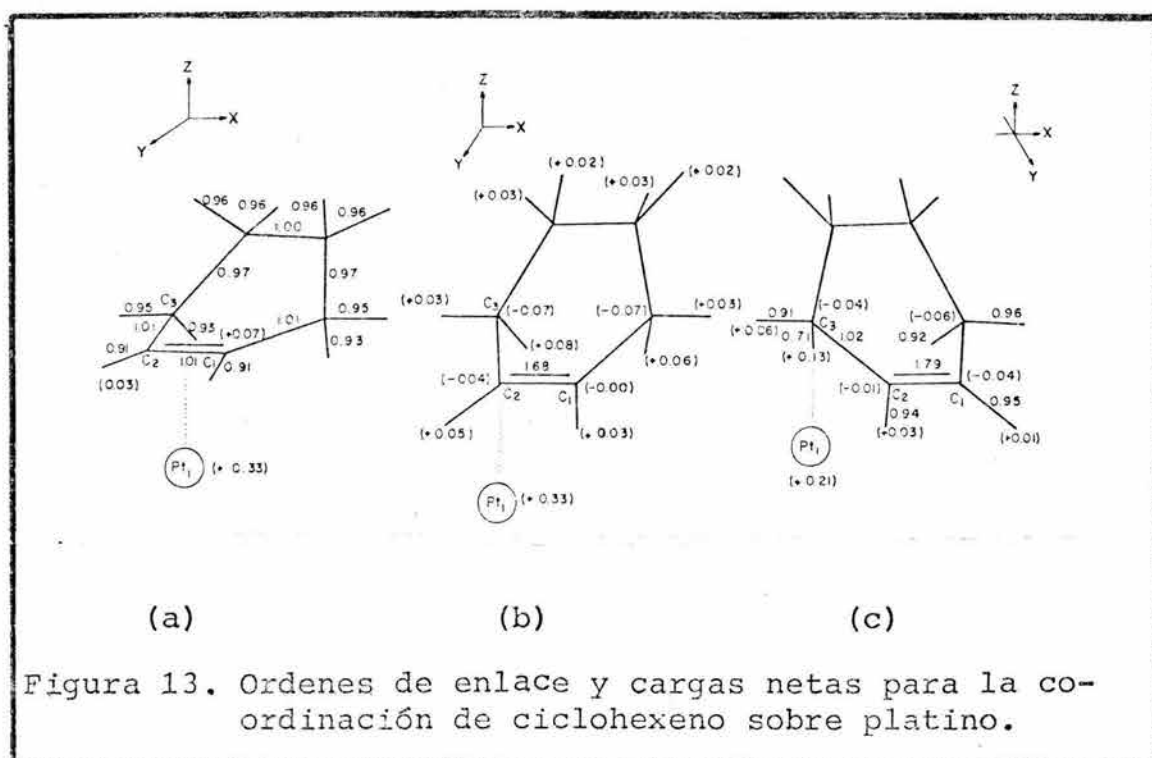


Figura 13. Ordenes de enlace y cargas netas para la coordinación de ciclohexeno sobre platino.

La estructura final del desplazamiento difiera en energía total de la estructura inicial, solamente por 4 kcal/mol, mientras que la barrera de activación total es de 12 kcal/mol. Esta barrera, si bien no es despreciable, no es prohibitivamente alta y permite la posibilidad de ir de un estado hacia el otro, este valor es bastante cercano al valor experimental que es de 14 a 17 kcal/mol /50/.

El desplazamiento pi-sigma de la molécula de ci-

ciclohexadieno no presenta ninguna barrera de activación, lo que permite suponer que el paso limitante de la reacción es la transformación ciclohexeno-ciclohexadieno.

En la siguiente tabla se dan las contribuciones dominantes de los orbitales moleculares asociados al enlace de coordinación en el mecanismo de desplazamiento del ciclohexeno, tanto para el enlace clasificado como tipo pi, como para el enlace sigma.

Tabla V. Contribuciones dominantes al HOMO para las dos posibles maneras de adsorción del ciclohexeno sobre un cluster de platino

Atomo	Configuración adsorbida									
	tipo pi					tipo sigma				
	Pt ₁	C ₁	Pt ₂	C ₂	Pt ₃	C ₃	Pt ₄	C ₄	Pt ₅	C ₅
Orbital Atómico	S	d _{xy}	d _{xy}	P _z	P _z	P _z	P _z	d _{xy}	P _z	P _z
Coefficiente	0.383	-0.472	-0.291	-0.22	-0.29	0.22	-0.29	0.456	-0.22	0.27

El mecanismo de desplazamientos alternados se puede aplicar igualmente a la reacción en sentido contrario, o sea, a la hidrogenación de benceno /56/.

4.3 Reaccion de Ziegler-Natta

a: Antecedentes experimentales

En 1955 Ziegler /58/ polimerizó etileno en condiciones suaves de presión y temperatura, obteniendo un polímero de mejor calidad que el obtenido hasta entonces con otros procesos. Poco después Natta /59/ obtuvo polipropileno cristalino estereoregular añadiendo un cocatalizador al catalizador utilizado por Ziegler.

Los catalizadores Ziegler-Natta se han definido como los productos de reacción entre dos grupos diferentes de compuestos metálicos:

- a: El Catalizador: Compuestos de elementos de transición del los grupos IV al VIII.
- b: El Cocatalizador: Compuestos como hidruros, alquilos o arilos de elementos de los grupos I al IV.

Los catalizadores Ziegler-Natta típicos son combinaciones de trietil-aluminio (AlEt_3) con tetracloruro o tricloruro de titanio (TiCl_4 , TiCl_3); formando el siguiente complejo ($\text{EtTiCl}_3 \cdot \text{AlEt}_2\text{Cl}$).

Los procesos de polimerización de olefinas pueden llevarse a cabo en medio homogéneo o heterogéneo, como se señala en la siguiente tabla, el polímero obtenido puede ser

gún las características de la reacción tener tres clases de arreglos estéricos, los cuales se esquematizan en la siguiente figura:

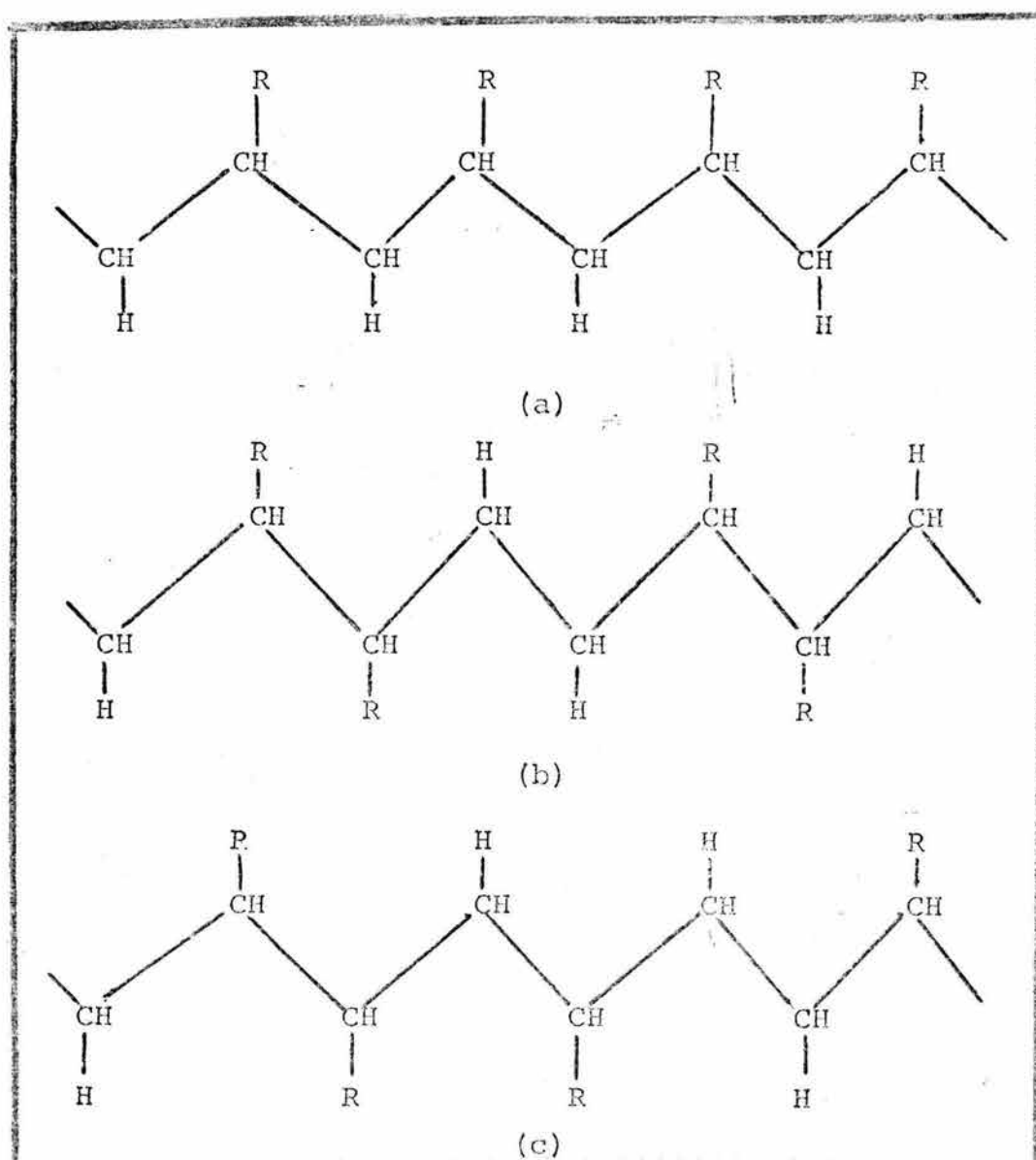


Figura 14. Posibles formas de polimerización del propileno, (a) isotáctico, (b) sindiotáctico (c) atáctico.

La pureza estérica del polímero se controla en cada caso por el estado físico del sistema catalítico, la temperatura, la presión y el solvente empleado. La estereoespecificidad de los polímeros de alfa-olefinas solamente se obtiene empleando catalizadores heterogéneos de cloruro de titanio y alquil aluminio /60/. La energía de activación observada es de 10 a 14 kcal/mol.

Usualmente el proceso de polimerización se divide en tres etapas: la iniciación, la propagación y la terminación.

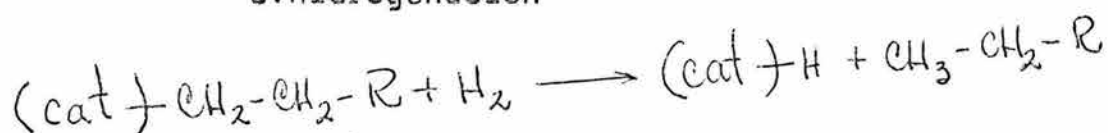
En la etapa de iniciación se realiza la activación del enlace π de la olefina a través de la formación de un complejo superficial del tipo del anión de Zeise /61/ este mismo tipo de estructura se ha determinado para otros complejos olefina-metal de transición /62/. En principio todos los átomos de Ti superficiales pueden participar como centros de polimerización. Y aunque se ha realizado la polimerización de etileno y propileno en presencia de un sistema catalítico formado exclusivamente de compuestos de metales de transición /63/, la adición de una cantidad mínima de alquil-aluminio aumenta considerablemente la velocidad de la reacción /64/, la cual sigue aumentando según aumenta la concentración del alquil-aluminio hasta un valor máximo,

después del cual no aumenta más /65/. Por lo tanto se consideran como sitios activos, solamente aquellos centros que - han sido activados por el alquil-aluminio.

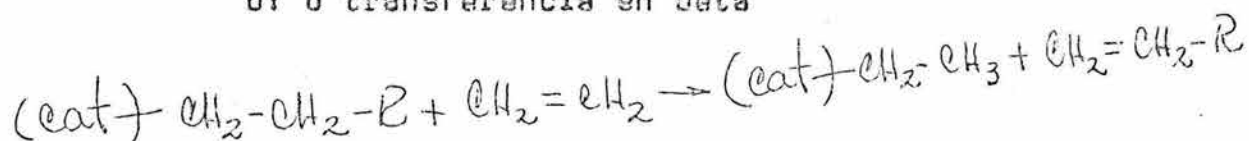
La etapa de propagación comprende la inserción repetida de la unidad monomérica en el enlace metil-alquilo.

La terminación del proceso de polimerización puede producirse por:

a: hidrogenación



b: o transferencia en beta



En ambos casos se conserva el centro activo. En la práctica industrial se utiliza hidrógeno como regulador del peso molecular del polímero /66/.

En general la polimerización de etileno es cinéticamente similar a la polimerización de propileno utilizando los mismos catalizadoras.

La eficiencia del centro activo /67/ es un resultado de:

- a: la naturaleza y estado de oxidación del metal de transición
- b: la naturaleza y número de ligandos de los otros grupos coordinados al metal de transición
- c: la naturaleza de los compuestos organometálicos y
- d: la morfología del catalizador.

b: Consideraciones acerca del mecanismo

La mayor parte de la literatura publicada sobre el proceso Ziegler-Natta se refiere a la aplicación y efectividad de las diferentes combinaciones de catalizador-cocatalizador, así como a las condiciones operacionales y del catalizador que mejoran el proceso industrial y que han dado origen a un gran número de patentes comerciales.

Las diferentes hipótesis que se han propuesto acerca del mecanismo a través del cual se lleva a cabo el proceso de polimerización caen dentro de una de las siguientes dos clases:

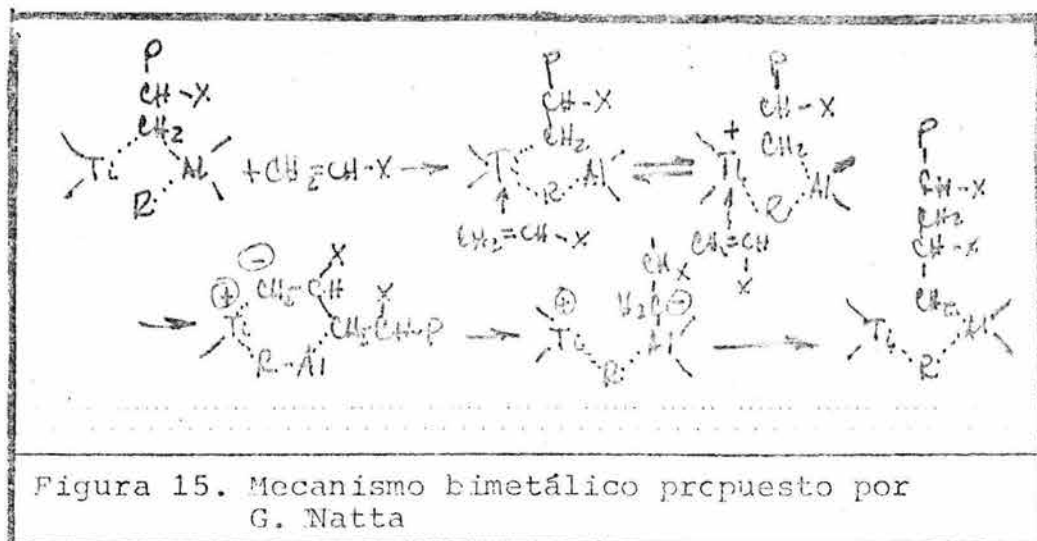
a: Aquellas hipótesis que proponen un mecanismo bimetalico, considerando necesaria la presencia al menos de dos átomos metálicos, con objeto de coordinar en uno de

ellos la molécula de monómero, mientras que en el otro se coordina el grupo alquilo y

b: Aquellas hipótesis en las que se propone que el mecanismo de polimerización se realiza efectivamente solamente sobre el metal de transición mientras que el otro metal se limita a actuar como promotor o activador.

Para que sea aceptable cualquiera de las hipótesis acerca del mecanismo, deberá tratar de explicar la estereoespecificidad de la reacción.

De los mecanismos bimetalícos propuestos /68/ sobresale el deducido por Natta /69/ que esquemáticamente se puede representar como



en este mecanismo la fuerza impulsora de la propagación es la deficiencia electrónica del complejo inicial; y explica adecuadamente la estereoespecificidad del polímero.

La suposición de que la reacción de crecimiento o propagación mediante un mecanismo monometálico se lleva a cabo en el metal de transición es apoyada fuertemente por la siguiente evidencia experimental:

Al disminuir la electronegatividad del metal de transición y utilizando el mismo compuesto alquil-aluminio, aumenta la velocidad de polimerización /70/ según la serie:



Por otro lado se ha observado la polimerización isotáctica de polipropileno /71/ utilizando $TiCl_3$ /amina como catalizador en ausencia de compuestos organometálicos.

Además se logró obtener polímeros semejantes a los obtenidos con catalizadores Ziegler-Natta con combinaciones de haluros de alquilo y haluros e hidruros de metales de transición o átomos libres de metales de transición.

c: Antecedentes teóricos

En 1964 Cosseé propuso un mecanismo para la etapa de propagación haciendo al mismo tiempo un tratamiento teórico cualitativo tipo CM, en el que se propone un modelo de coordinación de la olefina al metal de transición, así como también se hace un análisis de los orbitales moleculares más relevantes.

La base del mecanismo la constituye un ión octaédrico, en el cual una de las posiciones está vacante, y por lo tanto puede ser ocupada para coordinar la olefina, mientras que otra está ocupada por un grupo alquilo.

El mecanismo de reacción puede representarse como

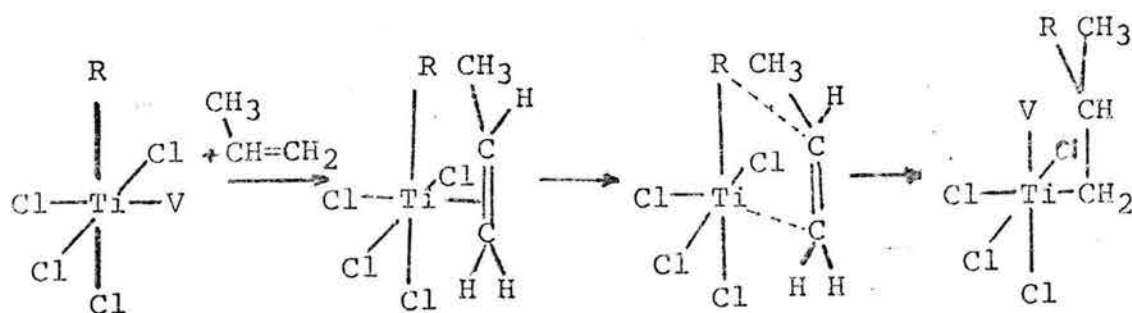


Figura 16. Mecanismo de Cossee para la reacción de Propagación. Nótese que la vacancia (V) cambia de posición.

La última estructura representaría el mismo complejo inicial, con una vacancia y una cadena alquílica dos átomos de C más larga, en donde se han intercambiado las posiciones relativas. Para justificar el crecimiento estereoregular de la cadena Cossee propone que el grupo alquilo regresa a su posición original.

El diagrama de OM que corresponde al complejo con la olefina coordinada pueda esquematizarse como:

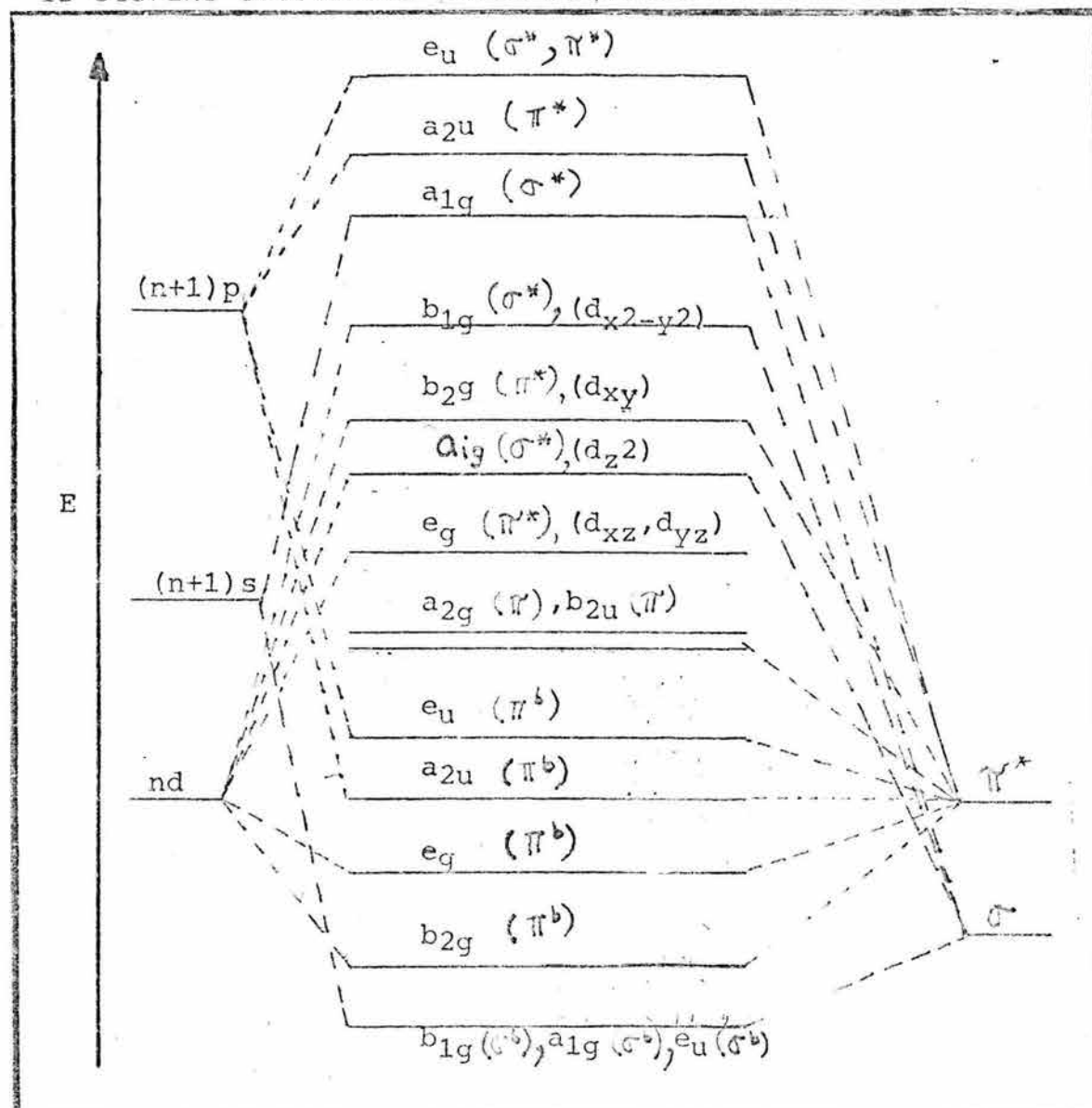


Figura 17. Diagrama de Orbitales Moleculares para complejos cuadro-planos y olefinas coordinadas.

Este diagrama representa la coordinación de la olefina tanto con un metal de transición con sus orbitales d

llenos, por ejemplo compuestos del tipo de las sales de Zeise, como con compuestos que contengan algunos de estos orbitales vacíos o parcialmente llenos. En el primer caso, cuando el metal de transición tiene sus orbitales d llenos, existe un efecto estabilizador por la retrodonación de los electrones hacia los orbitales del ligando. Estos electrones, que originalmente pertenecían a un orbital d, se combinan con el orbital π^* de la olefina para formar el orbital molecular $b_{1g}(\pi^b)$.

En el segundo caso, para los elementos sin o con pocos electrones en los orbitales d, el orbital b_{2g} estará vacío o semi-lleno, por lo que no existirá estabilización debido a la formación del enlace de retrodonación, sin embargo, el orbital b_{2g} tiene menor energía que los orbitales d originales, por lo que la diferencia de energía entre el orbital a_{1g} que representa al enlace metal-alquilo y b_{2g} se reduce apreciablemente, por lo tanto, es más fácil promover un electrón entre estos orbitales por excitación térmica, lo que provocaría la labilización del enlace metal-alquilo, por lo cual el radical alquilo puede moverse hacia la olefina, en el momento de la migración el orbital b_{2g} (olefina-metal) contiene cuando menos un electrón.

Armstrong, Perkins y Stewart /75/ hicieron una se

rie de estudios sobre el mecanismo de esta reacción y algunas otras moléculas relacionadas, utilizando una versión - modificada /76/ del método CNDO, el objetivo planteado por estos autores es aclarar específicamente algunos puntos sobre:

- a: La naturaleza de la 'vacancia' en el Ti.
- b: El enlazamiento entre el etileno y el tita
nio.
- c: La función del grupo AlR_2 .
- d: La fuerza impulsora que provoca la migración del grupo alquilo y
- e: La razón de la baja barrera de activación del proceso.

Se encontró que en el complejo inicial, antes de la coordinación de la olefina, el grupo alquilo se encuentra en una posición intermedia entre dos sitios octaédricos.

Del análisis de las poblaciones electrónicas del complejo inicial con la olefina coordinada se concluye que el enlace π^* de retrodonación es poco importante, difiriendo en esto del postulado de Cossee para quien este enlace es fundamental. El HOMO está constituido por el enlace Ti - alquilo, de los orbitales t_{2g} del titanio, dos de ellos per

manecen no-enlazantes, mientras que el tercero (dyz) interacciona con el sistema π del etileno, bajando por lo tanto su energía.

En este estudio se concluye además:

a: que en todo momento el grupo metilo y el etileno pueden permanecer enlazados al átomo de Ti a través de los diferentes orbitales d y por lo tanto no se requiere energía de activación por rompimiento de enlaces.

b: el orbital dyz actúa como un agente de transferencia que permite al grupo alquilo dejar su posición inicial y enlazarse con uno de los carbonos de la olefina

c: los cambios de energía en todo el proceso son menores.

La molécula de $TiCl_4$ aislada ha sido objeto de múltiples estudios con diversos enfoques teóricos /77/, cuyo objetivo principal ha sido reproducir el espectro fotoelectrónico experimental; en la siguiente tabla se comparan algunos de esos resultados:

Tabla VI. Espectro Fotoelectrónico del $TiCl_4$.						
Nivel	Valor Exp.	FR	PE	ED	TGZ	T
1 t_1	11.78	13.65	12.2	13.69	12.54	14.22
4 t_2	12.78	14.34	22.7	15.89	12.83	14.98
1 e	13.23	14.62	13.0	17.00	13.31	16.15
3 a_1	15.90	13.8	17.03	13.77	16.16
3 t_2	13.97	16.42	14.1	19.42	17.74	16.73

También se han calculado algunas especies donde los cloros ocupan posiciones octaédricas como en el catalizador sólido, estas son $TiCl_6^{3-}$ y $Ti_2Cl_{10}^{4-}$ /78,79/, en estos casos los niveles ocupados más altos corresponden a los orbitales d, que se encuentran bastante despoblados, como hemos señalado anteriormente, este factor es importante en el aspecto catalítico pues permite el movimiento de los ligandos sin que haya una verdadera ruptura de los enlaces /80/.

En el cálculo de haluros de metil-titanio /81/, los orbitales ocupados más altos, corresponden al enlace Ti C sigma, seguido en energía por los orbitales d del titanio y luego el orbital Ti-C sigma, por lo que se espera que el enlace Ti-C sigma sea energéticamente lábil, ya que los electrones pueden fácilmente ser excitados térmicamente a la banda d o al orbital Ti-C sigma.

Posteriormente Novaro, et al /82-84/, dan una explicación satisfactoria del proceso de oligomerización de etileno sobre un catalizador Ziegler-Natta, analizando desde la estructura del catalizador hasta la reacción de terminación de la cadena por una transferencia del hidrógeno en posición beta.

En este trabajo se confirma la suposición de Armstrong, et al., de que la posición más estable de la cadena

alquílica no es una posición octahédrica, sino trigonal-bipiramidal. Este complejo inicial tiene un electrón desapareado, según se ha detectado por ESR /85/. La coordinación del etileno es la que nos produce el cambio en la geometría del complejo y lo fuerza a adquirir una estructura octahédrica. La carga sobre el etileno al coordinarse aumenta de un valor de -0.28 a -0.32. El orbital dxz , al que se le asocia el electrón desapareado del catalizador original, juega un papel determinante en el mecanismo de propagación, pues según se acercan el etileno y el alquilo su participación aumenta, facilitando por lo tanto, el movimiento.

La olefina y el alquilo se encuentran, en todo momento, fuertemente enlazados al sitio catalítico, a través de los orbitales d , esto quizá sea la explicación de la baja barrera de activación en este tipo de procesos.

Con respecto a la abstracción del hidrógeno en posición beta, los cálculos coinciden con los resultados experimentales /86/ en que la presencia de una molécula de monómero tiene un efecto fundamental, pues se relaciona con la velocidad de transferencia de la cadena, y establece consecuentemente, el paso más lento de la reacción de oligomerización.

d: Estudio de la coordenada de reacción

Por la cantidad de estudios experimentales, industriales y teóricos que se han realizado, por la diversidad de productos que se obtienen, por los diferentes catalizadores que presentan el mismo comportamiento, podemos considerar a la reacción de Ziegler-Natta como una reacción clásica en catálisis.

Con el método IBMOL realizamos el estudio de una posible coordenada de reacción, planteando el modelo de esta coordenada en base a los estudios teóricos y experimentales previos. La confiabilidad de los resultados numéricos - está garantizada de cierta manera, pues el método pertenece a la categoría de los métodos ab-initio. Hasta donde hemos sabido ésta es la primera vez que se intenta un estudio con este tipo de método de un sistema catalítico, incluyendo todos los átomos que desde el punto de vista experimental están asociados con el sitio catalítico. Este estudio pretende, más que corroborar resultados espectroscópicos de especies moleculares conocidas, explicar los cambios químicos - sufridos por estas especies a lo largo del proceso catalítico, proponiendo las estructuras de los compuestos intermedios que generalmente tienen una vida media muy breve o bien, demasiado breve para ser detectada por técnicas espec

troscópicas. En este estudio se analizan las estructuras moleculares relacionadas con la coordinación del etileno al complejo catalítico y su subsecuente inserción en el enlace Ti-alquilo.

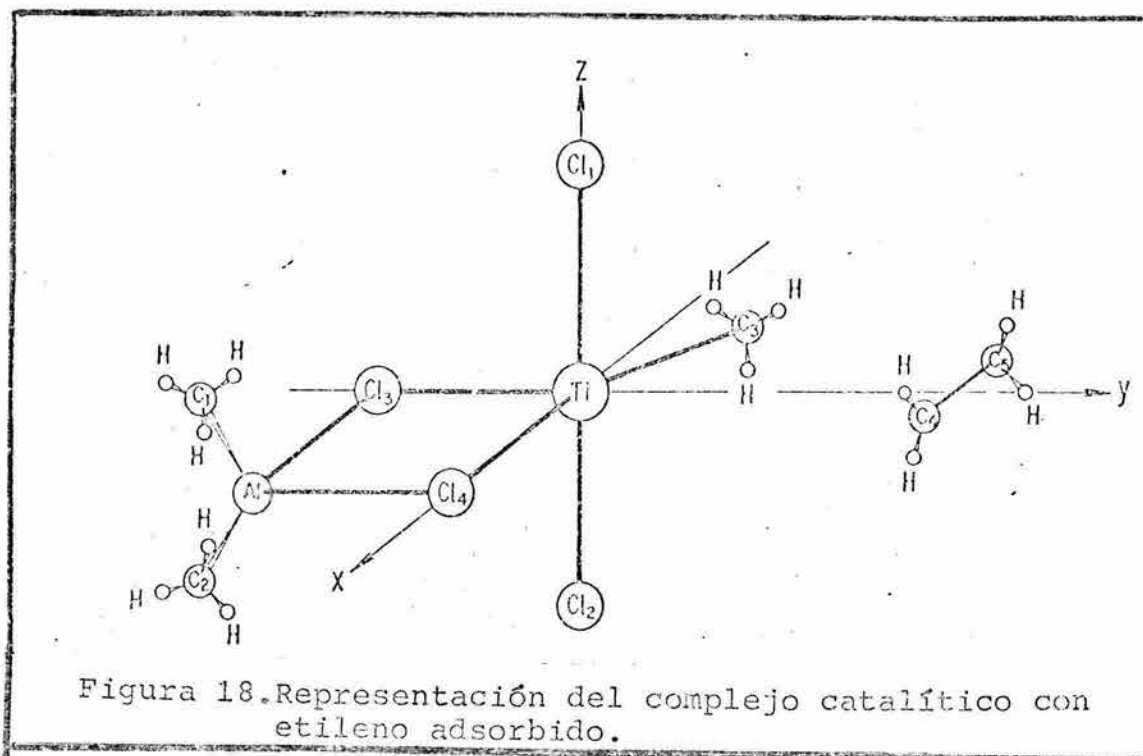
La información obtenida la podemos correlacionar por un lado con algunos datos experimentales de este proceso y por otra parte, con la naturaleza del fenómeno catalítico en general.

Los cambios químicos de este proceso se explican siguiendo la evolución de la energía total del sistema a través de las diferentes configuraciones que representan la coordenada de reacción, así como el cambio en las cargas atómicas, los eigenvalores y los eigenvectores de los orbitales más relevantes al proceso.

Desde un punto de vista novedoso se analizan también las energías de interacción individual entre los átomos o entre grupos de átomos.

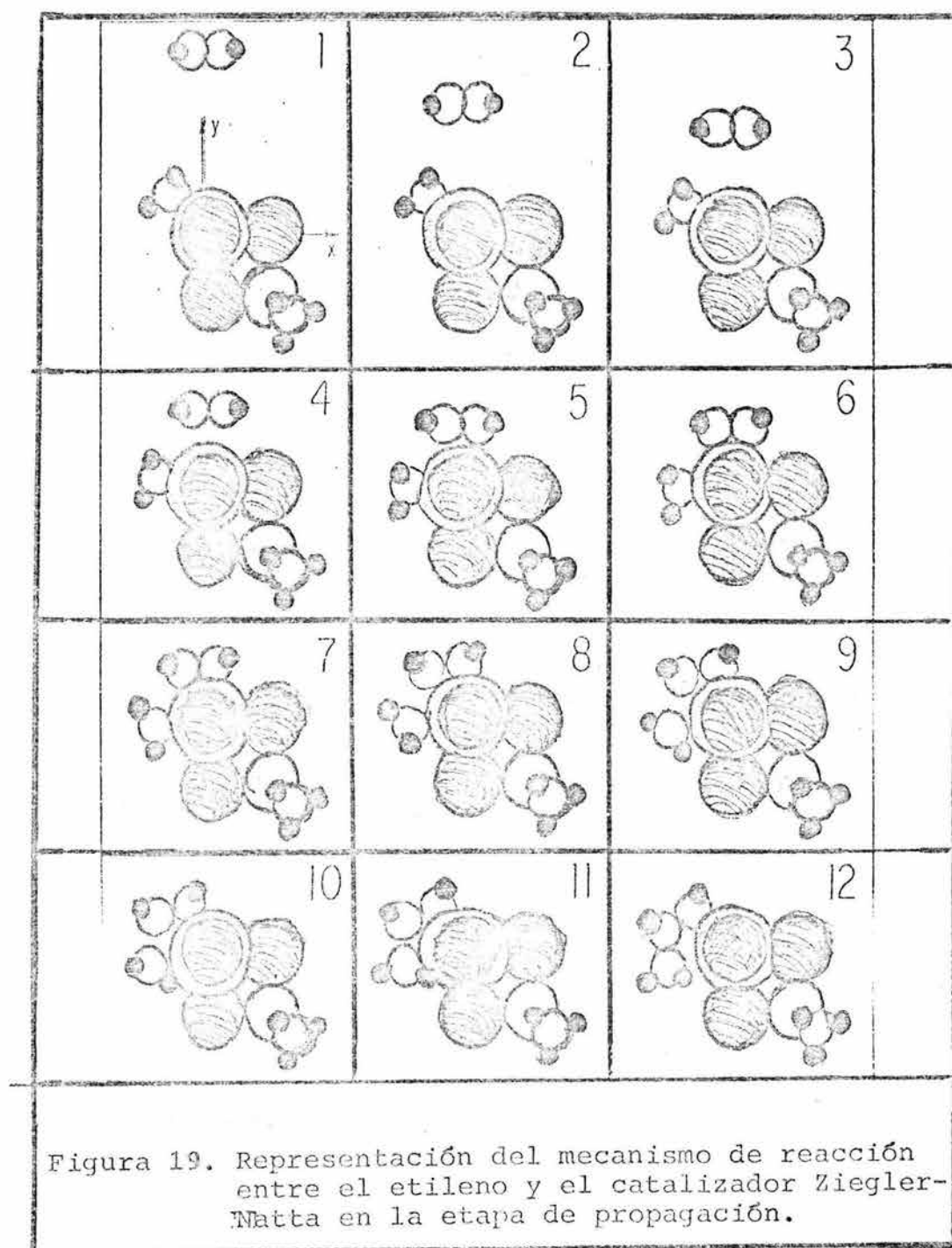
El modelo del complejo catalítico se esquematiza en la siguiente figura, donde puede verse que se ha tratado de incorporar la influencia del cocatalizador, el alquil-aluminio, sobre el sitio activo, los parámetros geométricos se tomaron semejantes a los determinados experimentalmente en compuestos análogos, algunos de los cuales se optimiza-

ron mediante una serie de cálculos /87/.

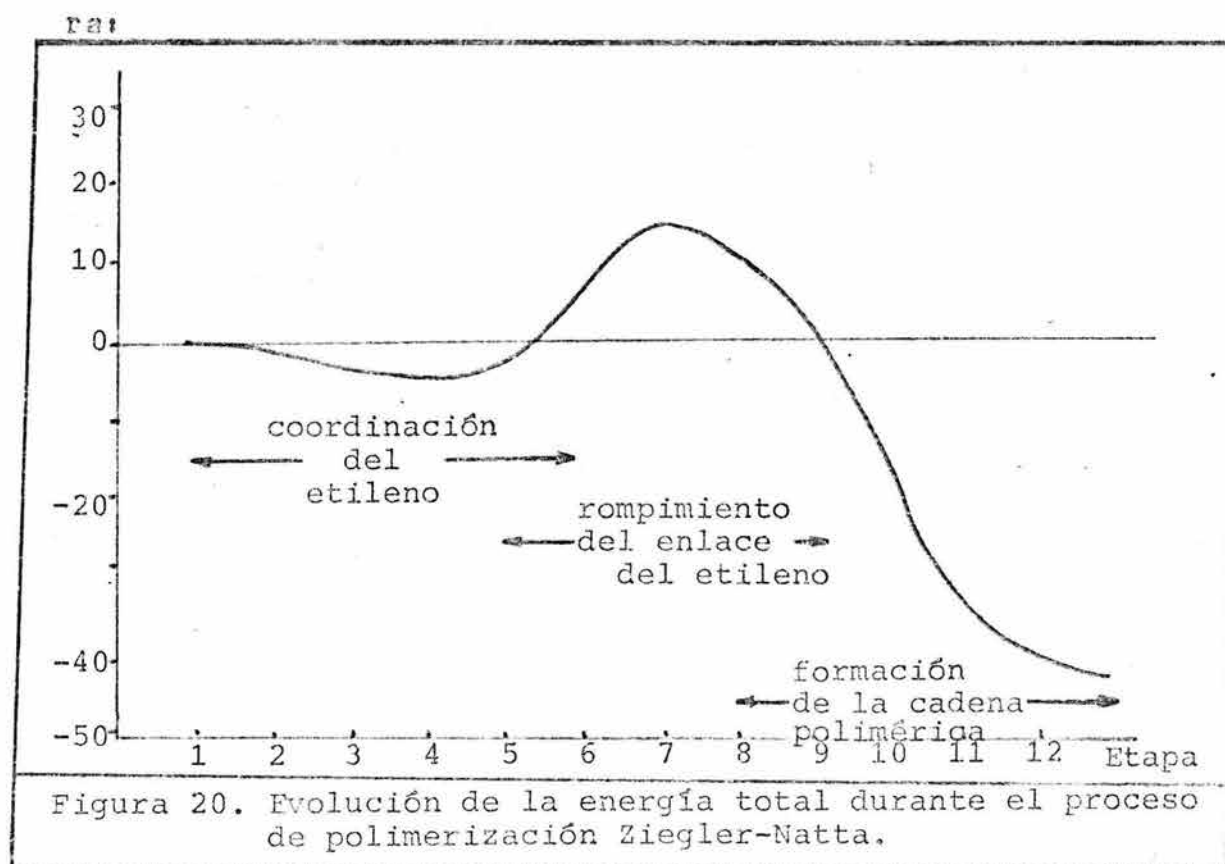


La coordenada de reacción se dividió en una serie de 12 pasos que representan desde el acercamiento de la olefina al catalizador original, su interacción con éste, y el proceso de inserción en el enlace Ti-alquilo. La estructura del complejo inicial contiene al grupo alquilo en una posición correspondiente a una configuración trigonal-bipiramidal, como puede verse en la figura que representa el paso 1 del proceso. En el momento que la olefina se acerca, el grupo alquilo es forzado a ocupar una posición cuasi-octahédrica, lo cual está representado en los pasos 1-5 de la si-

guiente figura:



El proceso de acercamiento del etileno es energéticamente favorable, como pueda verse en la siguiente figura:



La barrera de activación se atribuye al rompimiento del enlace π del etileno, el valor de esta barrera, contrariamente a lo que se esperaría para el rompimiento de un doble enlace, no es excesivamente alta; esto puede deberse a que al mismo tiempo que se está rompiendo un enlace, se están formando otros nuevos, permaneciendo constante el número total de ellos. El valor obtenido para la barrera es de 15 kcal/mol y se encuentra dentro del rango de valores expe

rimentales reportados /88/, los cuales para la energía de activación del proceso se encuentran entre 8 y 16 kcal/mol. Una vez que se ha superado esta barrera, la energía disminuye suavemente.

Los resultados fueron obtenidos utilizando un conjunto mínimo de funciones de base, generado a través de una optimización atómica /89/; el efecto de cambio de base se probó someramente y no se intentó evaluar los efectos de correlación electrónica, los cuales creemos no son tan importantes, debido a que el número total de enlaces permanece constante.

Aunque no se hizo un estudio completo de la superficie de potencial creemos que nuestros resultados puedan representar una descripción adecuada del proceso, sin embargo, aceptamos la posibilidad de alguna otra alternativa.

A pesar de que en los cálculos de tipo SCF, sólo la función de onda total y la energía total del sistema tienen significado físico definido, hemos hecho un análisis de la estructura de los orbitales moleculares que nos permite obtener mayor información y hacer algunas consideraciones adicionales acerca del proceso, este análisis se presenta resumido en una tabla en el artículo correspondiente, sólo queremos enfatizar el hecho de que algunos de estos orbitales reflejan sensiblemente los cambios químicos ocurridos.

De estos orbitales se singularizan particularmente el HOMO y el LUMO; que en general son importantes por la probabilidad de transiciones electrónicas. Sin embargo, en nuestro caso la diferencia de energía entre ambos orbitales es del orden de 0.3 a 0.4 u.e. como se representa en la siguiente figura, esta diferencia de energía es bastante grande como para permitir excitaciones de origen térmico.

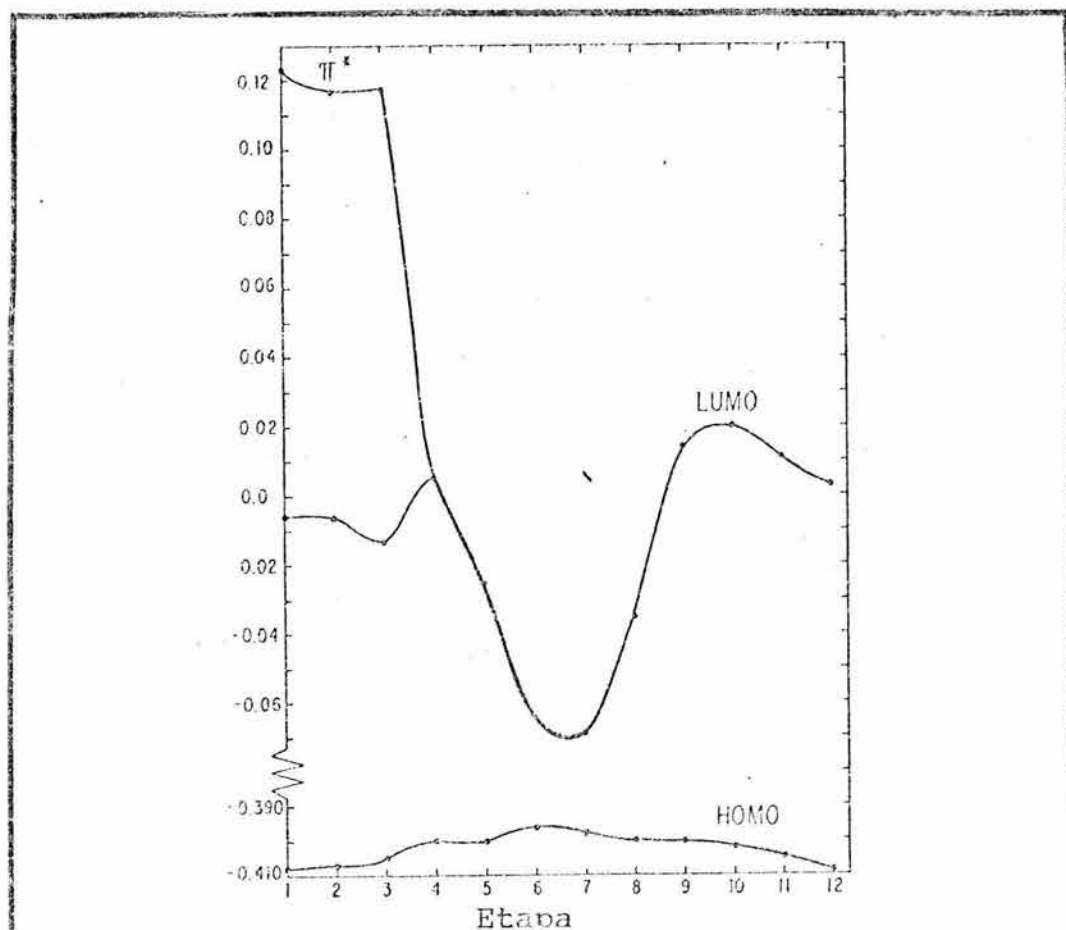
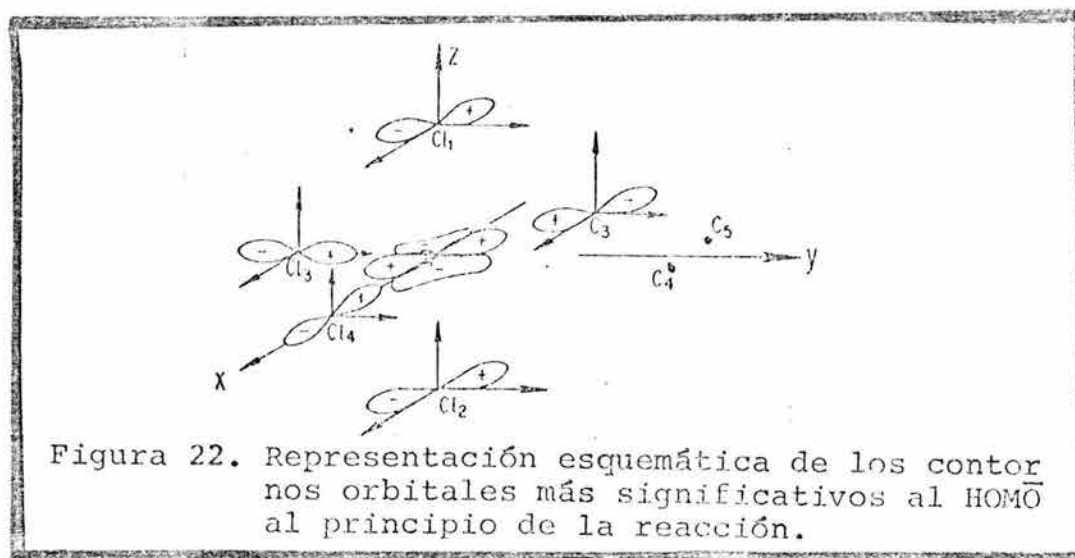


Figura 21. Energías Orbitales del HOMO, LUMO y del Orbital Virtual π^* . Nótese que este orbital pierde energía y se confunde con el LUMO durante una fase del proceso.

El HOMO está asociado principalmente con el enlace Ti-alquilo, mientras que el LUMO esencialmente representa este mismo enlace pero con carácter anti-enlazante. A esta característica enlazante-anti-enlazante es a la que atribuimos la labilidad del enlace que facilita la migración de el metilo por la entrada del etileno.

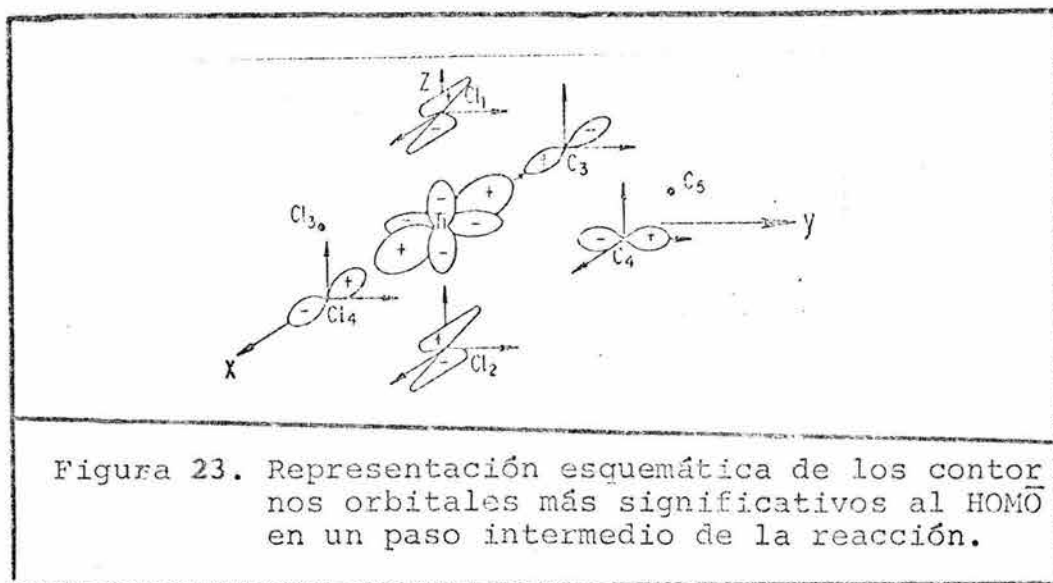
Una vez que el etileno se ha coordinado, el LUMO adquiere una gran contribución del enlace π^* , estabilizándose notablemente. Después que ha desaparecido el doble enlace, (pasos del 9 al 12), se reestablecen las contribuciones originales, pero esta vez con relación al enlace Ti-propilo.

El HOMO, al principio de la reacción tiene contribuciones dominantes de los orbitales s y d_{xy} del Titanio y de los orbitales p del Carbono del metilo, los cuales se mezclan adecuadamente como se ve en la siguiente figura:



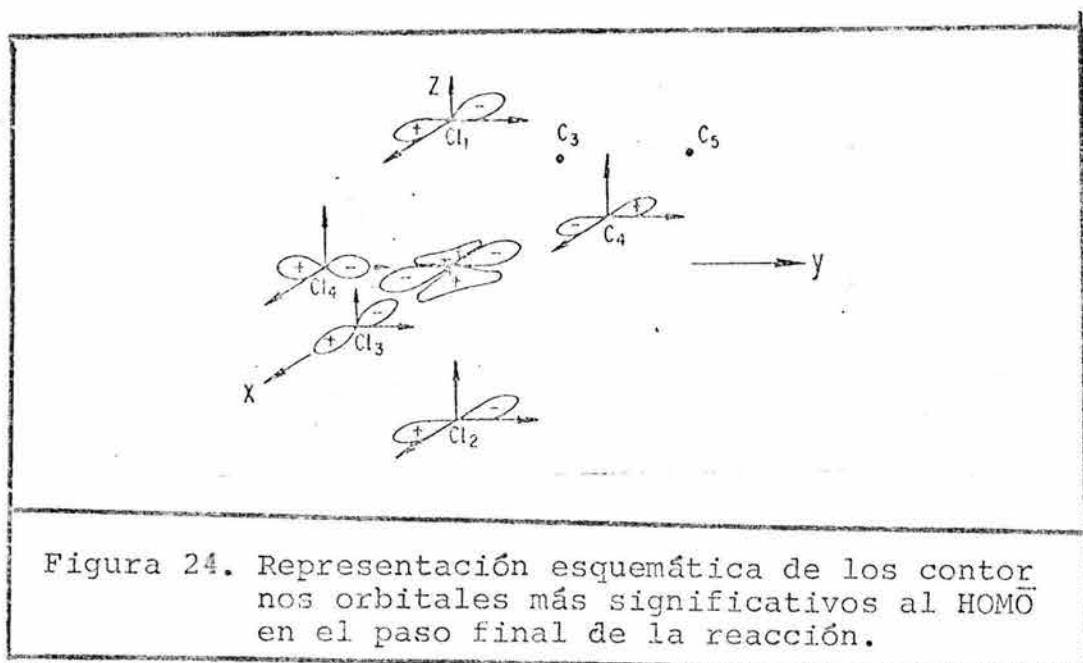
La atribución de este orbital al enlace Ti-Me es más o menos evidente, este orbital también recibe contribuciones de los orbitales p de los cloros.

Durante la fase de la coordinación del etileno, el HOMO aumenta ligeramente su energía, manteniendo esta tendencia en la etapa atribuida al rompimiento del doble enlace, pero se estabiliza nuevamente con la formación de la cadena de propilo, en esta etapa hay una fuerte interacción del Ti con uno de los átomos de C de la olefina, como se ve en la siguiente figura:



donde puede verse que se ha perdido la direccionalidad de la interacción del Ti, que ahora se mezcla tanto con la olefina como con el metilo.

Al final de la reacción el carbono de la olefina ha reemplazado totalmente al metilo, por lo que este orbital nuevamente representa al enlace Ti-alkilo, como puede verse en la siguiente figura:



Con respecto al LUMO es interesante representar el paso en que éste adquiere una fuerte contribución del orbital π^* . Lo cual se representa en la siguiente figura que corresponde al paso 6 del proceso, se puede ver como los orbitales p_y de los átomos de C de la olefina, que tienen carácter antienlazante entre sí, se mezclan positivamente con los dos lóbulos del orbital d_{xy} del Ti, justificando el

papel crucial que juega este átomo, tanto en la coordinación de la olefina como en el rompimiento de la doble ligadura.

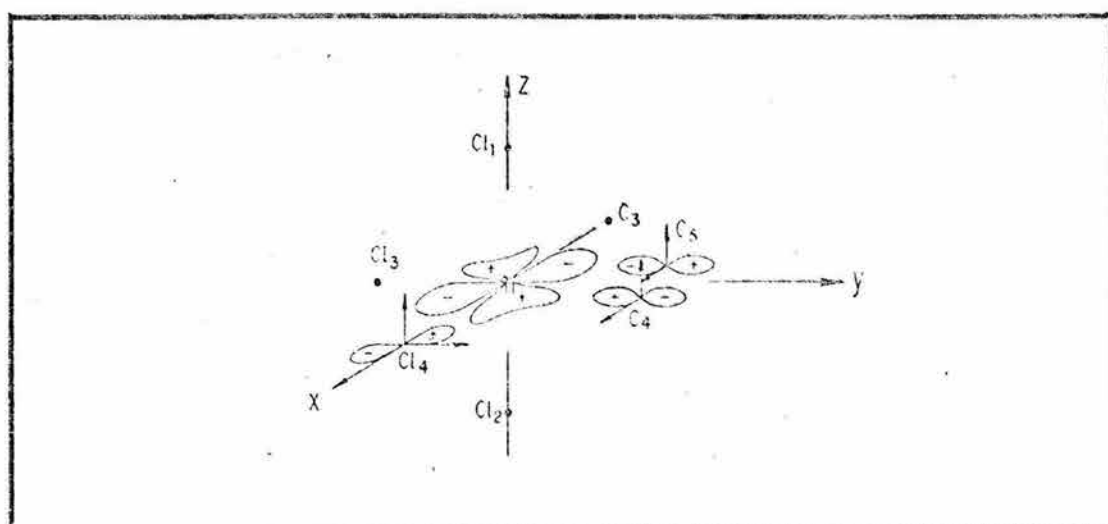


Figura 25. Representación esquemática de los contornos orbitales más significativos al LUMO en la etapa en que éste adquiere una fuerte contribución del orbital π^* .

Nótese en la figura 21 que el mínimo en la energía del orbital LUMO- corresponde al tope de la barrera de la figura 20 que previamente se identificó con el rompimiento del doble enlace.

Un análisis adicional del proceso lo podemos efectuar con los valores de las energías de interacción por pares; los cuales se determinan sobre las siguientes bases:

Suponiendo que la energía total de enlace de toda la molécula la podemos representar como:

$$ET_E = E_{Total} - \sum_A E(A)$$

que a su vez también representará:

$$ET_E = \sum_{AB} (V_{AB})$$

donde las sumatorias corren sobre todos los átomos de la molécula. $E(A)$ representa la energía de los átomos aislados y V_{AB} la interacción entre los átomos A y B. Dependiendo del valor de esta interacción V_{AB} nos representará un enlace si su valor es menor que un cierto valor umbral y una interacción no enlazante en cualquier otro caso.

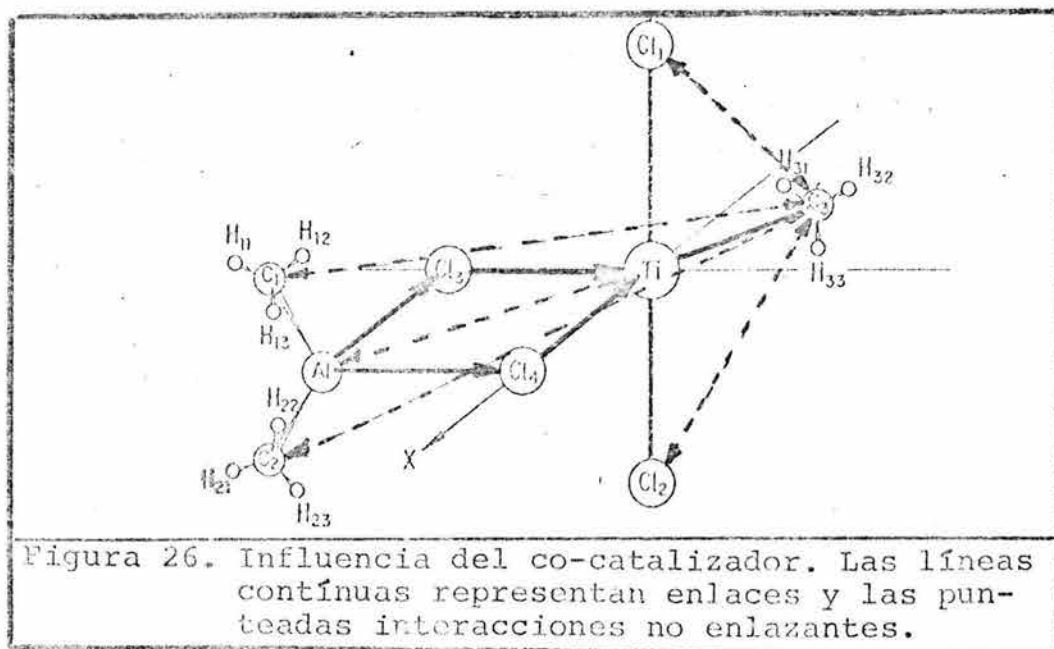
Una vez establecidas las bases anteriores procedamos primero a analizar al catalizador aislado; en la siguiente tabla se presentan las interacciones por pares entre los diferentes átomos que forman el complejo catalítico, las interacciones se agrupan según se trate de enlaces, interacciones atractivas o interacciones repulsivas.

Con los datos presentados en esta tabla tratamos de explicar el papel que desempeña el aluminio sobre el cen

tro activo,

Enlaces Par Energía	Int. Atractivas Par Energía	Int. No-enlaz. Par Energía	Inter. Repulsivas Par Energía
Al-C ₁ -0.419	Ti-C ₁ -0.106	Al-Ti 0.686	H's de CH ₃ -Ti 0.09
Al-C ₂ -0.419	Ti-C ₂ -0.106	C ₁ -C ₂ 0.297	C's de CH ₃ 's con Cl's 0.08
C ₁ -H ₁₁ -0.365	Al-Cl ₁ -0.671	Al-H ₁₁ 0.189	
C ₁ -H ₁₂ -0.355	Al-Cl ₂ -0.671	Al-H ₁₂ 0.168	
C ₁ -H ₁₃ -0.355	Al-C ₃ -0.062	Al-H ₁₃ 0.168	H's de CH ₃ -Al 0.07
C ₂ -H ₂₁ -0.355	C ₁ -H ₂₁ -0.010	Al-H ₂₁ 0.189	
C ₂ -H ₂₂ -0.355	C ₁ -H ₂₂ -0.609	Al-H ₂₂ 0.168	H's de CH ₃ -Al con Ti 0.05
C ₂ -H ₂₃ -0.355	C ₁ -H ₂₃ -0.059	Ti-H ₂₃ 0.168	
C ₃ -H ₃₁ -0.328	C ₂ -H ₁₁ -0.910	Ti-H ₃₁ 0.156	
C ₃ -H ₃₂ -0.338	C ₂ -H ₁₂ -0.009	Ti-H ₃₂ 0.159	Cl's de Cl-Al con Cl's de Cl-Ti 0.05
C ₃ -H ₃₃ -0.338	C ₂ -H ₁₃ -0.009	Ti-H ₃₃ 0.159	
Al-Cl ₃ -0.330	Cl ₂ -H ₃₂ -0.010	C ₃ -Cl ₁ 0.132	
Al-Cl ₄ -0.331	Cl ₁ -H ₃₃ -0.010	C ₃ -Cl ₂ 0.132	
Ti-Cl ₁ -0.354		C ₁ -C ₃ 0.117	Cl ₃ -Cl ₄ 0.04
Ti-Cl ₂ -0.354		C ₂ -C ₃ 0.117	Cl ₁ -Cl ₂ 0.03
Ti-C ₃ -0.384			H's de CH ₃ -Ti con Al 0.02
Ti-Cl ₃ -0.253			
Ti-Cl ₄ -0.253			

puediéndose postular la existencia de transferencia de carga hacia éste, la cual se esquematiza en la figura siguiente:



Este mismo tipo de análisis puede efectuarse no solamente entre pares de átomos, sino que también lo hacemos con diferentes grupos de átomos, caso en el cual la suma de las interacciones entre los átomos de un grupo nos representará su estabilidad relativa o autoenergía. La suma de las interacciones entre los átomos de grupos diferentes nos darán el valor de la interacción grupo-grupo. Los átomos pueden agruparse como por ejemplo en la tabla VIII donde las diagonales nos representan las auto-energías de los grupos y los elementos fuera de la diagonal las interacciones entre ellos.

Tabla VIII. Energías de Interacción por Grupos del Complejo $\text{TiCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{CH}_3)_3$

	a	b	c	d	e	f	g
a: CH_3 de $\text{CH}_3\text{-Ti}$	-0.138						
b: CH_3 's de $\text{CH}_3\text{-Al}$	0.108	-0.849					
c: $(\text{TiCl}_4 \cdot \text{Al})$	0.426	0.404	-1.056				
d: Ti+Cl 's de Ti-Cl-Al				-0.461			
e: CH_3 's+ Al+Cl 's de $\text{Ti-Cl}...$				0.092	-1.399		
f: Ti+Cl 's de $\text{Ti-Cl}...$						-0.678	
g: CH_3 's+ Al+Cl 's de Ti-Cl-Al						-0.259	-1.966

El grupo metilo que está directamente unido al Ti es menos estable que cualquiera de los otros metilos y si añadimos, como se presentó en la tabla VII, que el enlace Ti-C es menos fuerte que el enlace Al-C , podemos decir que este metilo está poco enlazado y por lo tanto es un grupo -

lábil o altamente reactivo.

En la siguiente figura se representa el cambio de algunas interacciones BEA durante el proceso:

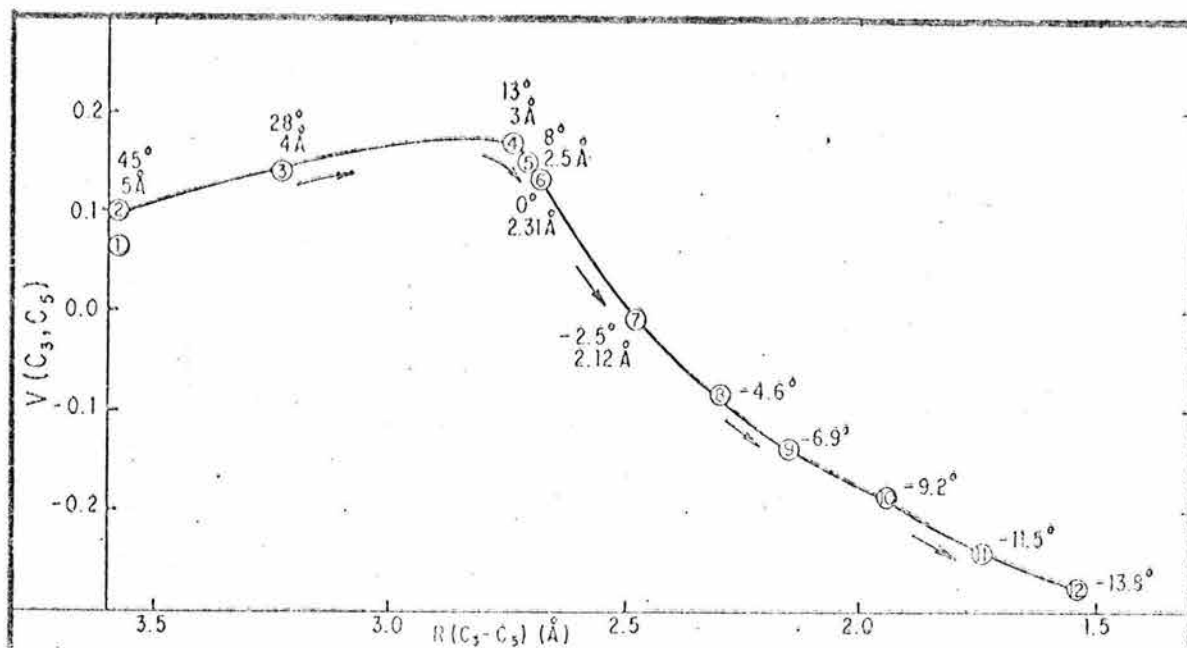
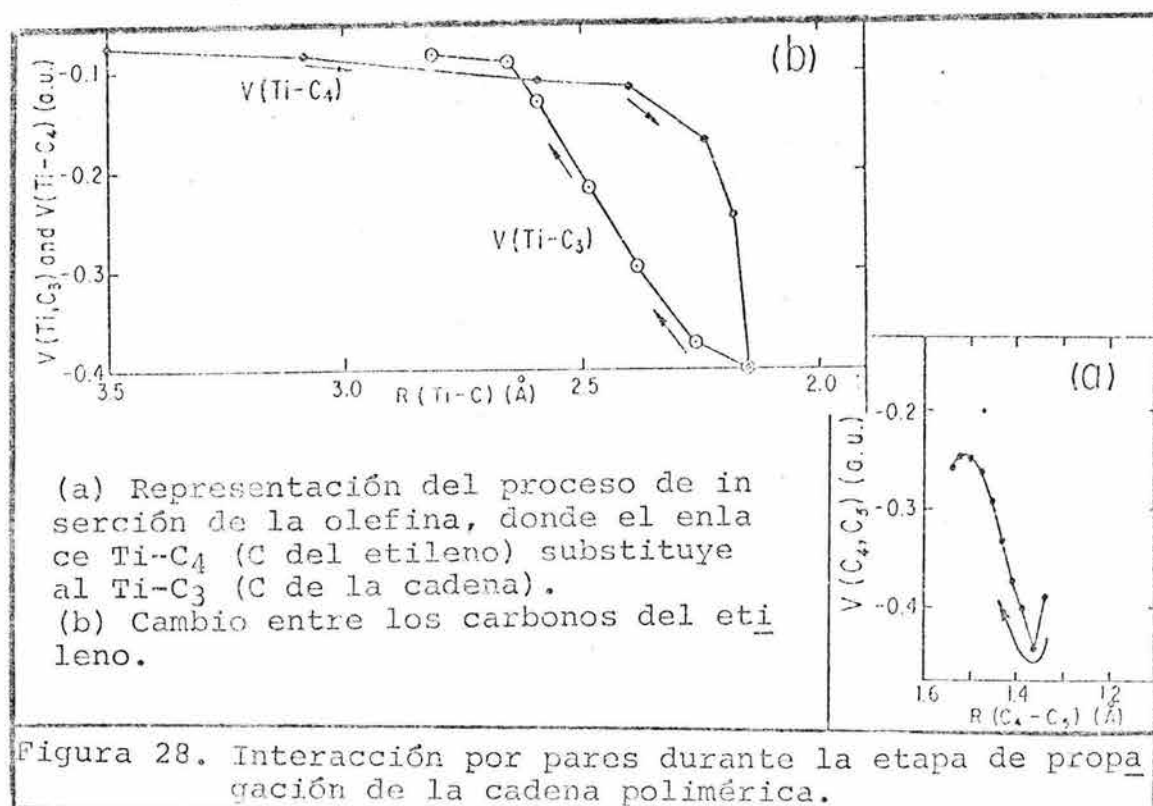


Figura 27. Interacción por pares entre uno de los carbonos del etileno entrante (C_5) y la cadena alquílica (C_3), a lo largo de todo el proceso.

Una tendencia a aumentar el valor numérico de la interacción significa que el enlace se debilita o que existe cierta repulsión, como por ejemplo, vemos el caso de la interacción entre C_3 y C_5 , en la etapa de acercamiento del etileno a la esfera de coordinación del Ti (pasos del 1 al 4 del proceso), por otra parte, si el valor disminuye el enlace puede considerarse más fuerte, como vemos el caso de $V(Ti, C_4)$ que representa el enlace del Ti con uno de los car

bonos de la olefina, al principio del proceso este enlace es semejante al enlace del Ti con el otro C de la olefina (C_5), pero una vez coordinado el etileno, la situación es diferente con respecto a los carbonos y el enlace $V(C_5, C_5)$ del paso 7 en adelante nos representa la integración de la cadena de propilo.

Podemos relacionar el valor de estas interacciones con la distancia entre los átomos, obteniendo gráficas como las siguientes:



las flechas indican el sentido de los pasos de inicial a final del proceso. En la primera de estas figuras

vemos como el enlace $\text{Ti}-\text{C}_3$ se desestabiliza a lo largo del proceso, mientras que el enlace $\text{Ti}-\text{C}_4$ se vuelve más fuerte, la distancia final $\text{Ti}-\text{C}_4$ (2.15 \AA) es igual a la distancia inicial $\text{Ti}-\text{C}_3$.

En el caso de la interacción $V(\text{C}_3, \text{C}_5)$ sigue una tendencia similar a la gráfica de la energía total, habiendo una repulsión que se convierte en atracción una vez que se ha pasado la barrera de activación del proceso (después del paso 7 de la coordenada de reacción).

Para las 12 etapas del proceso seleccionamos solamente algunos grupos cuyas interacciones podemos ver en la siguiente figura:

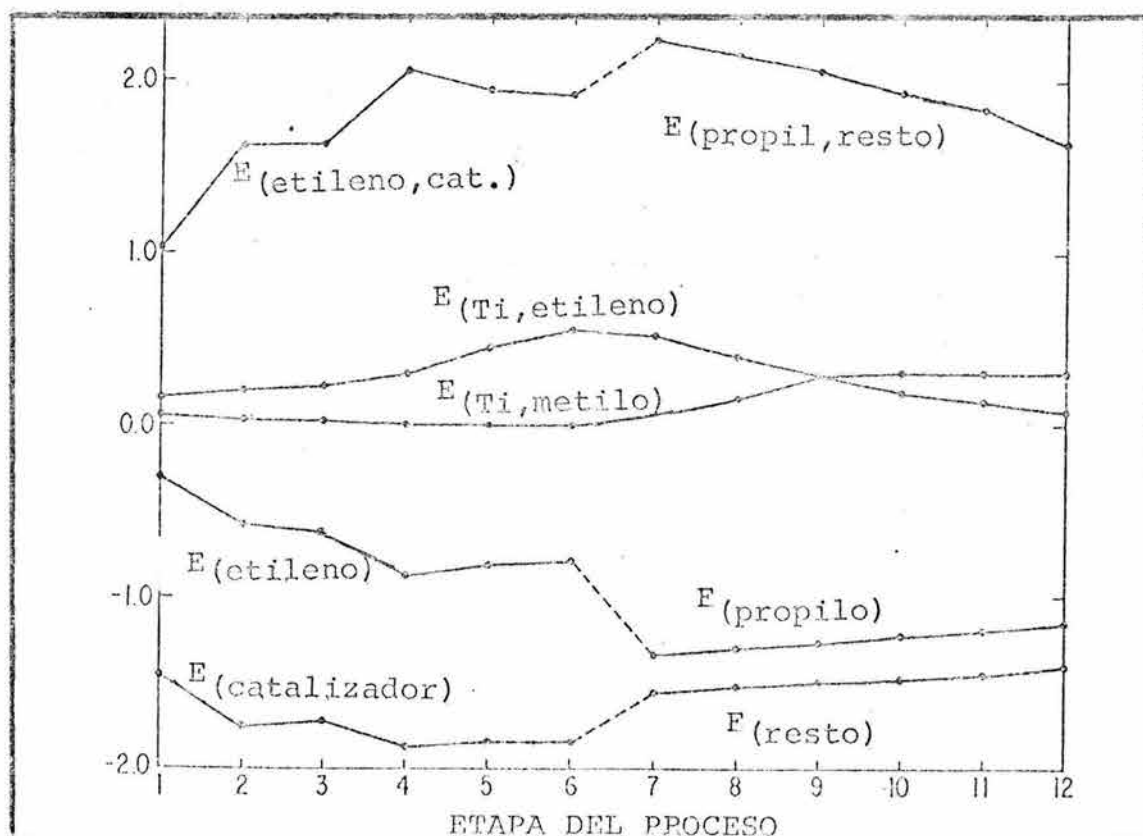


Figura 29. Algunas interacciones BEA como función de las diferentes etapas del proceso.

Puede notarse que el Ti y el metilo como grupos muestran una pequeña repulsión desde el principio de la reacción, la cual se hace mas evidente durante el curso de ésta.

Al inicio de la reacción el metilo y el etileno son dos especies químicamente independientes y durante el curso de esta se convierten en una sola entidad, el radical propilo. Por esta razón, en la gráfica anterior, hemos reportado para los seis primeros pasos las autoenergías de el etileno y del catalizador como grupos y su interacción correspondiente y del séptimo paso en adelante reportamos las autoenergías del radical propilo y de lo que queda del catalizador (denominado resto), así como su acción recíproca.

Podemos observar que la interacción del propilo con el resto del catalizador produce una cierta estabilización del sistema, mientras que la interacción del etileno con el catalizador es desestabilizadora, es decir, el etileno no tiende a ser coordinado permanentemente por el catalizador, sino más bien produce una cierta repulsión (efectiva sobre el grupo metilo, que es forzado a dejar su posición original e iniciar su migración según se estableció en la coordenada de reacción), esta repulsión se refleja -

también porque tanto el catalizador como el etileno como unidades independientes se vuelven más estables, justificando como una repulsión de capas cerradas, (vease $E(\text{etileno-catalizador})$ y $E(\text{etileno})$, $E(\text{catalizador})$).

Hemos intentado en este trabajo destacar los factores que consideramos relevantes en un estudio químico - cuántico de una coordenada de reacción, analizando cada uno de ellos paso a paso, incluyendo desde los que participan en la formación del sitio activo hasta los que pueden influenciar los resultados debido al método.

El esfuerzo computacional implicado ha sido considerable por lo cual proyectamos en un futuro cercano hacer este tipo de análisis aplicando las técnicas de pseudopotenciales.

A P E N D I C E A

METODO DE HARTREE-FOCK

Una manera de obtener la energía de los átomos y los electrones, se conoce como el método de Hartree-Fock. El principio es suponer que un electrón de un átomo se mueve en un campo de potencial que es un promedio esférico del campo generado por los demás electrones, y se resuelve entonces la ecuación de Schrödinger, permitiéndonos escribir la energía total del sistema en términos de las energías mono-electrónicas; todo esto bajo las limitaciones de la aproximación de Born-Oppenheimer y el menosprecio de los efectos relativísticos.

Las funciones de onda de Hartree-Fock, son soluciones de un sistema de ecuaciones integro-diferenciales, representan las mejores funciones radiales para un estado determinado y consisten de un producto anti-simetrizado de funciones de una sola partícula:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2n!}} |(\varphi, \alpha)^1 \dots (\varphi, \beta)^{2n}|$$

La aproximación analítica de estas funciones puede calcularse por el método desarrollado por Roothaan /90/, del cual sobresalen las siguientes características:

Las funciones monoeléctricas, u orbitales, forman un conjunto orto-normal:

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \int \dots \int \bar{\Phi} \Phi dV^1 \dots dV^{2n} = 1$$

pudiendo haber diferentes combinaciones de orbitales, sin que haya un cambio esencial en la función de onda total, esta función de onda total está normalizada y el valor esperado de la energía total estará dado por:

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \int \dots \int \bar{\Phi} H \Phi dV^1 \dots dV^{2n}$$

donde el Hamiltoniano total puede expresarse como:

$$H = \sum_{\mu} H^{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

por lo que el valor esperado se convierte en una suma de integrales sobre los diferentes orbitales, o sea,

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = 2 \sum_i H_i + \sum_{ij} (2 J_{ij} - K_{ij})$$

donde

$$H_i = \langle \varphi_i | H | \varphi_i \rangle$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i | J_j | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_j | J_i | \varphi_j \rangle$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i | K_j | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_j | K_i | \varphi_j \rangle$$

y

$$J_i(\mu) \varphi(\mu) = \left[\int \varphi_i^*(\nu) \varphi_i(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} dV_\nu \right] \varphi(\mu)$$

$$K_i(\mu) \varphi(\mu) = \left[\int \varphi_i^*(\nu) \varphi(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} dV_\nu \right] \varphi_i(\mu)$$

los operadores J_i y K_i se denominan comunmente, Operador Coulómbico y Operador de Intercambio.

De las ecuaciones anteriores podemos obtener un operador, llamado Operador de Fock, que aplicado sobre cada uno de los orbitales minimiza la energía

$$F\varphi = E\varphi$$

donde F representa

$$F = H + \sum_i (2J_i - K_i)$$

es decir podemos escribir las ecuaciones de Hartree-Fock en forma de una ecuación secular

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} \epsilon_i) C_{\nu i} = 0$$

donde

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(i) \chi_{\nu}(i) d\tau$$

y los coeficientes $C_{\nu i}$, corresponderán a

$$\phi_i = \sum_{\mu} \chi_{\mu} C_{\mu i}$$

En resumen las ecuaciones de Hartree-Fock se resuelven de una manera iterativa hasta alcanzar la auto-consistencia en los orbitales y los coeficientes.

Los eigen-valores obtenidos al aplicar el operador de Fock a cada uno de los orbitales

$$F \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

corresponderá a la energía, ϵ_i , de ese orbital. Esta energía también es igual a la diferencia entre la energía total de Hartree-Fock ($E_{HF(n)}$) con el i -ésimo orbital ocupado y la energía total ($E_{HF(n-1)}$) con ese orbital desocupado, es decir,

$$\epsilon_i = \langle E_{HF(n)} \rangle - \langle E_{HF(n-1)} \rangle$$

este resultado se conoce como Teorema de Koopmans /91/.

Los méritos del método de Hartree-Fock son:

- a: Reduce el problema general de muchos cuerpos a un problema de un solo cuerpo.
- b: Satisface el principio de exclusión de Pauli, es decir, toma en cuenta la correlación de intercambio.
- c: Nos permite calcular, al menos aproximadamente, potenciales de ionización.

Las desventajas de este método son:

- a: Desprecia los efectos de correlación electrónica (repulsión coulombica mutua).
- b: Desprecia los efectos de relajación, que son importantes para cálculos de cantidades espectroscópicas y de potenciales de ionización.
- c: No es aplicable a sistemas diferentes de los atómicos, ya que, moléculas y sólidos no presentan simetría esférica.

Para sobrepasar estas limitaciones y poder resolver la ecuación de Schrödinger para moléculas, la alternativa más usual, es expandir los orbitales moleculares de Hartree-Fock como combinaciones lineales de orbitales atómicos, o método LCAO, que ya se ha descrito brevemente en el texto.

B I B L I O G R A F I A

- 1: Butt J.B., AIChE Journal 27 (1976) 1.
- 2: Sabatier P., 'La Catalyse en Chimie Organique'
Librairie Polytechnique, Paris (1913).
- 3: Taylor H.S., Proc. Roy. Soc., A 108 (1925) 105.
- 4: Grimley T.S., J. Vac. Sci. Tech., 8 (1971) 31;
'Molecular Processes on Solid Surfaces'
Mc Graw-Hill, N.Y. (1969);
'Progress in Surface and Membrane Science'
Academic Press (1975).
- 5: IUPAC. Information Bulletin #39, Agosto 1974.
- 6: Coudart R., Adven. Catal., 20 (1969) 153.
- 7: Siegbahn K., Nordling C., Fahlman A., Nordberg R.,
Hamrin K., Hedman J., Johansson G., Bergman T.,
Karlsson S.E., Lindgren I., Lindberg B., '
'ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Struc-
ture Studied by Means of Electron Spectroscopy'
Almqvist & Wiksels (1967).
- 8: Weber R.E., Peria W.T., J. Appl. Phys. 38 (1967) 4355.
Palmberg P.W., Rhodin T.N., J. Appl. Phys. 39 (1968) 2425.
Chang C.C., Surf. Sci., 48 (1975) 9.
- 9: Park R.L., Houston J.E., Surf. Sci., 26 (1971) 664.
- 10: Rhodin T.N., 'Electronic Structure and Reactivity of
Metal Surfaces', NATO Advanced Studies Inst.,
Namur, Belgium (1975). Lecture # 3.

- 11: Estrup P.J., Mc Rae E.G., Surf. Sci., 25 (1971) 1.
May J.W., Ind. Eng. Chem., 57 (1965) 19;
Advan. Catal., 21 (1970) 244.
- 12: Madey T.E., Yates J.T., Sandstrom G.R., Voorhoeve R.J.H.
'Treatise on Solid State Chemistry', Vol 6B,
Plenum (1976).
- 13: Blanco A.J., Linarte-Lazcano R., 'Catalysis',
Pub. 74 EM/170 IMP.
- 14: Linarte-Lazcano R., Pérez-Villagómez H.D., Ruiz-Vizcaya
M.E., V Symp. Iber. de Catal. Lisboa (1976),
(en prensa en Rev. Portuguesa de Química).
- 15: Burwell R.L., 'Catalysis: Progress in Research'
Plenum Press (1973).
- 16: Lye S.K., Comer R., 'Topics on Solid Surfaces', Vol IV,
Springer & Verlag (1974).
- 17: Van der Avoird A., Surf. Sci. 18 (1969) 159.
- 18: Jnasen L., 'Molecular Processes on Solid Surfaces'
Mc Graw Hill (1969).
- 19: Baetzold R.C., J. Catal., 29 (1973) 129.
- 20: Johnson K.H., Messmer R.P., J. Vac. Sci. Tech., 11 (1974)
236; Surf. Sci., 42 (1974) 341.
- 21: Grimley T.B., Proc. Phys. Soc. (London) 90 (1976) 751;
J. Vac. Sci. Tech., 8 (1971) 31.
- 22: Smith J.R., Ying S.C., Kohn W., Phys. Rev. Lett., 30:13
(1973) 610.

- 23: Anderson P.W., Phys. Rev., 124 (1961) 71.
- 24: Newns D.M., Phys. Rev., 178 (1969) 1123.
- 25: Schrieffer J.R., J. Vac. Sci. Tech., 9 (1972) 561;
Einstein T.L., Schrieffer J.R., Phys. Rev., B 7 (1973) 3629.
- 26: Gadzuk J.W., Surf. Sci., 43 (1974) 44.
- 27: Swope W.C., Schaefer H.F., Mol. Phys., 34:4 (1977) 1037
Herman K., Bagus P.S., Phys Rev., B 16 (1977) 4195.
Goddard W.A., Walch S.P., Rappe A.K., Upton T.H.,
Mellius C.F., J. Vac. Sci. Tech., 14 (1977) 416.
Guse M.P., Blint R.J., Kunz A.B., Int. J. Quantum Chem.,
XI (1977) 725.
- 28: Bauschlicher C.W., Bagus P.S., Schaefer H.F.,
IBM J. Res. Develop., 22:3 (1978) 213.
- 29: Grabowski W., Misono M., Yoneda Y., J. Catal., 47 (1977)
55.
Armstrong D.R., Fortune R., Perkins P.G., J. Catal., 45
(1976) 339.
Sasaki S., Kato H., Kanag H., Tarama K., Bull. Chem. Soc.
Japan 47:2 (1974) 377.
- 30: Schwarz K., Phys. Rev., B 5 (1972) 2466.
- 31: Berrondo M., Goscinsky G., Phys. Rev., 184 (1969) 10.
- 32: Li C.H., Connolly J.W.D., Surf. Sci., 65 (1977) 700.
Ellis D.E., Baerends E.J., Adachi H., Averill F.W.,
Surf. Sci., 64 (1977) 649.

- Messmer R.P., Knudson S.K., Johnson K.H., Daimond J.B.,
Yang C.Y., Phys. Rev., B 13:4 (1976) 1396.
- Batra I.P., Robaux O., Surf. Sci., 49 (1975) 653.
- Jones R.O., Jennings P.J., Painter G.S.,
Surf. Sci., 53 (1975) 409.
- 33: Melius C.F., Moskowitz J.W., Mortola A.P., Baillie M.B.,
Ratner M.A., Surf. Sci., 59 (1976) 279.
- 34: Halpern J., Harrod J.F., James B.R., J.A.C.S., 88 (1966)
5150.
- Osborn J.A., Jardine F.H., Young J.F., Wilkinson G.,
J. Chem. Soc., 2 (1966) 1711.
- Seiler J.C., Itatani H., J.A.C.S., 85 (1963) 1691.
- 35: Eley D.D., Catalysis 3 (1955) 49.
- Jardine F.H., Osborn J.A., Wilkinson G., J. Chem. Soc.,
A (1967) 1574.
- 36: Frankel E.N., Emken E.A., Peters H.M., Davison V.L.
Butterfield R.O., J. Org. Chem., 29 (1964) 329 .
- 37: Ugo R., Catal. Rev. Sci. Eng., 11:2 (1975) 225.
- 38: James B.R., 'Homogeneous Hydrogenation',
Wiley N.Y. (1973).
- 39: Nyholm R.S., 'Proc. Int. Conf. Catal., 3rd (1965) 25.
- 40: Cramer R.D., Lindsey R.F., Prewitt C.T., Stolberg U.G.,
J.A.C.S., 87 (1965) 658.
- 41: Halpern J., 'Proc. Int. Conf. Catal., 3rd (1965) 146.

- 42: Osborn J.A., Wilkinson G., Young J.F.,
Chem. Comm., (1965) 17.
- 43: Alderson T., Jenner E.L., Lindsey R.V., J.A.C
J.A.C.S., 87 (1965) 5638.
- 44: Chatt J., Duncanson L.A., J. Chem. Soc., (1953) 2939.
- 45: Linarte-Lazcano R., Tesis Doctoral, Lyon Francia.
- 46: Melius C.F., Chem. Phys. Let., 39:2 (1976) 287.
- 47: Martin D.S., Tucker M.A., Kossman K.J.,
Inorg. Chem., 4 (1965) 1682.
- 48: Messmer R.P., Iterrante L.V., Johnson K.H.,
J.A.C.S., 96 (1974) 3847.
- 49: Rest A.J., J. Organomet. Chem., 25 (1970) C30.
- 50: Dorling T.A., Moss R.L., J. Catal., 5 (1966) 111.
- 51: Maatman R.W., Mahaffy P., Hoekstra P., Addink C.,
J. Catal., 23 (1971) 105.
- 52: Haro J., Gómez R., Ferreira J.M.,
J. Catal., 45 (1976) 326.
- 53: Bassat J.M., Delmai-Imelik G., Primet M., Mutin R.,
J. Catal. 37 (1975) 22.
- 54: Sárkány A., Guczi Z., Tétényi P., J. Catal., 39 (1975) 181.
- 55: Gland J.L., Baron K., Somorjai G.A.
J. Catal., 36 (1975) 305.
- 56: Erkenlens J., Eggin-Du Bruck S.H.,
J. Catal., 15 (1969) 62.

- 57: Gland J.L., Somorjai G.A., Surf. Sci., 38 (1973) 157.
- 58: Ziegler K., Holzkam E., Breil H., Martin H.,
Angew. Chem., 67 (1955) 541.
- 59: Natta G., J. Polym. Sci., 34 (1959) 21.
- 60: Natta G., J. Polym. Sci., 48 (1960) 219.
- 61: Cossee P., Tetrahedron Lett., 17 (1960) 17;
J. Catal., 3 (1964) 80.
- 62: Basch H., J. Chem. Phys., 56 (1972) 441;
Saerends E.J., Ellis D.E., Ros P., Theor. Chim. Acta 27
(1972) 339;
Evans J.A., Russell D.R., Chem. Comm. (1971) 197.
- 63: Matlack A.S., Breslow D.S., J. Polym. Sci., A 3 (1965)
2853.
- 64: Ovenberg C.G., Diachkovsky F.S., Jarovitzky P.A.,
J. Polym. Sci., A 2 (1964) 4113.
Ovenberg C.G., Jarovitzky P.A., J. Polym. Sci., A 3
(1965) 1483.
- Yamasaki N., Sasaki K., Kambara S.,
J. Polym. Sci., B 2 (1964) 467.
- 65: Böhm L.L., Polymer 19 (1978) 553.
- 66: Bukatov G.D., Chumakovskii N.B., Zakharov V.A., Kuznetsov
G.I., Yermakov Y.I., Makromol. Chem. 178 (1977)
953.

- 67: Weissermel K., Chardron H., Barthold J., Diedrich B.,
Keil K.D., Rust K., Stranz H., Toth T.,
J. Polym. Sci. Symp., 51 (1975) 187.
- 68: Bastian D.H., Clauss K., Angew. Chem., Int. Ed. Engl.,
2 (1963) 704.
- 69: Natta G., J. Polym. Sci., 48 (1960) 219.
- 70: Karol F.J., Carrick W.L., J.A.C.S., 83 (1961) 2654.
- 71: Boor J., Polym. Lett., 2 (1964) 265.
- 72: Nelson J.H., Wheelock N.S., Gussachs L.C., Jonassen H.B.
J.A.C.S., 91 (1969) 7005.
Halloway C.D., Hulley G., Johnson S.F.G., Lewis J.,
J. Chem. Soc., A (1969) 53.
Hartley F.R., Chem. Rev., 59 (1969) 799.
- 73: Wunderlick J.A., Mallor D.P., Acta Cryst., 7 (1954) 130.
- 74: Stalick J.K., Ibers J.A., J.A.C.S., 92 (1970) 5333.
- 75: Armstrong D.R., Perkins P.G., Stewart J.J.P.,
J. Chem. Soc. (Dalton) (1972) 1972.
- 76: Armstrong D.R., Perkins P.G., Stewart J.J.P.,
J. Chem. Soc., A (1971) 3654.
- 77: Truax D.R., Geer J.A., Ziegler T., J.C.P. 59 (1973) 6662.
Tondello E., Inorg. Chim. Acta, 10 (1974) 65.
Becker C.A.L., Dahl J.P., Theor. Chim. Acta, 14 (1969) 26.
Fenske R.F., Radtke D.P., Inorg. Chem. 7 (1968) 479
Parameswaran T., Ellis D.E., J.C.P., 58 (1973) 2088.

- 78: Rösch N., Johnson K.H., J. Mol. Catal., 1 (1975) 395.
- 79: Armstrong D.R., Perkins P.G., Stewart J.J.P.,
Rev. Roumaine Chim., 19:11 (1974) 1695.
- 80: Armstrong D.R., Novaro O., Ruiz-Vizcaya M.E., Linarte R.,
J. of Catal., 48 (1977) 8.
- 81: Armstrong D.R., Perkins P.G., Stewart J.J.P.,
Rev. Roumaine Chim., 20:2 (1975) 177.
- 82: Novaro O., Chow S., Magnouat P., J. Catal., 41 (1976) 91.
- 83: Novaro O., Chow S., Magnouat P., Polym. Lett., 13 (1975)
761.
- 84: Novaro O., Chow S., Magnouat P., J. Catal., 41 (1976) 131.
- 85: Eidels S., Beltrán V., IBP (Reporte Interno) IMP.
- 86: Henrici-Olivé G., Olivé S., Polym. Lett. 12 (1974) 39.
- 87: Giunchi G., Clementi E., Ruiz E., Novaro O.,
Istituto 'G. Donegani' Tech. Rep., DDC-772 (1977)
- 88: Natta G., Pasquon I., Advan. Catal., 11 (1959) 1.
Machon J.P., Hermet R., Hozeaux J.P.
J. Polym. Sci. Sym. 52 (1975) 107.
- 89: Giunchi G., Clementi E., Ruiz-Vizcaya M.E., Novaro O.,
Chem. Phys. Lett., 49:1 (1977) 8.
- 90: Roothaan C.C.J., Rev. Mod. Phys., 23:2 (1951) 69.
- 91: Koopmans T.A., Physica 1 (1933) 104.