



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO TEÓRICO DE LA INTERACCIÓN DE COMPUESTOS
NITROGENADOS Y AZUFRADOS CON MoS₂ MEDIANTE UNA
APROXIMACIÓN DE CÚMULO Y PERIÓDICA”**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA
MONSERRAT LANDA PÉREZ**

MÉXICO, D.F.

AÑO 2015





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNEZ

VOCAL: DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

SECRETARIO: DR. ISIDORO GARCÍA CRUZ

1er. SUPLENTE: DR. GERARDO OMAR HERNÁNDEZ SEGURA

2do SUPLENTE: DR. OLIVER MARTÍNEZ ANAYA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

EDIFICIO 27, CUBÍCULO 03 “PROGRAMA DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA MOLECULAR, DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO, INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO, MÉXICO, D. F. 07730

ASESOR DEL TEMA:

DR. ISIDORO GARCÍA CRUZ



SUSTENTANTE:

MONSERRAT LANDA PÉREZ



Índice General

Índice de Figuras	vi
Abreviaturas	xii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes.....	1
1.1.1 Perspectiva general.....	1
1.1.2 Perspectiva nacional	2
1.2 Normatividad de emisiones de S y N.....	3
1.3 Refinación del petróleo crudo	4
1.4 Hidrotratamiento, HDT	5
1.4.1 Descripción general del proceso de HDT	6
1.5 Hidrodesulfuración, HDS	7
1.6 Hidrodenitrogenación, HDN	10
1.7 Catálisis	12
1.8 Catálisis heterogénea	13
1.9 Catálisis heterogénea en HDT.....	14
1.10 Desactivación catalítica en HDT	15
1.11 Sulfuro de molibdeno, MoS ₂	17
1.11 Modelo de MoS ₂	17
1.13 Modelos de interacción sustrato-catalizador.....	20
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA TEÓRICA.....	24
2.1 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.....	24
2.2 Teoría de funcionales de la densidad, TFD.....	26
2.3 Funciones de base por orbitales moleculares.....	31
2.4 Funciones de base con polarización	32
2.5 Funciones de base que usan pseudopotenciales.....	32
2.6 Funciones de base numéricas.....	32
2.7 Determinación de las propiedades electrónicas	33
2.7.1 Energía del gap, E _g	34
2.7.2 Teorema de Koopmans	35

2.8 Análisis de población.....	36
2.8.1 Análisis de población por el método de Mulliken.....	37
2.8.2 Análisis de población por el método de Hirshfeld	38
2.9 Orden de enlace de Mayer.....	39
CAPÍTULO 3. OBJETIVO DEL TRABAJO	42
3.1 Objetivo general.....	43
3.1 Objetivos particulares.....	43
3.2 Hipótesis de trabajo.....	44
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL.....	45
4.1 Construcción del catalizador a base de MoS ₂	46
4.2 Construcción de los sustratos orgánicos nitrogenados y azufrados.....	48
4.3 Construcción del modelo de interacción sustrato orgánico-MoS ₂	49
4.4 Cálculos de estructura electrónica para los modelos considerados.....	51
4.4.1 Optimización de geometría	51
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
5.1 Modelo de catalizador, MoS ₂	54
5.1.1 Geometría optimizada.....	54
5.1.2 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y Gap Δ_{H-L}	58
5.1.3 Densidad de estados, DOS	60
5.1.4 Orbitales moleculares HOMO y LUMO	62
5.1.5 Análisis poblacional por cargas de Mulliken y mapas de densidad electrónica .	64
5.1.6 Orden de enlace de Mayer.....	67
5.2 Sustratos orgánicos azufrados y nitrogenados	68
5.2.1 Geometría optimizada.....	68
5.2.2 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y Gap Δ_{H-L}	73
5.2.3 Densidad de estados, DOS	75
5.2.4 Orbitales moleculares, HOMO y LUMO	77
5.2.5 Análisis poblacional por cargas de Mulliken y mapas de densidad electrónica .	80
5.2.6 Orden de enlace de Mayer.....	83

5.3 Interacción tipo π de los compuestos azufrados y nitrogenados con MoS ₂	85
5.3.1 Geometría optimizada de BT, DBT y 4,6-DMDBT con MoS ₂	85
5.3.2 Geometría optimizada de Py, Q y Ac con MoS ₂	88
5.3.3 Geometría optimizada de Pir, In y Cz con MoS ₂	91
5.3.4 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y Gap Δ_{H-L} de la interacción	94
5.3.5 DOS de la interacción	96
5.3.6 HOMO, LUMO de BT, DBT y 4,6-DMDBT con MoS ₂	98
5.3.7 HOMO, LUMO de Py, Q y Ac con MoS ₂	100
5.3.8 HOMO, LUMO de Pir, In y Cz con MoS ₂	102
5.3.9 Cargas de Mulliken y mapas de densidad de carga de BT, DBT y 4,6-DMDBT con MoS ₂	104
5.3.10 Análisis poblacional por cargas de Mulliken y mapas de densidad de Py, Q y Ac con MoS ₂	107
5.3.11 Análisis poblacional por cargas de Mulliken y mapas de densidad de Pir, In y Cz con MoS ₂	110
5.3.12 Orden de enlace de Mayer de la interacción	114
5.3.13 Energía de interacción de los sustratos nitrogenados con MoS ₂	116
5.4 Interacción tipo σ de los compuestos azufrados y nitrogenados con MoS ₂	118
5.4.1 Geometría optimizada de BT, DBT y 4,6-DMDBT con MoS ₂	118
5.4.2 Geometría optimizada de Py, Q y Ac con MoS ₂	121
5.4.3 Geometría optimizada de Pir, In y Cz con MoS ₂	124
5.4.4 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y Gap Δ_{H-L} de la interacción	127
5.4.5 DOS de la interacción	129
5.4.6 HOMO, LUMO de BT, DBT y 4,6-DMDBT con MoS ₂	130
5.4.7 HOMO, LUMO de Py, Q y Ac con MoS ₂	132
5.4.8 HOMO, LUMO de Pir, In y Cz con MoS ₂	134
5.4.9 Cargas de Mulliken y mapas de densidad de carga BT, DBT y 4,6-DMDBT con MoS ₂	136
5.4.10 Cargas de Mulliken y mapas de densidad de carga de Py, Q y Ac con MoS ₂	138
5.4.11 Cargas de Mulliken y mapas de densidad de carga de Pir, In y Cz con MoS ₂	141
5.3.12 Orden de enlace de Mayer de la interacción	144
5.4.13 Energía de interacción de los sustratos orgánicos con MoS ₂	145

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	148
CAPÍTULO 7. ANEXOS.....	154
Anexo I.....	154
Anexo II.....	155
Anexo III.....	156
Anexo IV.....	157
CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA.....	159

Índice de Figuras

Figura 1.1 Emisiones de azufre a nivel mundial y regional	2
Figura 1.2 Esquema general del proceso de refinación	4
Figura 1.3 Integración del proceso de HDT de crudo pesado en un esquema de refinación	7
Figura 1.4 Efecto de la estructura de las moléculas azufradas en HDS	9
Figura 1.5 Mecanismo de reacción propuesto para la quinolina durante HDN	11
Figura 1.6 Curva de volcán que relaciona la conversión de DBT con los SMT	15
Figura 1.7 Modelo hexagonal de un cristalito de MoS ₂ , donde están expuestos el Mo y S en los bordes.....	18
Figura 1.8 Imágenes obtenidas por STM de un nanocristal de MoS ₂ : a) Activado en condiciones de sulfuración; b) Activado en condiciones de sulfo-reducción	19
Figura 1.9 Cúmulos de MoS ₂ : a) Estructura hexagonal, b) Estructura triangular, c) Modelo reportado por Ma y colaboradores	20
Figura 1.10 Interacciones del BT con una superficie de catalizador: a) Interacción σ , b) Interacción π	21
Figura 1.11 Modos de interacción del tiofeno con algunos metales de transición	22
Figura 2.1 Diferencia entre los niveles HOMO-LUMO finitos y la brecha de sistemas infinitos	34
Figura 3.1 Diagrama esquemático sobre la inhibición de un catalizador	43
Figura 4.1 Secuencia de construcción del modelo de MoS ₂ : a) Celda unitaria; b) Crecimiento de la celda unitaria; c) Supercelda con tres hojas finitas; d) Supercelda con una hoja finita; e) Supercelda con Mo ₁₀ S ₁₈ ; f) Celda unitaria con P1 del modelo Mo ₁₀ S ₁₈	47
Figura 4.2 Estructura final del modelo en cúmulo de Mo ₁₀ S ₁₈ : a) Vista frontal; b) Vista superior.....	48
Figura 4.3 Descripción de la generación del sustrato 4,6-DMDBT: a) Indol, molécula que se encuentra en la base de datos; b) Sustitución de N por S para generar BT; c) Adición de un anillo resonante de 6 C; d) Estructura final en cúmulo del 4,6-DMDBT; e) estructura final de celda del 4,6-DMDBT para la aproximación periódica.....	49
Figura 4.4 Modelos iniciales de interacción π del 4,6-DMDBT, vista de frente, lateral y superior: a) Modelo de cúmulo; b) Modelo periódico	50
Figura 4.5 Modelos iniciales de interacción σ del 4,6-DMDBT, vista de frente, lateral y superior: a) Modelo de cúmulo; b) Modelo periódico	50
Figura 5.1 Numeración asignada al MoS ₂ con una estructura no estequiométrica de Mo ₁₀ S ₁₈	55
Figura 5.2 Estructura optimizada de MoS ₂ en una estructura no estequiométrica de Mo ₁₀ S ₁₈ : a) Aproximación de cúmulo; b) Aproximación periódica	55
Figura 5.3 Estructura optimizada parcialmente del MoS ₂ en una estructura no estequiométrica de Mo ₁₀ S ₁₈ : a) Aproximación de cúmulo; b) Aproximación periódica	57
Figura 5.4 DOS de los sistemas periódicos de MoS ₂ : a) Completamente optimizado, b) Parcialmente optimizado	61
Figura 5.5 Contribución de átomos de S y Mo a la DOS del MoS ₂ en una aproximación periódica	61
Figura 5.6 Forma de los orbitales HOMO y LUMO de cada modelo de MoS ₂ a partir de una estructura no estequiométrica de Mo ₁₀ S ₁₈	63
Figura 5.7 Mapas de densidad de carga electrónica de los modelos en cúmulo: a) Vista de frente del modelo completamente optimizado; b) Vista de frente del modelo parcialmente optimizado	66
Figura 5.8 Numeración asignada a los sustratos orgánicos: a) DBT y sus derivados; b) Cz y sus derivados; c) Ac y sus derivados	68
Figura 5.9 Sustratos orgánicos azufrados optimizados: a) BT; b) DBT; c) 4,6-DMDBT	72
Figura 5.10 Sustratos orgánicos nitrogenados optimizados: a) Py; b) Q; c) Ac	72

Figura 5.11 Sustratos orgánicos nitrogenados optimizados: a) Pir; b) In; c) Cz.....	73
Figura 5.12 DOS de sustratos azufrados.....	75
Figura 5.13 DOS de sustratos nitrogenados de la piridina y sus derivados	76
Figura 5.14 Dos de sustratos nitrogenados del pirrol y sus derivados.....	76
Figura 5.15 Despliegue gráfico de la aportación de electrones π en anillos 5M y 6M.....	77
Figura 5.16 Forma de los orbitales HOMO-LUMO de sustratos azufrados del benzotiofeno y sus derivados.....	78
Figura 5.17 Forma de los orbitales HOMO-LUMO de sustratos nitrogenados de la piridina y sus derivados.....	78
Figura 5.18 Forma de los orbitales HOMO-LUMO de sustratos nitrogenados del pirrol y sus derivados.....	79
Figura 5.19 Mapas de densidad electrónica: a) BT; b) DBT; c) 4,6-DMDBT	82
Figura 5.20 Mapas de densidad electrónica cúmulo: a) Py; b) Q; c) Ac.....	83
Figura 5.21 Mapas de densidad electrónica cúmulo: a) Pir; b) In; c) Cz	83
Figura 5.22 Estructuras optimizadas de la interacción tipo π MoS ₂ -sustrato orgánico azufrado, en una aproximación de cúmulo: a) BT; b) DBT; c) 4,6-DMDBT	85
Figura 5.23 Estructuras optimizadas de la interacción tipo π MoS ₂ -sustrato orgánico azufrado, en una aproximación periódica: a) BT; b) DBT; c) 4,6-DMDBT.....	86
Figura 5.24 Estructuras optimizadas de la interacción MoS ₂ -sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación de cúmulo: a) Py; b) Q; c) Ac.....	88
Figura 5.25 Estructuras optimizadas de la interacción MoS ₂ -sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica: a) Py; b) Q; c) Ac.....	89
Figura 5.26 Estructuras optimizadas de la interacción tipo π sustrato orgánico-MoS ₂ , en una aproximación de cúmulo: a) Pir; b) In; c) Cz.....	91
Figura 5.27 Estructuras optimizadas de la interacción tipo π sustrato orgánico-MoS ₂ , en una aproximación periódica: a) Pir; b) In; c) Cz.....	92
Figura 5.28 DOS de la interacción π entre el BT/MoS ₂ , Q/MoS ₂ , In/MoS ₂	97
Figura 5.29 DOS de los sustratos BT, Q, In, en interacción π con MoS ₂	98
Figura 5.30 Orbital molecular HOMO en la aproximación de cúmulo: a) BT/MoS ₂ ; b) DBT/MoS ₂ ; c) 4,6-DMDBT/ MoS ₂	99
Figura 5.31 Orbital molecular LUMO en la aproximación de cúmulo: a) BT/MoS ₂ ; b) DBT/MoS ₂ ; c) 4,6-DMDBT/ MoS ₂	99
Figura 5.32 Orbital molecular HOMO, en la aproximación periódica: a) BT/MoS ₂ ; b) DBT/MoS ₂ ; c) 4,6-DMDBT/ MoS ₂	100
Figura 5.33 Orbital molecular LUMO, en la aproximación periódica a) BT/MoS ₂ ; b) DBT/MoS ₂ ; c) 4,6-DMDBT/ MoS ₂	100
Figura 5.34 Orbital HOMO en la aproximación de cúmulo: a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ ; c) Ac/MoS ₂ ..	101
Figura 5.35 Orbital LUMO en aproximación de cúmulo: a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ ; c) Ac/MoS ₂	101
Figura 5.36 Orbital HOMO en la aproximación periódica a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ ; c) Ac/MoS ₂	102
Figura 5.37 Orbital LUMO en la aproximación periódica: a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ ; c) Ac/MoS ₂	102
Figura 5.38 Orbital HOMO en la aproximación de cúmulo: a) Pir/MoS ₂ ; b) In/MoS ₂ ; c) Cz/MoS ₂ ..	103
Figura 5.39 Orbital LUMO en la aproximación de cúmulo: a) Pir/MoS ₂ ; b) In/MoS ₂ ; c) Cz/MoS ₂ ..	103
Figura 5.40 Orbital HOMO en la aproximación periódica: a) Pir/MoS ₂ ; b) In/MoS ₂ ; c) Cz/MoS ₂ ...	103
Figura 5.41 Orbital LUMO en la aproximación periódica: a) Pir/MoS ₂ ; b) In/MoS ₂ ; c) Cz/MoS ₂	103
Figura 5.42 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación de cúmulo: a) BT/MoS ₂ ; b) DBT/MoS ₂ ; c) 4,6-DMDBT/MoS ₂	106

Figura 5.43 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación periódica: a) BT/MoS ₂ ; b) DBT/MoS ₂ ; c) 4,6-DMDBT/MoS ₂	106
Figura 5.44 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación de cúmulo: a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ , c) Ac/MoS ₂	109
Figura 5.45 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación periódica: a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ ; c) Ac/MoS ₂	110
Figura 5.46 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación de cúmulo: a) Pir/MoS ₂ ; b) In/MoS ₂ ; c) Cz/MoS ₂	113
Figura 5.47 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación periódica : a) Pir/MoS ₂ ; b) In/MoS ₂ ; c) Cz/MoS ₂	113
Figura 5.48 Estructuras optimizadas de la interacción tipo σ MoS ₂ -sustrato orgánico azufrado, en una aproximación de cúmulo: a) BT; b) DBT; c) 4,6-DMDBT	119
Figura 5.49 Estructuras optimizadas de la interacción tipo σ MoS ₂ -sustrato orgánico azufrado, en una aproximación periódica: a) BT; b) DBT; c) 4,6-DMDBT	119
Figura 5.50 Estructuras optimizadas de la interacción tipo σ MoS ₂ -sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación de cúmulo: a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ ; c) Ac/MoS ₂	122
Figura 5.51 Estructuras optimizadas de la interacción tipo σ MoS ₂ -sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica: a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ ; c) Ac/MoS ₂	122
Figura 5.52 Estructuras optimizadas de la interacción tipo σ MoS ₂ -sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación de cúmulo: a) Pir/MoS ₂ ; b) I/MoS ₂ ; c) Cz/MoS ₂	125
Figura 5.53 Estructuras optimizadas de la interacción tipo σ MoS ₂ -sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica: a) Pir/MoS ₂ ; b) I/MoS ₂ ; c) Cz/MoS ₂	125
Figura 5.54 DOS de la interacción tipo σ entre el BT/MoS ₂ , Q/MoS ₂ , I/MoS ₂	129
Figura 5.55 DOS de los sustratos BT, Q, In, en interacción tipo σ con MoS ₂	130
Figura 5.56 Orbital molecular HOMO en la aproximación de cúmulo: a) BT/MoS ₂ ; b) DBT/MoS ₂ ; c) 4,6-DMDBT/MoS ₂	131
Figura 5.57 Orbital molecular LUMO, en la aproximación periódica: a) BT/MoS ₂ ; b) DBT/MoS ₂ ; c) 4,6-DMDBT/MoS ₂	131
Figura 5.58 Orbital molecular HOMO, en la aproximación periódica: a) BT/MoS ₂ ; b) DBT/MoS ₂ ; c) 4,6-DMDBT/MoS ₂	132
Figura 5.59 Orbital molecular LUMO, en la aproximación periódica: a) BT/MoS ₂ ; b) DBT/MoS ₂ ; c) 4,6-DMDBT/MoS ₂	132
Figura 5.60 Orbital HOMO en la aproximación de cúmulo: a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ ; c) Ac/MoS ₂ ..	133
Figura 5.61 Orbital LUMO en la aproximación de cúmulo: a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ ; c) Ac/MoS ₂ ..	133
Figura 5.62 Orbital HOMO en la aproximación periódica: a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ ; c) Ac/MoS ₂	134
Figura 5.63 Orbital LUMO en la aproximación periódica: a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ ; c) Ac/MoS ₂ .	134
Figura 5.64 Orbital HOMO en la aproximación de cúmulo: a) Py/MoS ₂ ; b) In/MoS ₂ ; c) Cz/MoS ₂ .	135
Figura 5.65 Orbital LUMO en la aproximación de cúmulo: a) Py/MoS ₂ ; b) In/MoS ₂ ; c) Cz/MoS ₂ ..	135
Figura 5.66 Orbital HOMO en la aproximación periódica: a) Py/MoS ₂ ; b) In/MoS ₂ ; c) Cz/MoS ₂ ...	135
Figura 5.67 Orbital LUMO en la aproximación periódica: a) Py/MoS ₂ ; b) In/MoS ₂ ; c) Cz/MoS ₂	136
Figura 5.68 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación de cúmulo: a) BT/MoS ₂ ; b) DBT/MoS ₂ ; c) 4,6-DMDBT/ MoS ₂	138
Figura 5.69 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación periódica: a) BT/MoS ₂ ; b) DBT/MoS ₂ ; c) 4,6-DMDBT/ MoS ₂	138
Figura 5.70 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación de cúmulo: a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ ; c) Ac/MoS ₂	141

Figura 5.71 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación periódica: a) Py/MoS ₂ ; b) Q/MoS ₂ ; c) Ac/MoS ₂	141
Figura 5.72 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación de cúmulo: a) Pir/MoS ₂ ; b) In/MoS ₂ ; c) Cz/ MoS ₂	143
Figura 5.73 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación periódica: a) Pir/MoS ₂ ; b) In/MoS ₂ ; c) Cz/ MoS ₂	143

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Tipos de petróleo crudo en México.....	3
Tabla 1.2 Especificaciones del contenido permitido de agentes contaminantes en los combustibles en México	3
Tabla 1.3 Energía de ruptura de los enlaces C-S, C-O y C-N para el dibenzotiofeno, dibenzofurano, carbazol y sus derivados.....	10
Tabla 1.4 Clasificación general de agentes catalíticos.....	13
Tabla 4.1 Propiedades de la secuencia de construcción del modelo de Mo ₁₀ S ₁₈	47
Tabla 5.1 Distancias de enlace del MoS ₂ optimizado en una estructura no estequiométrica de Mo ₁₀ S ₁₈	56
Tabla 5.2 Distancias de enlace del MoS ₂ parcialmente optimizada, en una estructura no estequiométrica de Mo ₁₀ S ₁₈	57
Tabla 5.3 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap Δ_{H-L} del MoS ₂ en una estructura no estequiométrica de Mo ₁₀ S ₁₈	59
Tabla 5.4 Análisis poblacional de carga por Mulliken para el MoS ₂ completamente optimizado....	65
Tabla 5.5 Resultados del análisis poblacional de cargas por Mulliken para el MoS ₂ parcialmente optimizado	66
Tabla 5.6 Distancias de enlace del benzotiofeno, BT, y sus derivados en la aproximación de cúmulo	70
Tabla 5.7 Distancias de enlace de la Piridina, Py, y sus derivados en la aproximación de cúmulo	71
Tabla 5.8 Distancias de enlace del pirrol, Pir, y sus derivados en la aproximación de cúmulo	72
Tabla 5.9 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap Δ_{H-L} de los sustratos en una aproximación de cúmulo	74
Tabla 5.10 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap Δ_{H-L} de los sustratos en una aproximación periódica	74
Tabla 5.11 Análisis de población de Mulliken del BT, DBT y 4,6-EDMBT en aproximación de cúmulo.....	80
Tabla 5.12 Análisis de población de Mulliken de la Pir, Q y Ac, en aproximación de cúmulo	81
Tabla 5.13 Análisis de población de Mulliken del Pir, In y Cz, en aproximación de cúmulo	82
Tabla 5.14 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces de la interacción tipo π sustrato orgánico-catalizador, en una aproximación en cúmulo	87
Tabla 5.15 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces de la interacción tipo π sustrato orgánico-catalizador, en una aproximación periódica	87
Tabla 5.16 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces de la interacción tipo π catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación de cúmulo.....	90
Tabla 5.17 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces la interacción tipo π catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica.....	90
Tabla 5.18 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces la interacción tipo π catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación de cúmulo.....	93

Tabla 5.19 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces la interacción tipo π catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica.....	94
Tabla 5.20 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y energía del gap Δ_{H-L} en la interacción tipo π de los compuestos azufrados y nitrogenados con el catalizador MoS ₂ , en una aproximación de cúmulo.....	96
Tabla 5.21 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y energía del gap Δ_{H-L} en la interacción tipo π de los compuestos azufrados y nitrogenados con el catalizador MoS ₂ , en una aproximación periódica.....	96
Tabla 5.22 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo π BT/ MoS ₂ , DBT/ MoS ₂ y 4,6-DMDBT/ MoS ₂ , en una aproximación de cúmulo.....	105
Tabla 5.23 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo π BT/ MoS ₂ , DBT/ MoS ₂ y 4,6-DMDBT/ MoS ₂ , en una aproximación periódica.....	105
Tabla 5.24 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo π Py/ MoS ₂ , Q/ MoS ₂ y Ac/MoS ₂ , en una aproximación de cúmulo.....	108
Tabla 5.25 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo π Py/MoS ₂ , Q/MoS ₂ y Ac/MoS ₂ , en una aproximación periódica.....	109
Tabla 5.26 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo π Pir/MoS ₂ , I/MoS ₂ y Cz/MoS ₂ , en una aproximación de cúmulo.....	111
Tabla 5.27 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo π Pir/MoS ₂ , I/MoS ₂ y Cz/MoS ₂ , en una aproximación periódica.....	112
Tabla 5.28 Energía de interacción tipo π de los compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados con MoS ₂	117
Tabla 5.29 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces de la interacción tipo σ catalizador-sustrato orgánico azufrado, en una aproximación en cúmulo.....	120
Tabla 5.30 Distancias de interacción, distancias y ángulos de enlaces de la interacción tipo σ catalizador-sustrato orgánico azufrado, en una aproximación periódica.....	121
Tabla 5.31 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces de la interacción tipo σ catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación en cúmulo.....	123
Tabla 5.32 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces de la interacción tipo σ catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica.....	124
Tabla 5.33 Distancias de interacción, distancias y ángulos de enlaces de la interacción catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación en cúmulo.....	126
Tabla 5.34 Distancias de interacción, distancias y ángulos de enlaces de la interacción tipo σ catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica.....	127
Tabla 5.35 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y energía del gap Δ_{H-L} en la interacción tipo σ de los compuestos azufrados y nitrogenados con el catalizador MoS ₂ , en una aproximación de cúmulo.....	128
Tabla 5.36 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y energía del gap Δ_{H-L} en la interacción tipo π de los compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados con el catalizador MoS ₂ , en una aproximación periódica.....	129
Tabla 5.37 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo σ BT/ MoS ₂ , DBT/ MoS ₂ y 4,6-DMDBT/ MoS ₂ , en una aproximación de cúmulo.....	137
Tabla 5.38 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo σ BT/ MoS ₂ , DBT/ MoS ₂ y 4,6-DMDBT/ MoS ₂ , en una aproximación periódica.....	137
Tabla 5.39 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo σ de Py/ MoS ₂ , Q/ MoS ₂ y Ac/MoS ₂ , en una aproximación de cúmulo.....	139

Tabla 5.40 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo σ de Py/MoS ₂ , Q/MoS ₂ y Ac/MoS ₂ , en una aproximación periódica.....	140
Tabla 5.41 Análisis poblacional de cargas por Mulliken de la interacción tipo σ de Pir/MoS ₂ , In/MoS ₂ y Cz/MoS ₂ , en una aproximación de cúmulo.....	142
Tabla 5.42 Análisis poblacional de carga por Mulliken de la interacción σ de Pir/MoS ₂ , In/MoS ₂ y Cz/MoS ₂ , en una aproximación periódica	142
Tabla 5.43 Energía de interacción tipo σ de los compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados con MoS ₂	146

Abreviaturas

Abreviatura	Significado
Δ_{H-L}	Diferencia de energía del HOMO menos la energía de LUMO
ΔE	Energía de adsorción o de amarre
Ac	Acridina
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
BT	Benzotiofeno
CI	Método de interacción de configuraciones
Cz	Carbazol
CUS	Sitios de coordinación insaturados
DBF	Dibenzofurano
DBT	Dibenzotiofeno
DMCz	Di-metil-carbazol
DMDBF	Di-metil-di-benzo-furano
DMDBT	Di-metil-di-benzo-tiofeno
DND	Denitrogenación directa
DNP	Funciones de base numérica con doble polarización
DOS	Densidad de estados electrónicos
DSD	Desulfuración directa
Eg.	Energía electrónica o brecha electrónica
ECP	Potenciales efectivos de core
Gap Δ_{H-L}	Diferencia de energía del HOMO y el LUMO
GEA	Aproximación de gradiente de expansión
GGA	Aproximación de gradiente generalizado
HF	Método Hartree-Fock
HCR	Hidrocraqueo
HDM	Hidrodemetalización
HDN	Hidrodennitrogenación
HDO	Hidrodeoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HID	Hidrogenación
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado
I	Potencial de ionización
In	Indol
IUPAC	Unión internacional de química aplicada
LDA	Aproximación de densidad local
LSD	Densidad de espín local
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado
MCz	Metil-carbazol
MDBF	Metil-di-benzo-furano
MDBT	Metil-di-benzo-tiofeno

MP ⁿ	Método Moller-Plesset de orden n
NOM ECOL	Norma ecológica
OA	Orbital atómico
OM	Orbital molecular
Pir	Pirrol
PW91	Funcional de Perdew y Wang 1991
Py	Piridina
Q	Quinolina
SCF	Ciclos de auto-consistencia
STM	Microscopía electrónica de transmisión
MTS	Metales de estado de Transición
SCFI	Secretaria de comercio y fomento industrial
SEMARNAT	Secretaría de medio ambiente y recursos naturales
SENER	Secretaría de energía
TFD	Teoría de funcionales de la densidad

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

1.1.1 Perspectiva general

Con base a lo establecido por la Agencia Internacional de Energía, los combustibles fósiles son los más utilizados en la industria de la transformación, como la generación de energía, refinación del petróleo crudo, petroquímica, etcétera. El amplio uso de estos combustibles no renovables se ha incrementado de manera considerable en las últimas décadas y estimaciones para el año 2035 revelan que su uso seguirá en aumento. El combustible fósil más utilizado es el petróleo refinado, el cual tiene un gran impacto económico en México y en el mundo. Cabe señalar, que tan sólo en 2011 la producción internacional de crudo fue de 70 millones de barriles diarios, siendo el sector del transporte de los que más demanda este recurso.¹

El petróleo crudo básicamente consiste de una mezcla de hidrocarburos que al separarse y procesarse mediante una secuencia de operaciones físicoquímicas, satisface diversos requerimientos de la industria y de la sociedad. El petróleo crudo también contiene impurezas asociadas a compuestos orgánicos azufrados, nitrogenados, oxigenados, metales de transición, entre otras sustancias, cuya concentración, varía con la densidad del aceite mineral. La combustión incompleta de estos compuestos genera grandes cantidades de sustancias tóxicas NO_x y SO_x, los cuales se han relacionado con problemas de contaminación atmosférica, lluvia ácida, cambio climático y problemas asociados a la salud de la población. Debido a esta problemática, en 1990 surge la primera regulación ambiental en Estados Unidos de Norteamérica la cual estipuló la reducción de azufre en el diésel de 2000 ppm a 500 ppm, desde entonces otros países que también se han preocupado por el impacto de estos contaminantes en la salud y en el medio ambiente, han implementado normas ambientales similares. El efecto de estas

legislaciones se ve reflejado en las emisiones de azufre que han disminuido en los últimos 10 años,² ver Figura 1.1

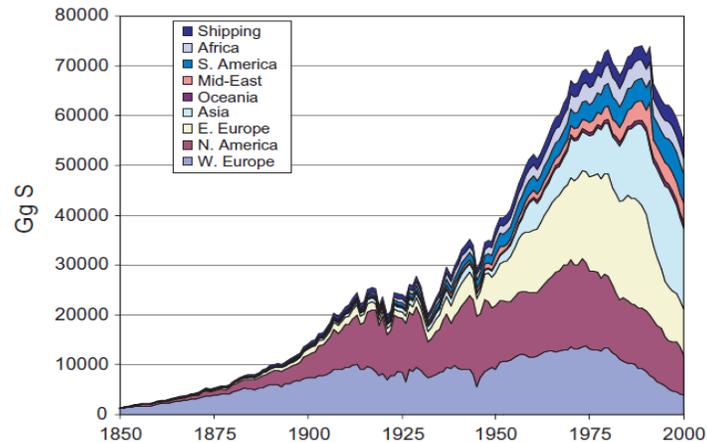


Figura 1.1 Emisiones de azufre a nivel mundial y regional

Las emisiones de los óxidos de nitrógeno no tienen una regulación ambiental tan rigurosa como las emisiones de óxidos de azufre, por eso su presencia en la atmósfera varía sustancialmente en diversas zonas del planeta.

1.1.2 Perspectiva nacional

En México, PEMEX es la industria que actualmente desarrolla la cadena productiva del petróleo, desde la exploración hasta la comercialización. Respecto a la manufactura de petróleo, PEMEX es el séptimo productor en el mundo, alcanzando una producción en 2012 de 2.5 millones de barriles diarios. Los tipos de petróleo crudo que genera PEMEX para cubrir la demanda nacional y de exportación son Istmo, Olmeca y Maya,³ cuya calidad se relaciona con los grados API, el cual es un parámetro internacional establecido por el Instituto Americano del Petróleo, que determinan la densidad del petróleo en función de su gravedad específica, es decir su peso en relación con el agua a 60 °F. Cuantos más grados API tiene el petróleo, este es más ligero o visto de otra forma, tiene mayor valor comercial. La Tabla 1.1 muestra los tipos de petróleo que México produce.

Tabla 1.1 Tipos de petróleo crudo en México

Tipo	Calidad	°API	% peso Azufre
Olmeca	superligero	39.3	0.8
Istmo	ligero	33.6	1.3
Maya	pesado	22	3.3

A nivel nacional, cerca del 88% de la energía primaria que se consume proviene del petróleo crudo. El sector que más demanda este recurso es el del transporte, después la industria de la transformación, seguido del residencial-comercial. Tal es la demanda del transporte aéreo y por carretera, que en 2012 la distribución de ventas de combustibles fue de 66% gasolinas, 29% diésel y 4.9% turbosina.⁴

1.2 Normatividad de emisiones de S y N

En México, a partir de las normas ambientales que surgen en el mundo y la mala calidad del aire de diversas zonas metropolitanas, se crea en 1994 la NOM-086-ECOL-1994 que fue la primera norma en establecer las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles.⁵ Actualmente, la norma vigente es la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 que establece las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental,⁶ esta norma se actualiza conforme los criterios ecológicos se tornan más estrictos, siendo su última modificación en el año 2009. La Tabla 1.2 muestra las especificaciones actuales de esta norma.

Tabla 1.2 Especificaciones del contenido permitido de agentes contaminantes en los combustibles en México

	Azufre	Oxígeno	Nitrógeno
Gasolinas			
<i>Pemex magna</i>	30 ppm promedio/ máximo 80 ppm	2.7 % peso	---
<i>Pemex premium</i>	30 ppm promedio/ máximo 80 ppm	2.7 % peso	---
Diesel	15 ppm promedio		---
Turbosina	3000 ppm máximo		---
Gas licuado	140 ppm máximo		---

A nivel mundial las especificaciones más rigurosas respecto al contenido de azufre, fueron determinados por la Unión Europea y Japón con 10 ppm en gasolinas y 10 ppm en diésel. Respecto a las emisiones de óxidos de nitrógeno, la regulación más estricta de la Unión Europea establece que las máquinas de combustión interna pueden emitir máximo 0.8 g/km de NOx si se usa gasolina y 0.25 g/km de NOx si se usa diésel.⁷

1.3 Refinación del petróleo crudo

La refinación del petróleo crudo consiste en una serie de procesos de separación y conversión a los que se somete el petróleo crudo, dando origen a los productos que se venden en el mercado, aceites, lubricantes, combustibles, asfaltos, entre otros. El funcionamiento de una planta de refinación depende de la cantidad y calidad de los derivados de petróleo deseados, sin embargo un esquema general de refinación consiste en la secuencia de etapas que se presentan en la Figura 1.2

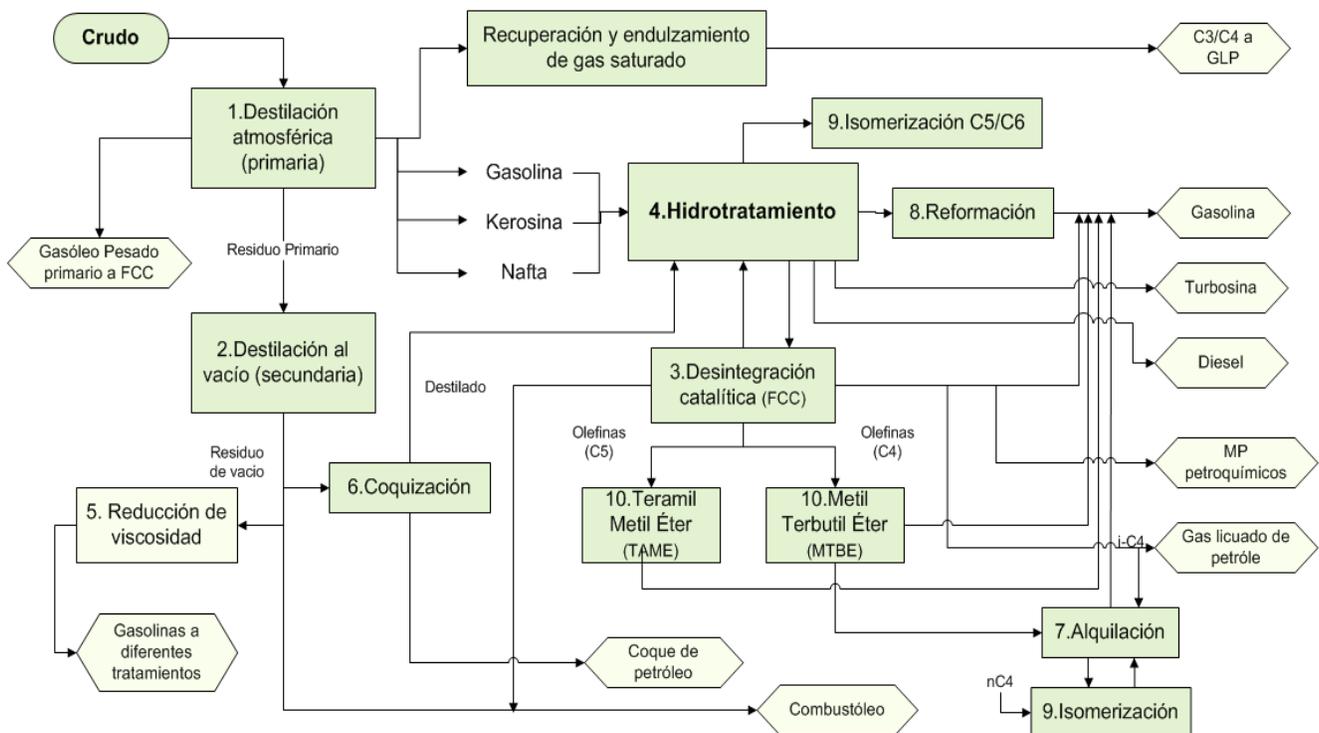


Figura 1.2 Esquema general del proceso de refinación

Los procesos de refinación deficientes tienen como consecuencia colateral la emisión de contaminantes al medio ambiente, debido a esto existe una amplia relación entre la demanda de combustibles, el contenido de azufre y nitrógeno presente en estos combustibles y la calidad del aire.

Con base a los múltiples procesos físico-químicos que están involucrados en la refinación, es de interés el de destilación y mayoritariamente el de hidrotratamiento. La destilación permite separar los hidrocarburos aprovechando sus diferentes puntos de ebullición, generando fracciones del petróleo, mientras que el hidrotratamiento elimina las impurezas de esas fracciones. En este trabajo, estudiamos a nivel fundamental el diseño de un material catalítico a base de MoS_2 para hidrodeshulfuración, HDS, e hidrogenitrogenación, HDN, de moléculas orgánicas azufradas y nitrogenadas respectivamente, desde una perspectiva molecular, para determinar las energías de interacción molécula orgánica-catalizador en el proceso HDT y entender porque las moléculas orgánicas nitrogenadas se adsorben con una energía mayor que las moléculas orgánicas azufradas y cuáles son las consecuencias involucradas.

1.4 Hidrotratamiento, HDT

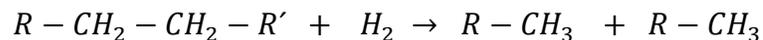
El hidrotratamiento o hidrogenación de petróleo, HDT, forma parte del esquema general de refinación del aceite crudo y permite eliminar una gran cantidad de impurezas presentes en el petróleo crudo, como S, N, O, metales de transición, entre otros compuestos. Este proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo, donde el crudo a tratar se hace reaccionar con hidrógeno en exceso en presencia de un catalizador selectivo de HDT. Las reacciones que se llevan a cabo son la hidrogenólisis e hidrogenación de compuestos azufrados, nitrogenados y oxigenados. Los resultados del HDT varían dependiendo del tipo de catalizador usado, el tipo de crudo a tratar y de las condiciones de operación. Desde una perspectiva elemental, el hidrotratamiento se refiere a una variedad de procesos catalíticos con hidrógeno en los que se saturan las cadenas insaturadas de los hidrocarburos, para remover S, N, O y metales de transición de las

corrientes de alimentación de crudo. El objetivo del HDT es eliminar las impurezas presentes en el crudo pesado y con ello mejorar la calidad final de los productos.⁸

Las reacciones de HDT son exotérmicas e implican re-arreglos en la estructura molecular de las especies involucradas, en el esquema sustrato-catalizador. Algunos de los procesos catalíticos involucrados durante el HDT son los siguientes:

- Hidrodesulfuración, HDS. Generación de ácido sulfhídrico a partir de la eliminación de S de compuestos como tiofeno, mercaptano, sulfuros etc.
- Hidrodenitrogenación, HDN. Eliminación de N de los compuestos que lo contienen (indol, pirrol, carbazol, ect.). Se produce amoniaco.
- Hidrodeoxigenación, HDO. Eliminación del oxígeno de moléculas como furano, ácido carboxílico, fenol, etc. La eliminación de O, genera agua.
- Hidrodemetalización, HDM. Eliminación de metales de transición, como Fe, V y Ni, los cuales se depositan sobre la superficie del catalizador, envenenándolo.

Otro tipo de proceso que también se lleva a cabo durante el HDT es la desintegración catalítica, también conocida como craqueo catalítico o hidrocracking, HCR. En esta reacción los cambios en la estructura de las moléculas son significativos porque implica la conversión de hidrocarburos pesados a otros de menor peso molecular. Ejemplo:



1.4.1 Descripción general del proceso de HDT

El proceso típico de HDT consiste en mezclar una fracción de petróleo con una corriente gaseosa rica en hidrógeno, calentando la mezcla en un horno. Después, esta mezcla pasa a través de un reactor catalítico de lecho fijo, donde las

reacciones de HDT se llevan a cabo. El efluente del reactor se enfría y se manda a un separador de dos fases; la primera fase es un sistema a alta presión en donde se retira el hidrógeno que no reaccionó y se envía a un absorbedor para eliminar sus impurezas, mientras que la corriente gaseosa de hidrógeno limpio se recircula. La corriente de hidrocarburos proveniente de la primera fase se envía a la siguiente fase que consiste en un separador que opera a baja presión en donde los gases remanentes (hidrógeno, ácido sulfhídrico, amoniaco, etc.) son eliminados, mientras que la corriente hidrocarbonada se envía a la siguiente etapa de refinación. Las condiciones de operación pueden variar dependiendo de la alimentación de 320°C a 440°C y de 10 atm a 150 atm,⁹ como se muestra en la Figura 1.3

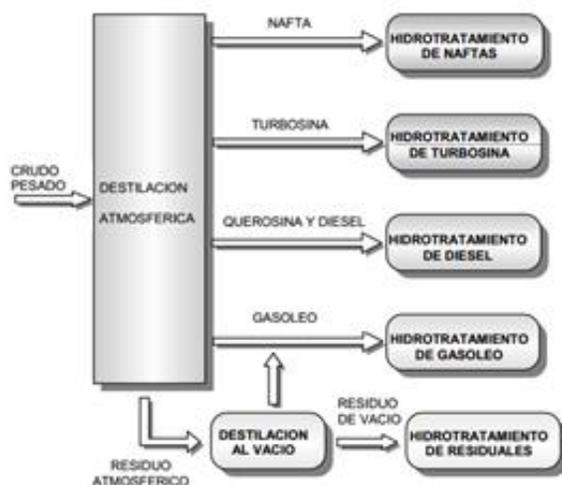


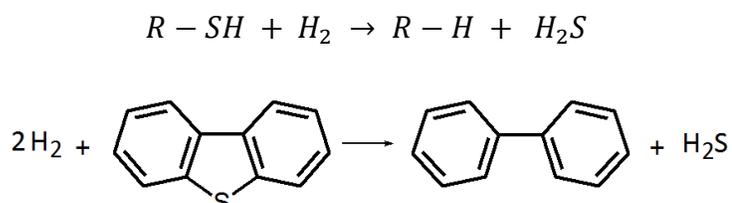
Figura 1.3 Integración del proceso de HDT de crudo pesado en un esquema de refinación

1.5 Hidrodesulfuración, HDS

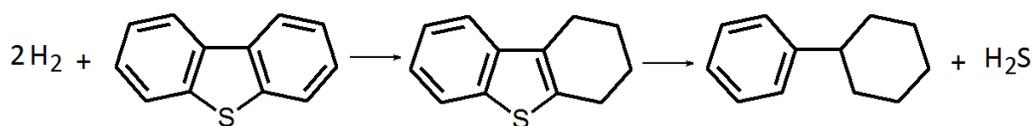
El azufre es una de las impurezas más abundante en el petróleo, su presencia puede variar desde 0.1% en peso hasta 5% en peso. Los compuestos azufrados más comunes son los sulfuros y disulfuros, como el tiol, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados de mayor peso molecular, conocidos como compuestos refractarios. La importancia de la eliminación de azufre, nitrógeno y oxígeno, radica en obtener compuestos orgánicos de menor tamaño y peso

molecular, con lo que disminuye de manera importante la densidad y viscosidad del aceite crudo. Una consecuencia adicional, es que con este proceso se tiende a cumplir con las normas ambientales sobre la emisión de S, además de prevenir los efectos de corrosión que causan estos compuestos durante la refinación del petróleo crudo. Las reacciones que se llevan a cabo durante la HDS se clasifican de la siguiente forma:

- Hidrogenólisis o desulfuración directa, DSD. Que consiste en el rompimiento directo del enlace C-S, generando H_2S



- Hidrogenación, HID. Los compuestos insaturados (normalmente moléculas aromáticas) reaccionan con hidrógeno para formar compuestos saturados y eliminar el azufre, formando H_2S



El tamaño de la molécula y la estructura de la misma son factores determinantes en la reactividad de la reacción, es decir, es más fácil romper el enlace C-S de los compuestos de enlaces sencillos como los mercaptanos de menor tamaño, en comparación con los compuestos aromáticos a los que justamente se les denomina refractarios o termoestables. Por otra parte, la posición de los sustituyentes alquílicos en los compuestos aromáticos afecta la reactividad de la molécula, tal como sucede con el dibenzotiofeno, mientras más sustituyentes tenga más refractario se vuelve y si los sustituyentes alquílicos están cerca del enlace C-S, es más difícil llevar a cabo la reacción de HDS,¹⁰ ver Figura 1.4

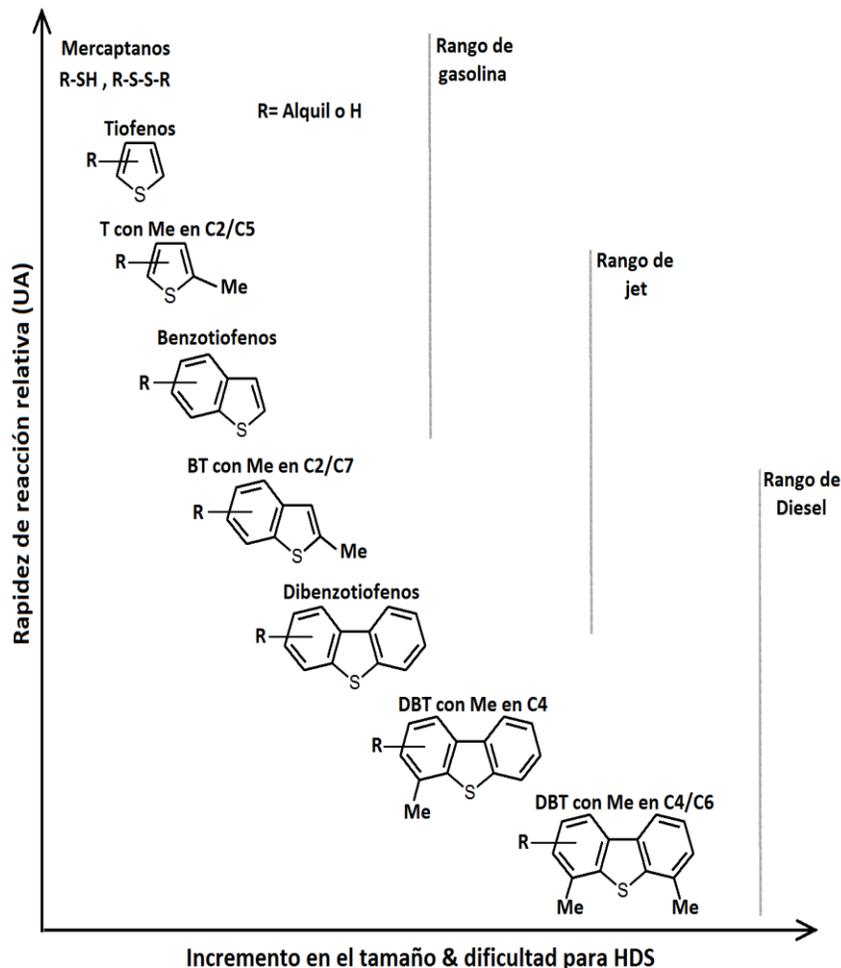


Figura 1.4 Efecto de la estructura de las moléculas azufradas en HDS

El incremento en la dificultad para eliminar S de los compuestos aromáticos también se relaciona con la posición del grupo sustituyente, ya que este modifica la energía de enlace C-S porque contribuye a la deslocalización electrónica del sistema resonante. Así por ejemplo el dibenzotiofeno requiere 318.73 KJ/mol para romper el enlace C-S, mientras que el 4,6-DMDBT necesita 329.75 KJ/mol para llevar a cabo la mismo proceso de ruptura del enlace C-S, ver Tabla 1.3

Por otra parte, los diferentes heteroátomos influyen energéticamente en moléculas que tienen estructuras geométricas similares, de modo que los compuestos nitrogenados son de los más difíciles de hacer reaccionar durante HTD, seguido de los compuestos oxigenados.^{11,12}

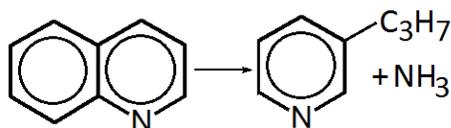
Tabla 1.3 Energía de ruptura de los enlaces C-S, C-O y C-N para el dibenzotiofeno, dibenzofurano, carbazol y sus derivados ^{11,12}

Energía de enlace C-S		Energía de enlace C-O		Energía de enlace C-N	
Molécula	kJ/mol	Molécula	kJ/mol	Molécula	kJ/mol
DBT	318.73	DBF	358.45	Cz	410.47
2-MDBT	314.11	2-MDBF	360.11	2-MCz	411.95
3-MDBT	317.12	3-MDBF	355.6	3-MCz	410.19
4-MDBT	323.60	4-MDBF	360.17	4-MCz	411.87
2,8-DMDBT	314.62	2,8-DMDBF	354.82	2,8-DMCz	407.88
3,7-DMDBT	319.64	3,7-DMDBF	357.18	3,7-DMCz	410.49
4,6-DMDBT	329.75	4,6-DMDBF	354.17	4,6-DMCz	411.65

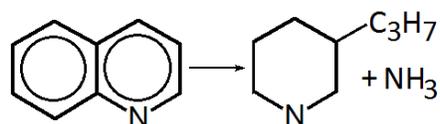
1.6 Hidrodenitrogenación, HDN

Los compuestos orgánicos nitrogenados que se encuentran en las fracciones del crudo, son compuestos aromáticos como el pirrol, indol, carbazol, piridina, quinolina, acridina y sus derivados, la presencia de estos compuestos en el petróleo crudo varía en una concentración de 0.1% a 1.6% en peso. Eliminar el N de estos compuestos, es importante para evitar la inhibición de la actividad catalítica y cumplir las normas ambientales. La HDN involucra principalmente dos reacciones:

- Hidrogenólisis o denitrogenación directa, DND. Ruptura directa del enlace C-N, lo que favorece la eliminación de N como NH₃.



- Hidrogenación, HID. Los carbonos insaturados reaccionan con hidrógeno para formar enlaces sencillos y posteriormente facilitar la eliminación de N, favoreciendo la eliminación de N como NH₃.



Uno de los mecanismos de reacción propuestos,⁸ describe cómo a partir de la quinolina se obtiene una variedad de compuestos parcialmente hidrogenados e intermediarios saturados durante el HDN, ver Figura 1.5 Además, se sabe que para otros compuestos orgánicos nitrogenados también se obtiene una gran variedad de productos e intermediarios. Cabe señalar, que la posición del nitrógeno en la molécula influye en la cantidad de dichos productos. Por otra parte, durante la hidrogenación, energéticamente es más fácil saturar al anillo que contiene al nitrógeno que al anillo aromático adyacente.

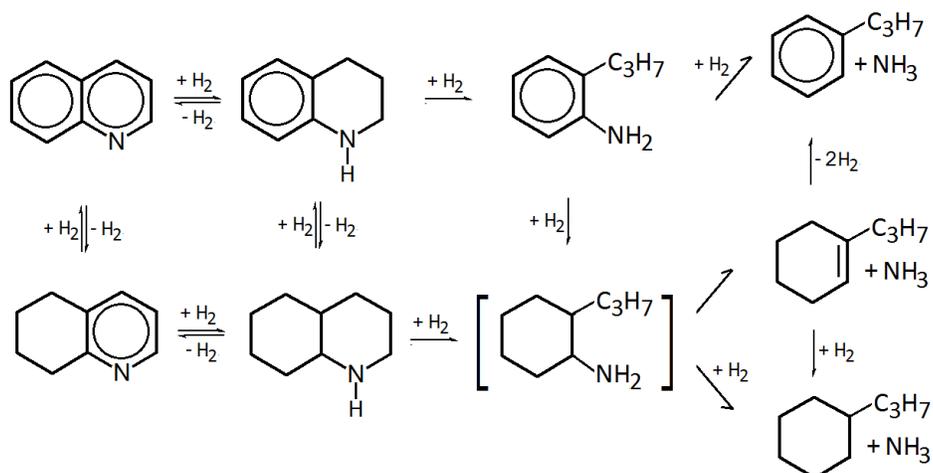


Figura 1.5 Mecanismo de reacción propuesto para la quinolina durante HDN

Al igual que los compuestos aromáticos azufrados, los compuestos nitrogenados se ven influenciados por la complejidad de la propia estructura y por los grupos sustituyentes, por ejemplo el 4,6-dimetilcarbazol es más refractario que el carbazol sin sustituyentes, de manera que cuantos más anillos y grupos metilos tenga la estructura, más difícil será eliminar al N.

Se sabe que la desactivación de los catalizadores utilizados en el proceso de HDT está relacionada con compuestos nitrogenados, es por este motivo que estudiar la

interacción que se presenta entre estas moléculas y el catalizador es de suma importancia.

1.7 Catálisis

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, IUPAC, define al catalizador como una sustancia que incrementa la velocidad de reacción sin modificar la energía libre de Gibbs de la misma reacción.¹³ Mientras que el proceso químico donde se incrementa la velocidad de reacción se llama catálisis.

Actualmente la catálisis es un campo de estudio importante en química porque el 90% de los procesos de transformación involucran al menos un proceso químico con catalizadores, y el 80% de dichos procesos se llevan a cabo por medio de catálisis heterogénea, específicamente con catalizadores sólidos soportados en óxido de aluminio, óxido de silicio y óxido de titanio,¹⁴ los otros procesos se realizan con catalizadores homogéneos o bien con catalizadores enzimáticos.¹⁵ El hidrotratamiento es un proceso catalítico heterogéneo, específicamente para HDS los catalizadores más utilizados son sólidos a base de sulfuros de metales de transición, como MoS_2 y WS_2 , y los reactantes son los compuestos orgánicos azufrados que se encuentran en la fracción de petróleo a tratar, dichos compuestos se encuentra en equilibrio líquido-vapor, debido a esto, las reacciones se llevan a cabo en la interface, mediante la adsorción de los sustratos en el adsorbente o catalizador.

En las reacciones de HDT, los adsorbatos o reactantes sufren una transformación química, por eso a este tipo de adsorciones se les denomina *quimisorción*. En la adsorción química el catalizador funge como reactante y producto, porque participa en la reacción pero tiene la propiedad de restaurarse después de cada evento catalítico y no influye en el equilibrio termodinámico de la composición de los productos una vez que ha terminado la reacción.

1.8 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea se lleva a cabo en sistemas donde hay dos o más fases. El catalizador es usualmente un sólido y los reactantes son gases, líquidos o ambos. Es común que en este tipo de tecnologías, el catalizador esté constituido por diferentes componentes como una fase activa, soporte, promotor y aditivos.

Fase activa. Es la sustancia que lleva a cabo la actividad catalítica. Puede acelerar la reacción en su estado másico puro o puede estar dispersada en una superficie llamada *soporte*. Una clasificación general de la fase activa también llamada fase cristalográfica, se presenta en la Tabla 1.4

Tabla 1.4 Clasificación general de agentes catalíticos

Clasificación	Tipo de conductividad	Función	Agente catalítico
Metales	Conductores	Hidrogenación, dehidrogenación, hidrogenólisis	Fe, Ni, Pt, Pd, Cu, Ag
Óxidos y Sulfuros Metálicos	Semiconductores	Oxidación, reducción, ciclización, hidrogenación, desulfuración	NiO, ZnO, CuO, WS ₂ , MoS ₂ , Cr ₂ O ₃
Óxidos Metálicos	Aislantes	Dehidratación, Isomerización	SiO ₂ -MgO, Al ₂ O ₃

Soporte. Es un material de naturaleza porosa que presenta una gran área superficial por gramo de catalizador. Dependiendo del proceso en que se emplee, puede ser activo en la reacción o inerte. Su función es dispersar al agente activo, amplificando así la superficie activa. También mejora la resistencia mecánica y facilita la transferencia de calor durante la reacción. Los soportes que más se utilizan en HDT son los óxidos metálicos de silicio, aluminio y titanio, así como los óxidos mixtos como los de sílice-alúmina, SiO₂-Al₂O₃.

Promotor. Es una sustancia que por sí sola no presenta actividad catalítica pero que agregada en pequeñas proporciones al agente activo, mejora una o varias

características del catalizador como la actividad, selectividad, resistencia mecánica, resistencia a la desactivación, etc. El promotor se incorpora en los bordes de la fase cristalográfica y se estima que mejora la actividad catalítica debido a una transferencia de carga hacia los átomos metálicos cargados positivamente del agente activo como el W^{3+} .¹⁶ Los promotores que más se utilizan son Co, Ni, P y los óxidos metálicos.

1.9 Catálisis heterogénea en HDT

Los sulfuros de los metales de transición, MTS, son catalizadores altamente estables en las reacciones de hidrotratamiento. Específicamente los STM de los grupos VI, VII y VIII se han estudiado ampliamente por su actividad catalítica intrínseca en las reacciones de hidrosulfuración.

El principio de Sabatier permite ordenar a los SMT en función de la energía de adsorción que hay entre del átomo de azufre y el metal de transición del agente activo, ver Figura 1.6 El principio de Sabatier determina que los metales de transición con mejor desempeño serán los que presenten una óptima energía de interacción, preestableciendo que la adsorción no debe ser muy fuerte porque puede envenenar la superficie del catalizador y tampoco debe ser una energía de interacción débil, ya que no será suficiente para promover la ruptura del enlace C-S.^{17,18}

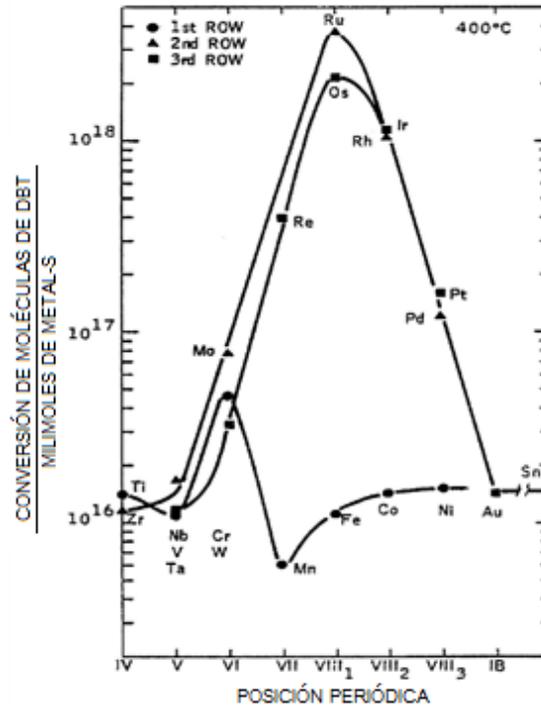


Figura 1.6 Curva de volcán que relaciona la conversión de DBT con los SMT

En los procesos industriales de HDT, los catalizadores que más se utilizan por sus propiedades catalíticas y mecánicas aunado a un factor económico, son los sulfuros de molibdeno y tungsteno soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o en una mezcla de óxidos mixtos como alúmina-titania, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, o alúmina-sílice, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Estos catalizadores usualmente son promovidos con Ni o Co. La cantidad del promotor que debe tener la fase activa para obtener un óptimo desempeño catalítico, se obtiene a partir de la siguiente relación; ^{17,19}

$$\text{Co(Ni)} / [\text{Co(Ni)} + \text{Mo(W)}] \approx 0.2 \text{ a } 0.4$$

1.10 Desactivación catalítica en HDT

La desactivación en los catalizadores ocurre cuando la actividad, selectividad o bien ambos procesos disminuyen con el paso del tiempo. Las razones pueden ser de índole física o química, siendo de interés para este trabajo las de causa química porque ocurren durante las reacciones de hidrotratamiento. En la

desactivación química hay una fuerte quimisorción de ciertas especies con carácter básico como los compuestos orgánicos nitrogenados, en los sitios activos del catalizador, bloqueando estos sitios, lo que impide que sustratos orgánicos azufrados sean activados por el catalizador a base de MoS_2 en las reacciones de hidrotratamiento. Además de los compuestos nitrogenados, se ha encontrado que otras sustancias involucradas en la desactivación del catalizador durante el HDT son los asfaltenos, metales pesados como Ni y V. Los asfaltenos son compuestos aromáticos con muchos grupos alquilo de cadenas largas y algunos grupos polares, su agregación ocurre espontáneamente mediante diversas series de reacciones que al final generan una fase muy densa. Los metales pesados provienen de compuestos organometálicos que al ser partícipe de las reacciones de hidrotratamiento, promueven que el metal se deposite en los sitios activos, y una vez que se anclan es imposible la eliminación de estos metales. Los compuestos nitrogenados que se han relacionado con la desactivación catalítica son anillos aromáticos de cinco miembros (5M) y seis miembros (6M), los cuales se encuentran mezclados con otros sustratos y una vez que ocupan el sitio activo, lo imposibilitan para llevar a cabo otras reacciones.^{20,21}

Por otra parte, en los compuestos aromáticos nitrogenados, la principal diferencia es que los compuestos de 6M, como la piridina, actúan como bases en medios ácidos, como la superficie del MoS_2 por este motivo hay una fuerte interacción, no obstante también se ha encontrado que los anillos de carácter no básico como los anillos de 5M, ejemplo el indol, se adsorben tan fuertemente como los anillos de 6M, sobre la superficie del catalizador, incluso en pequeñas concentraciones del orden de 5 ppm.²² El problema que causan los compuestos aromáticos nitrogenados, se debe a que se adsorben fuertemente en los sitios activos del catalizador y el proceso de desorción es extremadamente lento, propiciando así la desactivación catalítica mediante la pérdida de sitios activos.

1.11 Sulfuro de molibdeno, MoS₂

Uno de los catalizadores ampliamente usado en HDT es el sulfuro de molibdeno, MoS₂, soportado en γ -Al₂O₃ y promovido con Co o Ni. Para que este catalizador heterogéneo tenga un óptimo desempeño, es deseable que la fase activa se encuentre ampliamente dispersada en el soporte y a la vez que el soporte γ -Al₂O₃ o cualquier otro óxido metálico tenga alta porosidad y una elevada área superficial.

Para que el catalizador se utilice en las reacciones de HDT se debe activar, es decir debe pasar de un estado oxidado, MoO₃, a un estado sulfurado, MoS₂. La activación reside en la reacción que ocurre a partir de una mezcla gaseosa de ácido sulfhídrico-hidrógeno y el catalizador oxidado. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



En este trabajo de tesis, no se hizo la sulfuración de catalizador, MoS₂, únicamente partimos de modelos de MoS₂ ya conocidos y estudiamos su estructura electrónica, junto con la de las moléculas orgánicas azufradas y nitrogenadas, así como la interacción, sustrato-catalizador.

1.11 Modelo de MoS₂

En el proceso de HDT, es importante conocer adecuadamente las propiedades fisicoquímicas del material que presenta actividad catalítica, es decir el catalizador. En este trabajo se consideró solamente al sulfuro de molibdeno a nivel atómico, sin soporte ni promotor, porque a partir de una perspectiva molecular, se podrá comprender la complejidad de la relación de los sitios activos, la morfología del catalizador, los bordes de los cristalitos del MoS₂ y su interacción con las moléculas características del proceso de HDS y HDN.

En la estructura molecular del MoS₂, cada átomo de Mo está coordinado con seis átomos de S, y cada S está coordinado con tres átomos de Mo, esta distribución genera una unidad estructural con geometría de prisma trigonal, mediante enlaces covalentes y en algunos casos mediante interacciones de gran alcance tipo van der Waals.²³ Este arreglo molecular del MoS₂, es el que conforma la estructura general de los cristalitas de la fase activa, los cuales pueden llegar a tener diferente estequiometría y forma geométrica. Experimentalmente se ha demostrado que una fase activa altamente dispersada, contiene cristalitas de MoS₂ de 10 Å a 30 Å y estos cristalitas pueden estar conformados por una sola capa o por multicapas de MoS₂.²⁴

A partir de los diferentes modelos atómicos catalíticos que se han propuesto, se han reportado varios estudios teóricos, los cuales establecen que la forma hexagonal de un cristallito de MoS₂ es la más estable bajo ciertas condiciones de trabajo, mientras que la forma triangular es estable a altas presiones del sulfuro de hidrógeno.²¹ La Figura 1.7 muestra un cristallito de MoS₂ propuesto por Kasztelan y colaboradores, que consiste en una monocapa de S-Mo-S.²⁵

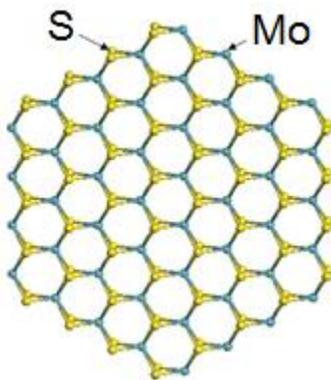


Figura 1.7 Modelo hexagonal de un cristallito de MoS₂, donde están expuestos el Mo y S en los bordes

A partir de caracterizaciones experimentales, se sabe que la nanoestructura del MoS₂, sin promotores, llega a exhibir una morfología triangular, en contraste con la estructura hexagonal que usualmente se espera de las estructuras de bulto.²⁶ El método de preparación del catalizador también es un factor que determina la

forma final de los cristallitos de MoS₂. Lauritsen y colaboradores,²⁷ proponen mediante un estudio de microscopía de efecto túnel, STM, que una relación de H₂S:H₂=500 durante el proceso de activación del MoS₂, soportado en oro y sin promotor, genera una morfología triangular, mientras que en el proceso de sulfo-reducción, donde la relación de la corriente gaseosa es H₂S:H₂=0.07, se genera una estructura hexagonalver Figura 1.8

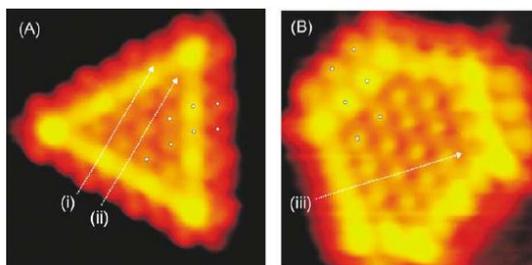


Figura 1.8 Imágenes obtenidas por STM de un nanocrystal de MoS₂: **a)** Activado en condiciones de sulfuración; **b)** Activado en condiciones de sulfo-reducción

Se sabe que la actividad catalítica se lleva a cabo preferentemente en los bordes del catalizador, sin embargo no hay una estructura única del cristallito. Si el borde de la fase activa son átomos de Mo, estos pueden estar enlazados con un S (monómero), dos S (dímero), con grupos S-H, o pueden estar completa o parcialmente expuestos, vacancias de azufre. Se ha reportado que las vacancias de azufre son principalmente las responsables de la actividad catalítica. A las vacancias también se les denomina sitios de coordinación insaturada, CUS. Por otra parte, algunos estudios señalan que la actividad catalítica también se puede llevar a cabo en los bordes “*brim site*”, los cuales están asociados a la existencia de una mezcla de estados metálicos con características de semiconductores, además de estar coordinados por enlaces Mo-S-H.^{19,28}

Moses y colaboradores,²⁹ realizaron un estudio acerca de la estabilidad de los CUS, en el que señalan que los defectos en los bordes de Mo son posibles y además son termodinámicamente estables, también observan que las vacancias de S se encuentran presentes en las estructuras en equilibrio del MoS₂. Por otra parte Wang y colaboradores,³⁰ estudiaron cúmulos a escala atómica del átomo de

Mo y sus posibles coordinaciones con átomos de S, con el fin de simular y modelar la geometría de los bordes de la fase activa, llegando a la conclusión de que el Mo enlazado con cuatro átomos de azufre, MoS_4 , en los bordes, es un buen modelo para simular la fase activa del catalizador.

Cabe señalar, que la actividad catalítica se puede llevar a cabo tanto en los bordes de S como en los de Mo, sin embargo los bordes de Mo son termodinámicamente más favorables para llevar a cabo las reacciones de HDT.³¹ Las estructuras con defectos en la superficie o vacancias, no son neutras y debido a este defecto electrónico, se considera que los CUS son sitios activos durante las reacciones de HDS.

El modelo que se utilizó en este trabajo para representar la fase activa del sulfuro de molibdeno, fue reportado por Ma y colaboradores,²⁴ el cual tiene una estequiometría $\text{Mo}_{10}\text{S}_{18}$ y se basa en un corte realizado al $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$. En este cúmulo, Figura 1.9, el Mo está expuesto en los bordes, permitiendo una directa interacción del catalizador con los compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados.

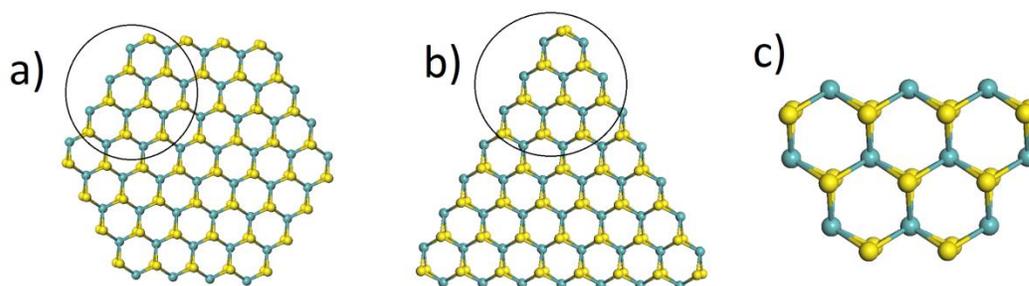


Figura 1.9 Cúmulos de MoS_2 : **a)** Estructura hexagonal, **b)** Estructura triangular, **c)** Modelo reportado por Ma y colaboradores

1.13 Modelos de interacción sustrato-catalizador

Como se estableció anteriormente, las reacciones de HDS y HDN se llevan a cabo principalmente por dos rutas: la hidrogenación, HID, y la hidrogenólisis, DSD o

DND. En estas reacciones, los compuestos aromáticos que contienen S- y N- interactúan principalmente de dos maneras con el catalizador heterogéneo. A estas interacciones, se les conoce como adsorción vertical o perpendicular (σ) y horizontal o plana (π).³²

- La interacción σ tiene lugar cuando un átomo de S o N presentes en las moléculas orgánicas, comparte un par de electrones con un orbital desocupado del átomo metálico en la superficie del catalizador
- La adsorción π tiene lugar cuando el sistema electrónico deslocalizado en los compuestos aromáticos interactúa con uno o más orbitales desocupados del metal de la superficie del catalizador

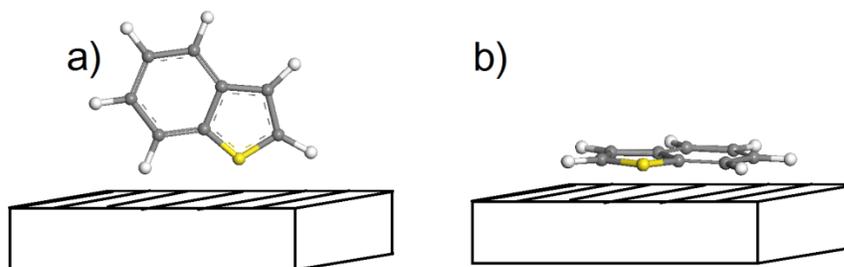


Figura 1.10 Interacciones del BT con una superficie de catalizador: **a)** Interacción σ , **b)** Interacción π

En el proceso de HDT, la interacción sustrato-catalizador define en gran medida la ruta de reacción, ya que la adsorción vertical está directamente relacionada con la ruta de desulfuración directa debido a la transferencia electrónica de los anillos aromáticos y del heteroátomo con el catalizador, mientras que la adsorción horizontal favorece la ruta de hidrogenación,^{33,34,35} sin embargo cuanto más complejo sea el sustrato orgánico, menos estable será la adsorción, especialmente debido a los grupos CH_3 -, que tienen una gran influencia en el decaimiento de las interacciones.

Las interacciones σ y π , que se muestran en la Figura 1.11, dan origen a diferentes geometrías, por ejemplo, en la interacción vertical, el sustrato puede orientarse hacia un mismo átomo en diferentes posiciones.

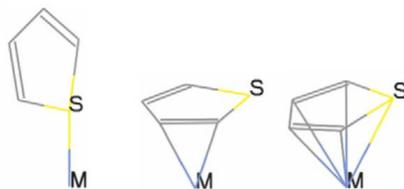


Figura 1.11 Modos de interacción del tiofeno con algunos metales de transición³⁶

El número total de sitios activos se encuentra limitado por el grado de cobertura de la superficie del catalizador, por este motivo la adsorción competitiva entre moléculas orgánicas nitrogenadas y azufradas es un factor importante en el proceso de HDT.

Para entender los resultados experimentales en el proceso HDS^{37,38} y HDN^{39,40,41,42,43,44} obtenidos para catalizadores heterogéneos a base de MoS₂ y WS₂, es fundamental analizar la distribución de los electrones de los compuestos orgánicos que interactúan con el catalizador, así como la fuerza de enlace entre los compuestos orgánicos y la superficie del catalizador. El uso de la estructura electrónica proporciona información útil para la comprensión sobre las modificaciones que sufren los reactantes durante el proceso catalítico.

Por otra parte los compuestos orgánicos aromáticos que contienen N, presentes en el petróleo crudo se dividen en dos grupos: i) compuestos con carácter básico y ii) compuestos con carácter no básico.⁴⁵ Se ha reportado por cálculos con TFD la interacción entre el N de los compuestos orgánicos aromáticos nitrogenados con una superficie catalítica,^{46,47} y además experimentalmente por medio de estudios de adsorción y caracterización con IR y STM la interacción de piridina sobre un catalizador a base de MoS₂, generando una visión atomista de la inhibición del catalizador a base de MoS₂, una vez que el átomo de N, de los compuestos orgánicos nitrogenados, se adsorbe.⁴⁸ Y es aquí donde se plantea la pregunta, ¿a

qué se debe la posible inhibición de la actividad catalítica? El presente trabajo de tesis tratará de dar una respuesta adecuada, mediante el cálculo de las energías de adsorción entre el sustrato orgánico y el catalizador a base de MoS₂.

Es decir, en este trabajo se estudió la interacción de compuestos orgánicos azufrados como BT, DBT, 4,6-DMDBT y compuestos nitrogenados como piridina, quinolina, acridina, pirrol, indol y carbazol, en interacción σ y π con los bordes expuestos de Mo del modelo no estequiométrico de MoS₂ descrito en el apartado anterior. La geometría final de la interacción sustrato-catalizador se determinó mediante cálculos de estructura electrónica efectuados con teoría de funcionales de la densidad, TFD. Los cálculos fueron realizados con el programa DMol³ de Accelrys Inc. La metodología teórica se describe en la siguiente sección.

CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA TEÓRICA

La química computacional permite obtener una descripción adecuada de la geometría molecular, la estructura electrónica y la energía de un sistema químico de interés, así como sus propiedades moleculares.⁴⁹ Para ello es necesario emplear un nivel de teoría o método apropiado para la descripción razonable del sistema molecular en cuestión.

En este capítulo se describe de manera general las bases teóricas de los métodos de estructura electrónica sin pretender entrar en detalle ni en la demostración completa de los teoremas en que se soporta la química cuántica. En este caso solo enumeramos los principales aspectos de la teoría utilizada en que se basan los métodos y las técnicas de la química computacional.

2.1 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

La química cuántica a partir de la aplicación de los principios de la mecánica cuántica, explica el comportamiento y las propiedades de los fenómenos químicos en áreas tan importantes como la catálisis, la ciencia de materiales y la electroquímica, entre otras. Todos los fenómenos que se desarrollan en estas áreas normalmente son muy complejos implicando interacciones difíciles de describir a simple vista. La mecánica cuántica no relativista postula que la energía total de un sistema, E , se puede obtener a partir de la función de onda asociada al sistema, Ψ , por medio de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

A partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger se pueden obtener la energía total de un sistema molecular y otras propiedades. En esta ecuación, E es la energía del sistema, ψ es una función de onda multi-electrónica y \hat{H} es el

operador Hamiltoniano. La solución exacta de la ecuación (2.1), solo se puede obtener para sistemas pequeños de uno y dos electrones, como el átomo de hidrógeno, el átomo de helio y la molécula de hidrógeno H_2^+ . Por el contrario, para sistemas de interés en las áreas antes mencionadas, que se caracterizan por su gran tamaño y su complejidad, ha sido necesario emplear métodos aproximados de la química cuántica. Afortunadamente, hoy en día, el desarrollo del mundo computacional, permite contar con ordenadores cada vez más potentes, tanto su poder de cómputo y velocidad de procesamiento, como en la capacidad de almacenamiento, con los cuales, se puede proporcionar soluciones de manera más precisa a problemas más complicados.

Los diferentes métodos que ofrece la mecánica cuántica se agrupan en dos grandes grupos: *i)* métodos semi-empíricos y *ii)* métodos *ab initio* Hartree-Fock (HF) y post-Hartree-Fock (post-HF).^{50,51} Los primeros no tienen correlación electrónica y la solución a la ecuación de Schrodinger se basa en una parametrización, mientras que los métodos post-HF sí presentan correlación electrónica, entre estos se encuentran los métodos de interacción de configuraciones (CI),^{52,53,54} y los métodos basados en la teoría de perturbaciones Moller-Plesset de orden n (MP^n).⁵⁵ En una categoría aparte, pero situada entre los dos grandes grupos antes mencionados, se encuentran los métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad, TFD, que calculan la energía de los sistemas moleculares de estudio teniendo como variable básica a la densidad electrónica, ρ , expresándola como un funcional de la densidad.^{56,57}

Los métodos semi-empíricos se ajustan a algunos parámetros moleculares, como las distancias y los ángulos de enlace, para obtener soluciones más adecuadas a la ecuación de Schrödinger, mientras que los métodos por HF, se basan en la solución de las ecuaciones de Hartree-Fock. Debido a que los métodos teóricos antes mencionados han sido explicados ampliamente en la literatura especializada y en las publicaciones referidas anteriormente, a continuación solo se presenta una breve descripción sobre la teoría empleada en este trabajo para el tratamiento

de los sistemas de estudio.^{58,59,60,61,62} Los métodos empleados en este trabajo son los basados en la teoría de funcionales de la densidad, los cuales a continuación se describen brevemente.

2.2 Teoría de funcionales de la densidad, TFD

Esta teoría se basa en la idea de que a partir de la densidad electrónica, ρ , es posible obtener la energía de un sistema de manera que no es necesario conocer la forma de la función de onda. La idea de expresar la energía de un sistema electrónico en términos de la densidad electrónica, ρ , ha estado presente desde los primeros planteamientos de la mecánica cuántica, empleada principalmente en el estudio de la física del estado sólido, en los trabajos de Thomas, Fermi, Dirac y Wigner. La teoría de Fermi y Dirac, en la década de los treinta, expresa a la energía electrostática y a la energía cinética como función de la densidad electrónica.⁶¹ El método Hartree-Fock-Slater o método χ_a surge de un trabajo de Slater, en el cual el autor propone representar el potencial de intercambio y correlación por medio de una función proporcional a la densidad electrónica elevada a la potencia $\frac{1}{3}$.⁶² En 1964 Hohenberg y Khon⁶¹ mostraron que la energía del estado fundamental de un sistema de N electrones que interactúan entre sí, está determinado por la densidad electrónica ρ del estado fundamental mediante la aplicación de los siguientes dos teoremas.

Teorema 1. A la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema no degenerado de varios electrones, le corresponde un potencial externo o un múltiplo suyo. A partir de este teorema se deriva que la energía del estado fundamental del sistema puede ser obtenida a partir de la densidad electrónica ρ del estado fundamental. Es decir, la energía $E=\rho(\vec{r})$ puede escribirse como un funcional de la densidad de carga electrónica $\rho(\vec{r})$, que es a su vez, una función de la posición \vec{r} de cada partícula del sistema.

Teorema 2. Existe un funcional $E_{el}[\rho(\vec{r})]$ que toma su valor mínimo, la energía del estado fundamental, para la densidad de carga electrónica correcta $n(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$ de entre toda la densidad de carga $n(\vec{r})$ correspondiente a un sistema de N electrones en un potencial externo V_{ext} .

La implementación práctica de estos teoremas fue posible gracias a Kohn y Sham,⁵⁷ quienes propusieron en el año de 1965 expresar la energía de un sistema de partículas interactuantes en términos de un sistema de partículas independientes, por medio de un funcional único $E_{el}[\rho(\vec{r})]$, que tiene la forma de:

$$E_{el}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int dr V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.2)$$

donde, $T_s[\rho(\vec{r})]$ es la energía cinética del sistema considerándolo como partículas independientes, V_{ext} es el potencial externo al que están sujetos los electrones, el tercer término corresponde a la repulsión Coulómbica entre cada par electrónico, uno en la posición \vec{r} y otro en \vec{r}' , y $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de intercambio y correlación cuya forma exacta aún hoy en día es desconocida. Por ese motivo se pueden emplear funcionales modelo dentro de alguna aproximación para expresar el funcional de intercambio y correlación.

En la aproximación de la densidad local, LDA,⁵⁸ los efectos de intercambio y correlación dependen localmente de la densidad, es decir están determinados por la densidad electrónica en cada punto, el funcional de intercambio y correlación están expresados en la ecuación (2.3). Con estos métodos se obtienen valores de geometría y frecuencias de vibración cercanos a los datos experimentales, sin

embargo esta aproximación no describe correctamente la termoquímica de los sistemas, como la energía de adsorción y la energía de cohesión.^{63,64}

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc} \left[\rho(\vec{r}) \right] d\vec{r} \quad (2.3)$$

En la expresión anterior, el funcional de intercambio y correlación se expresa como la suma del término de intercambio y del término de correlación. Para expresar el término de intercambio han surgido varias propuestas, como la establecida por Dirac que tiene la forma que se describe en la ecuación (2.4), pero no se conoce la expresión analítica del término de correlación, por lo que se utilizan expresiones analíticas aproximadas y ajustadas a valores obtenidos con cálculos de Monte Carlo.^{65,66}

$$\mathcal{E}_{xc} \left[\rho(\vec{r}) \right] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(\vec{r})^{1/3} \quad (2.4)$$

Otra aproximación consiste en incluir los gradientes de la densidad en la descripción de los efectos de intercambio y correlación obteniéndose de esta forma el valor de la densidad en cada punto y su variación alrededor de éste. Con esta aproximación de gradiente generalizado, GGA,⁶⁵ se obtienen buenos resultados de geometrías de equilibrio, frecuencias y densidades electrónicas, aunque las energías de adsorción obtenidas con esta aproximación están muy sobreestimadas.^{67,68} La expresión de los términos de intercambio y correlación, dentro de esta aproximación, se muestra en la ecuación (2.5) donde cada funcional propuesto tiene una forma específica con algunos parámetros ajustados con el fin de describir adecuadamente las propiedades del funcional universal de intercambio y correlación.

$$E_{xc} = \left[\rho(\vec{r}) \right] = \int f \left[\rho(\vec{r}) \nabla \rho(\vec{r}) \right] d\vec{r} \quad (2.5)$$

Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación. Por ejemplo, la denotación BLYP define un cálculo con funcionales de la densidad, realizado con el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr.^{69,70}

Por otra parte, también se han propuesto funcionales híbridos que combinan términos locales y no locales, como el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP, que se muestra en la siguiente ecuación (2.6).⁷¹ Este funcional combina el intercambio de Hartree-Fock, el funcional de intercambio propuesto por Becke, el funcional de correlación propuesto por Vosko, Wilk y Nusair y el funcional de correlación propuesto por Lee, Yang y Parr⁷⁰ que incluyen términos locales y no locales.^{67, 69} A. Becke determinó las constantes *A*, *B* y *C* ajustándolas a propiedades termoquímicas de un conjunto de moléculas orgánicas. El funcional B3LYP proporciona una buena representación de las propiedades termoquímicas de compuestos orgánicos con átomos de C, O, S, N, H, así como, de elementos de metales de transición, a pesar de que estos últimos no se consideraron en el ajuste.⁶⁹⁻⁷¹

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - A - B) E_{xc}^{LDA} + A E_x^{HF} + B E_x^{B88} + C E_c^{LYP} + (1 - C) E_c^{vwn} \quad (2.6)$$

En este trabajo de tesis para la determinación de la energía total, la brecha o gap HOMO-LUMO, la energía de estabilidad, la energía electrónica de adsorción y de demás propiedades electrónicas del catalizador MoS₂ y su interacción con el sustrato orgánico azufrado y nitrogenado, hemos utilizado el funcional local Perdew-Wang (P91) implementado en el código DMol³.^{72,73,74}

En la teoría Kohn-Sham para el estado electrónico fundamental, solamente se necesita aproximar el funcional de densidad de espín $E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ para la energía de intercambio- correlación. El funcional obtenido $\delta E_{xc}/\delta n_{\sigma}(r)$ juega el papel de espín-dependiente del cambio del potencial de correlación en los cálculos de orbitales moleculares auto-consistentes que se parecen a los cálculos obtenidos con la teoría de Hartree-Fock. La aproximación densidad de espín local, LSD, se obtiene por;

$$E_{xc}^{LSD}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r n(r) \varepsilon_{xc}(n(r), \xi(r)) \quad (2.7)$$

donde, $\varepsilon_{xc}(n, \xi)$ es la energía de intercambio-correlación por partícula en un gas de electrones con densidad uniforme $n = n_{\uparrow}, n_{\downarrow}$ y la polarización de espín es $\xi = (n_{\uparrow}, n_{\downarrow})/n$. La ecuación (2.7) ha tenido un notable éxito, pero también tiene algunas deficiencias conocidas. Por ejemplo, el funcional LSD exagera las energías de cohesión o energía de adsorción electrónica y de enlace y predice un estado fundamental erróneo para el átomo de hierro, en estructura FCC, no magnético, aunque el cálculo de estructura electrónica sea más o menos adecuado.

La aproximación LSD es el primer término de una expansión asintótica de Taylor en el gradiente de la densidad. Sin embargo, el segundo término en la aproximación del gradiente de expansión, GEA, se define por;

$$E_{xc}^{GEA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r n \varepsilon_{xc}(n, \xi) + \int d^3 r C_{xc}(n, \xi) |\nabla n|^2 / n^{4/3}, \quad (2.8)$$

el cual, no proporciona ninguna mejora sistemática. No obstante el éxito del funcional LSD, se debe a que las densidades reales no varían lentamente en todo el espacio. En principio, la ecuación (2.8) también debería involucrar el término $\nabla \xi$, pero para simplificar esta dependencia relativamente poco importante, en esta ecuación se ha eliminado.

La aproximación de gradiente generalizado, GGA, definida por;

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r f(n, \xi, |\nabla n|) \quad (2.9)$$

proporciona una medida sencilla pero muy precisa más allá de aproximaciones locales. Esta aproximación inicia a partir de la expansión de gradiente a primeros principios para la energía de intercambio-correlación alrededor del electrón, a continuación truncamos o cortamos la expansión para obtener propiedades exactas, que no lo hace el funcional GEA. El funcional resultante para el intercambio, con los puntos de corte realizados en el espacio real, y de correlación, con el corte realizado en el espacio del vector de onda, mejora considerablemente las propiedades calculadas de átomos, moléculas y sólidos. En TFD, la densidad electrónica ρ está bien descrita por los funcionales de intercambio y correlación antes descritos, mientras que la química está en función de onda electrónica, considerando los orbitales moleculares.

2.3 Funciones de base por orbitales moleculares

Una función de base, es la descripción matemática de los orbitales moleculares de un sistema que se combinan para aproximarse a la función de onda electrónica y que se utiliza para realizar cálculos de estructura electrónica.⁷⁵ El tamaño de la base es importante para obtener una descripción más precisa de la química. Las funciones de base por orbitales moleculares se obtienen a través de una combinación lineal de funciones atómicas gaussianas para formar funciones orbitales gaussianas. Los programas de cálculo *ab initio* de estructura electrónica, como Gaussian 09 o GAMESS, contienen un conjunto de bases pre-definidas, que se clasifican de acuerdo al número y tipo de funciones que contiene.^{76,77} Las funciones de base asignan un grupo de funciones matemáticas a cada átomo dentro de una molécula para aproximar a sus orbitales. Cada una de estas funciones, presenta una aproximación diferente, de acuerdo a los orbitales atómicos considerados. A continuación se definen algunas funciones de base.

2.4 Funciones de base con polarización

Las funciones de base polarizadas adicionan funciones d al átomo de carbono, funciones f a los metales de transición, y funciones p al átomo de hidrógeno. Esta función de base, se denota con la notación 6-31G (d) o bien 6-31G*, lo cual significa que se han agregado funciones d a los átomos pesados, mientras que una función 3-21G (d, p) o 3.21G** consideran funciones p al átomo de hidrógeno además de funciones d a los átomos pesados, es decir a cualquier átomo diferente al hidrógeno. El mismo caso se presenta para una función 6-31G (d, p) o 6-31G**. Las funciones de base están centradas en los núcleos de los átomos, lo cual restringe su flexibilidad para describir distribuciones electrónicas entre ellos; la inclusión de polarización contribuye a disminuir este problema y permite una descripción más adecuada del enlace en muchos sistemas de interés.⁷⁵

2.5 Funciones de base que usan pseudopotenciales

Para algunos átomos de la tabla periódica los electrones de valencia determinan la mayoría de las propiedades químicas en las moléculas. Los electrones del core son afectados ligeramente por el ambiente químico y actúan como protección contra el núcleo. Por lo que proveen un campo efectivo para los electrones de valencia. Los potenciales efectivos de core, ecp, remplazan a los electrones de core en cierto tipo de cálculos de estructura electrónica.⁷⁵ Los pseudopotenciales inducen efectos relativistas. En los cálculos de estructura electrónica, las funciones de base con pseudopotenciales únicamente consideran electrones de valencia.

2.6 Funciones de base numéricas

Hay algunos códigos computacionales de estructura electrónica, en que se consideran funciones de base numéricas, donde la densidad electrónica está

expandida sobre bases numéricas tipo doble-zeta. Este tipo de bases están implementadas en el programa DMol³, con el cual se hicieron los cálculos de estructura electrónica, en este trabajo de tesis.⁷⁸ Existen varios tipos de bases numéricas, entre ellas están: *i*) las bases mínimas, min, que utilizan un orbital atómico por cada orbital ocupado en el átomo libre; *ii*) las bases numéricas dobles, DN, que usan aproximadamente 2 orbitales atómicos por cada orbital ocupado en el átomo libre; *iii*) las bases numéricas, DND, las cuales son bases numéricas doble más funciones *d*, donde no se usan funciones *p* para el átomo de hidrógeno y *iv*) las bases numéricas dobles con polarización, DNP, las cuales son funciones numéricas dobles con un momento angular mayor que el momento angular del orbital más alto ocupado del átomo libre, en este caso las funciones de polarización sobre el H es $2p$, sobre el C es $3d$ y sobre el Fe es $4p$.

Las bases numéricas dobles tipo DNP son comparables con la bases Gaussianas por orbitales moleculares 6-31G* y las bases numéricas dobles más polarización son comparables a las funciones Gaussianas por orbitales moleculares 6-31G**. Sin embargo, las bases numéricas dobles con polarización son más adecuadas que las funciones Gaussianas, para sistemas de gran tamaño, como los sistemas que se estudiaron en este trabajo de tesis.

2.7 Determinación de las propiedades electrónicas

Las propiedades electrónicas de los átomos, moléculas y sólidos están directamente relacionadas con su estructura electrónica y en particular con la energía del gap o brecha entre la banda de valencia, BV, y la banda de conducción, BC.⁷⁹ En química, el valor del gap de un material se relaciona con la energía más baja permitida y con el ancho de banda resultante del traslape entre los orbitales HOMO-LUMO, en otras palabras, la diferencia de energía del orbital molecular más alto ocupado, HOMO, y la energía del orbital molecular más bajo desocupado, LUMO,⁸⁰ ver Figura 2.1

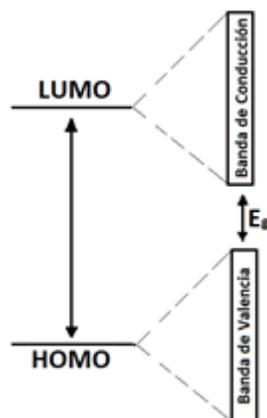


Figura 2.1 Diferencia entre los niveles HOMO-LUMO finitos y la brecha de sistemas infinitos

2.7.1 Energía del gap, E_g

Experimentalmente, el valor de la energía del gap o brecha se puede obtener a partir de los espectros de adsorción o emisión electrónica o considerando la diferencia de potencial redox en experimentos de voltamperometría cíclica.⁸¹ En ambos casos, los valores de la energía de la brecha es proporcional a la diferencia de energía entre los orbitales moleculares más alto ocupado y más bajo desocupado, $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$. En física del estado sólido, HOMO se relaciona con la BV y el LUMO con la BC.

Desde el punto de vista teórico, se pueden obtener las energías de excitación a través de tres diferentes métodos. El primero y tal vez el más obvio, es calcular la energía del estado basal y del estado excitado, y obtener la diferencia de energía correspondiente. Para estados excitados que no pueden ser descritos por funciones de onda con un solo determinante, los efectos de correlación dinámica y no-dinámica son muy importantes. Para obtener valores razonables de energías de correlación,^{82,83} es necesario utilizar funciones de onda altamente correlacionadas.^{84,85} Para estudiar un conjunto amplio de sistemas moleculares de gran tamaño y establecer correlaciones con propiedades de interés, este tipo

de cálculos de gran nivel no son una herramienta práctica debido a la cantidad de tiempo de cómputo y memoria requeridos.

El segundo método es calcular la energía de excitación como la diferencia entre el potencial de ionización, I , y la afinidad electrónica, A .⁸⁶ En términos de física del estado sólido, los I y las A se consideran como energías de cuasipartículas. Estas energías se pueden calcular con una gran precisión usando funciones de Green, pero este camino es extremadamente demandante a nivel computacional.^{87,88} En sistemas finitos, los I y las A se obtienen con gran precisión como diferencias de energía entre el catión o el anión y el sistema en estado neutro.

El tercer método se basa en estimar la energía de excitación como la diferencia de la energía entre el orbital molecular HOMO y el orbital LUMO.⁸⁵ Esta aproximación se conoce como “la aproximación de orbital congelado”, ya que los orbitales del estado basal o fundamental se utilizan para estimar la energía del estado excitado. Este criterio es el que usamos para determinar la energía $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ de los sistemas estudiados en esta tesis. Para la determinación de los valores de I y de A , se parte del teorema de Koopmans que se describe a continuación.

2.7.2 Teorema de Koopmans

Los orbitales moleculares, OM, canónicos permiten la interpretación física de los multiplicadores de Lagrange. Si se considera la energía de un sistema con un electrón que ha sido removido del orbital número k y se asume que los OM son idénticos para los dos sistemas, por lo que la energía se puede escribir como:

$$E_N = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.10)$$

$$E_{N-1}^k = \sum_{i=1}^{N-1} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}$$

Restando los valores de las dos energías totales, se llega a la expresión:

$$E_N - E_{N-1}^k = h_k + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (J_{kj} - K_{kj}) \quad (2.11)$$

Las dos últimas sumas son idénticas y la diferencia de energía se convierte en:

$$E_N - E_{N-1}^k = h_k + \sum_{i=1}^N (J_{ki} - K_{ki}) = \varepsilon_k \quad (2.12)$$

que de acuerdo con la ecuación (2.10) es exactamente la energía orbital ε_k .

En el contexto de la aproximación de “orbitales moleculares congelados”, la energía de ionización o potencial de ionización, I , es la energía orbital HOMO con signo negativo, lo cual es conocido como el teorema de Koopmans.^{58,89} De manera similar la afinidad electrónica, A , es la energía del orbital LUMO con signo negativo.

$$-\varepsilon_{HOMO} = I \quad (2.13)$$

$$-\varepsilon_{LUMO} = A \quad (2.14)$$

2.8 Análisis de población

En cálculos de estructura electrónica es difícil asociar el número de electrones correspondientes a cada átomo dentro de una molécula. Existen diversas técnicas de análisis de población que intentan asignar la carga electrónica de cada átomo que constituye una molécula. Razón por la cual existen diferentes métodos de análisis de población. A continuación describiremos dos de los métodos de análisis de carga más conocidos.

2.8.1 Análisis de población por el método de Mulliken

El procedimiento más empleado es el análisis de población de Mulliken,⁹⁰ el cual parte de la definición de la densidad de carga, como se muestra en la ecuación (2.15) y el número total de electrones N de una función de onda mono-determinantal, descrita en la ecuación (2.16).

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \Phi_{\mu}(\vec{r}) \Phi_{\nu}^*(\vec{r}) \quad (2.15)$$

$$N = 2 \sum_i^{N/2} \int d\vec{r} \left| \Psi_i(\vec{r}) \right|^2 \quad (2.16)$$

donde, $P_{\mu\nu}$ es la matriz de ocupación que distribuye el número total de electrones en orbitales moleculares Ψ_i doblemente ocupados, estos orbitales moleculares se expanden, ecuación (2.17) en función de orbitales atómicos Φ_{μ} , para obtener:

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\nu} = tr PS \quad (2.17)$$

donde, $P_{\mu\nu}$ es la matriz de ocupación y S es la matriz de traslape o solapamiento, $(P_{\mu\nu})$, y se puede interpretar como el número de electrones asociados al orbital atómico Φ_{μ} . De esta manera, al asumir que las funciones de base están centradas en un núcleo atómico, el número de electrones asociados al átomo A será la suma de la ecuación (2.17) sobre todas las funciones de base centradas en ese átomo; por lo tanto la carga asociada a cada átomo q_A , se calcula como:

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} \quad (2.18)$$

donde, Z_A es la carga del núcleo atómico de A y el índice de la sumatoria indica que se suman todas las funciones de base centradas en A . Este análisis de población se caracteriza por su simplicidad, pero tiene el inconveniente de que depende del tamaño de la función de base utilizada.

2.8.2 Análisis de población por el método de Hirshfeld

La carga particionada de Hirshfeld se define con relación a la deformación de la densidad, ecuación (2.19).⁹¹ Esta es la diferencia entre la densidad de carga molecular y la densidad de carga atómica sin relajación.

$$\rho_d(r) = \rho(r) - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(r - R_{\alpha}) \quad (2.19)$$

donde, $\rho(r)$ es la densidad de carga molecular y $\rho_{\alpha}(r - R_{\alpha})$ es la densidad de carga del átomo libre α situado en la coordenada R_{α} . Utilizando la deformación de densidad, se obtienen las cargas atómicas efectivas, los dipolos, así como los cuadrupolos del sistema en estudio, de acuerdo a las siguientes ecuaciones.⁹²

$$q(\alpha) = \int \rho_d(r) W_{\alpha}(r) d^3r \quad (2.20)$$

$$\mu_x(\alpha) = \int \rho_d(r) W_{\alpha}(r) (x - x_{\alpha}) d^3r \quad (2.21)$$

$$\mu_{xy}(\alpha) = \int \rho_d(r) W_{\alpha}(r) (x - x_{\alpha})(y - y_{\alpha}) d^3r \quad (2.22)$$

donde la función peso $W_{\alpha}(r)$ se define como la fracción de la densidad atómica del átomo α en la coordenada r :

$$W_{\alpha}(r) = \rho_{\alpha}(r - R_{\alpha}) [\sum_{\beta} \rho_{\beta}(r - R_{\beta})]^{-1} \quad (2.23)$$

2.9 Orden de enlace de Mayer

Los químicos consideran a las moléculas como un conjunto de átomos unidos por enlaces químicos, mientras que los físicos tratan a las moléculas como sistemas de electrones y núcleos. Pero sin duda alguna, que la idea de Lewis, de definir al enlace químico como la unión de dos átomos compartiendo al menos un par de electrones, representa el vínculo fundamental entre estas dos descripciones completamente diferentes. La multiplicidad de un enlace químico, también conocido como "orden de enlace", es una cantidad de gran importancia en química. Obviamente, si se quiere discutir que son y cómo se forman las moléculas, a partir de la mecánica química cuántica, entonces uno tiene que encontrar una contraparte en la química cuántica de este concepto químico fundamental.

Con base a la teoría de orbitales moleculares, el orden de enlace para una molécula diatómica, se define como una relación entre el número de electrones de enlace menos el número de electrones de no enlace, dividido entre dos, que es el número de átomos que definen un enlace químico. No obstante, esta definición no se puede considerar una cantidad química cuántica en un sentido estricto, ya que no se calcula directamente a partir de la función de onda como sería, por ejemplo, un valor esperado de un operador.

Para conectar los resultados de los cálculos *ab initio* con el concepto químico de orden de enlace en una molécula formado por dos o más átomos, conectados por enlaces sencillos, dobles, etc., y con los pares de electrones formando estos enlaces, se define una matriz densidad o como a veces se denomina una matriz carga-densidad o matriz carga-orden de enlace. Si ϕ es un orbital molecular y $C_{i\mu}$ son los coeficientes de expansión de auto-consistencia, SFC, entonces la matriz densidad se puede escribir como:

$$\mathbf{P}_{i\mu} = \sum_i C_{i\mu} C_{i\nu} \quad (2.26)$$

Para una molécula diatómica AB , el orden de enlace *ab initio* de Mayer se define como:

$$B_{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\mathbf{PS})_{\mu\nu} (\mathbf{PS})_{\nu\mu} \quad (2.27)$$

donde, B_{AB} es el orden de enlace entre dos átomos AB , \mathbf{P} es la matriz densidad o matriz de ocupación y \mathbf{S} la matriz de traslape o solapamiento.⁹³ En términos de espín-orbitales espaciales, la ecuación anterior se puede re-escribir como:

$$B_{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} [(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^\alpha \mathbf{S})_{\nu\mu} + (\mathbf{P}^\beta \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^\beta \mathbf{S})_{\nu\mu}] \quad (2.28)$$

Aquí \mathbf{P}^α y \mathbf{P}^β son las matrices de densidad para cada orbital ocupado con espines α y β , respectivamente. Tienen la expresión habitual en términos de los coeficientes de los orbitales ocupados:

$$\mathbf{P}_{\mu\nu}^\alpha = \sum_{i=1}^{n_\alpha} C_{\mu i}^\alpha C_{\nu i}^{\alpha*}; \mathbf{P}_{\mu\nu}^\beta = \sum_{i=1}^{n_\beta} C_{\mu i}^\beta C_{\nu i}^{\beta*} \quad (2.29)$$

Para sistemas de capa cerrada, $\mathbf{P}^\alpha = \mathbf{P}^\beta$ y la definición (2.28) se reduce a:

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\mathbf{DS})_{\mu\nu} (\mathbf{DS})_{\nu\mu} \quad (2.30)$$

donde $\mathbf{D} = \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta$.

El orden de enlace de Mayer genera valores cercanos a los valores típicos de enlace sencillo u orden uno, enlace doble u orden dos y triple enlace u orden tres y en algunas ocasiones valores de orden de enlace fraccionarios. En este trabajo, el orden de enlace de Mayer fue calculado con el código computacional DMol³,

después de la optimización de geometría de los sistemas estudiados. El objetivo y la hipótesis de trabajo de esta tesis se describen en la siguiente sección

CAPÍTULO 3 OBJETIVO DEL TRABAJO

|
Con base a lo expuesto anteriormente, sobre la reactividad de los compuestos aromáticos que contienen S- y N-, los cuales pueden interaccionar de dos maneras con un catalizador heterogéneo, donde estas interacciones, se les conoce como interacción vertical o perpendicular (σ) y horizontal o plana (π). La interacción σ tiene lugar cuando un átomo de S o N presentes en las moléculas orgánicas, comparte un par de electrones con un orbital desocupado del átomo metálico en la superficie del catalizador, mientras que la adsorción π tiene lugar cuando el sistema electrónico deslocalizado en los compuestos aromáticos interactúa con uno o más orbitales desocupados del metal de la superficie del catalizador.³²

Para entender la inhibición asociada al posible envenenamiento del catalizador, con los objetivos e hipótesis que se plantean en este trabajo de tesis se dará una respuesta adecuada, mediante el cálculo de las energías de adsorción entre el sustrato orgánico y el catalizador a base de MoS₂. Se ha reportado que la inhibición de los catalizadores, se lleva cabo mediante la interacción tipo σ , ver Figura 3.1

En este trabajo de tesis, consideramos que la interacción tipo π es igualmente importante.^{94,95}

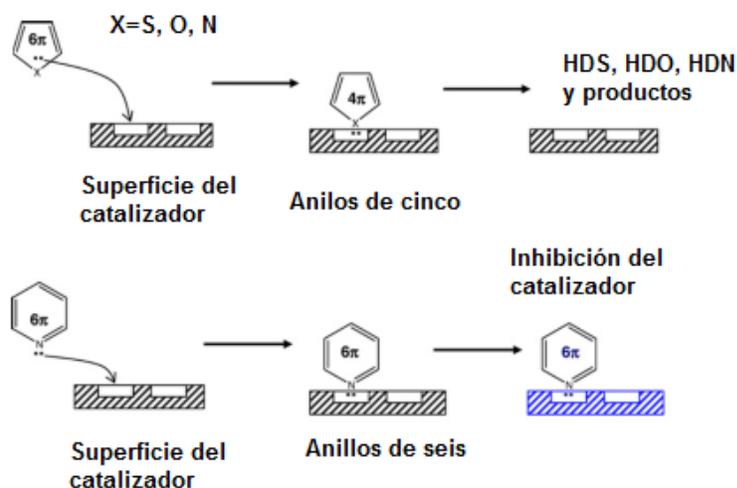


Figura 3.1 Diagrama esquemático sobre la inhibición de un catalizador

3.1 Objetivo general

Estudiar a primeros principios la estructura electrónica de un modelo de MoS_2 y su interacción con moléculas orgánicas nitrogenadas y azufradas mediante teoría de funcionales de la densidad, TFD, determinando sus propiedades fisicoquímicas, electrónicas y otros índices de reactividad química para entender por qué la adsorción de las moléculas orgánicas nitrogenadas como el pirrol, piridina y sus derivados, es mayor que la adsorción de las moléculas orgánicas azufradas como el benzotiofeno y sus derivados.

3.1 Objetivos particulares

Para cumplir con el objetivo general del trabajo se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Generar y obtener un modelo de bulto de MoS_2
- A partir del modelo de bulto del MoS_2 , generar un modelo adecuado de catalizador de hidrodesulfuración.

- Generar un modelo de interacción catalizador - sustrato orgánico
- Optimizar la estructura de bulto del MoS₂, para obtener una estructura de mínima energía.
- Optimizar la estructura triangular del modelo de catalizador de MoS₂, para obtener una estructura de mínima energía.
- Optimizar la interacción modelo triangular del catalizador con el sustrato orgánico, para obtener una estructura de mínima energía.

Para todos los modelos considerados en este trabajo, los cálculos de estructura electrónica se realizarán con el programa DMol³ del Materials Studio de la compañía Accelrys Inc.⁷⁴ Una vez que se obtuvieron las estructuras de mínima energía por medio de la optimización de la geometría de los modelos antes descritos considerando todos los electrones, se determinarán las propiedades fisicoquímicas por medio de la energía total, la energía HOMO, la energía LUMO, el gap HOMO-LUMO, de la densidad de estados electrónicos (DOS), análisis de población de Mulliken y Hirshfeld, así como mapas de densidad electrónica de carga, con el fin de conocer por qué la adsorción de una molécula orgánica nitrogenada es mayor que la de una molécula orgánica azufrada, en un catalizador de hidrodesulfuración a base de MoS₂.

3.2 Hipótesis de trabajo

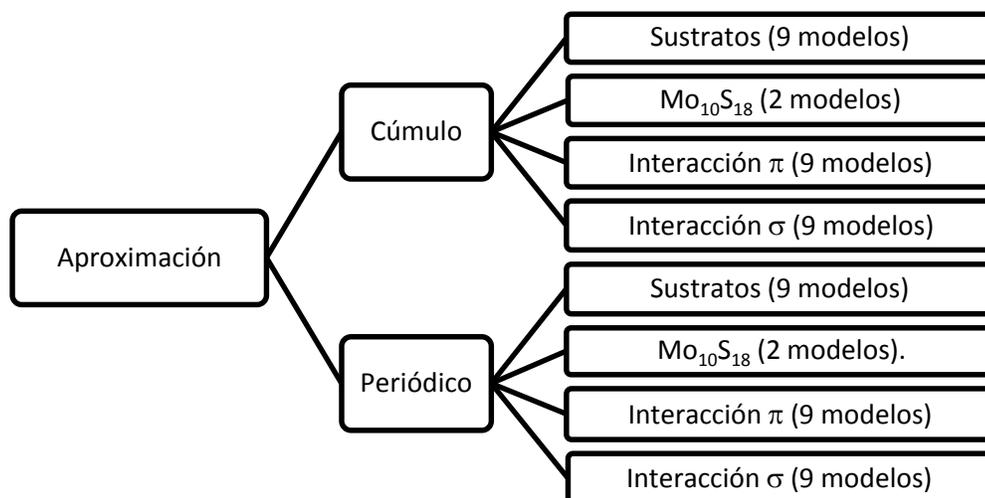
Los compuestos orgánicos nitrogenados, de carácter básico como el pirrol, la piridina, la quinolina, el carbazol y sus derivados, presentan mayor afinidad química por un catalizador de hidrodesulfuración a base de MoS₂, que los compuestos orgánicos azufrados como el tiofeno, benzotiofeno y sus derivados.

CAPÍTULO 4 METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

En este capítulo se describe la construcción, optimización y el cálculo de las propiedades electrónicas del catalizador a base de MoS₂, de los sustrato orgánicos y de las interacciones sustrato orgánico/catalizador, que forman parte de este trabajo de tesis. Los sustratos que se consideraron son compuestos orgánicos nitrogenados y azufrados, de los cuales, los compuestos aromáticos nitrogenados son la piridina, Py, quinolina, Q, acridina, Ac, pirrol, Pir, indol, In, y carbazol, Cz, mientras que los compuestos orgánicos azufrados considerados son el benzotiofeno, BT, dibenzotiofeno, DBT y 4,6-dimetildibenzotiofeno, 4,6-DMDBT. Todas las moléculas antes mencionadas se estudiaron primero como sistemas individuales y posteriormente mediante la interacción sustrato orgánico-catalizador, determinando sus propiedades fisicoquímicas, estructurales y electrónicas, mediante algunos índices de reactividad, como energía orbital HOMO, energía orbital LUMO, gap electrónico HOMO-LUMO, densidad de estados (DOS), análisis poblacional con cargas de Mulliken.

Los tipos de adsorción que se estudiaron para la interacción sustrato orgánico-catalizador, son la interacción vertical o perpendicular (σ) y la interacción horizontal o plana (π), donde cada sustrato orgánico se orientó de ambas formas sobre el MoS₂.

La estructura electrónica del MoS₂ y de los sustratos orgánicos se estudiaron mediante dos aproximaciones: la aproximación de cúmulo y la aproximación periódica. La aproximación por modelos de cúmulo analiza al sistema químico de interés como un modelo molecular grande, mientras la aproximación periódica considera al sistema químico de interés como un modelo finito que se extiende en tres direcciones, x, y, z. En esta tesis se consideraron ambas aproximaciones, generando 58 modelos químicos, los cuales se desglosan en el siguiente esquema;



4.1 Construcción del catalizador a base de MoS₂

La estructura cristalina a base del sulfuro de molibdeno MoS₂, que consta de tres átomos de Mo, cada uno enlazado con dos átomos de azufre, formando en conjunto una unidad prismática trigonal, se obtuvo de la base de datos del programa Materials Studio de Acelrys Inc,⁷⁴ de la sección de catalizadores heterogéneos. Con la opción *Display Style* → *Lattice*, la celda unitaria del sulfuro de molibdeno se incrementó 6 veces por cada eje a y b, manteniendo el eje c constante, esto genera tres hojas finitas de sulfuro de molibdeno. Posteriormente se generó una supercelda con la opción *Build* → *Symmetry* → *Supercell*, de la cual se cortaron dos hojas de sulfuro de molibdeno y la hoja finita restante se cortó hasta obtener un cúmulo casi triangular de MoS₂ el cual tiene una relación no estequiométrica de Mo₁₀S₁₈.

Después, en un archivo tridimensional *3D Atomistic*, se insertó una celda primitiva *P1* de la siguiente manera: *Build* → *Crystals* → *Build Crystals* → *Lattice Parameters*, con lo que se generó una celda primitiva *P1* con parámetros de celda de $a=b=15 \text{ \AA}$ y $c=20 \text{ \AA}$, con $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$. En esta celda se le insertó el fragmento de Mo₁₀S₁₈ que previamente se había obtenido. Se fijaron esos parámetros de celda con la intención de obtener una celda adecuada para

optimizar el modelo $\text{Mo}_{10}\text{S}_{18}$, de manera de manera aislada y con interacción del sustrato orgánico-catalizador. En la Figura 4.1 y la Tabla 4.1, se describen detalladamente los pasos antes descritos para el modelo periódico.

Tabla 4.1 Propiedades de la secuencia de construcción del modelo de $\text{Mo}_{10}\text{S}_{18}$

Propiedades	a)	b) , c)	d)	e)	f)
Fórmula	Mo_3S_6	$\text{Mo}_{108}\text{S}_{216}$	$\text{Mo}_{67}\text{S}_{36}$	$\text{Mo}_{10}\text{S}_{18}$	$\text{Mo}_{10}\text{S}_{18}$
Volumen	159.811 \AA^3	5753.2 \AA^3	5753.2 \AA^3	5753.2 \AA^3	4500 \AA^3
Sistema cristalino	Trigonal	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Ángulos	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Parámetros de celda	$a=b=3.166 \text{ \AA}, c=18.41 \text{ \AA}$	$a=b=18.996 \text{ \AA}, c=18.41 \text{ \AA}$	$a=b=18.996 \text{ \AA}, c=18.41 \text{ \AA}$	$a=b=18.996 \text{ \AA}, c=18.41 \text{ \AA}$	$a=b=15 \text{ \AA}, c=20 \text{ \AA}$

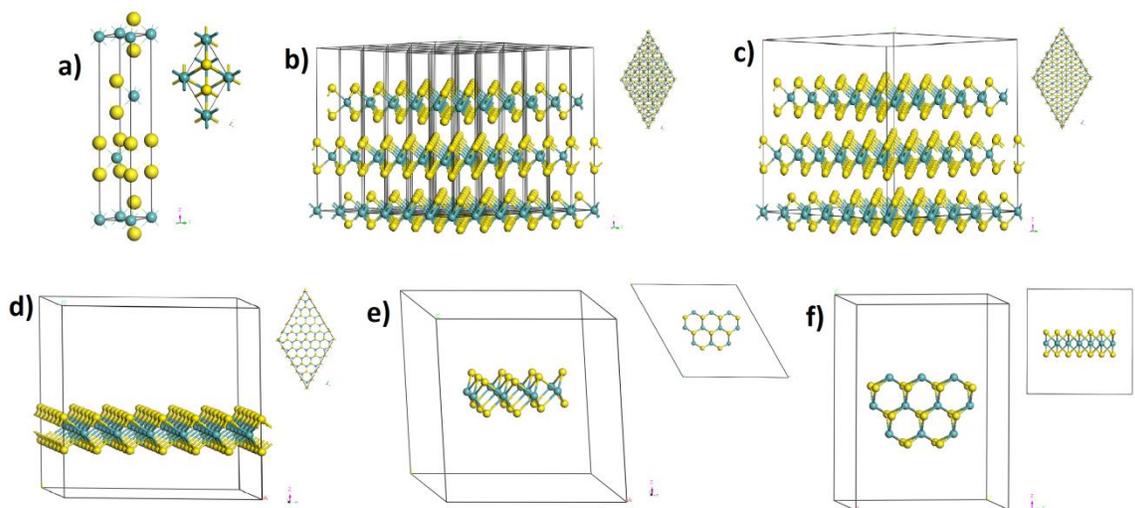


Figura 4.1 Secuencia de construcción del modelo de MoS_2 : **a)** Celda unitaria; **b)** Crecimiento de la celda unitaria; **c)** Supercelda con tres hojas finitas; **d)** Supercelda con una hoja finita; **e)** Supercelda con $\text{Mo}_{10}\text{S}_{18}$; **f)** Celda unitaria con P1 del modelo $\text{Mo}_{10}\text{S}_{18}$

La Figura 4.2 muestra la estructura en forma molecular del MoS₂, con una relación no estequiométrica de Mo₁₀S₁₈, la cual se usó como modelo de cúmulo

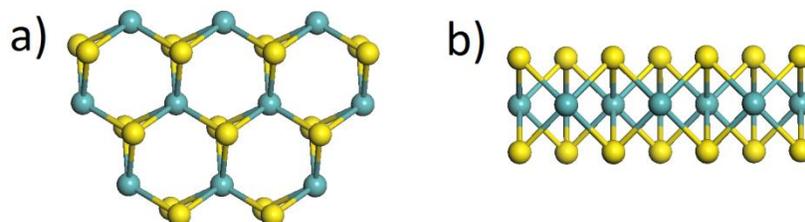


Figura 4.2 Estructura final del modelo en cúmulo de Mo₁₀S₁₈: **a)** Vista frontal; **b)** Vista superior

4.2 Construcción de los sustratos orgánicos nitrogenados y azufrados

Como se estableció anteriormente, los sustratos orgánicos de interés son seis nitrogenados: Py, In, Cz, Pir, Q y Ac y tres azufrados: BT, DBT, 4,6-DMDBT, de los cuales la estructura del indol y el pirrol se encuentran en la base de datos del programa Materials Studio.⁷⁴ Las estructuras restantes se crearon agregando anillos aromáticos al indol y al pirrol. Así, por ejemplo, la construcción del 4,6-DMDBT se obtuvo partir del indol, primero se eliminó hidrógeno del enlace N-H, y después se sustituyó el átomo de N con un átomo de S, con la opción *Sketch* → *Modify Element* → *Sulfur*, generando el BT. Después se añadió un anillo resonante de 6C al BT con la opción *Sketch* → *Sketch Ring*, generando al DBT y finalmente se agregaron los dos grupos metilos en las posiciones 4 y 6.

Para los modelos periódicos, cada sustrato se insertó en una celda primitiva P1 con parámetros $a=b=15 \text{ \AA}$ y $c=20 \text{ \AA}$. Los modelos de cúmulo se optimizaron sin considerar ninguna celda.

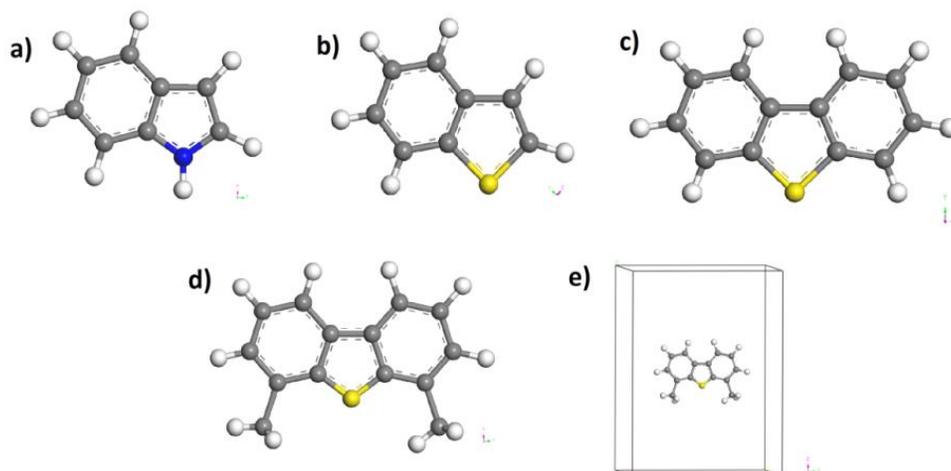


Figura 4.3 Descripción de la generación del sustrato 4,6-DMDBT: **a)** Indol, molécula que se encuentra en la base de datos; **b)** Sustitución de N por S para generar BT; **c)** Adición de un anillo resonante de 6 C; **d)** Estructura final en cúmulo del 4,6-DMDBT; **e)** estructura final de celda del 4,6-DMDBT para la aproximación periódica

4.3 Construcción del modelo de interacción sustrato orgánico-MoS₂

Cada sustrato orgánico generado se aproximó al modelo de catalizador Mo₁₀S₁₈, mediante dos tipos de interacción, la interacción π y la interacción σ . Los sustratos orgánicos se orientaron en ambas direcciones sobre la capa de -Mo-S-Mo- de mayor longitud, donde se exponen principalmente los átomos de Mo, en la terminación (10 $\bar{1}$ 0). Las Figura 4.4 y Figura 4.5 muestran los sistemas de estudio para la interacción del 4,6-DMDBT/MoS₂. La generación de los otros modelos son similares para los demás sustratos.

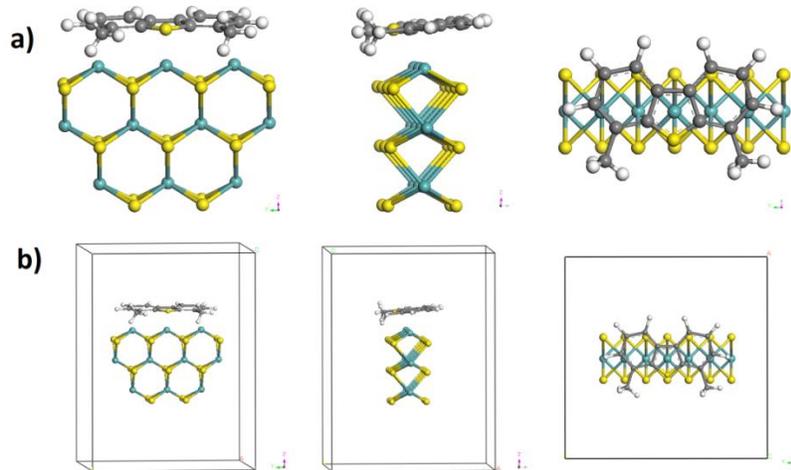


Figura 4.4 Modelos iniciales de interacción π del 4,6-DMDBT, vista de frente, lateral y superior: **a)** Modelo de cúmulo; **b)** Modelo periódico

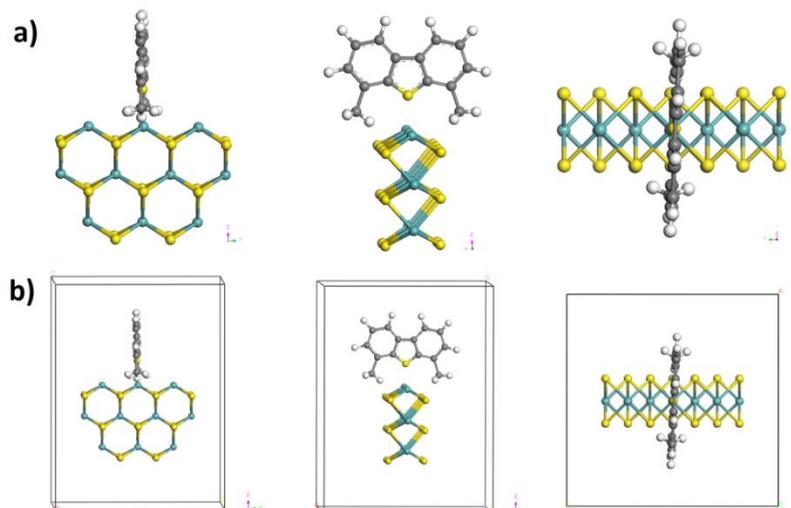


Figura 4.5 Modelos iniciales de interacción σ del 4,6-DMDBT, vista de frente, lateral y superior: **a)** Modelo de cúmulo; **b)** Modelo periódico

4.4 Cálculos de estructura electrónica para los modelos considerados

Una vez que se construyeron los modelos de estudio, se procedió a su optimización y determinación de las propiedades electrónicas, mediante el programa Materials Studio que contiene el código DMol³,⁷⁴ el cual se basa en teoría de funcionales de la densidad. La secuencia de los cálculos que se realizó es la siguiente:

4.4.1 Optimización de geometría

El proceso de optimización de geometría de los sistemas químicos considerados, consiste en encontrar puntos estacionarios de mínima energía cuya primera derivada sea igual a cero, que indica que se ha alcanzado una estructura en equilibrio de mínima energía y que esta estructura es estable. Para garantizar que se ha encontrado una estructura de mínima energía y estable, la segunda derivada de la función debe ser mayor a cero, donde las frecuencias de vibración, son positivas o reales, de lo contrario, si la segunda derivada es menor a cero entonces las frecuencias son imaginarias y tienen un valor negativo, estas frecuencias son características de los estados de transición. La optimización de la geometría permite obtener: la energía total del sistema, la energía del orbital más alto ocupado, HOMO, la energía del orbital más bajo desocupado, LUMO, el Gap electrónico $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ y la densidad de los estados electrónicos, DOS. A partir de los modelos optimizados, se obtienen también las cargas de los átomos en los sistemas químicos considerados mediante un análisis de población de Mulliken. Otros resultados que se obtienen, son las formas de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, así como mapas de densidad electrónica de carga.

Todos los cálculos se realizaron bajo el esquema de gradiente generalizado, GGA, considerando un funcional de intercambio-correlación Perdew-Wang, PW91,^{95,96} y todos los electrones involucrados. También se consideró una carga igual cero,

debido a que los sistemas son neutros y una polarización de espín restringido ya que todos los sistemas son de capa cerrada, es decir, los electrones están dispuestos en los orbitales. En los cálculos se ha considerado un conjunto de funciones de bases numéricas doblemente polarizada, DNP, donde la polarización adicional con mayor momento angular se asigna a los átomos pesados, es decir, átomos mayores al átomo de H. Además se utilizó una malla de integración fina, y se consideró una ocupación thermal de 0.0150 eV. En todos los casos, los parámetros de celda no fueron optimizados.

Finalmente, no todos los modelos se optimizaron completamente debido a la falta de convergencia de algunas interacciones tipo σ donde los sustratos nitrogenados no generaban la interacción adecuada. Por lo que las optimizaciones que se ejecutaron son dos: optimización completa y optimización parcial.

Los modelos que se optimizaron completamente son: los sustratos orgánicos, el sulfuro de molibdeno y las interacciones π , es decir, en estos modelos se relajó todo el sistema para encontrar un mínimo local en la superficie de energía potencial.

Los sistemas que se optimizaron parcialmente son: el sulfuro de molibdeno y las interacciones σ , en donde fue necesario congelar la primera capa del catalizador dejando optimizar los demás átomos de la estructura. La primera capa de átomos de Mo, incluyen al Mo1, Mo2 y Mo3 con sus respectivos enlaces con el átomo de S, ver Figura 5.1

La forma de optimización del sistema, completa o parcial, tiene implicaciones en la energía total de cada modelo de catalizador a base de MoS₂, además de la energía de interacción sustrato/catalizador.

La energía de adsorción o amarre, se calculó por medio de la ecuación (4.1);

$$\Delta E \text{ (KJ/mol)} = E_{s-c} - (E_s + E_c) \quad (4.1)$$

Dónde:

ΔE (KJ/mol). Energía de adsorción o amarre.

E_{s-c} . Energía total del sistema en interacción sustrato/catalizador

E_s . Energía total del sustrato

E_c . Energía total del catalizador

CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se reportan y discuten los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, acerca de la estructura electrónica y reactividad del modelo de catalizador a base de MoS₂, de los sustratos orgánicos de moléculas nitrogenadas y azufradas así como de la interacción sustrato orgánico-MoS₂.

5.1 Modelo de catalizador, MoS₂

El modelo de catalizador a base de sulfuro de molibdeno MoS₂, que se utilizó en este trabajo de tesis, ha sido reportado por Ma y Schobert²⁴ y Yang y colaboradores^{97,98} con una estructura no estequiométrica de Mo₁₀S₁₈, el cual de acuerdo a estos autores muestra propiedades catalíticas. La estructura de este modelo de MoS₂, consta del plano ($\bar{1}010$) con un borde de S y del plano ($10\bar{1}0$) con un borde de Mo. En el plano ($\bar{1}010$) están expuestos átomos de azufre con carga S²⁻, mientras que el plano ($10\bar{1}0$) se caracteriza por tener sitios coordinados insaturados (CUS) donde están expuestos átomos de molibdeno con carga Mo⁴⁺. Los átomos de Mo que se ubican en el centro de la estructura tienen carga Mo⁶⁺ ya que el átomo de Mo está coordinado con 6 átomos de S. El modelo de MoS₂, con estructura no estequiométrica de Mo₁₀S₁₈ ha sido considerado en otros trabajos, que indican que es un modelo adecuado para modelar la fase activa del catalizador MoS₂.^{24,94}

5.1.1 Geometría optimizada

La Figura 5.1 muestra la numeración asignada al modelo de MoS₂. Los átomos en color amarillo representan al S y de acuerdo a la geometría del modelo se forma por capas de S, siendo la primera, plano de la hoja, a la que se le asignó una numeración impar y los átomos de S ubicados en la segunda capa, por debajo del plano de la hoja, tienen una numeración par. Los átomos en color verde representan al Mo y tienen una numeración consecutiva del uno al diez.

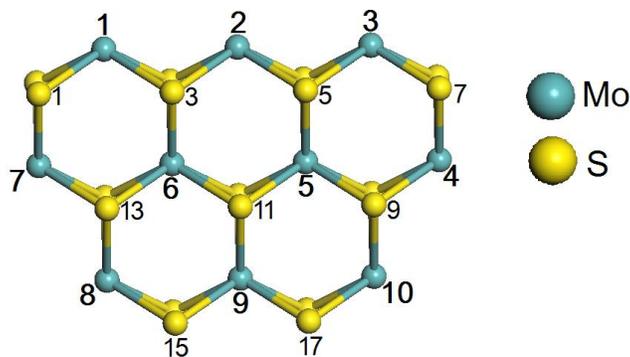


Figura 5.1 Numeración asignada al MoS₂ con una estructura no estequiométrica de Mo₁₀S₁₈

En la Figura 5.2 se muestra el modelo optimizado de catalizador a base de MoS₂, en una aproximación de cúmulo y en una aproximación periódica. Como puede observarse, en la aproximación en cúmulo hay un mayor reacomodo de los átomos en la estructura del MoS₂, especialmente en los bordes, lo cual se debe a que en la aproximación de cúmulo, todo el sistema se considera como una supermolécula y tiene más grados de libertad. Esto contrasta con el modelo periódico en el que se observa un menor reacomodo de los átomos, es decir no hay cambios importantes en la estructura del MoS₂.

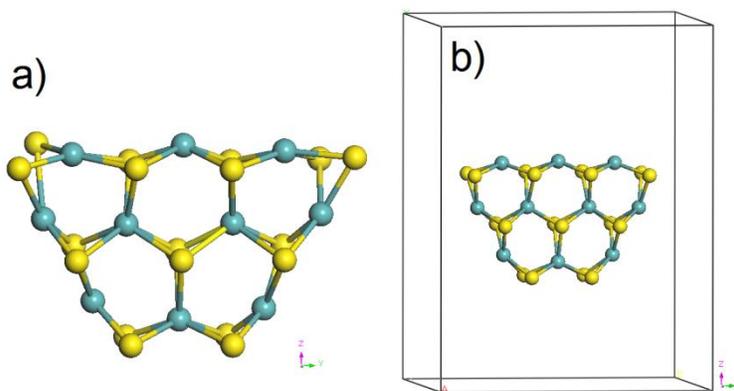


Figura 5.2 Estructura optimizada de MoS₂ en una estructura no esquiométrica de Mo₁₀S₁₈: **a)** Aproximación de cúmulo; **b)** Aproximación periódica

En la Tabla 5.1 se muestran las distancias de enlace más representativas de la optimización completa del MoS₂. En el modelo en cúmulo, la distancia promedio

Mo-S es de 2.431 Å, la distancia más grande es Mo1-S3 con 2.469 Å y la más corta es la distancia Mo1-S1 de 2.266 Å. El átomo de Mo1 está en el del borde y se puede alargar más fácilmente por lo que genera distancias de enlace más grandes.

En la aproximación periódica, la distancia promedio Mo-S es de 2.413 Å, la cual es menor por 0.019 Å respecto a la aproximación de cúmulo, permitiendo que la estructura del MoS₂ se mantenga de manera simétrica, esto se refleja en la distancia de los átomos de S que están enlazados a un mismo Mo cuya diferencia en promedio es de apenas 0.011 Å, comparado con la misma diferencia que tiene un valor de 0.114 Å para el modelo de cúmulo. Respecto a la distancia interplanar Mo-Mo, todas estas distancias de enlace son mayores 3 Å, no obstante, comparándolas con datos experimentales la distancia Mo-Mo es de 3.15 Å^{99,100} es decir es un poco mayor el dato experimental.

Tabla 5.1 Distancias de enlace del MoS₂ optimizado en una estructura no estequiométrica de Mo₁₀S₁₈

Enlace	Cúmulo (Å)	Periódico (Å)	Experimental ^{99,100} (Å)
Mo1-S1	2.266	2.399	2.41
Mo1-S3	2.469	2.382	
Mo2-S3	2.427	2.403	
Mo2-S5	2.385	2.403	
Mo6-S11	2.434	2.454	
Mo6-S13	2.616	2.505	
Mo1-Mo2	3.662	3.114	3.15
Mo2-Mo6	3.152	3.017	

La Figura 5.3 muestra la estructura del MoS₂ optimizado parcialmente en una aproximación de cúmulo y en una aproximación periódica. Las distancias más representativas se presentan en la Tabla 5.2, donde se puede observar que en ambas aproximaciones hay un alto grado de simetría, que se debe a que se

congeló la primera capa del modelo, esto implica que todas las distancias de enlace Mo-S de esta región de la estructura tienen valor aproximado de 2.425 Å

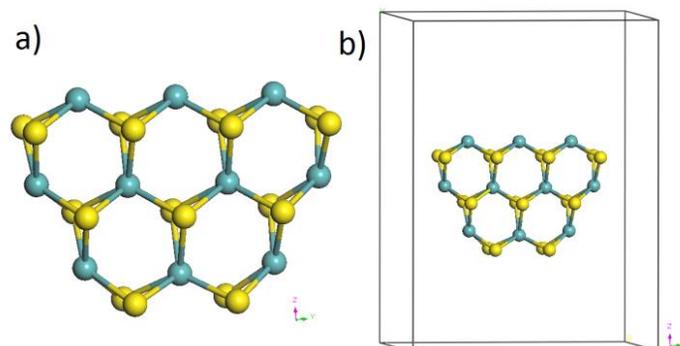


Figura 5.3 Estructura optimizada parcialmente del MoS₂ en una estructura no estequiométrica de Mo₁₀S₁₈: **a)** Aproximación de cúmulo; **b)** Aproximación periódica

En esta estructura, el Mo1 está congelado, por lo que para fines prácticos, en la Tabla 5.2 se describe la distancia de enlace del Mo7 que se ubica en un borde del modelo de MoS₂. En todos los sistemas estudiados, las distancias de enlace Mo-S de estos bordes o esquinas son menores que las distancias de enlace Mo-S correspondientes a los átomos que se encuentran en el centro del sistema.

Tabla 5.2 Distancias de enlace del MoS₂ parcialmente optimizada, en una estructura no estequiométrica de Mo₁₀S₁₈

Enlace	Cúmulo (Å)	Periódico (Å)
Mo1-S1	2.425	2.425
Mo1-S3	2.425	2.425
Mo6-S11	2.426	2.426
Mo6-S13	2.456	2.457
Mo7-S1	2.373	2.373
Mo7-S13	2.393	2.393
Mo1-Mo2	3.166	3.166
Mo2-Mo6	3.127	3.124

En el Anexo I, se muestran todas las distancias de enlace Mo-S del modelo de MoS₂ en una aproximación de cúmulo o periódica, optimizados total y parcialmente. A partir de estos resultados se obtuvieron las distancias de enlace

promedio que se presentaron y para fines prácticos se compararon con datos experimentales. En general, los modelos de cúmulo presentan una mayor variedad de distancias de enlace en su estructura, además en todo los sistemas analizados, las distancias de enlace de los bordes tienden a ser menores que las distancias de enlace de los átomos ubicados en el centro del modelo de MoS₂. La distancia de enlace Mo-S en promedio es de 2.4 Å que concuerda con datos experimentales de distancia de enlace Mo-S de 2.41 Å y de 2.43 Å a 2.41 Å. Por otra parte la distancia de enlace promedio Mo-Mo de 3.2 Å, es ligeramente mayor al valor experimental de 3.15 Å

La optimización de geometría de cualquier sistema, nos permite encontrar una estructura de mínima energía en equilibrio, la cual está caracterizada por la energía total del sistema. Una vez alcanzada la estructura optimizada de mínima energía, se pueden obtener otras propiedades electrónicas del sistema, tales como, la energía del orbital más alto ocupado, HOMO, la energía del orbital más bajo desocupado, LUMO, el gap HOMO-LUMO, la densidad de estados, DOS, las cargas atómicas del sistema, entre otras propiedades electrónicas.

A continuación se describen la energía de los orbitales, el gap HOMO-LUMO, la densidad de estados, DOS, y otras propiedades electrónicas del MoS₂, en una aproximación de cúmulo y periódica.

5.1.2 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y Gap $\Delta H-L$

El método con el cual se optimiza un sistema, tiene una gran implicación en la energía total del sistema y en consecuencia en todas las propiedades electrónicas del modelo en estudio. En este trabajo, el MoS₂ en la aproximación de cúmulo completamente optimizado, presenta en su estructura un mayor grado de libertad comparado con el modelo periódico, igualmente tiene el valor más grande de energía total de -46948.38669 Ha, como se muestra en la Tabla 5.3

Tabla 5.3 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap Δ_{H-L} del MoS₂ en una estructura no estequiométrica de Mo₁₀S₁₈

Energía	Optimización completa		Optimización parcial	
	Cúmulo	Periódico	Cúmulo	Periódico
Etot (Ha)	-46948.380669	-46948.364806	-46948.345406	-46948.344162
HOMO (eV)	-5.28	-5.32	-4.97	-5.08
LUMO (eV)	-5.12	-5.09	-4.84	-4.94
Δ_{H-L} (eV)	0.15	0.22	0.13	0.14

La diferencia de energía del orbital HOMO y el orbital LUMO, es decir el Gap Δ_{H-L} , proporciona información acerca del carácter conductor del sistema. Los materiales aislantes tienen un gap con valor mayor a 6 eV, los materiales semiconductores tienen un gap alrededor de 4 eV, los conductores tienen un gap menor a 2 eV y los sistemas altamente metálicos tienen un gap cercano o igual a 0 eV.

Como se puede observar en la Tabla 5.3, la energía del orbital HOMO y el orbital LUMO presentan valores de ~ -5 eV lo que hace que la brecha electrónica Δ_{H-L} sea en promedio de 0.162 eV, para todos los modelos optimizados de MoS₂. Los resultados del gap electrónico Δ_{H-L} obtenido para el MoS₂, nos indican que esta estructura presenta un fuerte carácter metálico, tal y como ya se ha reportado anteriormente.⁹⁶ El valor de gap electrónico obtenido de ~ 0.16 eV, contrasta con el valor experimental de 1.8 eV de la estructura de bulto MoS₂ reportado por Mak y colaboradores.¹⁰⁰ Esta diferencia se debe a defectos de corte en la generación del modelo no estequiométrico de Mo₁₀S₁₈ a partir la estructura cristalina de MoS₂. Esta diferencia en la brecha electrónica ya se había observado por Spirko y colaboradores,¹⁰¹ puesto que ellos plantean que el MoS₂ en su estructura de bulto tiene un carácter semiconductor, en cambio los defectos de borde dependiendo del tamaño del modelo de MoS₂, pueden generar estructuras de banda de carácter conductor.

A continuación se analiza la DOS del MoS₂, que muestra el carácter metálico de este sistema y su posible implicación en su reactividad frente a sustratos orgánicos azufrados y nitrogenados.

5.1.3 Densidad de estados, DOS

La densidad de estados, DOS, de un sistema, caracteriza el número existente de estados electrónicos de los átomos involucrados, por cada intervalo de energía. En este trabajo es de gran interés determinar la probabilidad de que un electrón se encuentre en estados electrónicos específicos, siendo esos estados de interés, el localizado en la banda de valencia, BV, correspondiente al orbital HOMO y la banda de conducción, BC, correspondiente al orbital LUMO, los cuales describen en cada sistema una brecha entre la BV y la BC, denominado bandgap o brecha electrónica. Ambas bandas surgen del traslape de los niveles electrónicos, tanto de valencia como de conducción. La zona que se ubica cerca del cero en la gráfica de densidad de estados, se denomina nivel de Fermi, y si esta brecha electrónica es pequeña, característica de los sistemas conductores, entonces se dice que los electrones tienen una barrera energética mínima para pasar de un estado a otro.

La Figura 5.4, muestra la DOS del MoS₂ en una aproximación periódica. Para los sistemas en cúmulo también se determinó la DOS pero no se incluyeron porque las funciones gaussianas involucradas en la aproximación de cúmulo en el Material Studio no alcanzan a describir adecuadamente la separación de BV y BC. El gap Δ_{H-L} del modelo MoS₂ tiene un valor promedio de 0.16 eV, lo cual se ve reflejado en la Figura 5.4 donde no se observa una brecha electrónica entre la BV y la BC, cerca del nivel de Fermi. Lo que indica que este sistema presenta un carácter casi metálico.

Por otra parte, la Figura 5.4 muestra que la mayor contribución en la BV se debe a los estados electrónicos *p* seguido de los *d*, en cambio en la BC la aportación se

invierte, de modo que los estados electrónicos que más contribuyen son los d seguido de los p .

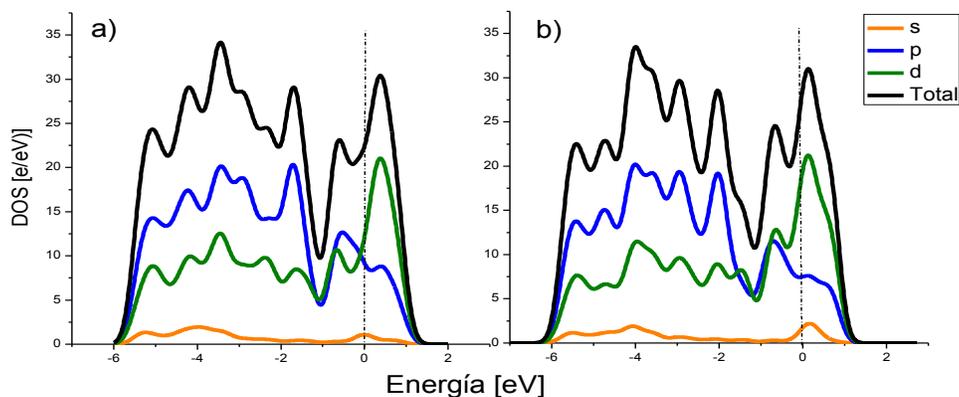


Figura 5.4 DOS de los sistemas periódicos de MoS₂: a) Completamente optimizado, b) Parcialmente optimizado

La Figura 5.5 describe la contribución de los átomos de S y los átomos de Mo a la densidad electrónica total del modelo MoS₂, en la aproximación periódica. Analizando los átomos de S, éstos tienen seis electrones de valencia, de los cuales dos están ubicados en el orbital 3s, que hace que ese orbital este lleno, y cuatro en el orbital 3p, lo que indica que este orbital de mayor energía, tiene más electrones y además tiene disponibilidad para aceptar otros 2 electrones, esto es consistente con la gráfica que corresponde a la contribución total que realizan los átomos de S, dónde se observa que casi el total de la contribución tanto en la BV como en la BC la realizan los estados electrónicos 3p.

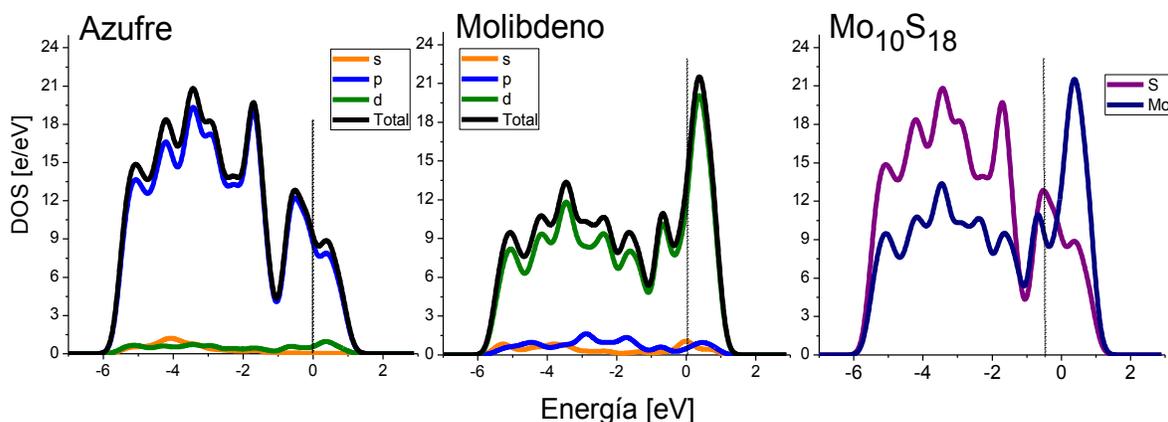


Figura 5.5 Contribución de átomos de S y Mo a la DOS del MoS₂ en una aproximación periódica

Respecto a los átomos de Mo, estos tienen seis electrones de valencia de los cuales uno se ubica en el orbital $5s$ y cinco en el orbital $4d$, entonces el orbital $4d$ es de mayor energía y además contiene la mayor cantidad de electrones de valencia, lo cual se ve reflejado en la gráfica de la DOS, donde se observa que tanto en la BV como en la BC la mayor contribución electrónica la realizan los estados electrónicos $4d$.

Comparando la Figura 5.4 con la Figura 5.5 se concluye que son los estados electrónicos p de los átomos de S los que tienen mayor implicación en la BV. En cambio los estados electrónicos d de los átomos de Mo son los que más contribución tienen en la BC. El resultado obtenido de la DOS nos explica la reactividad del modelo de MoS_2 .

Con base al análisis anterior de la DOS, se puede establecer que el MoS_2 puede interactuar con sustratos orgánicos, debido a que el MoS_2 puede actuar como un aceptor de electrones. Un análisis de la forma de los orbitales moleculares, indica donde se encuentra el HOMO y LUMO del MoS_2 con los que podrían interactuar los sustratos orgánicos. A continuación se hace un análisis de los orbitales HOMO y LUMO del MoS_2 .

5.1.4 Orbitales moleculares HOMO y LUMO

Los orbitales HOMO y LUMO de un sistema nos indica la región donde es posible ceder o aceptar un electrón. El orbital LUMO indica que hay un orbital vacío que puede aceptar un electrón, mientras que el orbital HOMO indica que hay un electrón que puede ser transferido.

La Figura 5.6 muestra gráficamente la forma de los orbitales moleculares (OM), HOMO y LUMO del modelo de catalizador a base de MoS_2 . El tamaño y la forma de los orbitales están relacionados con la probabilidad de encontrar al electrón en el HOMO o en el LUMO. En color rojo se muestra probabilidad de encontrar al

electrón en el lóbulo con signo negativo y en color azul la probabilidad de encontrar al electrón en el lóbulo con signo positivo. Esta Figura describe donde es factible un ataque nucleofílico, con lo cual se puede explicar la reactividad del MoS₂.

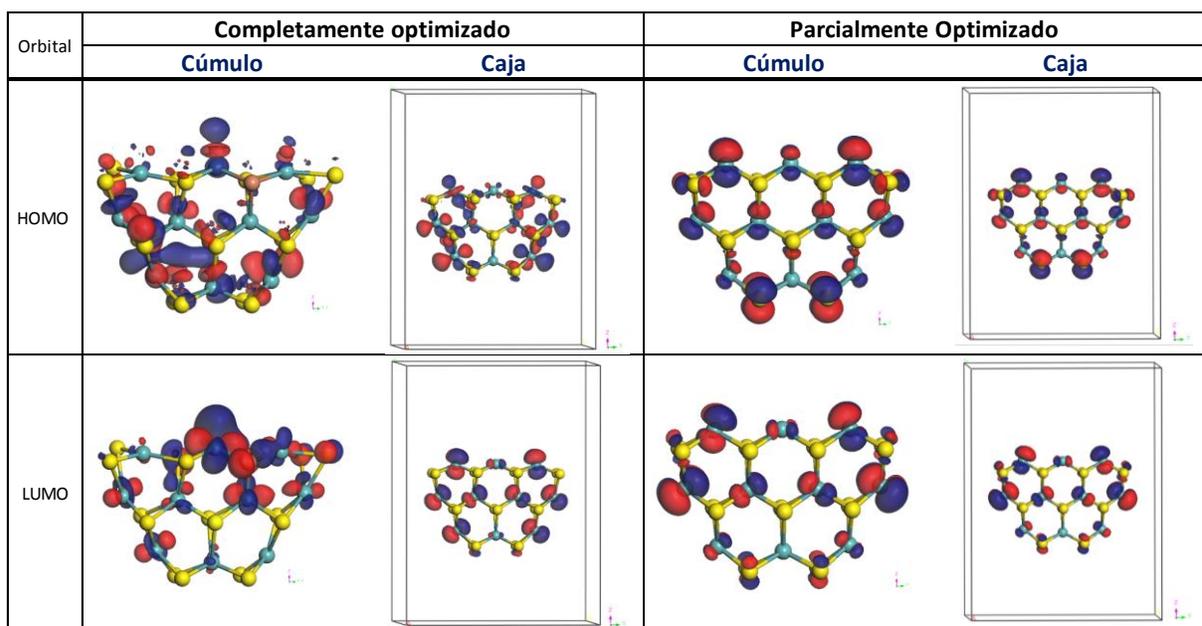


Figura 5.6 Forma de los orbitales HOMO y LUMO de cada modelo de MoS₂ a partir de una estructura no estequiométrica de Mo₁₀S₁₈

En la Figura 5.6, se observa que es en los átomos de Mo que se encuentran en los bordes, donde se localizan los orbitales HOMO y LUMO, y al compararlos entre sí, el LUMO es ligeramente más grande que el HOMO. Esto es importante porque el hecho de que ambos orbitales tengan casi el mismo tamaño, indica que hay misma probabilidad de encontrar al electrón en el HOMO o en el LUMO. Al tener casi la misma probabilidad, hace que la brecha electrónica sea pequeña de alrededor de 0.16 eV, lo que permite al electrón pasar o moverse de un orbital HOMO a un orbital LUMO, con una mínima energía.

Por otra parte, en la estructura del MoS₂ considerado en este trabajo, se puede observar que el átomo de S presenta estados de oxidación diferente; un estado de S²⁻ localizado en los bordes y otro de S³⁻ localizado en el centro del modelo. En

general los electrones de valencia de los átomos de S están ubicados en el orbital atómico $3p$ el cual es menos energético que los orbitales $4p$ del Mo presente como Mo^{6+} que corresponde a los átomos Mo5, Mo6 y Mo9 y en los que se observa un mínimo o nulo despliegue de OM. El otro estado es el Mo^{3+} que corresponde a los átomos de Mo de los bordes y en los cuales se localizan los OM que muestran una mayor probabilidad de encontrar al electrón. Los OM se forman mediante una combinación lineal de los orbitales atómicos, OA, por lo que de acuerdo a la Figura 5.6, en el Mo se localizan los OM de mayor tamaño, razón por la cual en el modelo de MoS_2 aquí estudiado, el traslape de los orbitales del Mo y S, se deslocaliza más sobre los átomos de Mo. El análisis por OM es muy importante, debido a que nos permite establecer los sitios donde se pueden favorecer las posibles interacciones entre el sustrato orgánico y el catalizador a base de MoS_2 .

Otro tipo de análisis que ayuda a entender en donde es factible una interacción mediante una ataque nucleofílico o electrofílico es el análisis de población por cargas de Mulliken o de Hirshfeld. Para fines prácticos, a continuación solo analizaremos el análisis de cargas por Mulliken.

5.1.5 Análisis poblacional por cargas de Mulliken y mapas de densidad electrónica

El análisis de cargas nos permite identificar regiones del sistema susceptibles a un ataque electrofílico o nucleofílico, debido al exceso o déficit de carga. Las cargas resultantes del análisis de población por cualquier método, dependen sustancialmente de la metodología implementada. En este trabajo, el análisis de carga se realizó por el método de Mulliken y por el método de Hirshfeld. En ambos casos, los resultados muestran la misma tendencia, por lo que para fines prácticos solo se analizarán los resultados obtenidos por el método de Mulliken. En general este método consiste en el reparto de la carga electrónica total entre los átomos de la molécula.

En la Tabla 5.4 se muestran los resultados del análisis de carga, en los que se comparan las cargas obtenidas para los átomos presentes en el modelo de MoS₂. De manera general se puede observar, que los átomos de Mo presentan una gran carga electrónica positiva, siendo los átomos de Mo localizados en el borde (Mo1, Mo2 y Mo3) los que presentan la mayor carga, en comparación con los átomos de Mo que se localizan en el centro del modelo de MoS₂. La diferencia de carga promedio entre los átomos de Mo, con carga Mo⁴⁺ y Mo⁶⁺ es de 0.209 e, para el cúmulo y de 0.120 e, para el modelo periódico. La misma tendencia se observa en los átomos de S, donde los átomos de S localizados en el borde, carga formal S²⁻, tienen una mayor cantidad de carga que los ubicados en el centro, carga formal S³⁻, siendo la diferencia de 0.006 e, en el cúmulo y de 0.012 e, en el modelo periódico. La carga formal indica la coordinación que guardan los átomos de Mo en el MoS₂. La carga formal de 4⁺ muestra una carga tetraédrica y la carga formal de 6⁺ una carga octaédrica

Tabla 5.4 Análisis poblacional de carga por Mulliken para el MoS₂ completamente optimizado

Átomo	Cúmulo	Periódico	Carga Formal	Coordinación
Mo1	0.504	0.526	4+	Tetraédrica
Mo2	0.546	0.459	4+	Tetraédrica
Mo3	0.469	0.526	4+	Tetraédrica
Mo5	0.350	0.352	6+	Octaédrica
Mo6	0.295	0.352	6+	Octaédrica
S	-0.302	-0.286	2-	Tetraédrica
S	-0.296	-0.274	3-	Octaédrica

En la Tabla 5.5 se muestran los resultados del análisis poblacional de cargas, para el modelo de MoS₂ parcialmente optimizado, los datos muestran la misma tendencia que en la Tabla 5.4, sin embargo la diferencia de carga de los Mo⁴⁺ y Mo⁶⁺ es de 0.083 e para el modelo en cúmulo y de 0.077 e, para el modelo periódico. Respecto a los átomos de S, la mayor carga negativa se centra en los

S²⁻, y la diferencia promedio con los S³⁻ es de 0.030 e para el modelo en cúmulo y de 0.047 e, para el modelo periódico.

Tabla 5.5 Resultados del análisis poblacional de cargas por Mulliken para el MoS₂ parcialmente optimizado

Átomo	Cúmulo	Periódico	Carga Formal	Coordinación
Mo1	0.521	0.524	4+	Tetraédrica
Mo2	0.421	0.423	4+	Tetraédrica
Mo3	0.521	0.524	4+	Tetraédrica
Mo5	0.429	0.430	6+	Octaédrica
Mo6	0.429	0.429	6+	Octaédrica
S	-0.304	-0.298	2-	Tetraédrica
S	-0.274	-0.272	3-	Octaédrica

Las cargas de Mulliken de los átomos en el modelo de MoS₂, se reflejan en los mapas de densidad de carga electrónica en la Figura 5.7, donde de manera cualitativa se puede observar que es en los átomos de Mo con carga formal Mo⁴⁺ es donde se concentra la mayor densidad de carga electrónica del sistema y pueden ser susceptibles a un posible ataque nucleofílico mediante un sustrato orgánico que pueda transferir sus electrones.

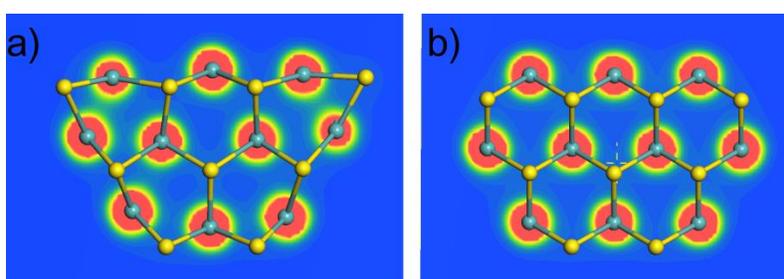


Figura 5.7 Mapas de densidad de carga electrónica de los modelos en cúmulo: **a)** Vista de frente del modelo completamente optimizado; **b)** Vista de frente del modelo parcialmente optimizado

5.1.6 Orden de enlace de Mayer

En un sistema molecular, un enlace químico covalente se define como la unión de dos átomos que comparten un par de electrones; un enlace iónico se define como la unión de dos átomos a través de cargas electrostáticas positivas y negativas, mientras que un enlace metálico, como la unión entre dos átomos metálicos. La teoría de orbitales moleculares (TOM), nos permite medir el orden de enlace de un sistema molecular de acuerdo a la siguiente ecuación (5.2);

$$O.E = (No. de electrones no enlazantes - No. de electrones enlazantes)/2 \quad (5.2)$$

Es decir, considera la cantidad de electrones de enlace y de no enlace de los dos átomos que forman el enlace químico. Un orden de enlace cercano a uno es un enlace sencillo, un orden de enlace cercano a dos es enlace doble y un orden de enlace cercano a tres es triple enlace. El orden de enlace de Mayer obtenido a partir de cálculos de estructura electrónica, nos permite conocer el tipo de enlace que presenta el sistema molecular que se estudia, el cual puede ser sencillo, doble o triple. Es importante conocer el tipo de enlace, porque podemos estimar la fuerza y la longitud del enlace que hay entre dos átomos, en sistema molecular.⁹³

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, mediante cálculos de estructura electrónica en aproximación periódica y de cúmulo, indican que el orden de enlace de Mayer obtenido en la aproximación de cúmulo es la que genera datos más consistentes, por tal motivo en este trabajo solo se incluirán estos los valores. Para el modelo MoS₂ optimizado en la aproximación de cúmulo, el orden de enlace Mo-S es de ~0.712, y para el parcialmente optimizado el orden de enlace Mo-S ~0.717, ambos valores indican que el enlace Mo-S, es sencillo.

5.2 Sustratos orgánicos azufrados y nitrogenados

Para el estudio de la inhibición de catalizadores a base de MoS_2 , se han considerados sustratos orgánicos nitrogenados, a base de piridina y sus derivados, así como pirrol y sus derivados. Con el fin de comparar, que tan fuerte es la energía de adsorción o amarre de los compuestos orgánicos nitrogenados con el MoS_2 , se compara con la energía de adsorción o amarre de los compuestos azufrados como el benzotiofeno y sus derivados con el MoS_2 . Para ello se estudia de manera individual la estructura electrónica de los compuestos orgánicos nitrogenados y azufrados y posteriormente la estructura electrónica de la interacción MoS_2 -compuesto nitrogenado y MoS_2 -compuesto azufrado.

5.2.1 Geometría optimizada

Los resultados de optimización de geometría de los sustratos orgánicos, con TFD, se muestran en las Tabla 5.6, 5.7 y 5.8 para la aproximación en cúmulo. La numeración de las moléculas orgánicas nitrogenadas y azufradas se muestra en la Figura 5.8

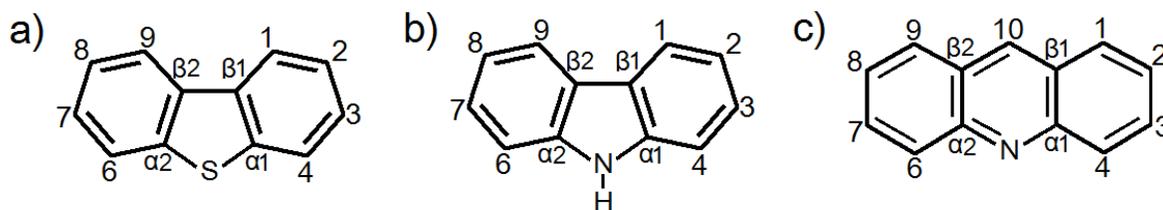


Figura 5.8 Numeración asignada a los sustratos orgánicos: **a)** DBT y sus derivados; **b)** Cz y sus derivados; **c)** Ac y sus derivados

En la Tabla 5.6 se muestran las distancias y los ángulos de enlace más representativos, de cada una de las moléculas estudiadas. Los datos obtenidos en este trabajo se comparan con las distancias y ángulos de enlace reportados en la literatura. Tomando como referencia la numeración de las moléculas orgánicas nitrogenadas y azufradas de la Figura 5.8, se observa un incremento entre 0.001 Å y 0.008 Å en la distancia C3-C4 del BT y sus derivados conforme se adiciona un

anillo bencénico y dos grupos metilos $-\text{CH}_3$, lo mismo sucede en la distancia de enlace $\text{C}_4\text{-C}_{\alpha 1}$, aunque en menor proporción entre 0.001 \AA y 0.003 \AA . Analizando detalladamente cada sustrato tenemos que para los derivados del BT, las distancias entre los carbonos de los anillos tienen un promedio de 1.399 \AA . En la literatura está reportado que para el BT la distancia más corta es de 1.361 \AA y la más grande es de 1.436 \AA , lo que concuerda bastante bien con los resultados teóricos aquí presentados.¹⁰² También se observa que la distancia de enlace $\text{C}_{\alpha 1}\text{-S}$ sufre una modificación importante al pasar de BT a 4,6-DMDBT, incrementándose esta distancia en un orden de 0.013 \AA

El ángulo de enlace $\text{C}_{\alpha 1}\text{-S-C}_{\alpha 2}$, también se ve modificado al pasar de BT a 4,6-DMDBT en un rango de 90.03° a 91.11° , lo que indica que la estructura del BT y sus derivados, no necesariamente es una estructura completamente plana, debido a que sobre el átomo de S hay dos pares de electrones, que le confieren a este átomo una hibridación sp^3 , mientras que en el resto de la estructura de estos compuestos, todos los átomos de carbono presentan una hibridación sp^2 . Esto concuerda con lo que ya había reportado anteriormente en la literatura, por I. García-Cruz y colaboradores.^{103,11,95} Por otra parte el ángulo $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3$ que representan de manera general el ángulo C-C-C de los anillos de seis miembros, presentan una geometría trigonal plana con un ángulo de 120° , en cambio el ángulo C-C-C de los carbonos que forman parte del anillo tiofénico presenta un valor de 112° , mucho menor a 120° . La tendencia de incremento de las distancias y los ángulos de enlace observadas en este trabajo, concuerdan con los resultados reportados experimentalmente.¹⁰⁴

Tabla 5.6 Distancias de enlace del benzotiofeno, BT, y sus derivados en la aproximación de cúmulo

Parámetro	BT	DBT	4,6-DMDBT	Ref ^{104,96}	Exp ¹⁰⁴
Distancia de enlace (Å)					
C3-C4	1.391	1.392	1.399		
C4-C α 1	1.399	1.398	1.402		
C α 1-S	1.752	1.761	1.765	1.733	1.71
C α 2-S	1.744	1.761	1.762	1.733	1.71
Ángulo de enlace (°)					
C α 1-S-C α 2	91.03	91.03	91.11	91.4	92.2
C β 1-C α 1-S	113.16	112.40	112.36	111.0	
C1-C2-C3	120.75	120.50	120.68	120.7	

En la Tabla 5.7 se muestran las distancias de enlace C-C y los ángulos de enlace más representativos de la piridina, Py, y sus derivados y algunos datos reportados en la literatura. Se observa que las distancias de enlace de la Py, Q y Ac varían conforme se adicionan anillos bencénicos, de tal manera que la distancia de enlace C3-C4 de la Q es ligeramente mayor que la misma distancia en la Ac, con una diferencia de 0.005 Å, por otra parte, la distancia de enlace C α 1-N en la piridina es de 1.342 Å, en la Q esta distancia se incrementa y alcanza un valor de 1.366 Å debido a la presencia de un anillo bencénico, mientras que en la Ac disminuye ligeramente a 1.346 Å. Esta disminución en la distancia de enlace en la Ac, se debe a la presencia de dos anillos bencénicos con una gran deslocalización de densidad electrónica. Las distancias de enlace C α 1-N y C α 2-N obtenidas con TFD son parecidas a las reportadas en la literatura y ligeramente menores a los valores experimentales.

El ángulo de enlace C α 1-N-C α 2 es de aproximadamente 117° que es mayor al ángulo en la moléculas azufradas C α 1-S-C α 2 y muy parecida al ángulo C1-C2-C3, lo que indica que estas moléculas son completamente planas ya que la hibridación del átomo de N tiene una hibridación sp^2 con un electrón que participa en el sistema resonante y aparte tiene un par de electrones no enlazados en un orbital sp^2 en el plano del anillo.

Tabla 5.7 Distancias de enlace de la Piridina, Py, y sus derivados en la aproximación de cúmulo

Parámetro	Py	Q	Ac	Ref ^{96,104}	Exp ¹⁰⁴
Distancia de enlace (Å)					
C3-C4		1.378	1.373		
C4-C α 1		1.418	1.426		
C α 1-N	1.342	1.366	1.346	1.338	1.375
C α 2-N	1.341	1.322	1.346	1.338	1.375
Ángulo de enlace (°)					
C α 1-N-C α 2	116.95	117.56	118.34	117.2	
C β 1-C α 1-N	123.77	122.58	123.03	123.6	
C1-C2-C3		120.34	120.41	120.3	

En la Tabla 5.8 se muestran los datos correspondientes al pirrol, Pir, y sus derivados y algunos datos reportados en la literatura. La distancia de enlace C3-C4 del In es un poco menor que la distancia C3-C4 del Cz, con una diferencia de 0.002 Å. La distancia de enlace C α 1-C4 del Pir, In, y Cz, se incrementa conforme se adiciona un anillo bencénico ya que en el Pir la distancia C α 1-N es de 1.377 Å, en el In es de 1.382 Å y en el Cz es de 1.387 Å, el incremento de las distancias de enlace se atribuye a la presencia de uno y dos anillos bencénicos con una gran deslocalización de densidad electrónica.

El ángulo de enlace C α 1-N-C α 2, es de aproximadamente 109.5°, este valor es mayor que el ángulo de las moléculas azufradas C α 1-S-C α 2 de 91° y menor que el ángulo piridínico C α 1-N-C α 2 de 117°, esto se debe probablemente a que las moléculas derivadas del pirrol, tienen un par de electrones que se encuentran en resonancia con del anillo y además tiene un enlace con un hidrógeno en el plano del anillo, lo que le confiere al nitrógeno una coordinación trigonal plana, típica de una hibridación sp^2 . El enlace N-H confiere a estas moléculas menos reactividad en comparación con los compuestos derivados de piridina, donde el átomo de N con un par libre de electrones puede interactuar, con cualquier especie química que pueda aceptar ese par de electrones.

Tabla 5.8 Distancias de enlace del pirrol, Pir, y sus derivados en la aproximación de cúmulo

Parámetro	Pir	In	Cz	Ref ^{95, 104}	Exp ¹⁰³
Distancia de enlace (Å)					
C3-C4		1.391	1.393		
C4-C α 1		1.397	1.396		
C α 1-N	1.377	1.382	1.387	1.370	1.339
C α 2-N	1.377	1.384	1.387	1.370	1.339
Ángulo de enlace (°)					
C α 1-N-C α 2	109.94	109.41	109.70	109.3	
C β 1-C α 1-N	107.51	107.01	108.37	107.1	
C1-C2-C3		121.19	120.78	121.1	

Los datos de la aproximación periódica se muestran en el Anexo II. En general las distancias y ángulos de enlace de la aproximación periódica son muy similares y tienen la misma tendencia de los datos antes mostrados de la aproximación en cúmulo, llegando a variar algunos valores hasta las tercera cifra decimal, lo que indica que en ambas aproximaciones cúmulo y periódica, se encontraron los mismos mínimos locales en la optimización de la geometría.

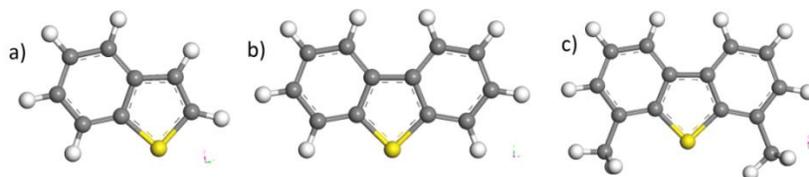


Figura 5.9 Sustratos orgánicos azufrados optimizados: **a)** BT; **b)** DBT; **c)** 4,6-DMDBT

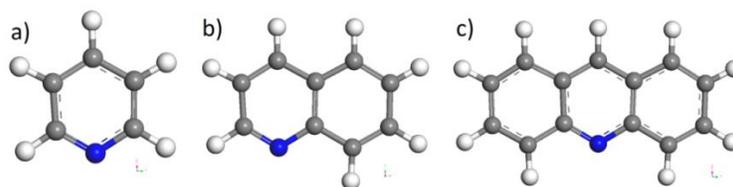


Figura 5.10 Sustratos orgánicos nitrogenados optimizados: **a)** Py; **b)** Q; **c)** Ac

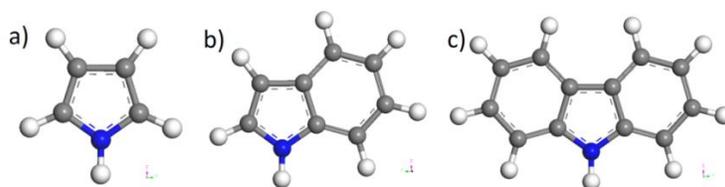


Figura 5.11 Sustratos orgánicos nitrogenados optimizados: **a)** Pir; **b)** In; **c)** Cz

De manera general, la distancia promedio C-C de los anillos aromáticos de todas las estructuras es aproximada a 1.4 Å, el hecho de que el valor sea ligeramente más pequeño o grande, se debe al aumento de la complejidad de las estructuras de los sustratos, lo que está relacionado con la deslocalización de la densidad electrónica en todas los anillos aromáticos. Los ángulos de enlace carbono-heteroátomo-carbono ordenados de menor a mayor son $C\alpha1-S-C\alpha2$ del BT y sus derivados, después sigue el ángulo de enlace $C\alpha1-N-C\alpha2$ del pirrol y sus derivados, y el de mayor abertura es el $C\alpha1-N-C\alpha2$ del pirrol y sus derivados; como se explicó anteriormente, la variación de estos ángulos está relacionado con la hibridación del heteroátomo y la deslocalización de la densidad electrónica en los anillos bencénicos de las estructuras orgánicas nitrogenadas y azufradas. Los datos que se obtuvieron concuerdan adecuadamente con los reportados en la literatura.¹⁰⁴

5.2.2 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y Gap Δ_{H-L}

En las Tablas 5.9 y 5.10 se puede observar que la energía total de cada grupo de sustratos aumenta conforme aumenta la complejidad de la molécula. La energía del orbital más alto ocupado HOMO, en todos los sistemas es menor a -5 eV y la energía del orbital más bajo desocupado LUMO, para todos los sistemas es menor a -3 eV, la diferencia HOMO-LUMO indica que los sistemas corresponden a materiales semiconductores, además debe hacerse notar que mientras más anillos o sustituyentes tienen un sustrato, el Gap electrónico disminuye debido a la distribución de la deslocalización electrónica en la estructura del sustrato. Cabe señalar, que de acuerdo a los resultados obtenidos de la estructura electrónica, el

pirrol y la piridina, son los sustratos orgánicos que presentan la mayor barrera energética para que el electrón pase del orbital HOMO al LUMO.

Respecto a las aproximaciones de cúmulo y periódica, la aproximación en cúmulo tienen los valores de energía total más profunda, esto solo se nota a partir de la tercera cifra decimal. Respecto a los demás valores, estos no difieren mucho entre sí, la muestra más clara se encuentra en el Gap electrónico que es el mismo en ambas aproximaciones a pesar de que el valor numérico de la energía HOMO y LUMO puede diferir un poco para un mismo sustrato.

Tabla 5.9 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap Δ_{H-L} de los sustratos en una aproximación de cúmulo

Sustrato	E total [HA]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Δ_{H-L} [eV]
BT	-706.658386	-5.43	-1.7	3.72
DBT	-860.304146	-5.37	-1.99	3.38
4,6-DMDBT	-938.930669	-5.21	-1.85	3.36
Pir	-210.165447	-5.01	0.16	5.17
I	-363.807211	-4.98	-1.13	3.85
Cz	-517.451908	-5.04	-1.65	3.40
Py	-248.274056	-5.90	-1.75	4.15
Q	-401.912291	-5.88	-2.40	3.48
Ac	-555.545009	-5.34	-2.91	2.42

Tabla 5.10 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap Δ_{H-L} de los sustratos en una aproximación periódica

Sustrato	E total [HA]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Δ_{H-L} [eV]
BT	-706.659453	-5.48	-1.75	3.72
DBT	-860.305842	-5.45	-2.07	3.38
4,6-DMDBT	-938.932579	-5.30	-1.95	3.36
Pir	-210.166041	-5.04	0.13	5.17
I	-363.808543	-5.03	-1.18	3.85
Cz	-517.453951	-5.11	-1.72	3.40
Py	-248.274951	-5.94	-1.79	4.15
Q	-401.913936	-5.94	-2.47	3.47
Ac	-555.547335	-5.43	-3.01	2.42

5.2.3 Densidad de estados, DOS

Las Figuras 5.12, 5.13 y 5.14 muestran las gráficas de densidad de estados de los sustratos azufrados y nitrogenados, en la aproximación periódica. En estas Figuras, se observa que la brecha electrónica entre la BV y la BC es similar al gap Δ_{H-L} que se mostró en las Tablas 5.9 y 5.10, es decir, hay una brecha de 3.7 eV para el BT y de 3.4 eV para el DBT y el 4,6-DMDBT.

Para los sustratos azufrados, es necesario recordar que los cuatro electrones de valencia del átomo de C se encuentran en los orbitales $2s$ y $2p$, y para el átomo de S, los seis electrones de valencia se ubican en los orbitales $3s$ y $3p$. La contribución electrónica de estos átomos en la DOS, muestra que los estados electrónicos p , son los que más contribuyen en la BV y en la BC.

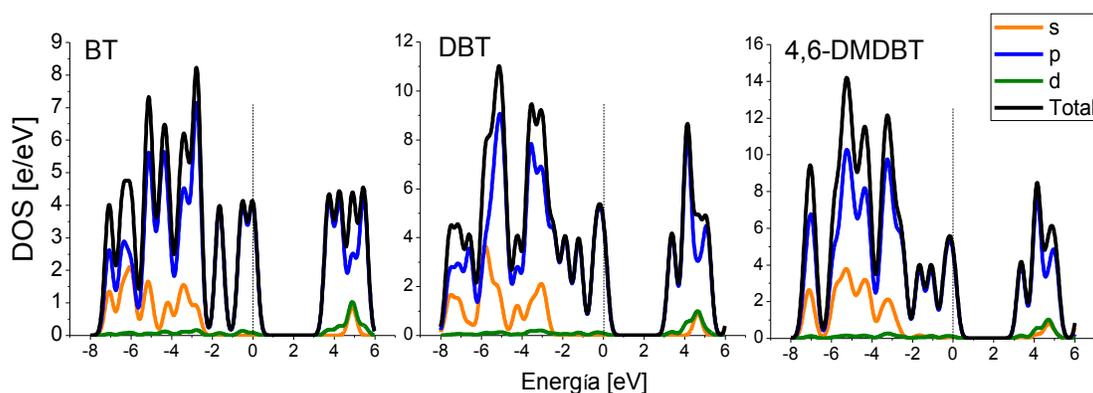


Figura 5.12 DOS de sustratos azufrados

En los compuestos nitrogenados de la piridina y sus derivados, se observa la misma tendencia que se vio en los sustratos azufrados. Hay una brecha electrónica de 4.2 eV para la piridina, de 3.5 eV para la quinolina y de 2.4 para la acridina.

En la BV la mayor contribución electrónica la realizan los estados electrónicos p , lo cual concuerda con la configuración electrónica del átomo de C y del átomo de N cuyos electrones de valencia se encuentra en los orbitales $2s$ y $2p$; igualmente en la BC hay una gran contribución de los estados electrónicos p .

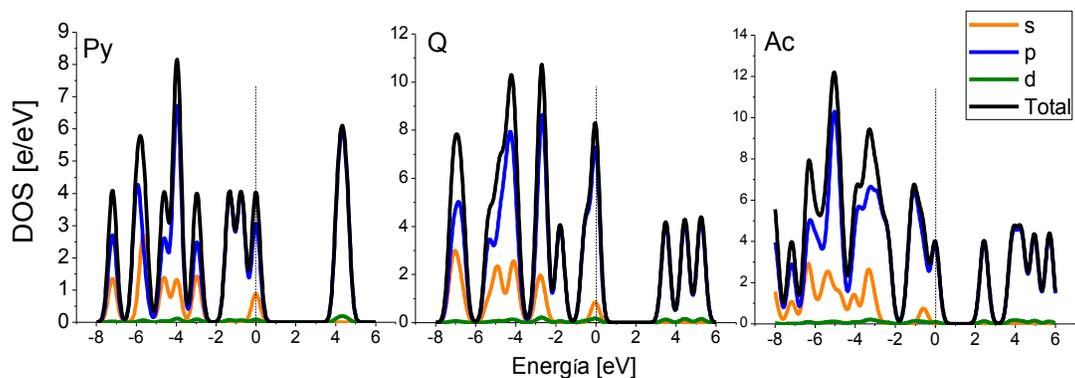


Figura 5.13 DOS de sustratos nitrogenados de la piridina y sus derivados

En los compuestos nitrogenados del pirrol y sus derivados se observa, que hay una brecha electrónica grande de 5.2 eV para el pirrol. Mientras que la brecha electrónica del indol y carbazol disminuye a 3.9 eV para el indol y de 3.4 eV para el carbazol.

En la BV la mayor contribución electrónica la realizan los estados electrónicos p , lo cual concuerda con la configuración electrónica del átomo de C y del átomo de N, de igual manera, en la BC la mayor contribución de los estados electrónicos es de los p .

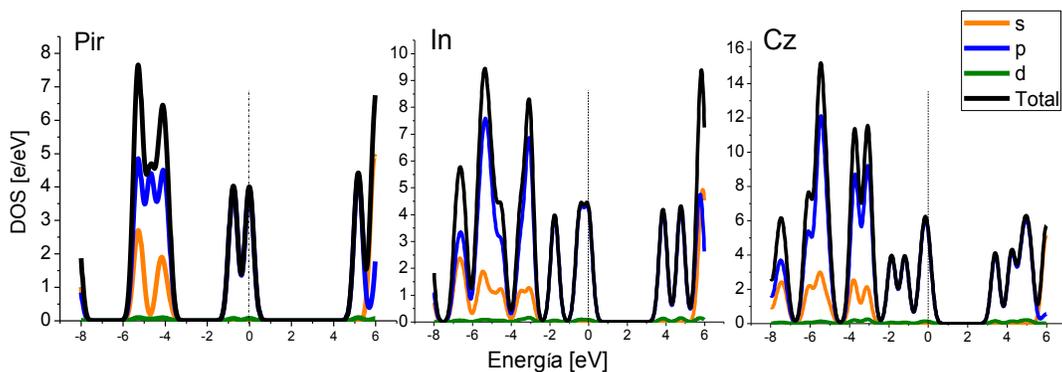


Figura 5.14 Dos de sustratos nitrogenados del pirrol y sus derivados

Las gráficas de la DOS antes descritas, muestran que cualquier tipo de interacción que pueda efectuarse en los sustratos, será vía orbitales p que predomina en los orbitales HOMO y LUMO.

5.2.4 Orbitales moleculares, HOMO y LUMO

Antes de enfocarse en el análisis de los OM, es necesario mencionar que las moléculas orgánicas que se estudian en este trabajo se pueden clasificar en función del anillo central, que puede ser de 5 miembros (5M) como el benzotiofeno o el pirrol, o de 6 miembros (6M) como la Piridina. Todos los anillos de 5M o 6M cumplen con la regla de Hückel al aportar 6 electrones resonantes. En los anillo de 5M cada carbono dona un electrón y el heteroátomo aporta dos electrones al sistema resonante. En los anillos de 6M cada carbono aporta un electrón y el heteroátomo aporta un electrón al sistema resonante, ver Figura 5.15

Las Figuras 5.15, 5.16 y 5.17 muestran el despliegue de los orbitales moleculares (OM) calculados para los sustratos.

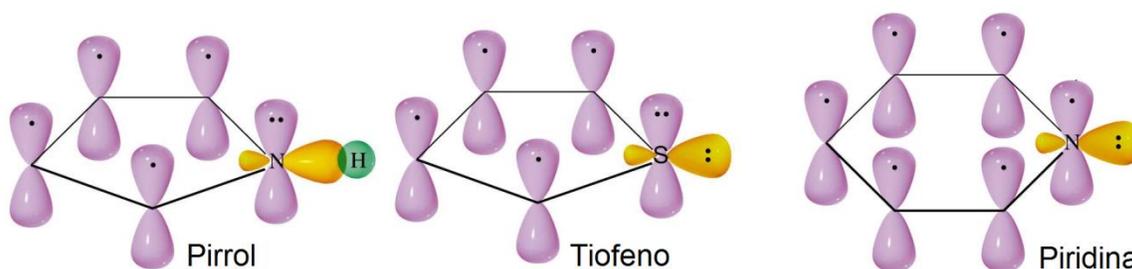


Figura 5.15 Despliegue gráfico de la aportación de electrones π en anillos 5M y 6M

Analizando los orbitales de los sustratos azufrados, Figura 5.16, los orbitales HOMO ubicados en los carbonos, son ligeramente más grandes que los orbitales LUMO de estos mismos átomos. Ocurre lo mismo con el heteroátomo, donde claramente se observa que el orbital HOMO predomina en el átomo de S, lo cual tiene sentido al recordar que hay un par de electrones no enlazados en el plano del anillo bencénico. En estos sustratos orgánicos, los anillos bencénicos y el átomo de S son zonas susceptibles de ataques electrofílico.

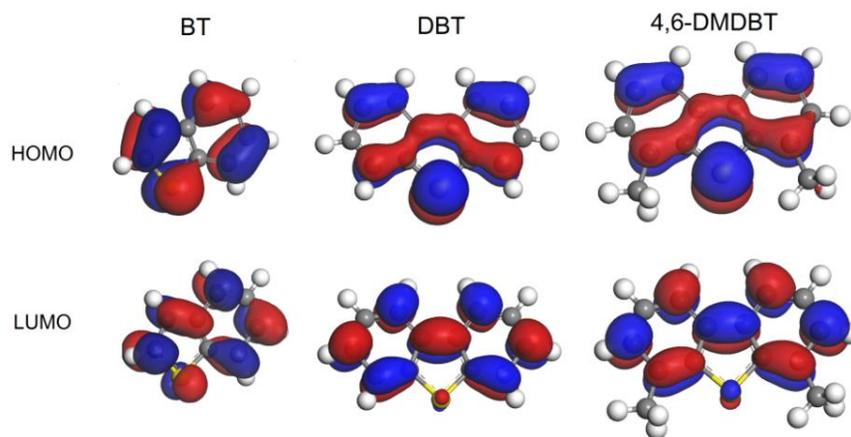


Figura 5.16 Forma de los orbitales HOMO-LUMO de sustratos azufrados del benzotiofeno y sus derivados

Los orbitales de la Py, Q, y Ac, Figura 5.17, se deslocalizan tanto en los carbonos como en el heteroátomo, no obstante, son los orbitales HOMO los que nuevamente presentan un mayor tamaño, esto se observa principalmente en la piridina. El átomo de nitrógeno, al igual que el de azufre, tiene un par de electrones no enlazantes en el plano del anillo, lo que le confiere propiedades de carácter básico, de acuerdo a la definición de Lewis.

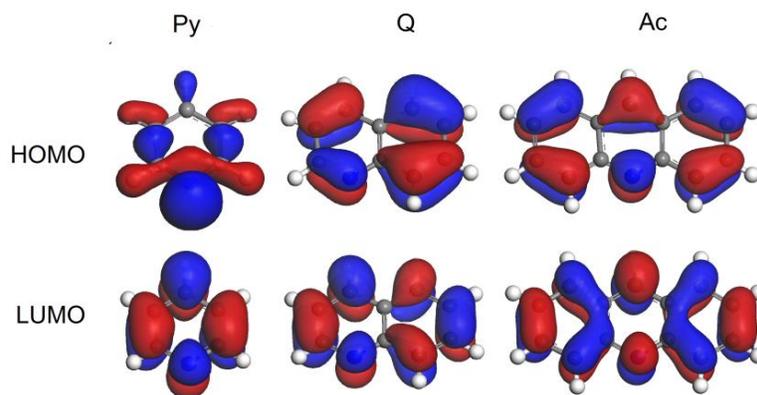


Figura 5.17 Forma de los orbitales HOMO-LUMO de sustratos nitrogenados de la piridina y sus derivados

La Figura 5.18, muestra los orbitales moleculares HOMO y LUMO del pirrol y sus derivados. Se observa que el orbital HOMO que es el de mayor tamaño, se localiza en los átomos de C, y en el átomo de N del In y Cz, en cambio el LUMO predomina en el heteroátomo del Pir. Cabe señalar que el átomo de N del pirrol

tiene 5 electrones de valencia, los cuales están enlazados o en resonancia lo que no le permite al heteroátomo interactuar libremente con alguna especie química que pueda aceptar o recibir electrones.

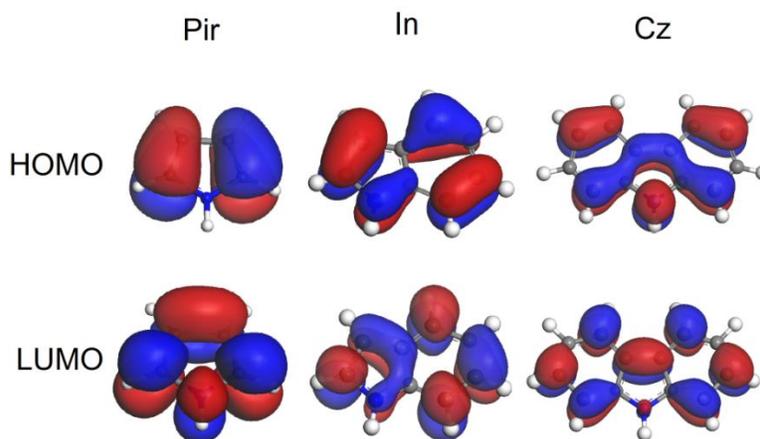


Figura 5.18 Forma de los orbitales HOMO-LUMO de sustratos nitrogenados del pirrol y sus derivados

A excepción de la piridina, Figura 5.18, se observa que en todos los sustratos, los OM se encuentran deslocalizados sobre los átomos de C lo que les permiten a los carbonos de los sustratos interactuar con otras sustancias mediante los orbitales HOMO o LUMO, sin embargo por el tamaño de los orbitales y por la brecha electrónica, se espera que cualquier tipo de interacción se lleve a cabo por medio de los orbitales HOMO. Por otra parte, los heteroátomos de las moléculas orgánicas derivadas del BT y la Py, tienen un par de electrones no enlazados, que les confieren propiedades básicas, la interacción de estos heteroátomos con otras sustancias se espera sea mediante orbitales HOMO. Para el Pir, debido a su estructura, se espera haya poca interacción del heteroátomo con otras sustancias.

5.2.5 Análisis poblacional por cargas de Mulliken y mapas de densidad electrónica

El análisis de población de Mulliken, permite identificar la carga electrónica por cada átomo en las moléculas. En las Tablas 5.11, 5.12 y 5.13 se muestran los datos más representativos de los sustratos en aproximación de cúmulo.

En los sustratos azufrados, Tabla 5.11, se puede observar que los átomos de C de los anillos bencénicos, concentran carga negativa cercana a $-0.085 e$, mientras que en los átomos de C que forman parte del anillo tiofénico, el valor de la carga es pequeña y además puede ser positiva o negativa, compensándose entre sí, al encontrarse en el centro de la estructura. El heteroátomo siempre tendrá una carga neta negativa con un valor superior al de todos los átomos, así el átomo de S concentra una carga electrónica promedio de $-0.165 e$. Además, se puede notar que todos los hidrógenos tienen una carga con un valor positivo. La adición de uno y dos anillos bencénicos al BT, tiene implicación en la redistribución de las cargas, pues en general estas disminuyen, esto se puede notar en la mayoría de los átomos de C y en especialmente en los átomos de H. La carga formal es cero debido a que las moléculas orgánicas azufradas son neutras. La coordinación es trigonal ya que la hibridación del sistema es sp^2 .

Tabla 5.11 Análisis de población de Mulliken del BT, DBT y 4,6-EDMBT en aproximación de cúmulo

Átomo	BT	DBT	4,6-DMDBT	Carga Formal	Coordinación
C2	-0.088	-0.085	-0.081	0	Trigonal
C3	-0.079	-0.081	-0.093	0	Trigonal
C α 1	0.041	0.038	0.020	0	Trigonal
C α 2	-0.036	0.038	0.025	0	Trigonal
C β 1	0.083	0.085	0.085	0	Trigonal
C β 2	-0.055	0.085	0.084	0	Trigonal
S	-0.166	-0.166	-0.163	0	Trigonal
H	0.080	0.079	0.074	0	

En la Tabla 5.12 se observan los datos más representativos de la piridina, quinolina y acridina, se puede notar que la carga de los átomos de C en los anillos bencénicos siempre es negativa y tiene en general un valor de -0.066 e, este valor es similar pero con signo contrario a la carga promedio de los hidrógenos a los cuales se encuentran enlazados, cuyo valor es de 0.067 e. En la piridina, la distribución de las cargas es equitativa en los átomos de C α y C β , pero con la adición de uno y dos anillos aromáticos hace que los átomos de C α y C β tiendan a ceder carga negativa, por lo que si su valor de carga era positivo, entonces aumenta dicho valor, y si el valor de la carga era negativo entonces dicho valor se vuelve positivo. La mayor carga electrónica negativa se concentra en el heteroátomo y cuanto más complejo es el sustrato, mayor es la carga del nitrógeno, esto induce a que toda la estructura del sustrato tienda a concentrar su carga electrónica negativa en esta zona, lo cual se nota en la carga promedio de los átomos de C de los anillos bencénicos de -0.066 e que es menor que la misma carga de -0.085 e de los sustratos azufrados.

Tabla 5.12 Análisis de población de Mulliken de la Pir, Q y Ac, en aproximación de cúmulo

Átomo	Py	Q	Ac	Carga Formal	Coordinación
C2		-0.064	-0.066	0	Trigonal
C3		-0.067	-0.067	0	Trigonal
C α 1	0.066	0.132	0.120	0	Trigonal
C α 2	0.066	0.050	0.120	0	Trigonal
C β 1	-0.072	0.031	0.026	0	Trigonal
C β 2	-0.072	-0.083	0.026	0	Trigonal
N	-0.297	-0.300	-0.313	0	Trigonal
H	0.069	0.067	0.067	0	

En la Tabla 5.13 se puede observar que los datos de los átomos de C de los anillos bencénicos del indol y carbazol, son mayores que los valores de los compuestos benzotiofénicos y menores a los valores de los compuestos piridínicos. El valor de la carga electrónica promedio de los hidrógenos, de 0.054 e, el cual es diferente al valor de la carga promedio de los átomos de C a los que

están enlazados, de $-0.078 e$, esto indica que en estas estructuras, los átomos de H son los que más carga neta transfieren. Por otra parte, el átomo de N también concentra una gran cantidad de carga. Para estos compuestos, la adición de uno y dos anillos bencénicos hace que se concentre cada vez más carga electrónica en el heteroátomo, incluso mucho más que los compuestos piridínicos.

Tabla 5.13 Análisis de población de Mulliken del Pir, In y Cz, en aproximación de cúmulo

Átomo	Pir	In	Cz	Carga Formal	Coordinación
C2		-0.079	-0.083	0	Trigonal
C3		-0.078	-0.073	0	Trigonal
C α 1	0.045	0.211	0.214	0	Trigonal
C α 2	0.045	0.062	0.214	0	Trigonal
C β 1	-0.106	0.034	0.027	0	Trigonal
C β 2	-0.105	-0.128	0.028	0	Trigonal
N	-0.265	-0.319	-0.356	0	Trigonal
H	0.050	0.0535	0.058	0	

Los datos de la aproximación periódica se muestran en el Anexo III y tienen la misma tendencia, que la aproximación de cúmulo, en general no hay diferencia entre los valores de ambas aproximaciones.

Los datos de densidad de carga electrónica antes descritos se pueden relacionar cualitativamente con los mapas de densidad electrónica que se presentan con las Figuras 5.19, 5.20 Y 5.21

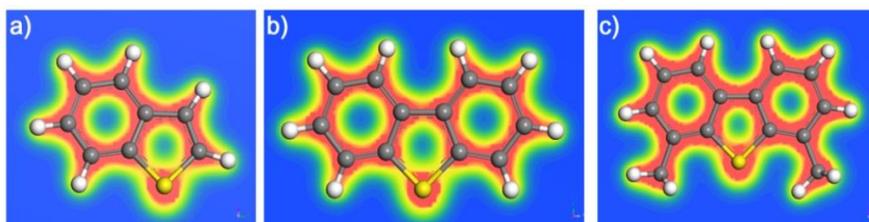


Figura 5.19 Mapas de densidad electrónica: a) BT; b) DBT; c) 4,6-DMDBT

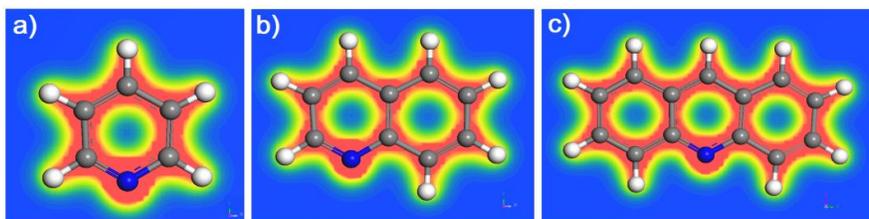


Figura 5.20 Mapas de densidad electrónica cúmulo: **a)** Py; **b)** Q; **c)** Ac

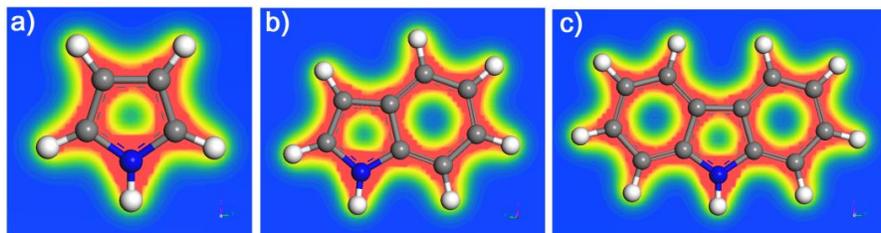


Figura 5.21 Mapas de densidad electrónica cúmulo: **a)** Pir; **b)** In; **c)** Cz

Como se puede observar, los mapas de densidad electrónica de carga concuerdan con el análisis de población de Mulliken. El color rojo intenso muestra la mayor densidad de carga, la cual está localizada en los átomos de C y en los diferentes heteroátomos de S y N, siendo en los heteroátomos donde hay mayor densidad electrónica de carga y en los átomos de C hay ligeramente una menor densidad electrónica de carga.

5.2.6 Orden de enlace de Mayer

El orden de enlace refleja intrínsecamente la fuerza de enlace entre dos átomos. Un enlace sencillo es más fácil de romper, mientras que un enlace doble o triple es más difícil de romper debido a que la longitud del enlace sencillo es mayor que la del enlace doble o triple.

Debido a las estructuras resonantes que tienen los sustratos aromáticos azufrados y nitrogenados estudiados en este trabajo de tesis, estos presentan un orden de enlace mayor que uno, que se puede atribuir a los dobles enlaces entre los átomos de C. En los compuestos azufrados, el BT tiene un orden de enlace C-C de ~ 1.34 , el DBT de ~ 1.32 y el 4,6-DMDBT de ~ 1.27 , característico del doble

enlace C=C, mientras que el orden de enlace C-S, es de ~1.22 para el BT, ~1.17 para el DBT y de ~1.16 para el 4,6-DMDBT, es decir, es más cercano a uno, por lo tanto el enlace C-S, es más parecido a un enlace sencillo.

En los compuestos piridínicos el orden de enlace C-C es de ~1.38 para la Py, ~1.33 para la Q y ~1.31 para la Ac, característico del doble enlace C=C, mientras que el orden de enlace C-N, es de ~1.46 para la Py, ~1.45 para la Q y ~1.41 para la Ac, característico del doble enlace, debido a que el electrón del átomo de N entra en resonancia con el anillo aromático y se forma un doble enlace C=N.

El orden de enlace C-C en los compuestos pirrólicos, es de ~1.31 en el Pir, ~1.35 en el In, ~1.33 en el Cz, característico del doble enlace C=C; mientras que el orden de enlace C-N, es de ~1.19 en el Py, ~1.14 en el In, ~1.10 en el Cz, donde estos valores de orden de enlace indican que el enlace C-N es similar a un enlace sencillo, es decir, el par de electrones que se encuentran perpendicular al plano del anillo, podrían no entrar en resonancia, por lo que se disminuye la posibilidad formar un doble enlace C=N.

Cabe señalar que para los derivados del BT y de la Py el orden de enlace C-C disminuye al adicionar uno y dos anillos aromáticos, mientras que ocurre lo opuesto en el Py y sus derivados. Por otra parte el aumento en la complejidad de las estructuras, disminuye el valor del orden de enlace carbono-heteroátomo de todos los sustratos, no obstante es el orden de enlace, C-N, de los compuestos piridínicos son los que presentan la mayor magnitud.

5.3 Interacción tipo π de los compuestos azufrados y nitrogenados con MoS₂

Se consideraron los compuestos orgánicos azufrados como el BT, DBT y 4,6-DMDBT, debido a que estos compuestos se les considera como refractarios, ya que eliminar el átomo de azufre presente en estas moléculas es muy difícil, aún a temperaturas mayores a 400°C.⁸

Además, se incluyeron compuestos orgánicos nitrogenados como la Py, Q, Ac, Pir, In y Cz, debido a que estos compuestos inhiben la actividad catalítica del MoS₂, lo que hace más difícil poder eliminar el átomo de azufre presente en moléculas azufradas, aún a temperaturas superiores a 400°C.

5.3.1 Geometría optimizada de BT, DBT y 4,6-DMDBT con MoS₂

En las Figuras 5.22 y 5.23 se muestran los sistemas optimizados de la interacción tipo π de compuestos azufrados con el modelo de MoS₂. En ambas aproximaciones de la interacción tipo π entre los sustratos orgánicos azufrados y el MoS₂, se puede observar que los grupos CH₃- y los átomos de H están fuera del plano molecular de los anillos aromáticos, por lo que estas estructuras orgánicas pierden planaridad. La simetría del modelo de MoS₂ prácticamente se mantiene, y la interacción del MoS₂ con estos sustratos se lleva a cabo a través de los anillos aromáticos que los conforman: el tiofeno y los anillos bencénicos.

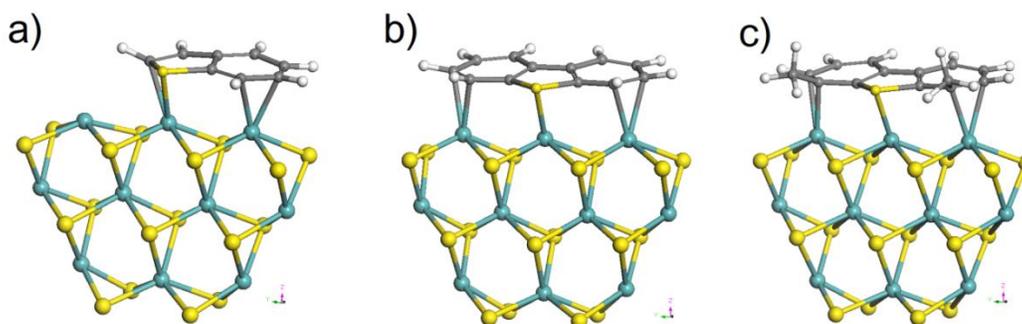


Figura 5.22 Estructuras optimizadas de la interacción tipo π MoS₂-sustrato orgánico azufrado, en una aproximación de cúmulo: **a)** BT; **b)** DBT; **c)** 4,6-DMDBT

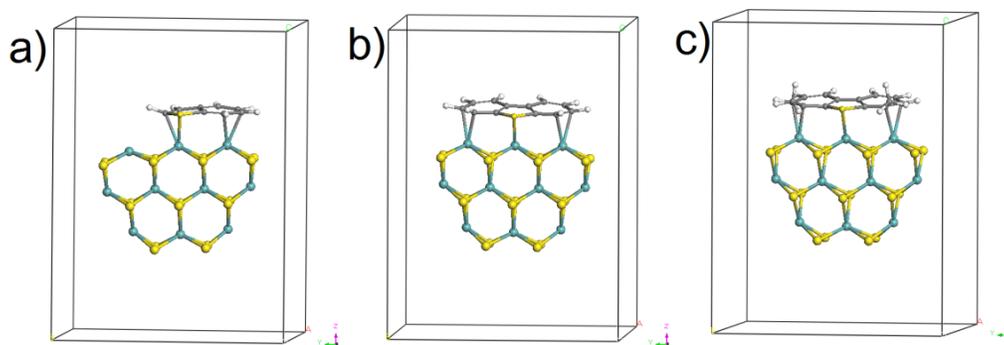


Figura 5.23 Estructuras optimizadas de la interacción tipo π MoS₂-sustrato orgánico azufrado, en una aproximación periódica: **a)** BT; **b)** DBT; **c)** 4,6-DMDBT

En la Tabla 5.14 se muestran las distancias de enlace más representativas de la Figura 5.21, en donde se observa que la distancia de interacción entre el átomo Mo2 ubicado en la superficie del MoS₂ y el átomo de S del sustrato orgánico, Mo2-S, para los sustratos orgánicos azufrados BT, DBT y 4,6-DMDBT con el MoS₂ es de 2.532 Å, 2.529 Å y 2.607 Å, respectivamente y entre ellas solo varían en ~0.014 Å. La distancia de interacción entre el 4,6-DMDBT con el MoS₂ es la más grande y se debe a que los grupos CH₃-, en el 4,6-DMDBT impiden un mayor acercamiento entre del átomo de S del 4,6-DMDBT con el MoS₂. Cabe señalar que el modelo MoS₂ tiene una distancia promedio Mo-S de 2.40 Å, la cual se parece a la distancia de enlace Mo-S del catalizador reportados de 2.41 Å.¹⁰¹ Respecto a los sustratos orgánicos azufrados, en la interacción tipo π , sufren un gran cambio estructural, ya que todas las distancias se alargan, siendo el 4,6-DMDBT el sustrato que presenta un mayor incremento en las distancias de enlace, sobre todo en la distancia C-C que se incrementa en ~0.5 Å. En la interacción de los sustratos orgánicos azufrados y el MoS₂, los ángulos de enlace C α 1-S-C α 2 se incrementan en ~1° y el ángulo C β 1-C α 1-S disminuye en ~1.6°, esto indica que el átomo de azufre se está alejando de los sustratos orgánicos. El ángulo C1-C2-C3 en general se incrementa en 3°, lo que muestra que la estructura está cambiando de hibridación sp^2 a sp^3 .

Tabla 5.14 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces de la interacción tipo π sustrato orgánico-catalizador, en una aproximación en cúmulo

Parámetro	BT/MoS ₂	DBT/MoS ₂	4,6-DMDBT/ MoS ₂
Distancia de enlace de la interacción(Å)			
Mo2-Ssust	2.548	2.517	2.607
Distancia de enlace del catalizador(Å)			
Mo-S	2.401	2.400	2.400
Distancia de enlace de los sustrato(Å)			
C α 1-S	1.780	1.783	1.788
C α 2-S	1.794	1.783	1.788
C3-C4	1.437	1.445	1.451
Ángulo de enlace de los sustratos (°)			
C α 1-S-C α 2	91.94	91.12	91.16
C β 1-C α 1-S	110.66	111.33	110.96
C1-C2-C3	123.41	123.82	123.77

Los datos de la Tabla 5.15, que corresponden a la Figura 5.22, son parecidos a los datos obtenidos en la aproximación de cúmulo. No obstante, en esta aproximación periódica, la interacción sustrato orgánico-MoS₂ indica que el DBT es el que más se acerca a la superficie del catalizador y el BT es el que más se aleja, esto último contrasta con la aproximación de cúmulo, donde el sustrato que más se aleja es el 4,6-DMDBT y esto tal vez se deba a que en la aproximación periódica hay menos libertad para que se lleve a cabo la interacción tipo π .

Tabla 5.15 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces de la interacción tipo π sustrato orgánico-catalizador, en una aproximación periódica

Parámetro	BT/MoS ₂	DBT/MoS ₂	4,6-DMDBT/MoS ₂
Distancia de enlace de la interacción(Å)			
Mo2-Ssust	2.552	2.514	2.524
Distancia de enlace del catalizador(Å)			
Mo-S	2.400	2.400	2.401
Distancia de enlace de los sustrato(Å)			
C α 1-S	1.78	1.783	1.789
C α 2-S	1.793	1.782	1.788
C α 2-C β 2	1.429	1.449	1.451

C3-C4	1.437	1.444	1.45
Ángulo de enlace de los sustratos (°)			
C α 1 S C α 2	92.06	91.10	91.06
C β 1 C α 1 S	110.61	111.31	111.05
C1 C2 C3	123.30	123.75	123.74

5.3.2 Geometría optimizada de Py, Q y Ac con MoS₂

Por otro lado, los resultados de la interacción tipo π de la piridina, quinolina y acridina con el modelo de catalizador MoS₂ en aproximación de cúmulo se muestran en la Figura 5.24 y la Tabla 5.16, mientras que los resultados de la aproximación periódica se muestran en la Figura 5.25 y Tabla 5.17

Como se puede observar en ambas aproximaciones, los sustratos pierden planaridad en la optimización de la interacción con el MoS₂. En la aproximación de cúmulo, el átomo de Mo1 del MoS₂ presenta un reacomodo espacial que contrasta con la aproximación periódica, donde el MoS₂ conserva una estructura muy simétrica.

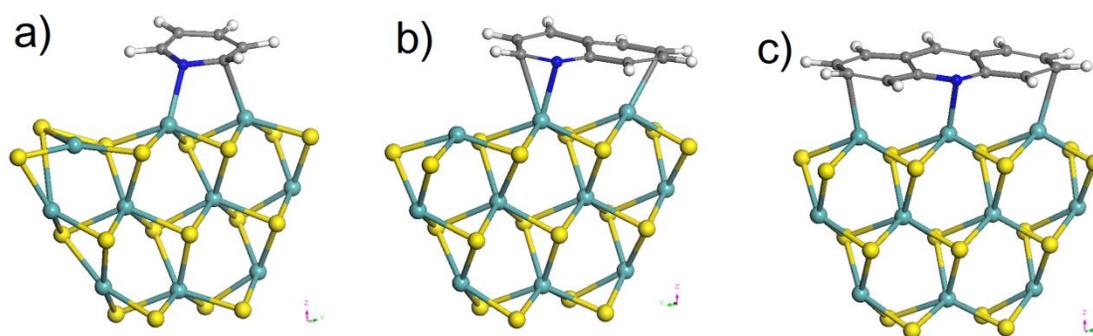


Figura 5.24 Estructuras optimizadas de la interacción MoS₂-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación de cúmulo: **a)** Py; **b)** Q; **c)** Ac

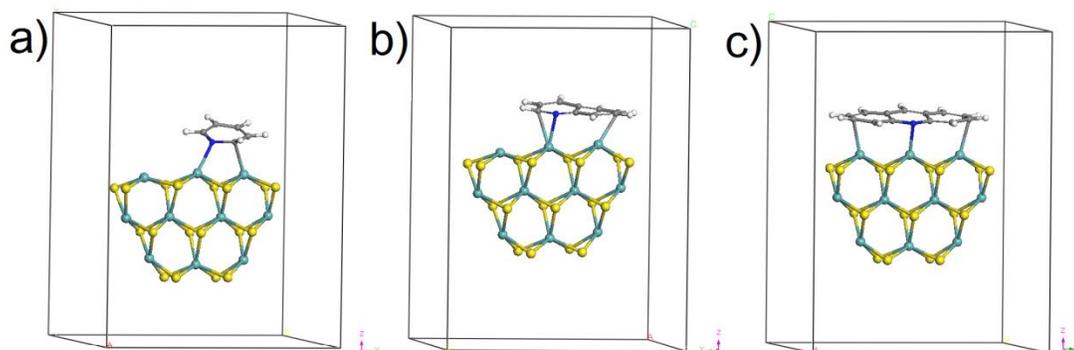


Figura 5.25 Estructuras optimizadas de la interacción MoS₂-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica: **a)** Py; **b)** Q; **c)** Ac

Considerando los datos de la aproximación de cúmulo, la distancia de interacción entre el átomo de N de los sustratos piridínicos con el átomo Mo2 del MoS₂, esta distancia Mo2-N es menor respecto a la distancia Mo2-S de los compuestos azufrados, por una diferencia de ~ 0.34 Å. Los resultados muestran que la distancia de interacción de enlace para la Py/MoS₂ es de 2.193 Å, para la Q/MoS₂ es de 2.205 Å, mientras que para la Ac/MoS₂ es de 2.248 Å. La distancia de interacción se incrementa conforme aumenta el número de anillos aromáticos en el sustrato orgánico nitrogenado. También se observa que la distancia Mo-S en el catalizador aumenta conforme aumenta el número de anillos aromáticos en el sustrato orgánico nitrogenado, es decir la distancia Mo-S para la Py/MoS₂ es de 2.408 Å, para la Q/MoS₂ es de 2.417 Å, y para la Ac/MoS₂ es de 2.424 Å. Tal como se observa en la Figuras 5.23, la interacción Py/MoS₂ es la que sufre una mayor modificación en la estructura optimizada en la aproximación de cúmulo, mientras que en las otras interacciones Q/MoS₂ y Ac/MoS₂ la estructura optimizada casi no sufre modificación.

Respecto a los sustrato orgánicos nitrogenados, todos los enlaces se incrementan ligeramente, incluso el enlace C α 1-N que alcanza valores de 1.4 Å, aunque claramente no alcanza el valor de la distancia de enlace C α 1-S de 1.7 Å de los sustratos azufrados. Los ángulos de enlace que más sufren cambios son los de la Pir, ya que el ángulo C α 1-N-C α 2 se hace más pequeño por 2° y el ángulo C β 1-C α 1-N se incrementa en 5° respecto al sustrato orgánico nitrogenado aislado. Los

otros ángulos aumentan o disminuyen ligeramente, comparados con los sustratos orgánicos azufrados aislados. Esto contrasta con los ángulos de los sustratos orgánicos azufrados donde el incremento de los ángulos de enlace en la interacción con el MoS₂ es una tendencia constante.

Tabla 5.16 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces de la interacción tipo π catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación de cúmulo

Parámetro	Py/MoS ₂	Q/MoS ₂	Ac / MoS ₂
Distancia de enlace de la interacción (Å)			
Mo1-Nsust	2.193	2.205	2.248
Distancia de enlace del catalizador (Å)			
Mo-S	2.408	2.417	2.424
Distancia de enlace de los sustrato (Å)			
C α 1-N	1.420	1.394	1.391
C α 2-N	1.354	1.396	1.381
C3-C4		1.424	1.426
Ángulo de enlace de los sustratos (°)			
C α 1-N-C α 2	119.01	114.96	118.43
C β 1-C α 1-N	118.34	123.53	121.98
C1-C2-C3		119.37	121.24

En la aproximación periódica, ver Tabla 5.17, las distancias de interacción Mo2-Nsust, son ligeramente mayores que la aproximación de cúmulo, y los otros datos son similares a los datos de la aproximación de cúmulo, en donde las distancias de enlace de los sustratos se incrementan y los ángulos C1-C2-C3, se mantienen constantes.

Tabla 5.17 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces la interacción tipo π catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica

Parámetro	Py/MoS ₂	Q/MoS ₂	Ac / MoS ₂
Distancia de enlace de la interacción (Å)			
Mo2-N	2.196	2.208	3.251
Distancia de enlace del catalizador (Å)			
Mo-S	2.408	2.416	2.424
Distancia de enlace de los sustrato(Å)			

C α 1-N	1.422	1.394	1.391
C α 2-N	1.354	1.396	1.381
C3-C4		1.406	1.426
Ángulo de enlace de los sustratos (°)			
C α 1-N-C α 2	119.61	114.95	118.43
C β 1-C α 1-N	117.34	123.55	121.95
C1-C2-C3		119.38	121.28

5.3.3 Geometría optimizada de Pir, In y Cz con MoS₂

Los resultados de la optimización completa de la interacción tipo π del Pir/MoS₂, In/MoS₂ y Cz/MoS₂ en aproximación de cúmulo, se muestra en la Figura 5.26 y la Tabla 5.18, mientras que los de la aproximación periódica, se presentan en la Figura 5.27 y Tabla 5.19. Al igual que en los casos anteriores, en esta interacción se nota que en ambas aproximaciones los sustratos orgánicos nitrogenados presentan una disminución en la planaridad de su estructura, que es una característica importante de las moléculas resonantes. El sistema menos simétrico es el Pir/MoS₂, donde el Mo3 del borde muestra una mayor distorsión en la aproximación de cúmulo y en menor grado en la aproximación periódica. En el proceso de optimización, el Pir inicialmente se ubicó sobre el Mo2 y al final de la optimización el Pir quedó localizado entre dos átomos de Mo, el Mo1 y el Mo2, por lo que esta interacción es más estable que la interacción del átomo de N con sólo un átomo de Mo. En todos los sustratos orgánicos pequeños se presentó este efecto, es decir, el desplazamiento del sustrato hasta posicionarse entre dos átomos de Mo.

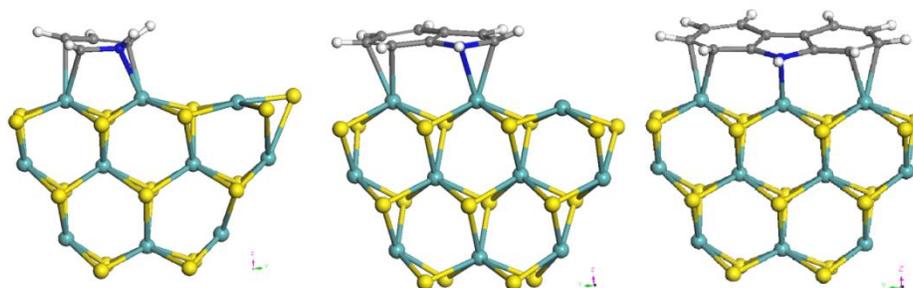


Figura 5.26 Estructuras optimizadas de la interacción tipo π sustrato orgánico-MoS₂, en una aproximación de cúmulo: **a)** Pir; **b)** In; **c)** Cz

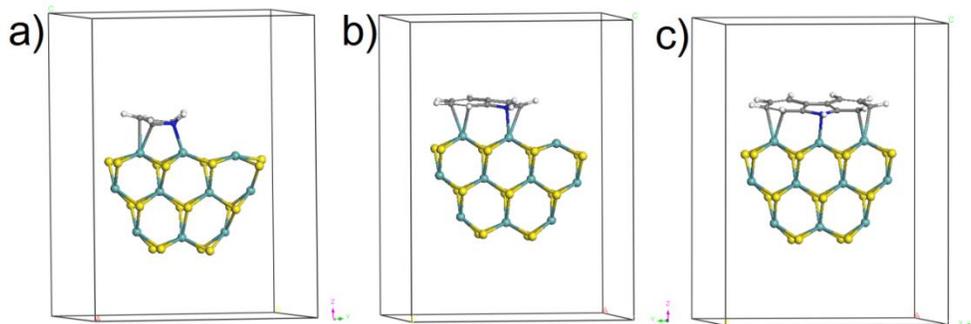


Figura 5.27 Estructuras optimizadas de la interacción tipo π sustrato orgánico-MoS₂, en una aproximación periódica: **a)** Pir; **b)** In; **c)** Cz

La distancia de interacción Mo2-N, para la interacción Pir/MoS₂, es de 2.210 Å, para la interacción de In/MoS₂ la distancia de interacción se incrementa en 0.090 Å, mientras que en la interacción de la Ac/MoS₂ la distancia de interacción aumenta en 0.044 Å. Todos los valores de las distancias de interacción Mo2-N de los compuestos orgánicos nitrogenados y sus derivados, son menores con respecto a la interacción de los compuestos orgánicos azufrados en su interacción con el MoS₂. La distancia de interacción de los compuestos nitrogenados del Pir y sus derivados con el MoS₂ es ~0.06 Å más grande que la distancia de interacción de los compuestos nitrogenados de la Py y sus derivados con el MoS₂, por lo que la distancia Mo2-N de ambos grupos de sustratos en interacción con MoS₂ presentan la misma tendencia. La distancia Mo-S del modelo de catalizador, alcanza un valor máximo de 2.436 Å en el sistema Pir/MoS₂, esta longitud de enlace es la más grande de todos los sistemas estudiados hasta el momento. En general todos los sustratos nitrogenados del Pir y sus derivados con MoS₂, y de la Py y sus derivados, provocan que la longitud Mo-S del catalizador incremente, conforme aumenta la complejidad del sustrato, en cambio los sustratos azufrados no muestran un incremento alguno, ya que se mantienen en ~2.4 Å. El hecho de que se incremente la distancia de enlace Mo-S por la presencia de compuestos nitrogenados, indica que la estructura del catalizador se modifica, lo cual probablemente sea la causa de la inhibición de la actividad catalítica.

La distancia de enlace C-C de los anillo bencénicos del Pir, In y Cz en su interacción con el MoS₂, se incrementa en ~0.05 Å, con respecto a los sustrato orgánicos nitrogenados estudiados de manera aislada. El aumento del enlace C-C de los sustratos pirrólicos es mayor que el enlace C-C de los compuestos piridínicos, pues hay una diferencia de 0.033 Å, comparando la Q con el In. La distancia C-C de los compuestos pirrólicos es tan grande como en los compuestos orgánicos azufrados, pues la diferencia es ~0.006 Å, comparando la Q con el BT.

En la interacción Pir/MoS₂, el ángulo de enlace Cα1-N-Cα2 disminuye en 2.2°, mientras que en la interacción In/MoS₂ aumenta en 1.0° y en la interacción del Cz/MoS₂ casi no cambia, ya que aumenta en 0.02°. El ángulo Cβ1-Cα1-N aumenta ~1°, mientras que el ángulo C1-C2-C3 aumenta en 3° en todas la interacciones del pirrol y sus derivados con el MoS₂, comparándolos con los ángulos de los sustratos nitrogenados estudiados de manera aislada.

Tabla 5.18 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces la interacción tipo π catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación de cúmulo

Parámetro	Pir/MoS ₂	In/MoS ₂	Cz/MoS ₂
Distancia de enlace interacción (Å)			
Mo1-N	2.210	2.300	2.256
Distancia promedio de enlace del catalizador (Å)			
Mo-S	2.436	2.420	2.415
Distancia de enlace sustrato (Å)			
Cα1-N	1.479	1.408	1.419
Cα2-N	1.436	1.431	1.419
C3-C4		1.439	1.446
Ángulo de enlace sustratos (°)			
Cα1 -N-Cα2	107.72	110.45	109.68
Cβ1-Cα1-N	105.53	106.79	107.22
C1-C2-C3		123.44	123.88

Considerando la aproximación periódica todas las distancias varían ligeramente a partir de la segunda cifra decimal y para la distancia C₃-C₄ conserva los mismos

valores, mientras que los ángulos de enlace casi no varían, comparados con la aproximación de cúmulo.

Tabla 5.19 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces la interacción tipo π catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica

Parámetro	Pir/MoS ₂	In/MoS ₂	Cz/MoS ₂
Distancia de enlace interacción (Å)			
Mo1-N	2.218	2.303	2.241
Distancia promedio de enlace del catalizador (Å)			
Mo-S	2.449	2.411	2.390
Distancia de enlace sustrato (Å)			
C α 1-N	1.455	1.407	1.420
C α 2-N	1.478	1.431	1.420
C α 2-C β 2	1.434	1.428	1.447
C3-C4		1.439	1.446
Ángulo de enlace sustratos (°)			
C α 1-N-C α 2	107.35	110.49	109.49
C β 1-C α 1-N	105.34	106.79	107.35
C1-C2-C3		123.36	123.80

En general, todos los ángulos y distancias de enlace sufren una gran variación mientras más pequeño es el sustrato, piridina o pirrol, mientras que cuantos más anillos tienen los sustratos, DBT, Ac, Cz, los valores de la optimización de geometría son similares a los valores de optimización de los sustratos solos.

5.3.4 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y Gap Δ_{H-L} de la interacción

Los datos de la energía total de cada sistema se presentan en la Tabla 5.20 para la aproximación de cúmulo, y en la Tabla 5.21 para la aproximación periódica. La energía total en hartrees, se incrementa conforme aumenta el número de anillos aromáticos y el número de grupos CH₃-. Así, el orden de estabilidad energética acuerdo a la energía total para los compuestos azufrados es; 4,6-DMDBT/MoS₂ > DBT/MoS₂ > BT/MoS₂. Para los compuestos nitrogenados de 6M el orden de

estabilidad energética es; Ac/MoS₂ > Q/MoS₂ > Py/MoS₂; y para los compuestos nitrogenados cuyo anillo principal es de 5M es; Cz/MoS₂ > In/MoS₂ > Pir/MoS₂.

Para todas las interacciones entre el sustrato orgánico azufrado con el MoS₂, las energías HOMO y las energías LUMO en ambas aproximaciones, son muy parecidas y el gap electrónico es pequeño, del orden de 0.12 eV a 0.25 eV. Cabe señalar que a medida que se incrementa el número de anillos aromáticos y el número de grupos CH₃-, en la estructura del sustrato orgánico azufrado, el valor del Gap Δ_{H-L} incrementa.

La energía total de los sustratos piridínicos con MoS₂, es menor que la energía total de los sistemas de los compuestos azufrados y mayor que la energía total de los sistemas de los compuestos pirrólicos. Comparando el gap Δ_{H-L} entre la aproximación de cúmulo y la aproximación periódica, los valores son similares excepto en el gap Δ_{H-L} de la Py, puesto que en la aproximación de cúmulo el valor es 0.3 eV más grande que en la aproximación periódica. Cabe resaltar también que la adición de un anillo bencénico, hace que disminuya el gap Δ_{H-L} , mientras que la adición de otro anillo bencénico lo incrementa.

Comparando los valores de energía total entre la aproximación de cúmulo y la aproximación periódica de los compuestos pirrólicos, los valores son similares, excepto en el gap Δ_{H-L} del Pir, que en la aproximación de cúmulo es 0.35 eV y en la aproximación periódica es de 0.21 eV. El gap Δ_{H-L} disminuye con la adición de un anillo bencénico, mientras que aumenta con la adición de otro anillo bencénico. Este comportamiento en el gap Δ_{H-L} , es similar al de los compuestos piridínicos.

Tabla 5.20 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y energía del gap Δ_{H-L} en la interacción tipo π de los compuestos azufrados y nitrogenados con el catalizador MoS₂, en una aproximación de cúmulo

Sustrato/MoS ₂	Etot [Ha]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Δ_{H-L} [eV]
BT	-47655.098306	-4.65	-4.53	0.13
DBT	-47808.770954	-4.83	-4.59	0.24
4,6-DMDBT	-47887.397241	-4.78	-4.56	0.22
Py	-47196.737851	-4.95	-4.62	0.33
Q	-47350.362142	-4.74	-4.66	0.07
Ac	-47504.042220	-4.65	-4.47	0.18
Pir	-47158.638359	-4.98	-4.64	0.35
I	-47312.248554	-4.57	-4.48	0.09
Cz	-47465.925817	-4.77	-4.53	0.24

Tabla 5.21 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y energía del gap Δ_{H-L} en la interacción tipo π de los compuestos azufrados y nitrogenados con el catalizador MoS₂, en una aproximación periódica

Sustrato/MoS ₂	Etot [Ha]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Δ_{H-L} [eV]
BT	-47655.097553	-4.76	-4.64	0.12
DBT	-47808.769758	-5.01	-4.76	0.25
4,6-DMDBT	-47887.395777	-4.97	-4.73	0.25
Py	-47196.707917	-4.93	-4.90	0.03
Q	-47350.361305	-4.88	-4.78	0.10
Ac	-47504.040405	-4.84	-4.65	0.19
Pir	-47158.621867	-5.19	-4.98	0.21
I	-47312.247979	-4.68	-4.59	0.09
Cz	-47465.924620	-4.95	-4.70	0.25

5.3.5 DOS de la interacción

Se determinaron DOS, Figura 5.28, para todas las interacciones de los sustratos orgánicos azufrados y nitrogenados con MoS₂. Los resultados de la DOS tienen el mismo comportamiento, por lo que para fines prácticos, se presentan las gráficas del BT, la Q y del In y su interacción con MoS₂ comparándola con la DOS de

sustratos orgánicos aislados. Las DOS de todos los sistemas estudiados se presentan en el anexo IV.

Se observa que la brecha electrónica en el nivel de Fermi para los sistemas estudiados, es muy pequeña de 0.09 eV y 0.35 eV, lo que concuerda con el gap electrónico Δ_{H-L} de las energías HOMO y LUMO presentadas en el apartado anterior. La DOS obtenida para los sistemas estudiados, muestra que en la banda de valencia, BV, u HOMO los estados electrónicos p son los que más contribuyen, seguido de los estados electrónicos d , mientras que en la banda de conducción, BC, o LUMO este comportamiento se invierte y entonces son los estados electrónicos d los que más contribuyen, seguido de los estados electrónicos p . Cerca del nivel de Fermi hay un traslape entre los estados electrónicos p deslocalizados y los estados electrónicos d , asociados a los orbitales atómicos d , lo que indica que el electrón que se encuentra en el orbital p , HOMO, del heteroátomo del sustrato orgánico azufrado se transfiere al orbital d , LUMO, del átomo de Mo del catalizador MoS_2 . Esto indica que hay una transferencia electrónica entre el HOMO del sustrato orgánico hacia el LUMO del MoS_2 .

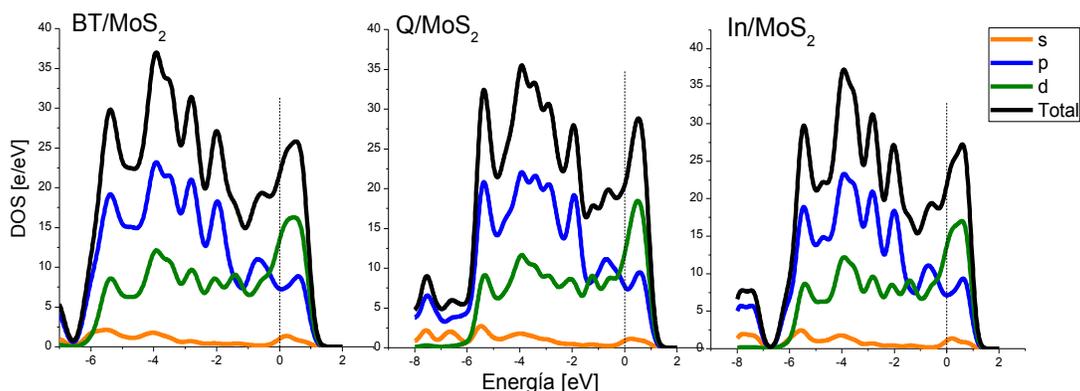


Figura 5.28 DOS de la interacción π entre el BT/MoS_2 , Q/MoS_2 , In/MoS_2

En la Figura 5.29, se muestran únicamente la DOS de los sustratos BT, Q e In, que están en interacción con MoS_2 , con el fin de comparar la contribución de los estados electrónicos cerca del nivel de Fermi de los sustratos en interacción π y los sustratos solos. En la gráficas de la DOS de los sustratos solos, se observa una brecha electrónica de 2.42 eV a 5.17 eV que le confiere a los sustratos un

comportamiento de semiconductor. En cambio, en los sustratos en interacción se reduce esta brecha electrónica, por lo que tienen carácter de conductor. Estos cambios indican que los sustratos donan una gran densidad electrónica proveniente de los estados electrónicos p del HOMO al orbital d del LUMO del MoS_2 .

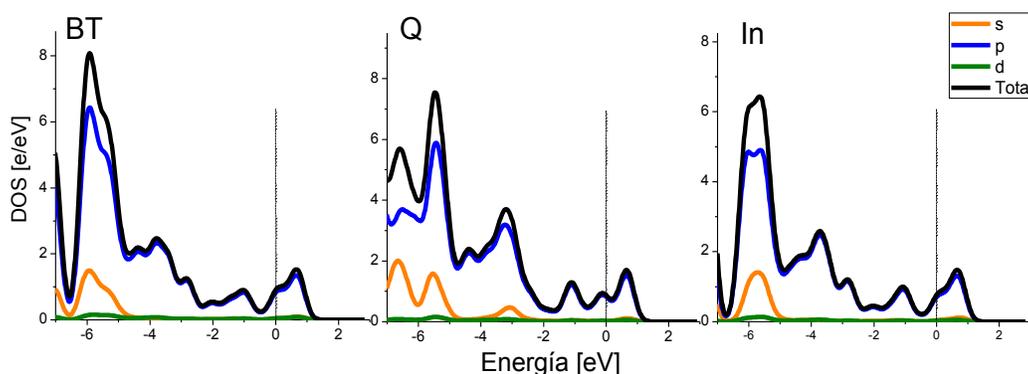


Figura 5.29 DOS de los sustratos BT, Q, In, en interacción π con MoS_2

5.3.6 HOMO, LUMO de BT, DBT y 4,6-DMDBT con MoS_2

En las Figuras 5.30 y 5.31, se muestran las formas de orbitales HOMO y los orbitales LUMO de la interacción tipo π BT/ MoS_2 , DBT/ MoS_2 y 4,6-DMDBT/ MoS_2 en una aproximación de cúmulo, donde se observa que en la interacción BT/ MoS_2 , el orbital HOMO se localiza en mayor proporción en las regiones donde se lleva a cabo la interacción, es decir entre el anillo bencénico del sustrato orgánico y el átomo de Mo3 del catalizador MoS_2 . También se aprecia que en esta interacción y en las interacciones, DBT/ MoS_2 y 4,6-DMDBT/ MoS_2 hay pequeños lóbulos desplegados en los átomos de C de los anillos aromáticos. Igualmente en la Figura 5.29 del orbital LUMO, también se notan pequeños lóbulos desplegados en los átomos de C de los anillos aromáticos, mientras que el MoS_2 se observa que en los bordes hay una mayor proporción del orbital LUMO.

La Figura 5.32 y 5.33 muestra la forma de los orbitales HOMO y los orbitales LUMO de las interacciones BT/ MoS_2 , DBT/ MoS_2 y 4,6-DMDBT/ MoS_2 en una aproximación periódica, las cuales son muy parecidas a las observadas en la

aproximación de cúmulo, puesto que presentan casi la misma forma y deslocalización de los orbitales. También se observa que en la interacción BT/MoS₂ el orbital HOMO se encuentra en mayor proporción en la región de interacción entre el sustrato orgánico azufrado y el catalizador MoS₂.

En general, el orbital LUMO en todas las interacciones se muestra en mayor proporción sobre la estructura de MoS₂, lo que indica que el catalizador a base de MoS₂ puede aceptar electrones que provengan de los sustratos orgánicos estudiados.

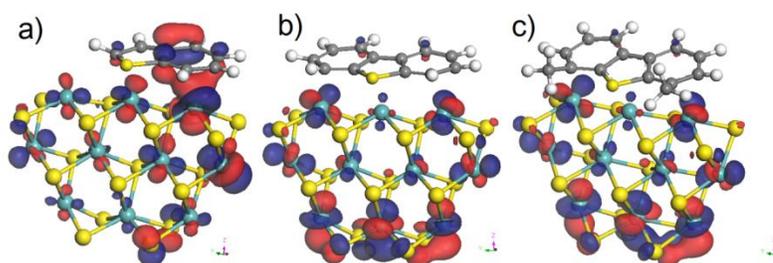


Figura 5.30 Orbital molecular HOMO en la aproximación de cúmulo: **a)** BT/MoS₂, **b)** DBT/MoS₂; **c)** 4,6-DMDBT/ MoS₂

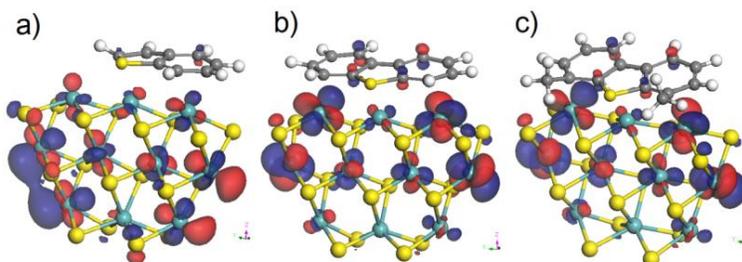


Figura 5.31 Orbital molecular LUMO en la aproximación de cúmulo: **a)** BT/MoS₂; **b)** DBT/MoS₂; **c)** 4,6-DMDBT/ MoS₂

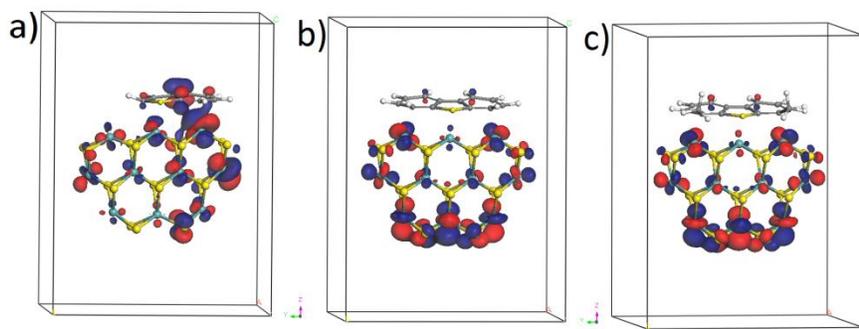


Figura 5.32 Orbital molecular HOMO, en la aproximación periódica: **a)** BT/MoS₂; **b)** DBT/MoS₂; **c)** 4,6-DMDBT/ MoS₂

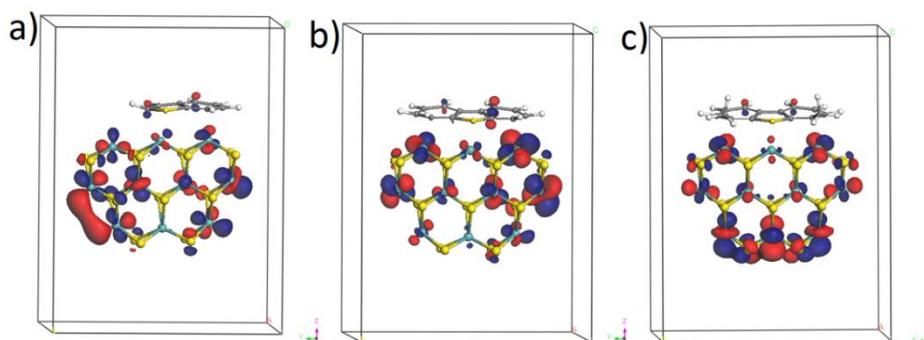


Figura 5.33 Orbital molecular LUMO, en la aproximación periódica **a)** BT/MoS₂; **b)** DBT/MoS₂; **c)** 4,6-DMDBT/ MoS₂

5.3.7 HOMO, LUMO de Py, Q y Ac con MoS₂

En la Figura 5.34 y 5.35 se muestra la forma de los orbitales HOMO y LUMO de la interacción de Py/MoS₂, Q/MoS₂ y Ac/MoS₂ en cúmulo. En la interacción Ac/MoS₂ se observa que el orbital HOMO se encuentra en mayor proporción en regiones donde se encuentran átomos de Mo del MoS₂ donde se lleva a cabo la interacción, así como en los bordes del MoS₂. En la interacción Q/MoS₂ no se observan HOMO ni LUMO en el sustrato, ya que estos se localizan principalmente en los átomos de Mo del borde del MoS₂. En la interacción Pir/MoS₂ el orbital HOMO se localiza en la región central de los anillos aromáticos y en los átomos de Mo donde se lleva a cabo la interacción, así como en los átomos de Mo en el borde del MoS₂. El orbital LUMO, se localiza principalmente en regiones alejadas de donde se lleva a cabo la interacción, desplegándose sobre todo en el MoS₂.

En las Figuras 5.36 y 5.37 se puede observar que los orbitales HOMO y LUMO obtenidos para la interacción entre el sustrato orgánico nitrogenado y el MoS₂ con la aproximación periódica, presentan casi la misma forma y deslocalización que en la aproximación de cúmulo. También se observa que en la interacción Ac/MoS₂ el orbital HOMO se encuentra en mayor proporción en la región de interacción entre el sustrato orgánico nitrogenado y el catalizador MoS₂.

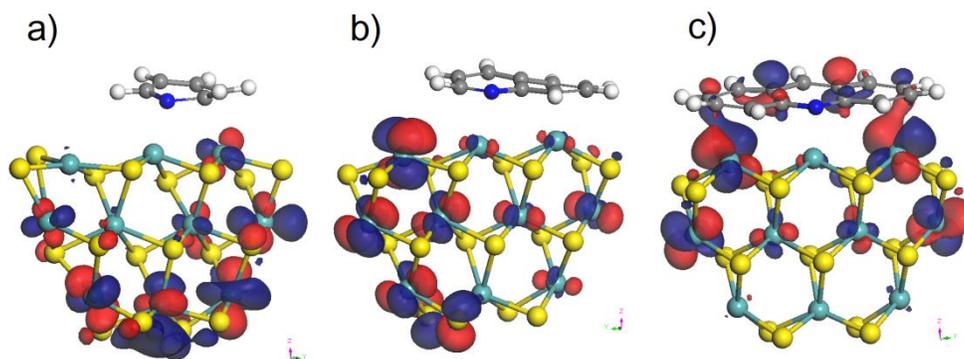


Figura 5.34 Orbital HOMO en la aproximación de cúmulo: **a)** Py/MoS₂; **b)** Q/MoS₂; **c)** Ac/MoS₂

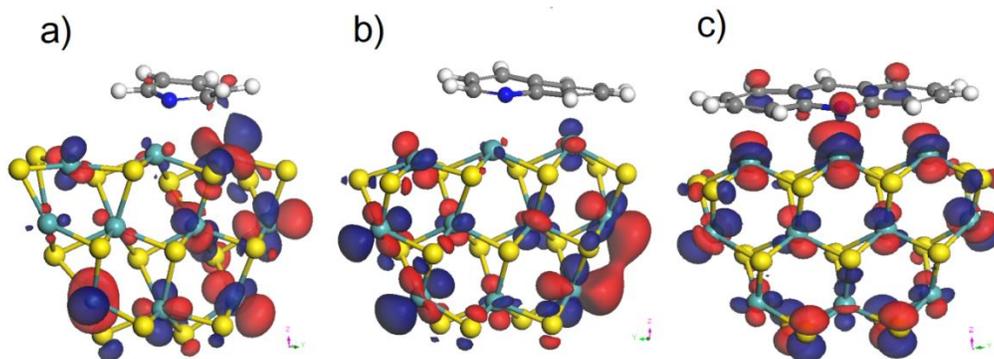


Figura 5.35 Orbital LUMO en aproximación de cúmulo: **a)** Py/MoS₂; **b)** Q/MoS₂; **c)** Ac/MoS₂

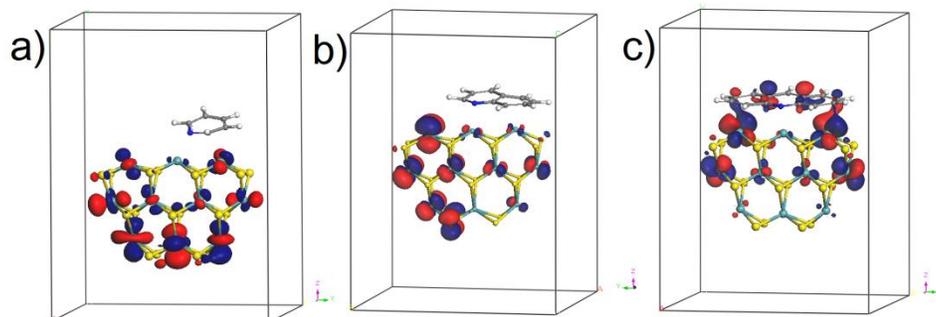


Figura 5.36 Orbital HOMO en la aproximación periódica **a)** Py/MoS₂; **b)** Q/MoS₂; **c)** Ac/MoS₂

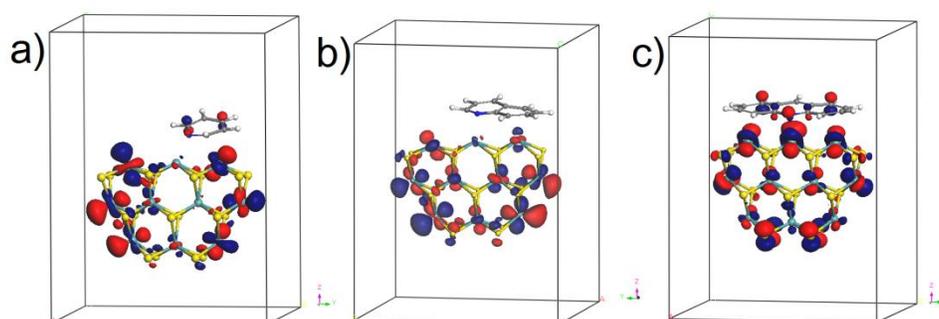


Figura 5.37 Orbital LUMO en la aproximación periódica: **a)** Py/MoS₂; **b)** Q/MoS₂; **c)** Ac/MoS₂

5.3.8 HOMO, LUMO de Pir, In y Cz con MoS₂

En la Figura 5.38 y 5.39, se muestra la forma de los orbitales HOMO y LUMO de la interacción del Pir/MoS₂, In/MoS₂ y Cz/MoS₂ en aproximación de cúmulo. En la interacción Pir/MoS₂ se observan pequeñas contribuciones del LUMO desplegadas en los átomos de carbono. En la interacción In/MoS₂ hay un amplio despliegue del orbital HOMO entre el anillo bencénico del sustrato y los átomos de Mo del MoS₂. En la interacción Cz/MoS₂ hay pequeños glóbulos HOMO y LUMO desplegados en los átomos de carbono.

En la aproximación periódica, Figuras 5.40 y 5.41, se observa la misma forma y deslocalización de los orbitales HOMO y LUMO. En todas las figuras se observa que los orbitales de mayor tamaño HOMO o LUMO se localizan sobre los bordes del modelo de catalizador MoS₂.

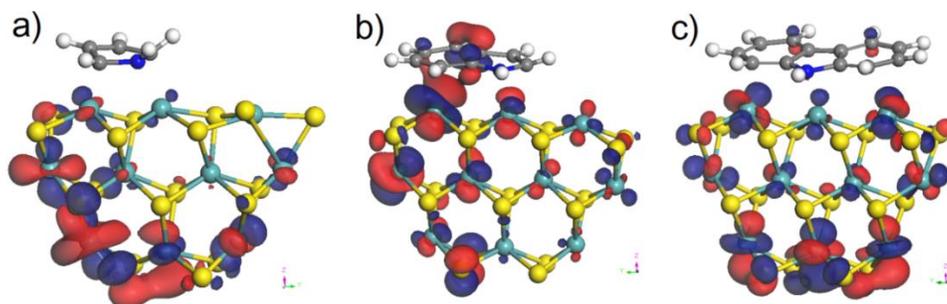


Figura 5.38 Orbital HOMO en la aproximación de cúmulo: **a)** Pir/MoS₂; **b)** In/MoS₂; **c)** Cz/MoS₂

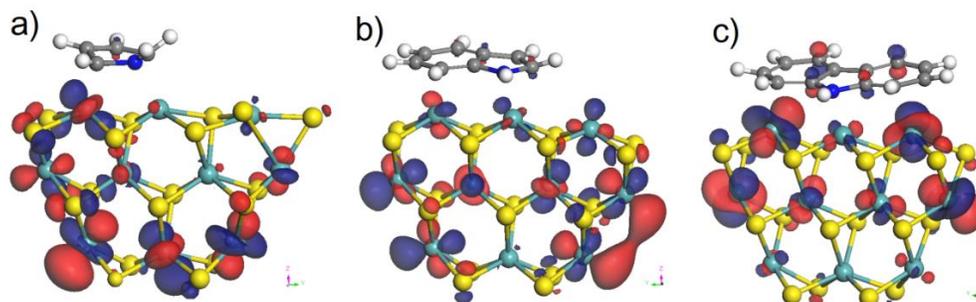


Figura 5.39 Orbital LUMO en la aproximación de cúmulo: **a)** Pir/MoS₂; **b)** In/MoS₂; **c)** Cz/MoS₂

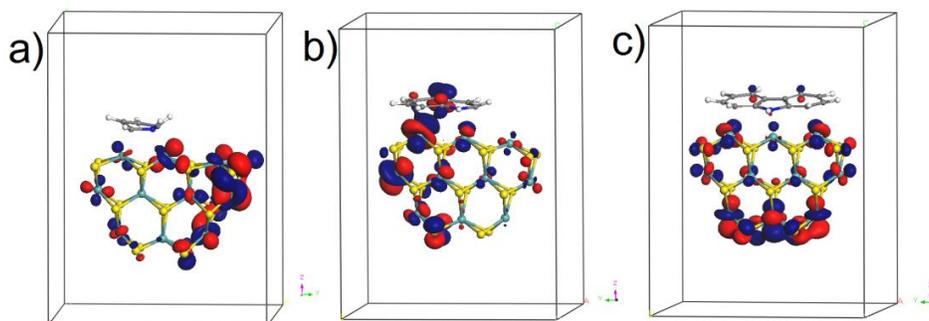


Figura 5.40 Orbital HOMO en la aproximación periódica: **a)** Pir/MoS₂; **b)** In/MoS₂; **c)** Cz/MoS₂

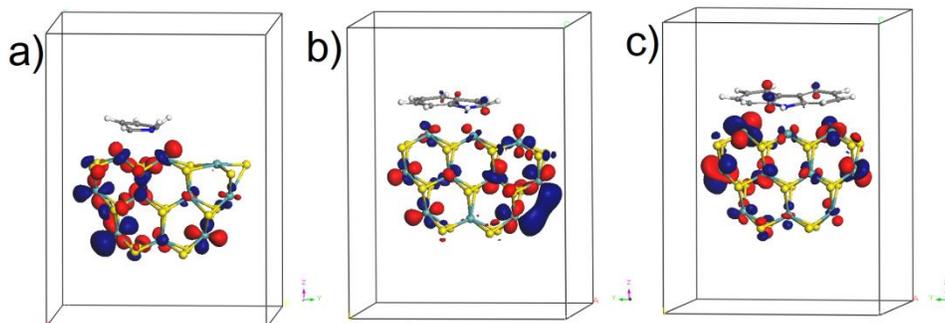


Figura 5.41 Orbital LUMO en la aproximación periódica: **a)** Pir/MoS₂; **b)** In/MoS₂; **c)** Cz/MoS₂

5.3.9 Cargas de Mulliken y mapas de densidad de carga de BT, DBT y 4,6-DMDBT con MoS₂

La Tabla 5.22 muestra el análisis de carga de Mulliken de la interacción tipo π BT/MoS₂, DBT/MoS₂ y 4,6-DMDBT/MoS₂. Como se puede observar, el átomo de S dona gran parte de su carga electrónica, lo que se refleja en los valores de carga cercanos a cero, específicamente la carga electrónica es de -0.053 e para el sistema BT/MoS₂, para el sistema BT/MoS₂ es de -0.024 e y para el sistema 4,6-DMDBT/MoS₂ es de -0.029 e. Los átomos de C de los anillos bencénicos ganan carga electrónica negativa, ya que en el sustrato aislado la carga promedio es de -0.085 e, y en la interacción es de -0.133 e en promedio. Lo mismo ocurre con los átomos de H, que ceden carga negativa y pasan de tener una carga promedio de 0.080 e, en el sustrato aislado, a una carga promedio de 0.136 e en la interacción. En el catalizador, los átomos de Mo⁶⁺ ganan carga negativa y los Mo³⁺ la ceden, esto se nota principalmente en el Mo2 que pasa de 0.546 e a 0.374 e. En el MoS₂, la carga electrónica del átomo de S de ~ -0.27 e se mantiene en todas las interacciones, BT/ MoS₂, DBT/ MoS₂ y 4,6-DMDBT/ MoS₂.

En la Tabla 5.23 se muestran el análisis de carga por Mulliken obtenidas con la aproximación periódica. Se observa que se tiene la misma tendencia que la aproximación de cúmulo, la única diferencia es que el valor de las cargas positivas tiende a ser ligeramente más grandes y el valor de las cargas negativas tiende a ser ligeramente más pequeño, en comparación con la aproximación de cúmulo.

Tabla 5.22 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo π BT/ MoS₂, DBT/ MoS₂ y 4,6-DMDBT/ MoS₂, en una aproximación de cúmulo

Parámetro	BT/MoS ₂	DBT/MoS ₂	4,6-DMDBT/ MoS ₂
Sustrato			
C α 1	0.004	-0.039	-0.027
C β 1	-0.201	0.127	0.129
S	-0.053	-0.024	-0.029
C	-0.118	-0.145	-0.136
H	0.145	0.136	0.128
MoS ₂			
Mo1	0.508	0.502	0.532
Mo2	0.374	0.351	0.357
Mo3	0.408	0.501	0.532
Mo5	0.409	0.414	0.416
Mo6	0.422	0.413	0.416
S	-0.272	-0.269	-0.271

Tabla 5.23 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo π BT/ MoS₂, DBT/ MoS₂ y 4,6-DMDBT/ MoS₂, en una aproximación periódica

Parámetro	BT/MoS ₂	DBT/MoS ₂	4,6-DMDBT/ MoS ₂
Sustrato			
C α 1	0.010	-0.040	-0.028
C β 1	-0.198	0.136	0.129
S	-0.051	-0.023	-0.027
C	-0.117	-0.144	-0.134
H	0.146	0.135	0.128
MoS ₂			
Mo1	0.508	0.509	0.530
Mo2	0.374	0.352	0.355
Mo3	0.402	0.497	0.528
Mo5	0.409	0.415	0.416
Mo6	0.424	0.414	0.416
S	-0.271	-0.267	-0.269

El análisis poblacional de cargas por Mulliken muestra que hay una gran transferencia de carga electrónica en la interacción entre el sustrato orgánico azufrado y el MoS₂. Esto se observa gráficamente mediante mapas de densidad electrónica de carga, Figuras 5.42 y 5.43. El átomo de S del sustrato orgánico

azufrado, el anillo del tiofeno y los anillos aromáticos bencénicos ceden una gran cantidad de carga electrónica al catalizador MoS_2 y a su vez el MoS_2 cede carga electrónica al sustrato orgánico azufrado, por medio de un mecanismo de donación-retrodonación, donde los sitios de color rojo muestran la mayor densidad de carga electrónica.

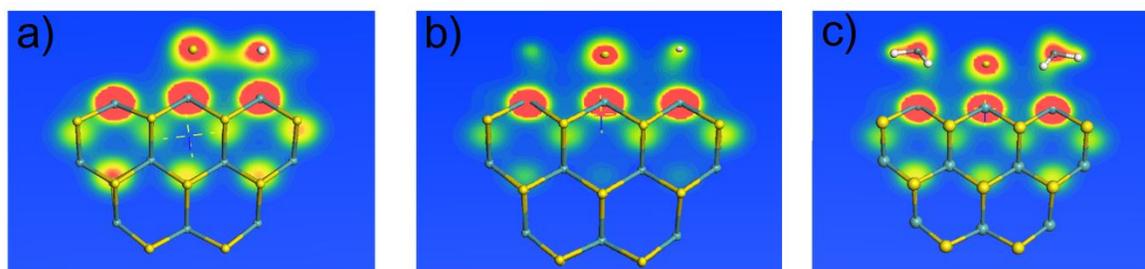


Figura 5.42 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación de cúmulo: **a)** BT/ MoS_2 ; **b)** DBT/ MoS_2 ; **c)** 4,6-DMDBT/ MoS_2

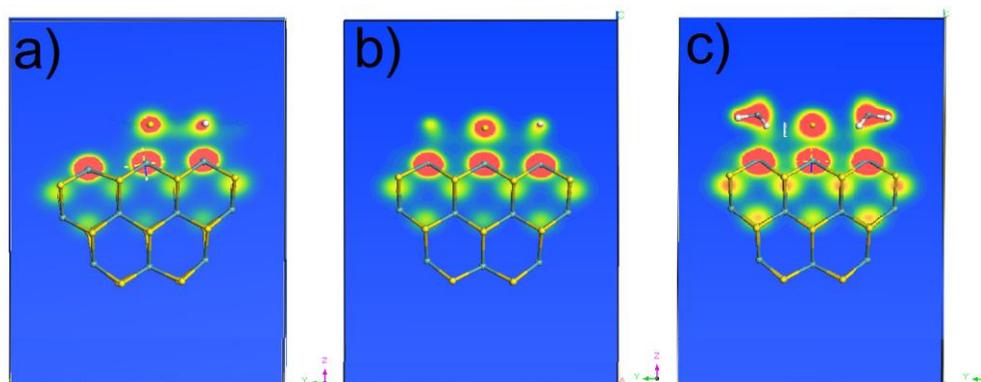


Figura 5.43 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación periódica: **a)** BT/ MoS_2 ; **b)** DBT/ MoS_2 ; **c)** 4,6-DMDBT/ MoS_2

El análisis poblacional de carga por Mulliken indica que la interacción entre el sustrato orgánico azufrado y el MoS_2 se lleva a cabo mediante la interacción del átomo de S del sustrato orgánico azufrado, así como por los anillos aromáticos presentes en el sustrato orgánico y el MoS_2 . Los mapas de densidad de carga electrónica muestran que la transferencia de carga electrónica entre el sustrato orgánico azufrado y el MoS_2 , hay un mecanismo de donación-retrodonación. Entre más complejo es el sustrato orgánico azufrado, el átomo de S cede más carga y los átomos de C de los anillos aromáticos ganan más carga negativa. Esto

concuenda con el análisis por OM, donde los orbitales HOMO y LUMO están más localizados en los átomos de C.

5.3.10 Análisis poblacional por cargas de Mulliken y mapas de densidad de Py, Q y Ac con MoS₂

En la Tabla 5.24 se muestra el análisis poblacional de cargas obtenido por el método de Mulliken en aproximación de cúmulo. Se puede observar que cuando la estructura del sustrato orgánico nitrogenado presenta un anillo resonante, en los átomos de C del anillo resonante se concentran una gran carga, incluso más que el sustrato aislado, pero la adición de uno y dos anillos bencénicos hace que la carga disminuya incluso más que los sustratos aislados. El átomo de N en la Py, concentra una gran carga negativa, más negativa por $-0.169 e$ comparada con la Py aislada, la Q gana $-0.050 e$, mientras que la Ac prácticamente mantiene su carga, ya que disminuye solamente en $-0.003 e$. Los átomos de C de los anillos bencénicos ganan un poco de carga negativa, alrededor de $-0.030 e$ y esta carga negativa se hace más profunda conforme aumenta el número de anillos aromáticos en el sustrato orgánico nitrogenado. Los hidrógenos ganan carga positiva y alcanzan valores alrededor de $0.140 e$.

Respecto a la carga de los átomos de S en el MoS₂ se mantiene casi igual, pero donde se nota un cambio considerable, es en los átomos de Mo de la zona donde se lleva cabo la interacción entre el sustrato orgánico nitrogenado y el MoS₂, ya que en la interacción Py/MoS₂, el átomo de N de la Py se sitúa sobre el Mo3 que tiene una carga positiva de $0.419 e$, la cual es ligeramente menor al compararla con los átomos Mo1 y Mo2; la Q que interacciona con los átomos Mo2 y Mo3, hace que el Mo3 ceda casi la mitad de su carga electrónica original, alcanzando un valor de $0.289 e$. Mientras que la Ac hace que todos los átomos de Mo, con los que interacciona cedan carga electrónica, aunque no como la Q, alcanzando una carga promedio $0.428 e$. Las cargas de los átomos de S, del MoS₂ se mantienen

para todas las interacciones con valores de carga promedio para Py/MoS₂ de -0.226 e, para Q/MoS₂ es de -0.267 e y para la Ac/MoS₂ es de -0.266 e.

Tabla 5.24 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo π Py/ MoS₂, Q/ MoS₂ y Ac/MoS₂, en una aproximación de cúmulo

Parámetro	Py/MoS ₂	Q/MoS ₂	Ac/MoS ₂
Sustrato			
C α 1	0.169	0.060	0.016
C β 1	0.167	0.118	0.072
N	-0.461	-0.350	-0.316
C	-0.065	-0.094	-0.112
H	0.146	0.142	0.138
MoS ₂			
Mo1	0.545	0.511	0.419
Mo2	0.544	0.480	0.449
Mo3	0.478	0.289	0.417
Mo5	0.400	0.383	0.419
Mo6	0.308	0.417	0.419
S	-0.226	-0.267	-0.266

En la aproximación periódica, Tabla 5.25, se mantiene la misma tendencia, solo que con valores de carga mayores. Así, en la Py/MoS₂ el valor de la carga que concentra el átomo de N tiene un valor -0.446 e, en Q/MoS₂ alcanza un valor de -0.349 e, mientras que Ac/MoS₂ presenta un valor de -0.316 e. Además, se observa que la Py tiende a concentrar una cantidad de carga mayor en el carbono C α 1 y en el N, pero estos valores disminuyen al aumentar en uno y dos anillos bencénicos, hasta alcanzar valores que son muy similares a los sustratos orgánicos nitrogenados aislados. Los átomos de C de los anillos bencénicos tienden a concentrar cada vez más carga negativa con el aumento de uno y dos anillos aromáticos, mientras que los átomos de H casi no presentan modificación en su carga con el aumento de anillos aromáticos en los sustratos orgánicos nitrogenados. También, en la aproximación periódica, se tiene el mismo efecto que en la aproximación de cúmulo, donde los anillos bencénicos de los sustratos provocan una disminución en la carga positiva de los átomos de Mo sobre los que se ubica, siendo este efecto muy notorio en la quinolina.

Tabla 5.25 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo π Py/MoS₂, Q/MoS₂ y Ac/MoS₂, en una aproximación periódica

Parámetro	Py/MoS ₂	Q/MoS ₂	Ac/ MoS ₂
Sustrato			
C α 1	-0.218	0.061	0.016
C β 1	-0.059	0.118	0.074
N	-0.446	-0.349	-0.316
C		-0.093	-0.111
H	0.143	0.143	0.139
MoS ₂			
Mo1	0.540	0.508	0.415
Mo2	0.565	0.479	0.447
Mo3	0.500	0.285	0.419
Mo5	0.410	0.383	0.419
Mo6	0.357	0.417	0.419
S	-0.267	-0.266	-0.264

Las Figuras 5.44 y 5.45 muestran los mapas de densidad de carga electrónica, obtenidos para las interacciones Pir/MoS₂, Q/MoS₂ y Ac/MoS₂, en ambas aproximaciones consideradas en este trabajo de tesis. Los sitios de color rojo muestran la mayor densidad de carga electrónica. Los mapas de densidad electrónica de carga muestran que los valores obtenidos de carga electrónica de Mulliken se deben a una donación-retrodonación electrónica entre los sustratos orgánicos nitrogenados y el MoS₂.

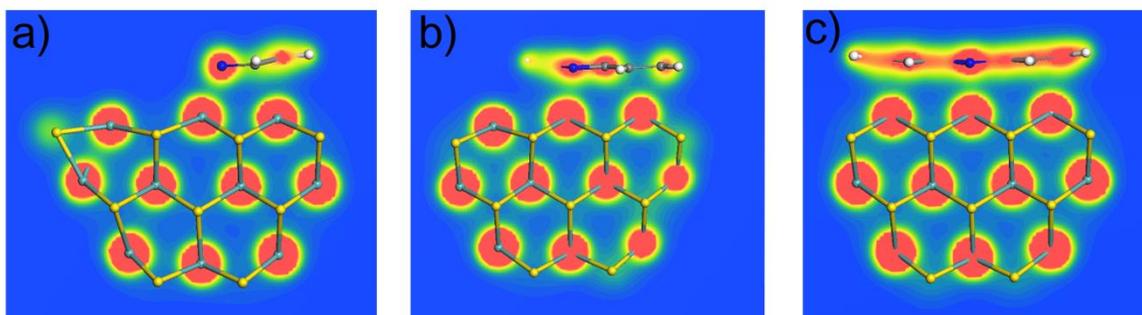


Figura 5.44 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación de cúmulo: **a)** Py/MoS₂; **b)** Q/MoS₂; **c)** Ac/MoS₂

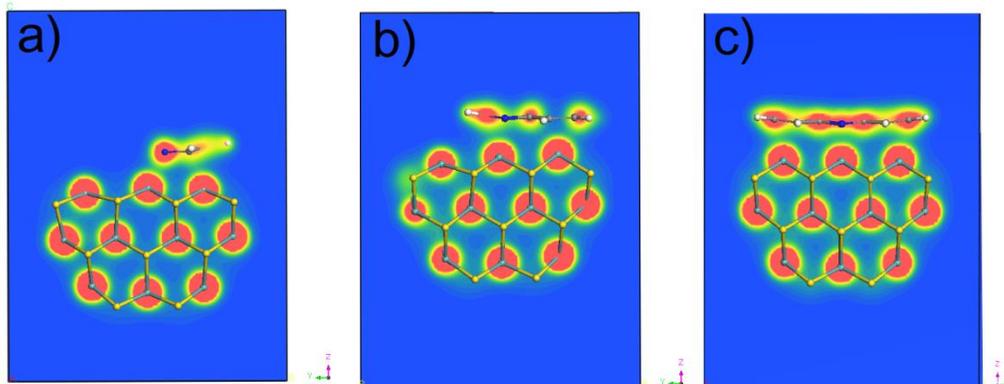


Figura 5.45 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación periódica: **a)** Py/MoS₂; **b)** Q/MoS₂; **c)** Ac/MoS₂

Cabe señalar, que las distancias de enlace Mo-N en las interacciones Py/MoS₂, Q/MoS₂ y Ac/MoS₂ disminuyen de manera considerable con respecto a la distancia Mo-S de la interacción de los compuestos azufrados con MoS₂. La disminución de la distancia de interacción Mo-N puede ayudar a explicar porque la densidad de carga electrónica, se distribuye de igual manera en todo el sistema, tal y como se muestra en las Figuras 5.42 y 5.43

Otro aspecto a señalar de manera importante, es que los mapas de densidad de carga electrónica, especialmente el de la interacción Py/MoS₂, presenta una mayor concentración de carga negativa en el átomo de N lo que indica que hay una fuerte interacción entre el N y el Mo del MoS₂, lo cual probablemente ayude a explicar la inhibición la actividad catalítica del MoS₂, cuando están presentes en el proceso HDS compuestos orgánicos nitrogenados.

5.3.11 Análisis poblacional por cargas de Mulliken y mapas de densidad de Pir, In y Cz con MoS₂

Las cargas de Mulliken para las interacciones Pir/MoS₂, In/MoS₂ y Cz/MoS₂ en aproximación de cúmulo se muestran en la Tabla 5.26 y en la Tabla 5.27 se muestran las cargas en una aproximación periódica. Comparando las cargas electrónicas de los sustratos orgánicos nitrogenados estudiados de manera

aislada con los que interactúan con MoS₂, se observa que el Pir pasa de -0.265 e a -0.371 e, ganando -0.106 e. La carga electrónica en el In pasa de -0.319 e a -0.334 e, ganando -0.015 e; mientras que en el Cz, la carga electrónica pasa de -0.356 e a -0.343 e, cediendo o perdiendo carga de -0.013 e. Esta tendencia también se presentó en las interacciones de los sustratos orgánicos nitrogenados de la piridina y sus derivados en su interacción con el MoS₂. En la interacción de In/MoS₂, la presencia de anillos aromáticos hace que los átomos de C ganen carga negativa alcanzando un valor promedio de -0.135 e; mientras que en el Cz que es la molécula de mayor tamaño, los átomos de C ganan más carga negativa con un incremento de -0.157 e. Respecto a los átomos de H, estos ganan carga positiva, salvo en el Cz donde la carga de los átomos de H disminuye en 0.008 e.

En el sitio donde se lleva a cabo la interacción hay una gran concentración de carga. Así, en la interacción Pir/MoS₂ el átomo Mo1 es el que cede gran parte de la carga electrónica positiva, es decir pierde carga, quedándose con un valor de 0.398 e. Este valor de carga electrónica, es menor comparado con los valores de carga de otros átomos de Mo presentes en la superficie (10 $\bar{1}$ 0). En la interacción In/MoS₂, el indol se localiza entre el Mo1 y Mo2 y ambos átomos de Mo ceden carga electrónica positiva, pero es el átomo de Mo1 el que interactúa con el anillo bencénico, el cual cede más carga electrónica hasta quedar con 0.398 e. En la interacción Cz/MoS₂, el heteroátomo interactúa el Mo2 que pierde carga positiva, hasta quedar con un valor de 0.405 e.

Tabla 5.26 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo π Pir/MoS₂, I/MoS₂ y Cz/MoS₂, en una aproximación de cúmulo

Parámetro	Pir/MoS ₂	In/MoS ₂	Cz/ MoS ₂
Sustrato			
C α 1	-0.148	0.187	0.134
C β 1	-0.024	0.111	0.072
N	-0.371	-0.334	-0.343
C		-0.135	-0.157
H	0.143	0.142	0.134
MoS ₂			

Mo1	0.409	0.405	0.484
Mo2	0.537	0.413	0.405
Mo3	0.539	0.502	0.485
Mo5	0.288	0.422	0.414
Mo6	0.365	0.407	0.414
S	-0.274	-0.277	-0.274

Una comparación entre las cargas obtenidas con la aproximación de cúmulo y periódica, muestra algunas discrepancias en los sustratos orgánicos nitrogenados. Así, en el Pir, la carga se conserva, en el In, hay una transferencia de carga del anillo pirrónico al Mo1, mientras que en el Cz hay una transferencia de carga electrónica un poco menor hacia el MoS₂.

Tabla 5.27 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo π Pir/MoS₂, I/MoS₂ y Cz/MoS₂, en una aproximación periódica

Parámetro	Pir/MoS ₂	In/MoS ₂	Cz/ MoS ₂
Sustrato			
C α 1	-0.161	0.189	0.127
C β 1	-0.039	0.113	0.078
N	-0.377	-0.333	-0.343
C		-0.132	-0.156
H	0.148	0.143	0.133
MoS ₂			
Mo1	0.398	0.399	0.485
Mo2	0.489	0.413	0.410
Mo3	0.594	0.503	0.489
Mo5	0.319	0.425	0.414
Mo6	0.368	0.407	0.414
S	-0.267	-0.276	-0.272

Los mapas de densidad de carga electrónica derivadas del análisis de carga por Mulliken de las interacciones, Pir/MoS₂, In/MoS₂, Cz/MoS₂, desplegados en la Figura 5.46 y 5.47, muestran que hay una gran transferencia de carga de los compuestos orgánicos nitrogenados hacia la superficie del catalizador, incluso mayor que la observada en la piridina y sus derivados. Esto indica que hay una gran donación-retrodonación de carga entre los sustratos nitrogenados hacia la

superficie del catalizador, lo que probablemente explique la inhibición de la actividad catalítica del MoS₂ por parte de estos compuestos orgánicos con N.

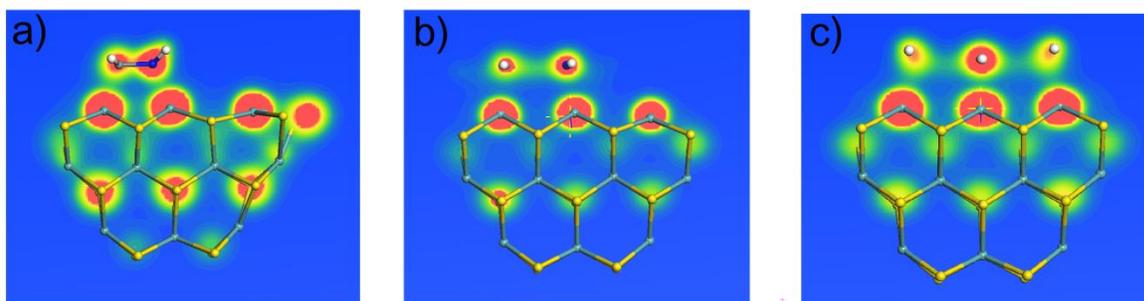


Figura 5.46 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación de cúmulo: **a)** Pir/MoS₂; **b)** In/MoS₂; **c)** Cz/MoS₂

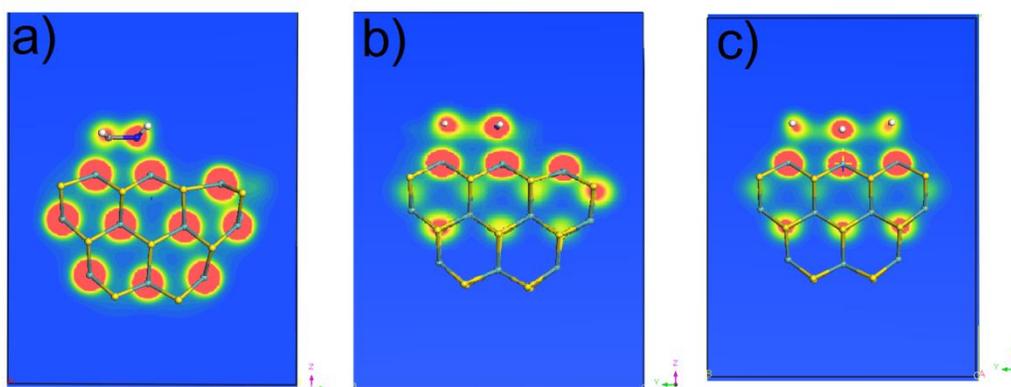


Figura 5.47 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación periódica : **a)** Pir/MoS₂; **b)** In/MoS₂; **c)** Cz/MoS₂

Finalmente, podemos decir que las interacciones tipo π estudiadas del pirrol y sus derivados se encuentra en un punto intermedio, entre las interacciones tipo π de los compuestos azufrados de BT y sus derivados, y de los compuestos nitrogenados de la Pir y sus derivados. Esto se debe a que la geometría, distancias y ángulos de enlace, de las interacciones del pirrol y sus derivados, se parece más a las interacciones de los compuestos azufrados, pero respecto a la densidad de carga electrónica y orbitales HOMO y LUMO es más parecida a las interacciones de la piridina y sus derivados.

5.3.12 Orden de enlace de Mayer de la interacción

El orden de enlace tipo π de Mayer obtenido mediante cálculos de estructura electrónica, para las interacciones BT/MoS₂, DBT/MoS₂ y 4,6-DMDBT/MoS₂, es de ~ 0.850 para el enlace Mo-S del MoS₂ el cual se incrementa respecto al MoS₂ aislado, mientras que para los átomos de C de los anillos aromáticos de todos los sustratos es de ~ 1.179 , este valor es menor respecto a los sustratos orgánicos aislados. En la interacción Mo-Sustrato, el orden de enlace Mo₂-S_{sust} es de 0.486 para el BT/MoS₂, de 0.493 para el DBT/MoS₂, de 0.501 para el 4,6-DMDBT/MoS₂. Estos resultados de orden de enlace de las interacción Mo₂-S_{sust} tiene implicaciones muy importantes, ya que al incrementarse el orden de enlace Mo-S, indica que el enlace Mo-S en el catalizador se hace más fuerte y la estructura del catalizador se mantiene unida durante la interacción; respecto a la disminución del orden de enlace C-C de los anillos aromáticos de los sustratos orgánicos, indica que el doble enlace C-C con hibridación sp^2 se modifica y tiende a cambiar de hibridación a sp^3 y el enlace C-C se hace más lábil o se debilita ya que tiende a pasar de doble a enlace sencillo, que es más fácil de romper. El orden de enlace de la interacción Mo₂-S_{sust} es fiel reflejo de que a medida que el sustrato orgánico es mayor, romper el enlace Mo-S es más difícil, debido que los compuestos orgánicos como el DBT y el 4,6-DMDBT son muy refractarios y difíciles de reaccionar.

El orden de enlace de Mayer en las interacciones Pir/MoS₂, Q/MoS₂ y Ac/MoS₂, es de ~ 0.853 para el enlace Mo-S del MoS₂ el cual se incrementa respecto al MoS₂ aislado y de ~ 1.240 para el enlace C-C de los anillos aromáticos de los sustratos orgánicos nitrogenados, este valor disminuye respecto a los sustratos orgánicos nitrogenados aislados. En la interacción, el orden de enlace Mo₂-N es de 0.574 para la Py/MoS₂, de 0.501 para la Q/MoS₂, de 0.461 para la Ac/MoS₂, como se puede observar numéricamente el orden de enlace de la interacción Mo₂-N_{sust} disminuye conforme aumenta la complejidad del sustrato, lo cual contrasta con la tendencia del orden de enlace Mo₂-S_{sust}. No obstante los valores del orden de

enlace Mo₂-Nsust tienen un valor más grande que el orden de enlace Mo₂-Ssust, esto indica que todos los compuestos orgánicos nitrogenados se adsorben más que los compuestos orgánicos azufrados.

El orden de enlace de Mayer para las interacciones Pir/MoS₂, In/MoS₂ y Cz/MoS₂ es de ~0.837 para el enlace Mo-S del MoS₂ el cual se incrementa respecto al MoS₂ aislado y el orden de enlace para C-C es de ~1.205 el cual también disminuye respecto a los sustratos orgánicos aislados. El orden de enlace de la interacción Mo₂-N es de 0.439 para el Pir/MoS₂, de 0.316 para el In/MoS₂, de 0.339 para el Cz/MoS₂, este comportamiento es similar a la de los compuestos orgánicos azufrados, es decir a medida que los sustratos orgánicos nitrogenados son más complejos es más difícil de romper el enlace Mo-N, ya que también son muy refractarios. Todos los compuestos orgánicos nitrogenados se adsorben más que los compuestos orgánicos azufrados. Lo que indica que una vez que los compuestos orgánicos nitrogenados de la piridina y sus derivados, así como los del pirrol y sus derivados llegan a la superficie del catalizador, estos se adsorben más fuertemente que los compuestos orgánicos azufrados, de manera que cuando llegan los compuestos orgánicos azufrados a la superficie del catalizador, ya no pueden reaccionar porque los sitios activos del catalizador están ocupados por los compuestos orgánicos nitrogenados, lo que inhibe la actividad catalítica del MoS₂.

Comparando estos valores con los datos del orden de enlace de los sustratos orgánicos y del MoS₂ aislados, se nota que el valor del orden de enlace para el Mo-S del MoS₂ en todas las interacciones se incrementa como consecuencia de la donación-retrodonación electrónica entre el sustrato y el catalizador, que promueve que este orden de enlace se incremente. Para los datos C-C de los anillos aromáticos de los compuestos de benzotiofeno y sus derivados, de la piridina y sus derivados y del pirrol y sus derivados en la interacción con MoS₂, estos valores son menores respecto a los sustratos aislados, lo que indica que este enlace se debilita.

Considerando solo las distancias de interacción del heteroátomo N o S con el Mo más cercano al catalizador MoS₂, Mo2-heteroátomo, el orden de enlace siempre es menor o igual a 0.501 esto indica que hay una fuerte donación-retrodonación electrónica y que los sustratos se acercan lo suficiente, formando un enlace sencillo, entre los sustratos y el catalizador. Esta interacción promueve cambios estructurales y energéticos muy importantes que modifican las propiedades electrónicas del catalizador y todo su entorno.

5.3.13 Energía de interacción de los sustratos nitrogenados con MoS₂

La interacción tipo π de compuestos orgánicos nitrogenados y azufrados con el MoS₂ genera energías de interacción favorables termodinámicamente. La Tabla 5.28 muestra la energía de interacción que se obtuvo para todos los sistemas Mo-sustrato orgánico, estudiados en este trabajo de tesis de acuerdo a la ecuación (5.1). Comparando las dos aproximaciones, se observa que la energía de interacción en la aproximación de periódica es ~43 KJ/mol más profunda que la aproximación cúmulo, a excepción de la interacción Piridina/MoS₂ dónde la aproximación de cúmulo genera una energía de interacción más favorable energéticamente.

Considerando el principio de Sabatier que establece que la energía de adsorción no debe ser muy fuerte porque puede inhibir la superficie del catalizador y tampoco debe ser una energía débil porque no será suficiente para promover la ruptura del enlace carbono-heteroátomo,^{17,18} los datos de la energía de adsorción indican que los compuestos nitrogenados, especialmente la acridina, son los que tienen la energía de adsorción más negativa, lo que genera una gran dificultad para que en estos sustratos se lleven a cabo los los mecanismos de reacción HID y DSD presentes en el proceso HDS.

Comparando las energía se interacción de los compuestos piridínicos y pirrólicos de acuerdo a la Tabla 5.28, los primeros tienen la energía de interacción muy grande. Igualmente sucede con la energía de interacción del pirrol y del carbazol que es muy exotérmica, más que la de 4,6-DMDBT que es una molécula muy termoestable y refractaria.

Tabla 5.28 Energía de interacción tipo π de los compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados con MoS₂

Sustrato orgánico/MoS ₂	Cúmulo	Periódico
	KJ/mol	KJ/mol
BT	-152.763	-195.234
DBT	-221.706	-264.669
4,6-DMDBT	-220.525	-263.345
Piridina	-215.898	-181.306
Quinolina	-177.322	-221.091
Acridina	-299.876	-342.864
Pirrol	-240.625	-294.735
Indol	-155.803	-199.439
Carbazol	-239.437	-283.308

Los valores de energías de adsorción en la interacción tipo π son muy favorecidos termodinámicamente, lo que indica hay una adsorción química entre el catalizador y el sustrato orgánico nitrogenado y azufrado. Debido a los valores de energía de adsorción exotérmicos y en conjunto con todas las propiedades electrónicas estudiadas, sugieren que el mecanismo de reacción más favorecido para el proceso de HDS y HDN es el de hidrogenación, seguido de la hidrogenólisis.

5.4 Interacción tipo σ de los compuestos azufrados y nitrogenados con MoS₂

En esta sección del capítulo se reportan y discuten los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, acerca de la estructura y propiedades electrónicas de la interacción tipo σ de los sustratos orgánicos de moléculas nitrogenadas y azufrados con el catalizador MoS₂. Esta interacción se lleva cabo preferentemente entre un par de electrones del heteroátomo, S o N, con un orbital desocupado del átomo de Mo en la superficie del catalizador.

5.4.1 Geometría optimizada de BT, DBT y 4,6-DMDBT con MoS₂

En la interacción tipo σ , se congelaron los átomos de la superficie (10 $\bar{1}$ 0) donde está expuesto el átomo de Mo. Esta acción produce que el resto de los átomos del catalizador conserven una gran simetría y tengan una distancia de enlace Mo-S casi constante de 2.425 Å, por lo que la discusión de la geometría optimizada se centrará en las modificaciones geométricas que presentan los sustratos orgánicos en la interacción con el MoS₂.

Las Figuras 5.48 y 5.49 muestran los sistemas optimizados de la interacción tipo σ de compuestos azufrados con el MoS₂. Los sustratos orgánicos azufrados, tanto en la aproximación de cúmulo como en la aproximación periódica, inicialmente se ubican sobre el Mo₂, pero durante el proceso de optimización hay un desplazamiento de los sustratos orgánicos azufrados colocándose finalmente entre los átomos Mo₁ y Mo₂ en todos los sistemas. La estructura es plana en los sustratos orgánicos azufrados, debido a que no sufren prácticamente cambio alguno.

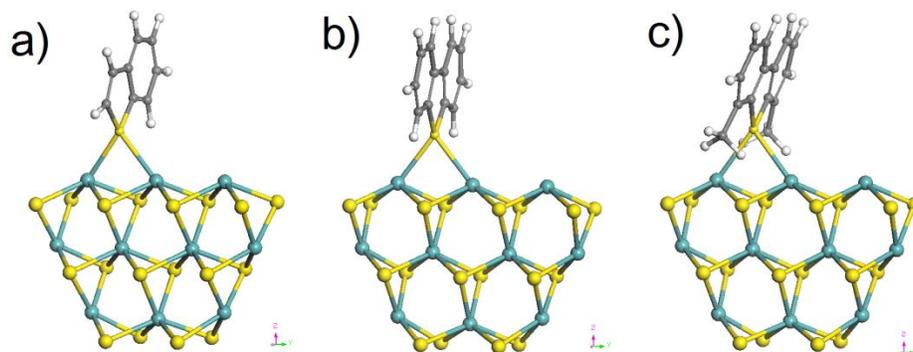


Figura 5.48 Estructuras optimizadas de la interacción tipo σ MoS₂-sustrato orgánico azufrado, en una aproximación de cúmulo: **a)** BT; **b)** DBT; **c)** 4,6-DMDBT

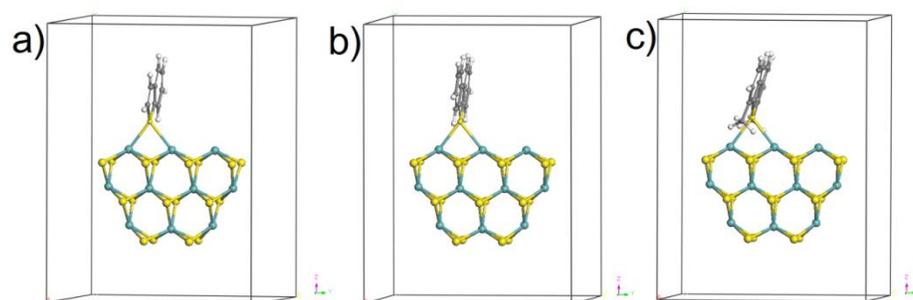


Figura 5.49 Estructuras optimizadas de la interacción tipo σ MoS₂-sustrato orgánico azufrado, en una aproximación periódica: **a)** BT; **b)** DBT; **c)** 4,6-DMDBT

Los resultados obtenidos de la optimización de geometría en la aproximación de cúmulo, se presentan en la Tabla 5.29, donde se puede observar que la distancia de enlace C-C en los anillos bencénicos es prácticamente la misma comparada con la de los sustratos orgánicos azufrados aislados, debido a que mantienen una distancia de enlace ~ 1.40 Å. En la interacción tipo σ , lo que se modifica sustancialmente es la distancia C α -S de todos los sustratos, debido a que alcanza valores de distancias de enlace de 1.786 Å para el BT, de 1.796 Å para el DBT y de 1.817 Å para el 4,6-DMDBT Å. Como puede observarse, estas distancias de enlace son mayores a los valores registrados para los sustratos aislados con una diferencia de ~ 0.040 Å y de igual manera son superiores a las distancias de enlace de los sustratos orgánicos azufrados en la interacción tipo π , en ~ 0.015 Å. Entonces la distancia de enlace C α -S en esta interacción es muy grande. Cabe

señalar que conforme es más grande el sustrato orgánico, más grande es la distancia C α -S.

Los ángulos de enlace C-C-C se mantienen casi constantes en $\sim 120^\circ$, ángulo característico de una hibridación sp^2 , mientras que el ángulo de enlace C α 1-S-C α 2 se mantiene constante en $\sim 91^\circ$, en cambio el ángulo C β 1-C α 1-S es menor al de los sustratos solos por $\sim 2^\circ$, esto como consecuencia del aumento de la distancia de enlace C α -S.

Respecto a la distancia de interacción, el átomo de S del sustrato orgánico azufrado siempre está posicionado entre los átomos Mo1 y Mo2 de la superficie (10 $\bar{1}$ 0) del catalizador de MoS $_2$. El BT y el DBT están más cerca del átomo Mo2 que del Mo1, pero en el 4,6-DMDBT los grupos metilo tienen el efecto de alejar al sustrato de ambos átomos de Mo, acercándolo ligeramente hacia el Mo1. En general la distancia Mo2-S $_{sust}$ de la interacción tipo σ comparada con la misma distancia en interacción tipo π , es menor para el BT, casi igual para el DBT y mayor para el 4,6-DMDBT. En este caso, el BT y el DBT, se anclan casi de igual manera que la interacción tipo π .

Tabla 5.29 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces de la interacción tipo σ catalizador-sustrato orgánico azufrado, en una aproximación en cúmulo

Parámetro	BT/MoS $_2$	DBT/MoS $_2$	4,6-DMDBT/ MoS $_2$	Ref ⁹⁸
Distancia de enlace interacción(Å)				
Mo1-S $_{sust}$	2.532	2.529	2.607	2.422 - 2.548
Mo2-S $_{sust}$	2.603	2.590	2.648	
Distancia de enlace de los sustrato(Å)				
C α 1-S	1.786	1.796	1.815	1.833 - 1.869
C α 2-S	1.776	1.796	1.817	1.833 - 1.864
C3-C4	1.404	1.402	1.404	1.399 – 1.407
Ángulo de enlace de los sustratos (°)				
C α 1-S-C α 2	91.97	90.60	91.17	
C β 1-C α 1-S	110.33	111.83	110.22	
C1-C2-C3	121.06	120.94	120.26	

La geometría de la interacción en aproximación periódica se muestra en la Tabla 5.30, donde se observa que no hay mucha variación con respecto a la aproximación en cúmulo, solo la distancia de enlace Mo1-Ssust y Mo2-Ssust es ligeramente mayor que en la aproximación de cúmulo.

Tabla 5.30 Distancias de interacción, distancias y ángulos de enlaces de la interacción tipo σ catalizador-sustrato orgánico azufrado, en una aproximación periódica

Parámetro	BT/MoS ₂	DBT/MoS ₂	4,6-DMDBT/MoS ₂
Distancia de enlace interacción (Å)			
Mo1-Ssust	2.536	2.533	2.610
Mo2-Ssust	2.597	2.592	2.654
Distancia de enlace de los sustrato (Å)			
C α 1-S	1.786	1.796	1.816
C α 2-S	1.775	1.797	1.817
C3-C4	1.404	1.402	1.404
Ángulo de enlace de los sustratos (°)			
C α 1 N C α 2	91.08	90.65	91.25
C β 1 C α 1 N	110.23	111.74	110.15
C1 C2 C3	121.04	120.96	120.25

5.4.2 Geometría optimizada de Py, Q y Ac con MoS₂

La optimización de la estructura final de estos sustratos Py, Q y Ac, en la interacción tipo σ con el MoS₂, se muestra en las Figuras 5.50 y 5.51, donde se observa que los sustratos se ubican únicamente sobre el Mo2. Al igual que en los compuestos azufrados, en los sustratos nitrogenados no se modifica en la planaridad de las moléculas orgánicas nitrogenadas. Los datos de la aproximación de cúmulo, Tabla 5.31, muestran que la distancia de enlace C-C de los anillos bencénicos se mantiene casi igual a la de los sustratos aislados, con un valor de ~1.40 Å. La distancia de enlace C α -N en la interacción Py/MoS₂ se incrementa ligeramente en ~0.020 Å comparada con los sustratos aislados. En la interacción Q/MoS₂ esta distancia de enlace se incrementa en 0.024 Å, mientras que en la interacción Ac/MoS₂ aumenta en 0.035 Å. En general, el incremento de la

distancia de enlace es muy pequeño, pero tiene implicaciones en la distancia de enlace C α -N, ya que esta distancia enlace es de ~ 1.370 Å, mientras que en los sustratos solos es de ~ 1.343 Å. La distancia de enlace C α -N no se incrementa como en la interacción tipo π , donde se tiene un valor promedio de ~ 1.389 Å. El incremento de la distancia C α -N, influye en las distancias de los átomos adyacentes, C α -C β , ya que provoca que estas distancias también se hagan más grandes.

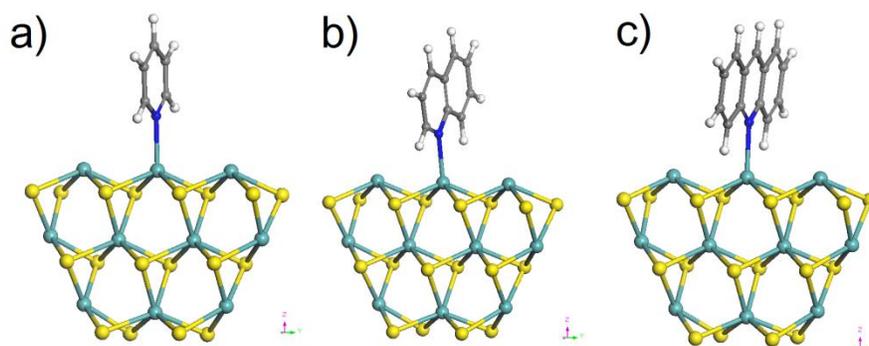


Figura 5.50 Estructuras optimizadas de la interacción tipo σ MoS₂-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación de cúmulo: **a)** Py/MoS₂; **b)** Q/MoS₂; **c)** Ac/MoS₂

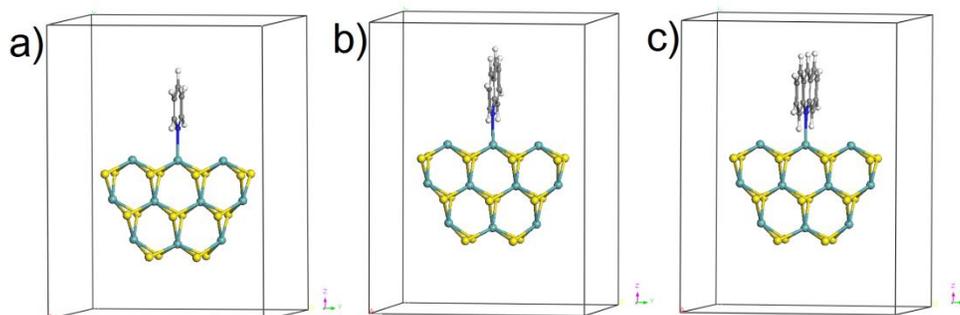


Figura 5.51 Estructuras optimizadas de la interacción tipo σ MoS₂-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica: **a)** Py/MoS₂; **b)** Q/MoS₂; **c)** Ac/MoS₂

En la interacción tipo σ , el ángulo de enlace, C1-C2-C3 se cierra ligeramente en $\sim 0.6^\circ$ lo que hace que se mantenga prácticamente en 120° . El ángulo C α 1-N-C α 2 aumenta ligeramente en $\sim 0.6^\circ$, mientras que el ángulo C β 1-C α 1-N se modifica ampliamente al disminuir en $\sim 1.4^\circ$, esto implica que el alargamiento de la distancia C α -S hace que se cierre dicho ángulo.

La distancia de interacción Mo-N en esta interacción tipo σ , es muy similar a la distancia de interacción tipo π para la Py y Q, pues hay solo una diferencia de 0.003 Å. Sin embargo, la Ac tiene la característica de anclarse en esta interacción mucho más que en la tipo π , puesto que en esta interacción la distancia Mo2-N es de 2.248 Å mientras que la distancia Mo2-N en la interacción π es de 3.251 Å.

Tabla 5.31 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces de la interacción tipo σ catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación en cúmulo

Parámetro	Py/MoS ₂	Q/MoS ₂	Ac / MoS ₂
Distancia de enlace interacción (Å)			
Mo2-N	2.193	2.205	2.248
Distancia de enlace de los sustrato (Å)			
C α 1-N	1.362	1.390	1.381
C α 2-N	1.362	1.346	1.381
C α -C β	1.388	1.417	1.442
C-C		1.398	1.402
Ángulo de enlace de los sustratos (°)			
C α 1-N-C α 2	117.78	118.25	118.58
C β 1-C α 1-N	122.48	120.94	121.69
C1-C2-C3		119.99	119.56

Considerando la aproximación de cúmulo, se nota que los valores de las distancias de interacción son ligeramente más grandes que la aproximación de periódica. Las distancias de enlace en los sustratos son iguales en ambas aproximaciones ya que varían en la tercera cifra decimal, igualmente los ángulos de enlace son muy similares ya que estos datos varían a partir de la segunda cifra decimal.

Tabla 5.32 Distancias de interacción, distancias de enlace y ángulos de enlaces de la interacción tipo σ catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica

Parámetro	Py/MoS ₂	Q/MoS ₂	Ac / MoS ₂
Distancia de enlace interacción (Å)			
Mo2-N	2.196	2.208	3.251
Distancia de enlace de los sustrato (Å)			
C α 1-N	1.362	1.389	1.380
C α 2-N	1.362	1.346	1.380
C α -C β	1.388	1.418	1.443
C-C		1.398	1.402
Ángulo de enlace de los sustratos (°)			
C α 1-N-C α 2	117.74	118.33	118.57
C β 1-C α 1-N	122.50	120.89	121.73
C1-C2-C3		120.12	119.55

5.4.3 Geometría optimizada de Pir, In y Cz con MoS₂

Las Figuras 5.52 y 5.53, muestran la geometría de los sistemas optimizados de la interacción tipo σ del Pir/MoS₂, In/MoS₂, Cz/MoS₂, mientras que las Tablas 5.33 y 5.34 muestran las distancias y ángulos de enlace de esta interacción. En el proceso de optimización el enlace N-H se alarga de manera que el sustrato orgánico nitrogenado se coloca sobre el Mo3 y el átomo de H se ubica cerca del Mo2 para el pirrol e indol, mientras que en el carbazol este hidrógeno se ubica entre los átomos Mo1 y Mo2. El alargamiento del enlace N-H se generó debido a que en la estructura inicial sin optimizar, se incrementó en $\sim 1^\circ$ el ángulo C α 1-N-H para lograr la convergencia de esta interacción, de modo que este mínimo cambio repercute en la ruptura de dicho enlace N-H y en la interacción del sustrato orgánico nitrogenado sobre la superficie (10 $\bar{1}$ 0) del catalizador de MoS₂.

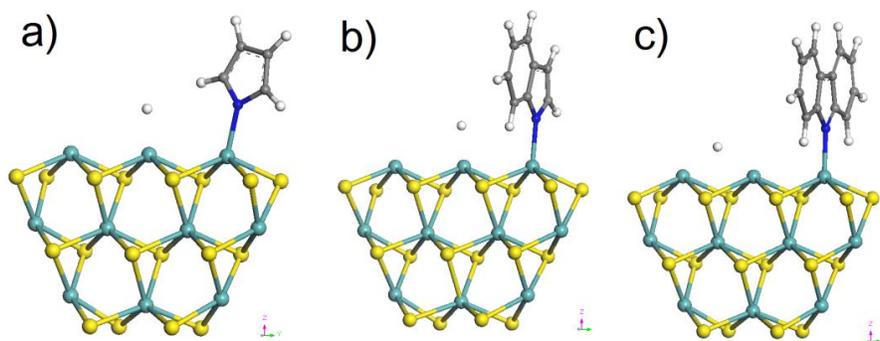


Figura 5.52 Estructuras optimizadas de la interacción tipo σ MoS₂-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación de cúmulo: **a)** Pir/MoS₂; **b)** I/MoS₂; **c)** Cz/MoS₂

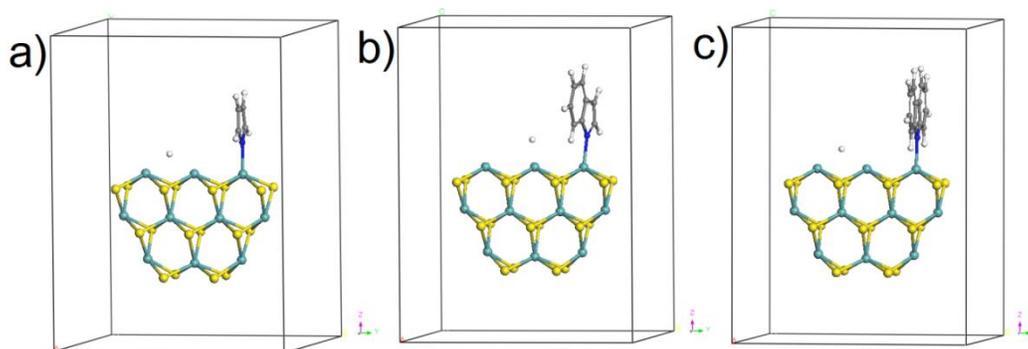


Figura 5.53 Estructuras optimizadas de la interacción tipo σ MoS₂-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica: **a)** Pir/MoS₂; **b)** I/MoS₂; **c)** Cz/MoS₂

La distancia de enlace C-C de los anillos bencénicos en promedio es de 1.398 Å para todos los sustratos orgánicos nitrogenados, lo que muestra que esta distancia es básicamente la misma que la de los sustratos aislados de 1.4 Å, entonces esta interacción tipo σ no afecta a los anillos aromáticos adyacentes al anillo pirrólico. La distancia C α -N de los sustratos aislados es de ~1.382 Å, y en esta interacción, dicha distancia se incrementa ligeramente, siendo los valores de 1.406 Å para el pirrol, de 1.409 Å para el indol y de 1.415 Å para el carbazol. Este incremento en la distancia de enlace C α -N no es tan significativo como el de la interacción tipo π que tiene en promedio una longitud de 1.432 Å

Los ángulos de enlace C1-C2-C3, se mantienen cerca del valor de 120°. El ángulo de enlace C α 1-N-C α 2 disminuye en ~3°, afectando al ángulo C β 1-C α 1-N que se incrementa en ~1.3°, esto indica que la interacción genera un alargamiento en la distancia de enlace C α -N, la cual provoca la disminución del ángulo de enlace

correspondiente $C\alpha_1-N-C\alpha_2$, que tiene implicaciones en los átomos adyacentes, puesto que incrementa la distancia de enlace $C\alpha-C\beta$ y en consecuencia también se incrementa el ángulo $C\beta_1-C\alpha_1-N$.

La distancia de interacción Mo_3-N que se muestra en la Tabla 5.35, es la misma para el pirrol y el indol con 2.020 Å, pero en el carbazol esta distancia incrementa en 0.012 Å. Como el incremento no es significativo, se puede establecer que la complejidad del sustrato no influye en la distancia de interacción, siempre que no haya algún grupo CH_3 - presente. El átomo de H, al estar libre y ubicarse sobre la superficie (10 $\bar{1}0$) del MoS_2 , va a presentar las distancias de interacción, más cortas de todos los modelos estudiados, ya que para el sistema Pir/ MoS_2 la distancia de enlace Mo_2-H es de 1.740 Å, para el I/ MoS_2 de 1.739 Å y para el sistema Cz/ MoS_2 de 1.987 Å, lo que indica que la superficie de MoS_2 se hidrogena parcialmente.

Tabla 5.33 Distancias de interacción, distancias y ángulos de enlaces de la interacción catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación en cúmulo

Parámetro	Pir/ MoS_2	In/ MoS_2	Cz/ MoS_2
Distancia de enlace interacción (Å)			
Mo ₃ -N	2.020	2.020	2.032
Mo ₁ -H	3.494	3.454	1.987
Mo ₂ -H	1.740	1.739	2.039
Distancia de enlace de los sustrato (Å)			
$C\alpha_1-N$	1.398	1.409	1.415
$C\alpha_2-N$	1.406	1.403	1.415
$C\alpha-C\beta$	1.372	1.398	1.418
C-C		1.398	1.398
Ángulo de enlace de los sustratos (°)			
$C\alpha_1-N-C\alpha_2$	107.31	106.59	106.28
$C\beta_1-C\alpha_1-N$	108.85	108.62	1190.18
C1-C2-C3		121.05	120.69

En la Tabla 5.34 se muestra las distancias y ángulos de enlace, de este sistema en una aproximación periódica. Como se puede observar, las distancias y ángulos

de enlace en ambas aproximaciones respecto a los sustratos orgánicos nitrogenados varían muy poco, hasta la tercera cifra decimal, a excepción del ángulo $C\beta 1-C\alpha 1-N$ donde se presenta una diferencia de 1° . La mayor diferencia entre estas dos aproximaciones es el lugar donde se posiciona el átomo de H para el sistema Pir/MoS₂, ya que en el cúmulo, el átomo de H se ubica sobre el átomo de Mo₂, mientras que en la aproximación periódica el átomo de H se ubica entre los átomos de Mo₁ y Mo₂ del catalizador MoS₂.

Tabla 5.34 Distancias de interacción, distancias y ángulos de enlaces de la interacción tipo σ catalizador-sustrato orgánico nitrogenado, en una aproximación periódica

Parámetro	Pir/MoS ₂	I/MoS ₂	Cz/MoS ₂
Distancia de enlace interacción(Å)			
Mo3-N	2.020	2.020	2.032
Mo1-H	3.494	3.454	1.987
Mo2-H	1.740	1.739	2.039
Distancia de enlace sustrato (Å)			
C α 1-N	1.400	1.412	1.416
C α 2-N	1.401	1.401	1.415
C α -C β	1.373	1.395	1.418
C-C		1.398	1.398
Ángulo de enlace sustratos (°)			
C α 1-N-C α 2	107.43	106.56	106.28
C β 1-C α 1-N	108.89	108.61	110.17
C1-C2-C3		121.03	120.70

5.4.4 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y Gap Δ_{H-L} de la interacción

La energía total del sistema es más profunda cuando los sustratos involucrados son más complejos, esto se nota con el 4,6-DMDBT/MoS₂ que después del proceso de optimización alcanza la energía más profunda, de -47887.323430 Ha en la aproximación de cúmulo.

Las Tablas 5.35 y 5.36 muestran los resultados de energía obtenidos para la interacción tipo σ . En todos los sistemas, como se puede observar en la Tabla 5.35, el valor de la energía de los orbitales moleculares HOMO y LUMO es muy parecida, por lo que el gap HOMO-LUMO oscila entre 0.1 eV y 0.22 eV, que nos indica que los sistemas en interacción tipo σ tienen un comportamiento tipo conductor. Un análisis de la brecha del gap Δ_{H-L} por sustratos orgánicos, muestra que para el BT y sus derivados, esta brecha es de ~ 0.20 eV, para la Pir y sus derivados, ~ 0.14 eV, mientras que para el pirrol y sus derivados la brecha es de ~ 0.15 eV, que contrasta con los valores del gap Δ_{H-L} de la interacción tipo π , donde la brecha electrónica varía dependiendo del tamaño del sustrato orgánico.

Tabla 5.35 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y energía del gap Δ_{H-L} en la interacción tipo σ de los compuestos azufrados y nitrogenados con el catalizador MoS_2 , en una aproximación de cúmulo

Sustrato/ MoS_2	Etot [Ha]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Δ_{H-L} [eV]
BT	-47655.053842	-4.87	-4.66	0.21
DBT	-47808.704211	-4.84	-4.63	0.22
4,6-DMDBT	-47887.323430	-4.83	-4.62	0.21
Py	-47196.682125	-4.67	-4.53	0.14
Q	-47350.323544	-4.68	-4.54	0.13
Ac	-47503.956197	-5.23	-5.07	0.15
Pir	-47158.567068	-5.23	-5.07	0.15
I	-47312.215680	-5.05	-4.89	0.15
Cz	-47465.868967	-5.02	-4.88	0.14

Las energías de la aproximación periódica, Tabla 5.36, son parecidas a las obtenidas con la aproximación de cúmulo; la única variante es que los datos del gap Δ_{H-L} en la aproximación periódica son ligeramente mayores en ~ 0.01 eV.

Tabla 5.36 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y energía del gap Δ_{H-L} en la interacción tipo π de los compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados con el catalizador MoS₂, en una aproximación periódica

Sustrato/MoS ₂	Etot [Ha]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Δ_{H-L} [eV]
BT	-47655.053254	-5.03	-4.81	0.22
DBT	-47808.703526	-5.03	-4.81	0.22
4,6-DMDBT	-47887.322533	-5.02	-4.81	0.22
Py	-47196.681906	-4.82	-4.68	0.15
Q	-47350.323246	-4.85	-4.71	0.15
Ac	-47503.955449	-5.23	-5.08	0.15
Pir	-47158.569036	-5.23	-5.08	0.15
I	-47312.213403	-5.21	-5.04	0.16
Cz	-47465.866857	-5.20	-5.05	0.15

5.4.5 DOS de la interacción

Las gráficas de densidad de estados electrónicos, DOS, tienen el mismo comportamiento para cada grupo de sustratos orgánicos, por lo que para fines prácticos se comparan la DOS de las moléculas orgánicas que tienen dos anillos aromáticos: benzotiofeno, quinolina e indol. En el Apéndice IV se muestran las gráficas de la DOS de los demás sistemas estudiados.

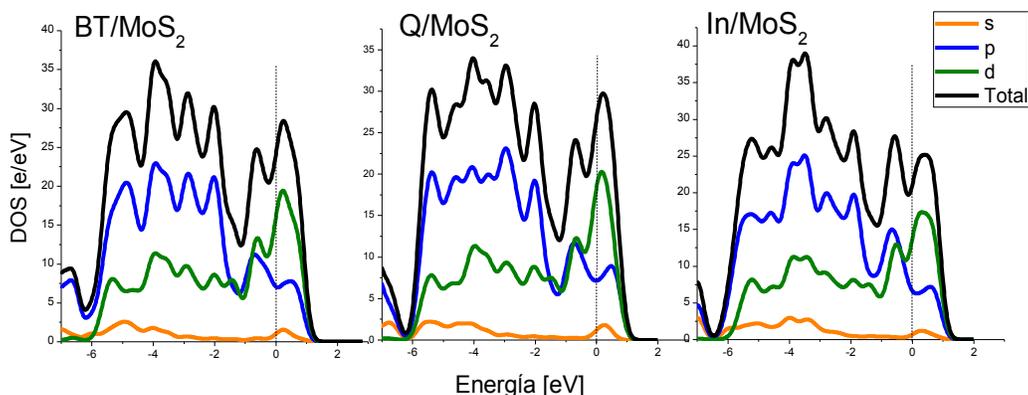


Figura 5.54 DOS de la interacción tipo σ entre el BT/MoS₂, Q/MoS₂, I/MoS₂

En las gráficas de la DOS se puede ver que la brecha electrónica entre la BV y la BC corresponde a los valores de las Tablas 5.35 y 5.36, entre 0.13 eV y 0.22 eV, muy cercanos a cero, es decir prácticamente no hay brecha electrónica. En la BV

la mayor contribución electrónica la realizan los estados electrónicos p , seguido de los estados electrónicos d , pero esta contribución se invierte cerca del nivel de Fermi, mientras que en la BC son los estados electrónicos d los que más contribuyen. Las gráficas de la DOS de la interacción σ tienen el mismo comportamiento que las DOS de la interacción π , es por eso que se puede establecer que independientemente del tipo de interacción, son los estados electrónicos p de las moléculas orgánicas los que más contribuyen en la BC.

En la Figura 5.35 se muestran la DOS de los sustratos BT, Q e In cuando están en interacción σ con MoS_2 , con el fin de comparar estas gráficas con la DOS de los sustratos aislados, BT, Q e In. En los sustratos aislados se presenta una brecha electrónica superior a 2.42 eV, mientras que cuando estos sustratos están en interacción σ , se cierra la brecha electrónica hasta valores cercanos a cero, y la contribución del orbital p en la BV y la BC disminuye, lo que indica que hay una transferencia de densidad electrónica del sustrato hacia los orbitales d del Mo del MoS_2 , es decir hay una donación-retrodonación electrónica a través del heteroátomo de N o S.

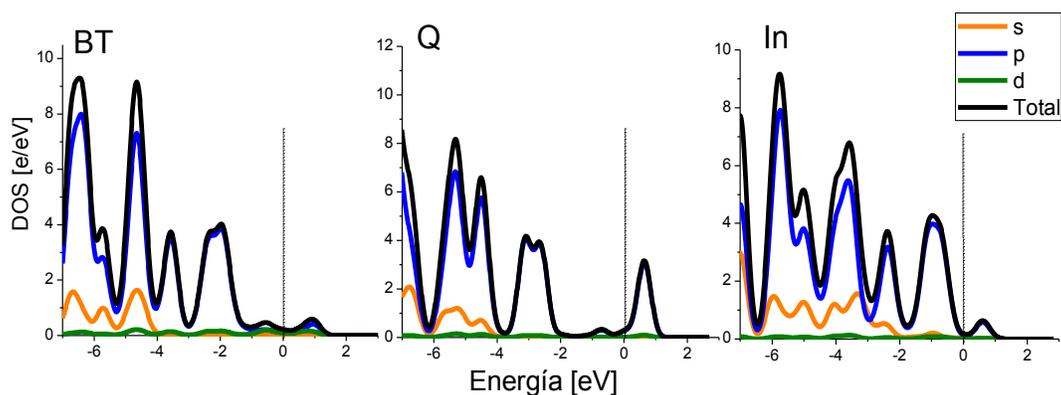


Figura 5.55 DOS de los sustratos BT, Q, In, en interacción tipo σ con MoS_2

5.4.6 HOMO, LUMO de BT, DBT y 4,6-DMDBT con MoS_2

La Figura 5.56 y 5.57 muestra la forma de los orbitales moleculares de la interacción σ de los compuestos azufrados con MoS_2 lo que concuerda con la

DOS. En el BT y DBT no se observa un despliegue de los OM, sin embargo en el 4,6-DMDBT el orbital HOMO es claramente visible entre el átomo de Mo1 y S del sustrato orgánico. Cabe señalar que este sistema tiene justo la distancia más corta de interacción Mo1-S de 2.607 Å y la distancia Mo2-S de 2.648 Å. Como se sabe, el 4,6-DMDBT es una de los compuestos más refractarios debido a que los grupos CH₃- aportan densidad electrónica a la resonancia de la molécula, entonces el despliegue de los orbitales HOMO en esa interface se debe a que hay una alta densidad electrónica entre el Mo1, el átomo de S de los sustratos orgánicos y los grupos metilo. Como se observa en las Figuras 5.56 y 5.57, sólo en la figura 5.55 c hay una posible interacción, en las demás no se presenta interacción alguna.

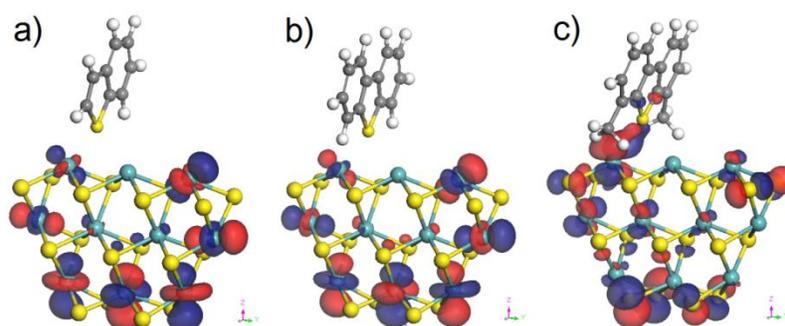


Figura 5.56 Orbital molecular HOMO en la aproximación de cúmulo: **a)** BT/MoS₂; **b)** DBT/MoS₂; **c)** 4,6-DMDBT/MoS₂

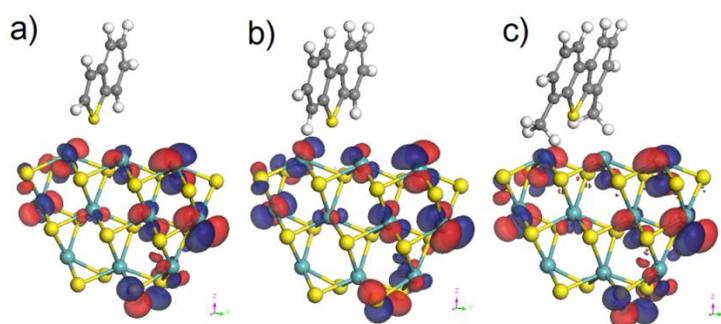


Figura 5.57 Orbital molecular LUMO, en la aproximación periódica: **a)** BT/MoS₂; **b)** DBT/MoS₂; **c)** 4,6-DMDBT/MoS₂

La aproximación periódica, Figuras 5.58 y 5.59, es muy parecida con la que se observa en el modelo de cúmulo, porque en el modelo de caja se presentan más

claramente los OM de los sustratos orgánicos. Tanto el BT como el DBT muestran que el orbital HOMO se despliega en los carbonos C α y en S del sustrato orgánico, indicando que la interacción se efectúa en esa zona y no en los anillos resonantes adyacentes como en la interacción tipo π . El despliegue de los OM del 4,6-DMDBT del sistema periódico coincide con la aproximación de cúmulo al incrementarse el tamaño de los orbitales HOMO entre el átomo de Mo1 y el heteroátomo.

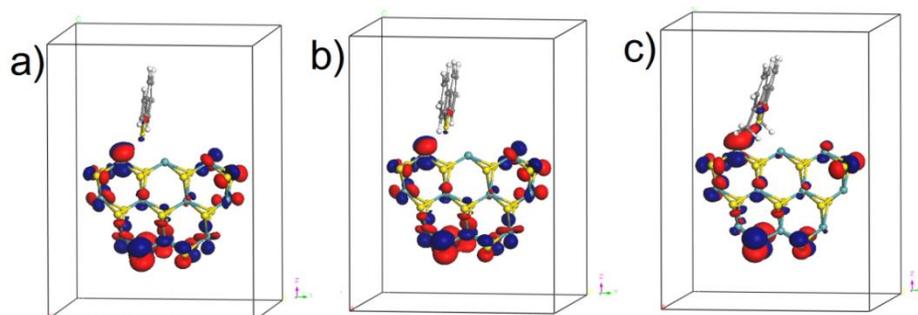


Figura 5.58 Orbital molecular HOMO, en la aproximación periódica: **a)** BT/MoS₂; **b)** DBT/MoS₂; **c)** 4,6-DMDBT/MoS₂

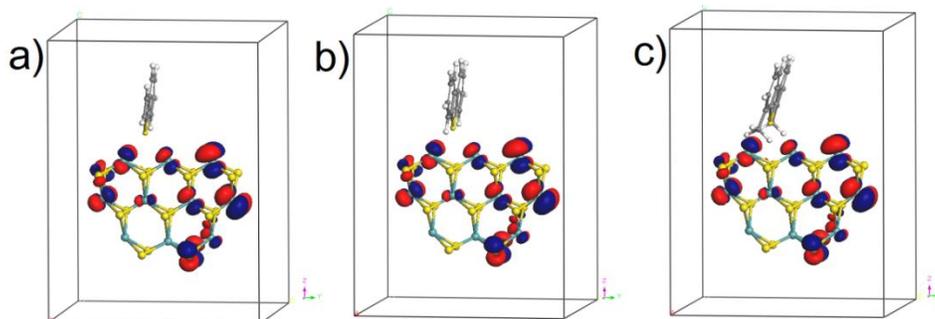


Figura 5.59 Orbital molecular LUMO, en la aproximación periódica: **a)** BT/MoS₂; **b)** DBT/MoS₂; **c)** 4,6-DMDBT/MoS₂

5.4.7 HOMO, LUMO de Py, Q y Ac con MoS₂

Las Figuras 5.60 y 5.61 muestran a los OM en la aproximación de cúmulo, se puede observar que no hay despliegue de OM en los sustratos orgánicos, a pesar de que dichos sustratos orgánicos tienen un par de electrones libres que le permiten a la molécula interactuar con especies de carácter ácido como lo es la

superficie ($10\bar{1}0$) del modelo de catalizador MoS_2 . Por otra parte la distancia de interacción Mo1-N es de $\sim 2.2 \text{ \AA}$, que es menor que la misma distancia de interacción de los compuestos azufrados, de $\sim 2.5 \text{ \AA}$, donde sí se observan OM asociados a sitios de activación alrededor del heteroátomo de azufre. Esto nos lleva a establecer que la interacción no ocurre por medio de la formación de un enlace directo Mo-N sino por una transferencia electrónica entre el heteroátomo y la superficie del catalizador.

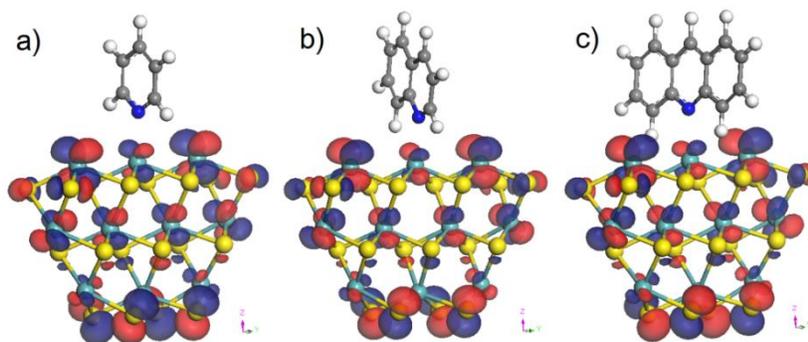


Figura 5.60 Orbital HOMO en la aproximación de cúmulo: **a)** Py/ MoS_2 ; **b)** Q/ MoS_2 ; **c)** Ac/ MoS_2

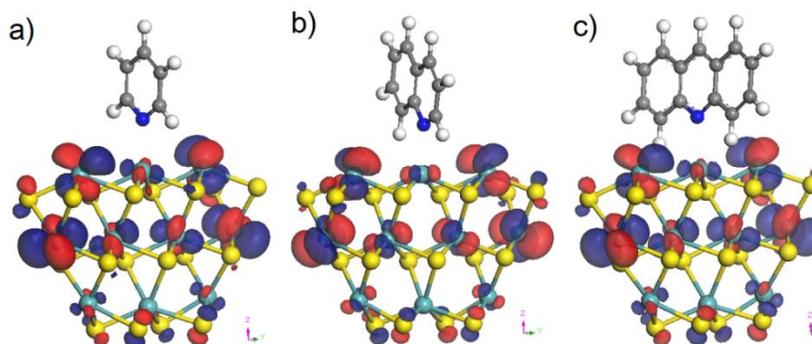


Figura 5.61 Orbital LUMO en la aproximación de cúmulo: **a)** Py/ MoS_2 ; **b)** Q/ MoS_2 ; **c)** Ac/ MoS_2

En la aproximación periódica, que se muestra en la Figuras 5.62 y 5.63, se observan las mismas condiciones que la aproximación de cúmulo, con la excepción de que los orbitales HOMO y LUMO desplegados en el catalizador muestran una secuencia más clara y ordenada.

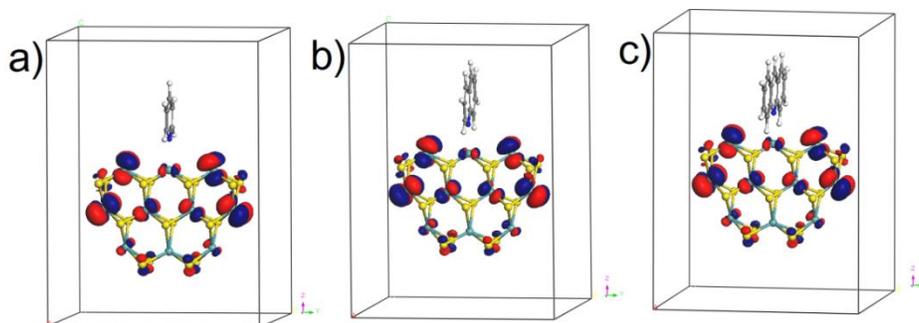


Figura 5.62 Orbital HOMO en la aproximación periódica: **a)** Py/MoS₂; **b)** Q/MoS₂; **c)** Ac/MoS₂

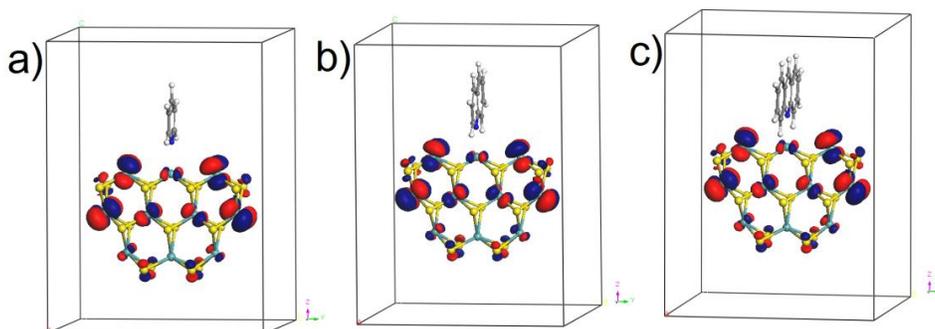


Figura 5.63 Orbital LUMO en la aproximación periódica: **a)** Py/MoS₂; **b)** Q/MoS₂; **c)** Ac/MoS₂

5.4.8 HOMO, LUMO de Pir, In y Cz con MoS₂

Las Figuras 5.64 y 5.63 muestran la forma y tamaño de los OM en la aproximación de cúmulo. Como puede observarse, que no hay despliegue de orbitales moleculares HOMO y del LUMO en los sustratos orgánicos, a excepción del Pir/MoS₂, donde hay un pequeño lóbulo del LUMO en el heteroátomo. En general, los orbitales se ubican sobre el MoS₂, especialmente en los bordes, donde puede observarse que es ligeramente más grande el orbital LUMO.

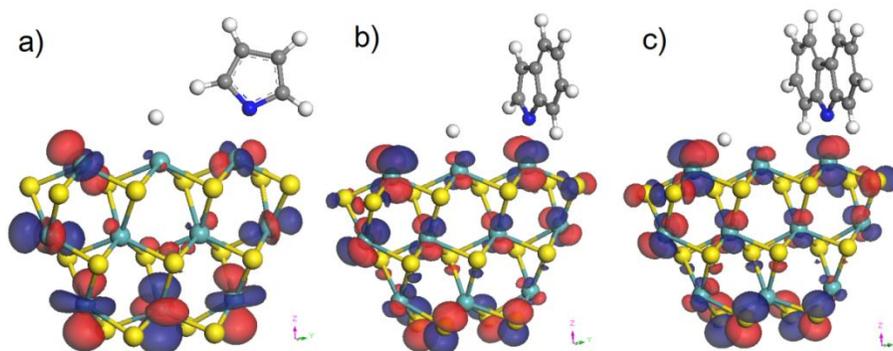


Figura 5.64 Orbital HOMO en la aproximación de cúmulo: **a)** Py/MoS₂; **b)** In/MoS₂; **c)** Cz/MoS₂

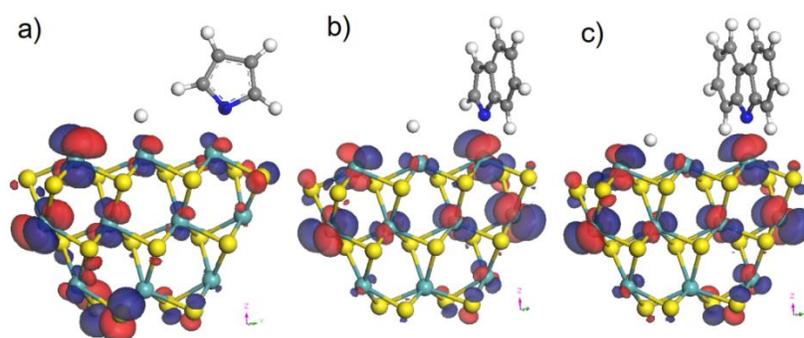


Figura 5.65 Orbital LUMO en la aproximación de cúmulo: **a)** Py/MoS₂; **b)** In/MoS₂; **c)** Cz/MoS₂

La aproximación periódica, tiene las mismas características que la aproximación de cúmulo, además de que en esta aproximación periódica los orbitales HOMO y LUMO tienen una secuencia más ordenada y homogénea respecto al tamaño, no obstante el orbital LUMO sigue siendo ligeramente más grande.

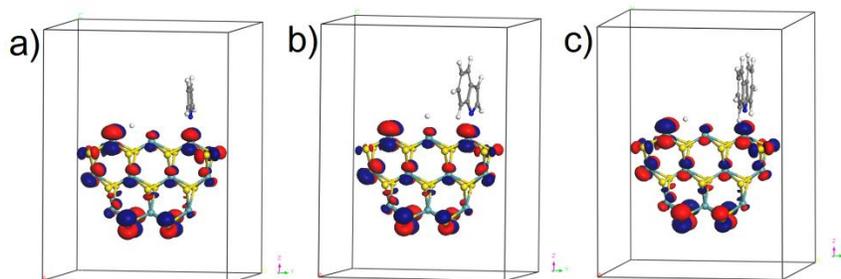


Figura 5.66 Orbital HOMO en la aproximación periódica: **a)** Py/MoS₂; **b)** In/MoS₂; **c)** Cz/MoS₂

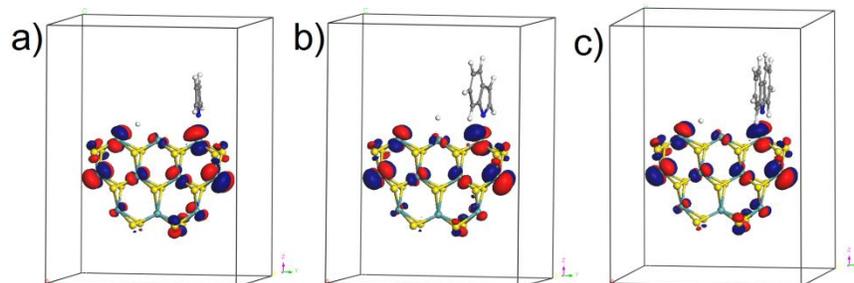


Figura 5.67 Orbital LUMO en la aproximación periódica: **a)** Py/MoS₂; **b)** In/MoS₂; **c)** Cz/MoS₂

5.4.9 Cargas de Mulliken y mapas de densidad de carga BT, DBT y 4,6-DMDBT con MoS₂

El análisis poblacional por cargas de Mulliken para estos sistemas, se muestra en la Tabla 5.37, donde se observa que en el átomo de S de los sustratos orgánicos es donde se concentra la mayor carga electrónica negativa, pero esta carga disminuye conforme el sustrato orgánico es más grande, hasta alcanzar un valor de $-0.129 e$ para el 4,6-DMDBT. La carga del átomo de S de los compuestos benzotiofénicos en interacción σ con MoS₂, es menos profunda que la misma carga de los sustratos aislados por $\sim 0.022 e$, y es más negativa comparada con la misma carga de los sustratos azufrados en interacción π por $\sim 0.107 e$.

Los átomos adyacentes al S, como el C α , tienen carga negativa aunque con valores cercanos a cero. En general todos los valores de carga electrónica de los átomos de C y el átomo de S de los sustratos, ceden un poco de carga negativa que tenían como sustratos aislados. Respecto a los átomos de hidrógeno, estos ceden una gran carga electrónica negativa en la interacción, ya que su valor pasa de $\sim 0.078 e$ en los sustratos solos a $\sim 0.113 e$ en la interacción.

El valor de la carga positiva de los átomos de Mo de la superficie disminuye al pasar de $\sim 0.505 e$ en el modelo de catalizador aislado, a $\sim 0.406 e$ en la interacción. Los átomos de Mo, el Mo1 y Mo2 que están en interacción con el

heteroátomo, son los que ganan más carga negativa que se traduce en la disminución neta del valor de la carga positiva que antes tenían en el modelo de catalizador aislado.

Tabla 5.37 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo σ BT/ MoS₂, DBT/ MoS₂ y 4,6-DMDBT/ MoS₂, en una aproximación de cúmulo

Parámetro	BT/MoS ₂	DBT/MoS ₂	4,6-DMDBT/ MoS ₂
Sustrato			
Cα1	-0.005	-0.020	-0.019
Cα2	-0.065	-0.021	-0.018
S	-0.158	-0.141	-0.129
C	-0.090	-0.091	-0.071
H	0.120	0.115	0.106
MoS ₂			
Mo1	0.462	0.467	0.430
Mo2	0.409	0.416	0.422
Mo3	0.513	0.513	0.512
Mo5	0.409	0.407	0.409
Mo6	0.452	0.454	0.455
S	-0.276	-0.277	-0.280

El análisis de población de la aproximación periódica, se muestra en la Tabla 5.38, y como se puede observar es muy semejante con los datos de la aproximación de cúmulo, ya que los datos varían hasta la tercera cifra decimal.

Tabla 5.38 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo σ BT/ MoS₂, DBT/ MoS₂ y 4,6-DMDBT/ MoS₂, en una aproximación periódica

Parámetro	BT/MoS ₂	DBT/MoS ₂	4,6-DMDBT/ MoS ₂
Sustrato			
Cα1	-0.003	-0.021	-0.020
Cα2	-0.067	-0.021	-0.019
S	-0.158	-0.139	-0.127
C	-0.089	-0.091	-0.071

H	0.123	0.117	0.109
MoS ₂			
Mo1	0.465	0.468	0.433
Mo2	0.412	0.419	0.423
Mo3	0.516	0.517	0.516
Mo5	0.408	0.407	0.410
Mo6	0.452	0.455	0.455
S	-0.274	-0.276	-0.279

Considerando los valores presentados en las tablas anteriores, así como los mapas de densidad de carga electrónica, de las Figuras 5.68 y 5.69, se puede observar que hay un donación-retrodonación de carga debido a la interacción del heteroátomo de S del sustrato orgánico con la superficie del catalizador.

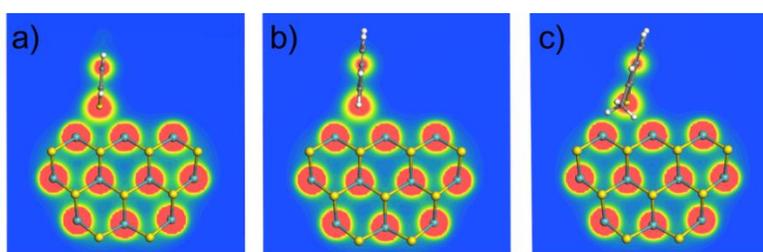


Figura 5.68 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación de cúmulo: **a)** BT/MoS₂; **b)** DBT/MoS₂; **c)** 4,6-DMDBT/ MoS₂

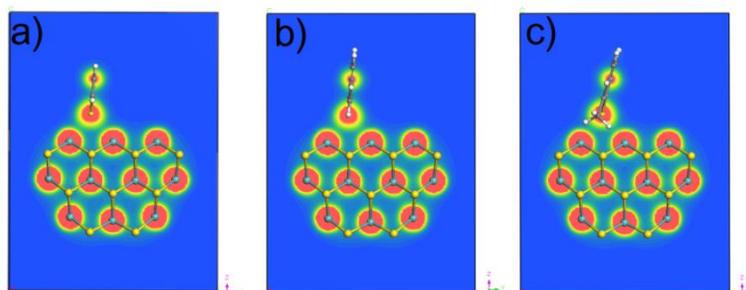


Figura 5.69 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación periódica: **a)** BT/MoS₂; **b)** DBT/MoS₂; **c)** 4,6-DMDBT/ MoS₂

5.4.10 Cargas de Mulliken y mapas de densidad de carga de Py, Q y Ac con MoS₂

La Tabla 5.39 muestra los datos de análisis poblacional por cargas de Mulliken de la interacción σ en aproximación de cúmulo, donde se puede observar que la carga electrónica negativa del N del sustrato orgánico nitrogenado es mayor que en los sustratos nitrogenados aislados por $\sim -0.213 e$, además de que es mayor que la carga del N en la interacción tipo π , por $\sim -0.213 e$

La carga del N tiene una gran influencia en la carga electrónica de los átomos que le rodean, así los átomos de C α ceden carga negativa y se quedan con valores netos de carga positiva, mientras que el átomo de Mo2 de la superficie del catalizador MoS₂ que es el átomo que interacciona con los sustratos, disminuyen un poco su valor de carga electrónica positiva como resultado de aceptar carga electrónica por parte del sustrato orgánico nitrogenado. Además, los átomos de Mo que se ubican en la superficie, Mo1, Mo2 y Mo3 aumentan su carga positiva, por efecto de la donación-retrodonación de carga entre el sustrato orgánico y el MoS₂.

Por otra parte, el N forma parte del sistema aromático, por lo que parte de la carga electrónica negativa que concentra, la distribuye en los átomos de C de los límites de la estructura, es decir, los que están enlazados con un hidrógeno, ya que el valor de la carga de dichos átomos de C es ligeramente más negativo que el de los sustratos aislados.

Tabla 5.39 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo σ de Py/MoS₂, Q/ MoS₂ y Ac/MoS₂, en una aproximación de cúmulo

Parámetro	Py/MoS ₂	Q/MoS ₂	Ac/ MoS ₂
Sustrato			
C α 1	0.107	0.188	0.184
C β 1	-0.101	0.004	-0.001
N	-0.510	-0.510	-0.530
C		-0.091	-0.091
H	0.132	0.126	0.126
MoS ₂			
Mo1	0.518	0.527	0.527
Mo2	0.528	0.505	0.505

Mo3	0.518	0.527	0.527
Mo4	0.409	0.411	0.411
Mo6	0.408	0.411	0.411
S	-0.280	-0.281	-0.281

Los resultados del análisis poblacional de carga, para la aproximación periódica que se presentan en la Tabla 5.40, solo difieren hasta la tercera cifra decimal de los datos generados por la aproximación de cúmulo.

Tabla 5.40 Análisis poblacional de carga, por Mulliken de la interacción tipo σ de Py/MoS₂, Q/MoS₂ y Ac/MoS₂, en una aproximación periódica

Parámetro	Py/MoS ₂	Q/MoS ₂	Ac/ MoS ₂
Sustrato			
C α 1	0.107	0.187	0.186
C β 1	-0.098	0.002	-0.003
N	-0.510	-0.510	-0.529
C		-0.091	-0.091
H	0.134	0.128	0.128
MoS ₂			
Mo1	0.520	0.530	0.530
Mo2	0.530	0.505	0.505
Mo3	0.521	0.530	0.530
Mo5	0.409	0.411	0.411
Mo6	0.408	0.409	0.409
S	-0.278	-0.280	-0.280

Los mapas de densidad electrónica de carga, que se presentan en las Figuras 5.70 5.71, muestran que en efecto hay una donación-retrodonación electrónica entre el Mo2 del MoS₂ y el átomo de N de la Py, Q y Ac, donde esta donación-retrodonación de carga se estabiliza por la resonancia de todo el sistema.

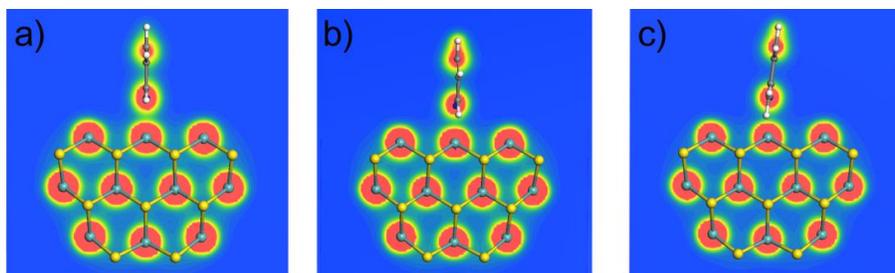


Figura 5.70 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación de cúmulo: **a)** Py/MoS₂; **b)** Q/MoS₂; **c)** Ac/MoS₂

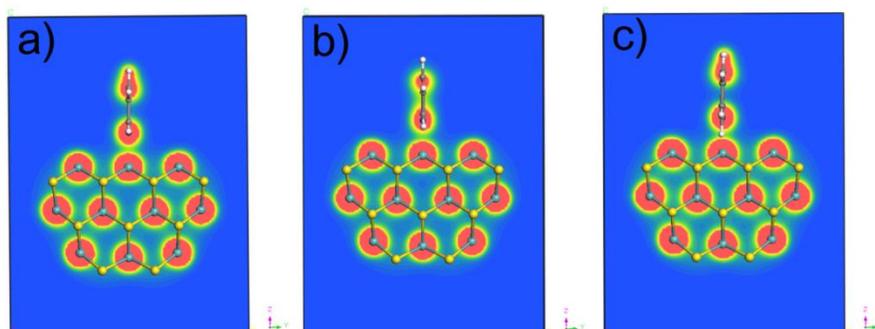


Figura 5.71 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación periódica: **a)** Py/MoS₂; **b)** Q/MoS₂; **c)** Ac/MoS₂

5.4.11 Cargas de Mulliken y mapas de densidad de carga de Pir, In y Cz con MoS₂

Como se puede ver en la Tabla 5.41, de todas las interacciones MoS₂-sustrato orgánico ya sea tipo σ o π que se estudiaron, es en la interacción tipo σ de los compuestos Pir, In y Cz con MoS₂, donde el N presenta una mayor carga electrónica negativa puesto que el átomo de N alcanza valores de $-0.615 e$ y además conforme más anillos bencénicos tiene el sustrato orgánico, mayor es la carga electrónica del átomo de N. En general el valor de la carga del átomo de N es más grande comparándolo con el valor de carga de N de los sustratos aislados, por $\sim -0.213 e$, igualmente es más profunda esta carga del átomo de N de los sustratos orgánicos en interacción tipo π por $\sim -0.141 e$

El comportamiento de los sustratos pirrólicos en interacción tipo σ con MoS_2 es similar a la misma interacción de los sustratos piridínicos con el MoS_2 , en el sentido de que el átomo de N sustrae carga electrónica negativa de los átomos de C a los que esta enlazado, $\text{C}\alpha$, dejándolos con valores de carga positiva. Igualmente promueve que los átomos de C que están enlazados con un hidrógeno ganen carga negativa.

Tabla 5.41 Análisis poblacional de cargas por Mulliken de la interacción tipo σ de Pir/ MoS_2 , In/ MoS_2 y Cz/ MoS_2 , en una aproximación de cúmulo

Parámetro	Pir/ MoS_2	In/ MoS_2	Cz/ MoS_2
Sustrato			
$\text{C}\alpha 1$	0.072	0.206	0.196
$\text{C}\beta 1$	0.078	0.087	0.028
N	-0.615	-0.647	-0.676
C		-0.108	-0.109
H	0.099	0.076	0.104
MoS ₂			
Mo1	0.555	0.558	0.503
Mo2	0.487	0.523	0.502
Mo3	0.768	0.760	0.742
Mo5	0.373	0.392	0.408
Mo6	0.403	0.404	0.449
S	-0.261	-0.265	-0.265

El análisis de población de cargas por Mulliken para la aproximación periódica, se presenta en la Tabla 5.42, donde se observa que prácticamente son los mismos datos obtenidos con la aproximación de cúmulo.

Tabla 5.42 Análisis poblacional de carga por Mulliken de la interacción σ de Pir/ MoS_2 , In/ MoS_2 y Cz/ MoS_2 , en una aproximación periódica

Parámetro	Pir/ MoS_2	In/ MoS_2	Cz/ MoS_2
Sustrato			
$\text{C}\alpha 1$	0.059	0.209	0.196
$\text{C}\beta 1$	0.056	0.087	0.028
N	-0.615	-0.646	-0.676

C		-0.108	-0.109
H	0.096	0.077	0.105
MoS ₂			
Mo1	0.508	0.562	0.509
Mo2	0.506	0.521	0.503
Mo3	0.772	0.760	0.742
Mo5	0.405	0.394	0.409
Mo6	0.448	0.403	0.449
S	-0.260	-0.263	-0.263

Los mapas de densidad electrónica de carga, que se presentan en las Figuras 5.72 y 5.73, describen la interacción electrónica que se lleva cabo entre el átomo de N y el átomo de Mo, Mo3-N. En estas figuras, se observa también una posible interacción tipo puente de hidrógeno que se lleva cabo entre el ion H⁺ y el átomo de Mo2 de la superficie del modelo de catalizador.

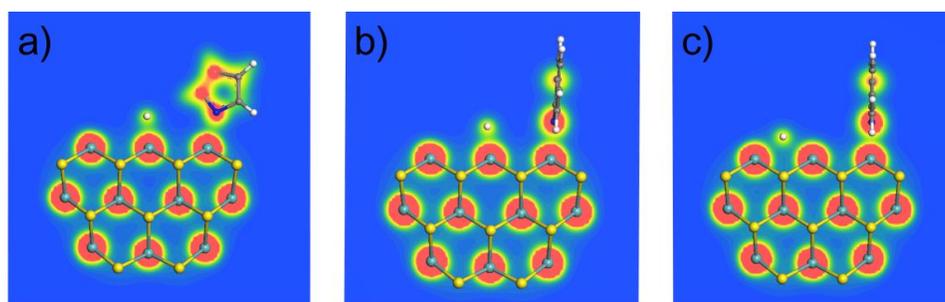


Figura 5.72 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación de cúmulo: **a)** Pir/MoS₂; **b)** In/MoS₂; **c)** Cz/ MoS₂

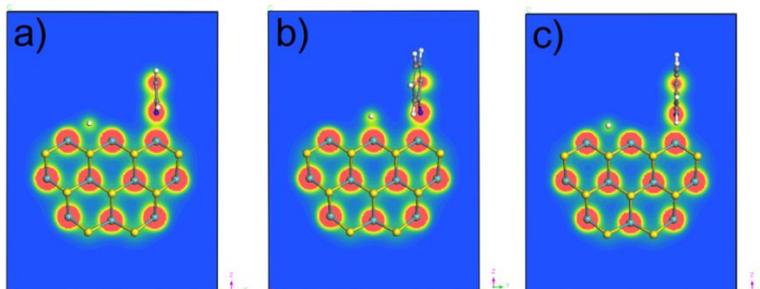


Figura 5.73 Mapas de densidad de carga electrónica en una aproximación periódica: **a)** Pir/MoS₂; **b)** In/MoS₂; **c)** Cz/ MoS₂

5.3.12 Orden de enlace de Mayer de la interacción

El orden de enlace de Mayer obtenido por cálculos de estructura electrónica en las interacciones tipo σ de BT/MoS₂, DBT/MoS₂ y 4,6-DMDBT/MoS₂, es de ~ 0.842 para el enlace Mo-S del MoS₂ y de ~ 1.309 para el enlace C-C de los anillos aromáticos de los sustratos orgánicos; para la interacción Mo1-Ssust es de 0.593 para el BT/MoS₂, de 0.607 para el DBT/MoS₂ y de 0.551 para el 4,6-DMDBT/MoS₂. El orden de enlace Mo2-Ssust es de 0.489 para el BT/MoS₂, de 0.509 para el DBT/MoS₂, y de 0.478 para el 4,6-DMDBT/MoS₂.

El orden de enlace de Mayer para las interacciones tipo σ de Py/MoS₂, Q/MoS₂ y Ac/MoS₂ es de ~ 0.854 para el enlace Mo-S del MoS₂ y de ~ 1.358 para el enlace C-C de los anillos aromáticos de los sustratos orgánicos, para la interacción Mo2-Nsust el orden de enlace es de 0.451 para la Py/MoS₂, de 0.456 para la Q/MoS₂, y de 0.453 para la Ac/MoS₂.

El orden de enlace de Mayer para las interacciones tipo σ de Pir/MoS₂, In/MoS₂ y Cz/MoS₂ es de ~ 0.857 para el enlace Mo-S del MoS₂ y de ~ 1.382 para el enlace C-C de los anillos aromáticos de los sustratos orgánicos, para la interacción Mo3-Nsust el orden de enlace es de 0.703 para el Pir/MoS₂, de 0.694 para el I/MoS₂, y de 0.705 para el Cz/MoS₂. Considerando el enlace H-Mo₂, el orden de enlace es de 0.782 para el Pir/MoS₂, de 0.787 para el In/MoS₂, y de 0.420 para el Cz/MoS₂, mientras que el orden de enlace H-Mo₁ es de 0.490 para el Cz/MoS₂.

El orden de enlace Mo-S del MoS₂ en todas las interacciones σ se mantiene cercano a 0.85, que es un orden de enlace mayor al del MoS₂ estudiado de manera aislada y tiene un valor similar al orden de enlace Mo-S de la interacción tipo π . El orden de enlace C-C de todos los sustratos azufrados y nitrogenados es superior a 1.3 lo que implica que este enlace se mantiene como enlace doble C=C y se encuentra en resonancia en todo el sistema aromático. Respecto al orden de enlace del S de los compuestos benzotiofénicos y del átomo de N de los

compuestos piridínicos, con el átomo de Mo del MoS₂, este valor es más cercano a un enlace sencillo ya que el valor se mantiene cerca de 0.5, esto implica que la interacción del heteroátomo con la superficie del catalizador es más fuerte que en la interacción π . En cambio el valor del orden de enlace de los compuestos pirrólicos con la superficie de Mo, es mayor a 0.7, esto se traduce en que estos sustratos nitrogenados son los que más se fijan en la superficie del catalizador, y considerando el valor del orden de enlace, es probable que se forme un enlace sencillo.

5.4.13 Energía de interacción de los sustratos orgánicos con MoS₂

La energía de interacción de los compuestos azufrados y nitrogenados con MoS₂ se presenta en la Tabla 5.43

La diferencia entre la aproximación periódica y la de cúmulo es de apenas ~ 5.5 KJ/mol, el que la diferencia sea pequeña probablemente se debe al congelamiento de los átomos de la superficie (10 $\bar{1}$ 0) del MoS₂. Todas las interacciones de los compuestos nitrogenados tienen una energía de adsorción más profunda que la energía de la interacción de los compuestos azufrados. En los compuestos pirrólicos no afecta mucho la adición de uno y dos anillos bencénicos puesto que la energía de interacción aumenta o disminuye en unos cuantos KJ/mol, pero en los compuestos piridínicos el aumento en la complejidad de los sustratos hace que aumente en gran medida la energía de interacción. De todos los sustratos estudiados en interacción σ con MoS₂ es el Cz el que tiene la mayor energía de adsorción. Tanto en una aproximación de cúmulo como en una aproximación periódica.

Tabla 5.43 Energía de interacción tipo σ de los compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados con MoS₂

Sustrato	Cúmulo	Periódico
	KJ/mol	KJ/mol
BT	-128.605	-133.128
DBT	-139.054	-144.976
4,6-DMDBT	-119.316	-125.244
Piridina	-162.169	-167.213
Quinolina	-168.562	-175.365
Acridina	-166.606	-174.012
Pirrol	-146.032	-156.027
Indol	-162.074	-162.860
Carbazol	-182.584	-185.852

El hecho de que los sustratos orgánicos mantengan una estructura plana, debido a que la variación en la distancia de enlace C-C sea mínima, implica que los sustratos orgánicos conserven su resonancia y en consecuencia el enlace C-C es difícil de romper, por eso es poco probable que en esta interacción σ se lleve a cabo la hidrogenación de los anillos aromáticos. Por otra parte, debido a que el heteroátomo conserva una elevada carga electrónica negativa por lo que aumenta la distancia de enlace C α -heteroátomo, esto provoca que para los sustratos azufrados, el heteroátomo sea una zona de ataque electrofílico, donde es viable un primer estado de transición con el ión H⁺ presente en las reacciones de HDT. Entonces el MoS₂ solo promueve las condiciones necesarias para que se lleve a cabo la ruta de desulfuración directa.

Además, los resultados obtenidos muestran que los sustratos nitrogenados conservan la planaridad y estabilidad de los compuestos aromáticos, los OM indican que en el heteroátomo se puedan localizar los orbitales moleculares HOMO o LUMO y además hay una gran donación-retrodonación de carga electrónica entre el sustrato nitrogenado y el MoS₂, donde la mayor cantidad de carga negativa se concentra en el átomo de N, lo que promueve que la interacción sea muy estable, al grado que es muy posible que estos sustratos al competir por

sitios activos con otras moléculas, inhiban dicho sitio y provoquen que el catalizador de MoS₂ disminuya su actividad catalítica. Cabe señalar que el incremento de la distancia C α -heteroátomo es mayor para los sustratos pirrólicos comparados con los compuestos piridínicos, por lo que podría ser más factible la hidrogenólisis del pirrol y sus derivados.

CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de la teoría de funcionales de la densidad para sustratos orgánicos y un catalizador de HDS a base de MoS₂, estudiados en este trabajo de tesis, generan las siguientes conclusiones.

El modelo catalítico para HDS a base de MoS₂ con una relación no estequiométrica Mo₁₀S₁₈ presenta reactividad frente a sustratos orgánicos nitrogenados y azufrados, en una aproximación de cúmulo y periódica, lo que implica que presenta actividad catalítica.

La geometría del modelo no estequiométrico de MoS₂ en una aproximación periódica mantiene su simetría, lo que no ocurre en el MoS₂ en la aproximación por cúmulo, donde los mayores cambios se observan en los átomos de los bordes. Además, los resultados obtenidos muestran que la energía total de los sistemas en cúmulo es más profunda que la energía total en la aproximación periódica.

La diferencia promedio del gap Δ_{H-L} del modelo no estequiométrico de MoS₂ es de 0.162 eV por lo que tiene carácter casi metálico. Este valor es mucho menor que el del MoS₂ en su estructura cristalina de 1.78 eV que tiene carácter semiconductor. La DOS del modelo MoS₂ muestra que en la BC la mayor contribución electrónica se atribuye a los estados electrónicos *d* de los átomos de Mo del MoS₂. En el MoS₂ los orbitales moleculares HOMO y LUMO se despliegan preferentemente sobre los átomos de Mo con carga Mo³⁺ y se observa que el orbital LUMO es ligeramente más grande que el orbital HOMO.

Por otra parte, el análisis por cargas de Mulliken del MoS₂ muestra que los átomos de los bordes tienden a concentrar mayor carga electrónica neta. Además, los mapas de densidad electrónica de carga indican que la mayor carga electrónica negativa se concentra en los átomos de Mo, mientras que el orden de enlace de

Mayer para el MoS₂, alcanza un valor de ~ 0.717 para el enlace Mo-S lo que indica que se puede formar un enlace sencillo.

Las propiedades electrónicas para los sistemas orgánicos azufrados y nitrogenados, BT, DBT, 4,6-DMDBT, Py, In, Cz, Pir, Q, y Ac, en aproximación de cúmulo y periódica no varían de manera importante. Todos los sustratos, en ambas aproximaciones presentan geometrías parecidas referentes a los anillos bencénicos, solo se diferencian alrededor del heteroátomo, N y S, donde la distancia de enlace C α -S, es de ~ 1.76 Å para el BT y sus derivados, para la piridina y sus derivados la distancia de enlace C α -N es de ~ 1.34 Å y la distancia de enlace C α -N para el pirrol y sus derivados es de ~ 1.38 Å. Estos datos concuerdan con los valores experimentales reportados en la literatura. El ángulo de enlace C α -S-C α , es de $\sim 91.0^\circ$ para el BT y sus derivados, para la piridina y sus derivados es $\sim 117.6^\circ$, y para el pirrol y sus derivados es de $\sim 109.6^\circ$, donde esta variación de ángulos se relaciona con la geometría de la molécula y la hibridación del heteroátomo S y N, así como con la deslocalización de la densidad electrónica en los anillos aromáticos.

Todos los sustratos orgánicos presentan un gap Δ_{H-L} de carácter semiconductor, al presentar un valor entre 2.44 eV y 5.17 eV. El valor del gap Δ_{H-L} para cada grupo de sustratos, benzotiofénicos, piridínicos y pirrólicos disminuye conforme más complejo es el sustrato, como consecuencia de la redistribución de la densidad electrónica en la región plana de las moléculas. Las DOS muestran que la mayor contribución tanto en la BV como en la BC en todos los sustratos, se debe a los estados electrónicos p . Respecto a la forma y tamaño de los OM, se tiene que el HOMO se despliega sobre los átomos de C, pero en mayor proporción lo hacen sobre los heteroátomos, S y N.

El análisis poblacional por cargas de Mulliken de los sustratos orgánicos, nos permite establecer que la mayor carga se concentra en los heteroátomos seguido de los átomos de C. Así, en el S del BT y sus derivados la carga es de $\sim -0.165 e$,

para la piridina y sus derivados es de $\sim -0.303 e$ y para el pirrol y sus derivados es $\sim -0.314 e$. Además los mapas de densidad electrónica confirman que la carga electrónica negativa se concentra en los átomos de C y en mayor proporción en el heteroátomo. En estos sistemas, el orden de enlace de Mayer que corresponde al enlace carbono-heteroátomo de los compuestos benzotiofénicos y pirrólicos es similar al enlace sencillo, mientras que el orden de enlace los anillos bencénicos de los sustratos orgánicos están dentro del rango de doble enlace.

La optimización de los compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados, BT, DBT, 4,6-DMDBT, Py, Q, Ac, Pir, In y Cz, en interacción tipo π con MoS₂, muestran que esta interacción se lleva a cabo principalmente por el S y el N del sustrato orgánico con el Mo del MoS₂, mediante el traslape del orbital HOMO de los sustratos y LUMO del MoS₂. Los resultados obtenidos muestran que la geometría optimizada de esta interacción, en aproximación de cúmulo tiene el mismo comportamiento que la geometría optimizada de los sustratos en aproximación periódica. Las distancias de enlace y los ángulos de enlace varían hasta la segunda y tercera cifra decimal comparando ambas aproximaciones. En esta interacción, los sustratos orgánicos pierden planaridad en la estructura y los átomos de hidrógeno tienden a salirse del plano de los sustratos.

La distancia de enlace C-C y el ángulo de enlace C-C-C de los anillos bencénicos en todos los sustratos orgánicos aumenta, excepto para los compuestos piridínicos donde el ángulo C-C-C se mantiene constante. La distancia C-heteroátomo aumenta considerablemente, siendo para el BT y sus derivados la distancia C α -S de $\sim 1.79 \text{ \AA}$, para la piridina y sus derivados, la distancia C α -N es de $\sim 1.39 \text{ \AA}$, mientras que para el pirrol y sus derivados, la distancia C α -N es de ~ 1.43

Todos los sistemas tienen carácter metálico-semiconductor al presentar un gap Δ_{H-L} entre 0.03 eV y 0.35 eV. La DOS de esta interacción muestra que en la BV hay una mayor contribución de estados electrónicos p mientras que en la BC la mayor

contribución es de los estados electrónicos *d*. En todos los sistemas, los orbitales moleculares HOMO y LUMO se despliegan preferentemente en los átomos de Mo del MoS₂. Hay un amplio despliegue de orbitales HOMO y LUMO, entre el sustrato y las superficie del catalizador (10 $\bar{1}$ 0) en los sistemas BT/MoS₂, Ac/MoS₂, In/MoS₂.

Para el átomo de S del BT y sus derivados, las cargas de Mulliken disminuyen drásticamente con un valor de ~ -0.08 e, mientras que para el N de los compuestos nitrogenados, la carga aumenta, siendo para la piridina y sus derivados de ~ -0.37 e, y para el pirrol y sus derivados de ~ -0.35 e, con lo que se puede establecer que la mayor carga electrónica negativa se concentra en los átomos de N. La carga de Mulliken de los átomos de Mo ubicados en la superficie (10 $\bar{1}$ 0), tiende a disminuir su carga positiva como consecuencia de la donación-retrodonación electrónica con los sustratos.

El orden de enlace de Mayer para el enlace C α -heteroátomo disminuye para todos los sustratos, no obstante los valores indican que se mantiene en resonancia. El orden de enlace de Mayer C-C disminuye para todos los sustratos benzotiofénicos y piridínicos excepto en los compuestos pirrólicos donde este valor se incrementa. Es importante mencionar que el orden de enlace C-C siempre es mayor a la unidad para todos los sustratos, lo que implica que los sustratos orgánicos se conservan estabilidad por el efecto de resonancia de la molécula. El orden de enlace de Mayer del heteroátomo con el Mo₂ del MoS₂ que es el átomo de la superficie del catalizador más cercana al heteroátomo, en todas las interacciones presenta valor menor a 0.501, donde este orden de enlace indica que posiblemente se forme un enlace sencillo.

La energía de interacción de los sustratos azufrados y nitrogenados en interacción tipo π con MoS₂, ordenada de mayor a menor es; Acridina, Pirrol, Carbazol, DBT, 4,6-DMDBT, Quinolina, Indol, Piridina y Benzotiofeno. Hay una importante diferencia en la aproximación de cúmulo y periódica respecto a la energía de

interacción, ya que los sistemas periódicos presentan una mayor energía de interacción que los sistemas en cúmulo, con una diferencia de ~ 36 KJ/mol.

Por otra parte, la optimización de los compuestos orgánicos azufrados y nitrogenados; BT, DBT, 4,6-DMDBT, Py, Q, Ac, Pir, In y Cz, en interacción tipo σ con MoS₂, muestra que esta interacción se llevó a cabo principalmente por el traslape del orbital HOMO del heteroátomo de los sustratos y el orbital LUMO del MoS₂. Los resultados obtenidos muestran que la geometría optimizada de los sistemas en aproximación de cúmulo tiene el mismo comportamiento que la geometría optimizada de los sistemas en aproximación periódica. Igualmente los datos de las distancias de enlace y los ángulos de enlace varían hasta la tercera cifra decimal comparando ambas aproximaciones.

La distancia de enlace C-C y el ángulo de enlace C-C-C de los anillos bencénicos en todos los compuestos benzotiofénicos, piridínicos y pirrólicos en esta interacción, es similar al valor de los sustratos aislados. El parámetro que más se modifica es la distancia de enlace C-heteroátomo que es de ~ 1.80 Å para el BT y sus derivados, es de ~ 1.38 Å para la piridina y sus derivados, y de ~ 1.43 para el pirrol y sus derivados. Estos valores son similares a la misma distancia de enlace C α -S, que tienen los sustratos en interacción tipo π .

Cada grupo de sustratos orgánicos, independientemente de la complejidad de las moléculas, tienen valores de gap Δ_{H-L} muy similares. Las DOS indican que en la BV la mayor contribución se debe a los estados electrónicos p , mientras que en la BC la mayor contribución electrónica es de los estados electrónicos d .

Los orbitales moleculares HOMO y LUMO en todos los sistemas, se despliegan preferentemente en los átomos de Mo del MoS₂. El valor de la carga de Mulliken que más se modifica corresponde a los heteroátomos, pues aumenta para el BT y sus derivados y alcanzan un valor de ~ -0.183 e, para la piridina y sus derivados, es de ~ -0.517 e y para el pirrol y sus derivados es de ~ -0.646 e. Entonces, la

mayor carga electrónica negativa se concentra en los átomos de N, que tienen más carga electrónica negativa comparada con los sustratos nitrogenados solos, y con los sustratos nitrogenados en interacción π . La carga de Mulliken de los átomos de Mo ubicados en la superficie (10 $\bar{1}$ 0) del MoS₂ que están en directa interacción con el heteroátomo de los sustratos orgánicos, disminuyen su carga positiva como consecuencia de la donación-retrodonación electrónica con los sustratos.

El orden de enlace de Mayer C-C de los anillos bencénicos de todos los sustratos siempre es mayor a la unidad lo que implica que conservan estabilidad por resonancia de la molécula. El orden de enlace de Mayer que corresponde al heteroátomo en interacción con uno o más átomos de Mo de la superficie del MoS₂ es de ~ 0.583 para el BT y sus derivados, de ~ 0.453 para la piridina y sus derivados y de ~ 0.700 para el pirrol y sus derivados, por lo que se considera que se podría formar un enlace sencillo entre el heteroátomo y el catalizador en las interacciones de los compuestos benzotiofénicos y piridínicos, así como con los sustratos pirrólicos.

La energía de interacción de los sustratos azufrados y nitrogenados en interacción tipo σ con MoS₂, ordenada de mayor a menor es; Cz, Q, Ac, Py, In, Pir, DBT, 4,6-DMDBT y BT. La diferencia en la aproximación de cúmulo y periódica respecto a la energía de interacción es mínima, aunque los sistemas periódicos tienden a tener mayor energía de interacción que los sistemas en cúmulo, con una diferencia de ~ 6 KJ/mol.

Con los resultados obtenidos podemos establecer que de acuerdo a las propiedades electrónicas y a las energías de adsorción, los compuestos orgánicos nitrogenados tienden a adsorberse de una manera más fuerte que los compuestos orgánicos azufrados en la superficie del catalizador y una vez que se adsorben es difícil eliminarlos, por lo que inhiben la actividad catalítica del MoS₂ con lo cual se cumplen el objetivo y la hipótesis de trabajo planteados en esta tesis.

CAPÍTULO 7 ANEXOS

Anexo I

Distancias de enlace del MoS₂ a partir de la geometría completa y parcialmente optimizada, en una estructura no estequiométrica de Mo₁₀S₁₈

Enlace	Optimización completa		Optimización parcial	
	Cúmulo (Å)	Periódico (Å)	Cúmulo (Å)	Periódico (Å)
Mo1-S1	2.266	2.399	2.425	2.425
Mo1-S3	2.469	2.382	2.425	2.425
Mo2-S3	2.427	2.403	2.425	2.425
Mo2-S5	2.385	2.403	2.425	2.425
Mo3-S5	2.365	2.382	2.425	2.425
Mo3-S7	2.429	2.400	2.425	2.425
Mo4-S7	2.324	2.419	2.373	2.373
Mo4-S9	2.361	2.386	2.393	2.393
Mo5-S9	2.513	2.506	2.455	2.457
Mo5-S11	2.471	2.454	2.426	2.426
Mo6-S11	2.434	2.454	2.426	2.426
Mo6-S13	2.616	2.505	2.456	2.457
Mo7-S1	2.609	2.419	2.373	2.373
Mo7-S13	2.416	2.386	2.393	2.393
Mo8-S13	2.414	2.401	2.390	2.389
Mo8-S15	2.415	2.375	2.366	2.365
Mo9-S15	2.364	2.401	2.414	2.416
Mo9-S17	2.429	2.400	2.414	2.416
Mo10-S9	2.594	2.401	2.390	2.389
Mo10-S17	2.327	2.376	2.366	2.365

Anexo II

Distancias de enlace más representativas del BT, Pir, Py, y sus derivados, en la aproximación periódica

Parámetro	BT	DBT	4,6-DMDBT
Distancia de enlace (Å)			
C3-C4	1.391	1.393	1.399
C4-C α 1	1.399	1.398	1.402
C α 1-S	1.752	1.761	1.767
C α 2-S	1.744	1.761	1.762
Ángulo de enlace (°)			
C α 1-S-C α 2	91.018	91.026	91.103
C β 1-C α 1-N	111.090	112.430	112.035
C1-C2-C3	120.746	120.561	120.622

Parámetro	Pir	Q	Ac
Distancia de enlace (Å)			
C3-C4		1.378	1.372
C4-C α 1		1.418	1.427
C α 1-N	1.341	1.366	1.346
C α 2-N	1.341	1.322	1.346
Ángulo de enlace (°)			
C α 1-N-C α 2	116.965	117.553	118.362
C β 1-C α 1-N	123.754	122.616	123.034
C1-C2-C3		120.320	120.414

Parámetro	Py	In	Cz
Distancia de enlace (Å)			
C3-C4		1.391	1.394
C4-C α 1		1.397	1.396
C α 1-N	1.377	1.382	1.387
C α 2-N	1.377	1.384	1.387
Ángulo de enlace (°)			
C α 1 N C α 2	109.944	109.410	109.740
C β 1 C α 1 N	107.51	107.016	108.307
C1 C2 C3		121.188	120.749

Anexo III

Análisis poblacional de Mulliken, datos más representativos del BT, Pir, Py, y sus derivados, en la aproximación periódica

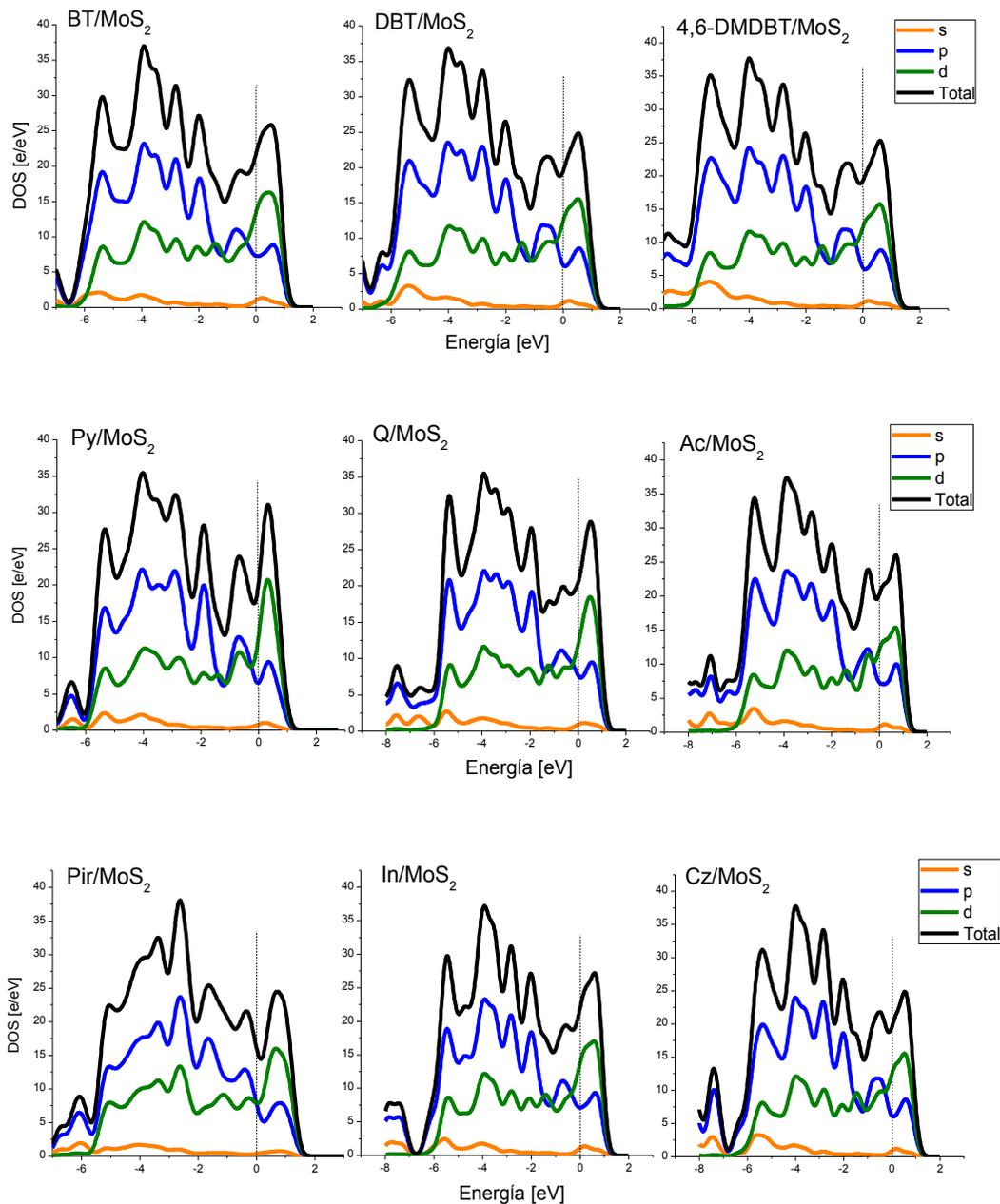
Átomo	BT	DBT	4,6-DMDBT	Carga Formal	Coordinación
C2	-0.083	-0.083	-0.081	0	Trigonal
C3	-0.088	-0.085	-0.093	0	Trigonal
C α 1	0.041	0.038	0.020	0	Trigonal
C α 2	0.083	0.038	0.025	0	Trigonal
C β 1	-0.036	0.085	0.085	0	Trigonal
C β 2	-0.056	0.085	0.085	0	Trigonal
S	-0.166	-0.166	-0.163	0	Trigonal
H	0.079	0.079	0.074	0	

Átomo	Pir	Q	Ac	Carga Formal	Coordinación
C2		-0.064	-0.066	0	Trigonal
C3		-0.067	-0.067	0	Trigonal
C α 1	0.067	0.132	0.120	0	Trigonal
C α 2	0.066	0.050	0.121	0	Trigonal
C β 1	-0.072	0.031	0.026	0	Trigonal
C β 2	-0.072	-0.083	0.026	0	Trigonal
S	-0.297	-0.300	-0.313	0	Trigonal
H	0.069	0.067	0.067	0	

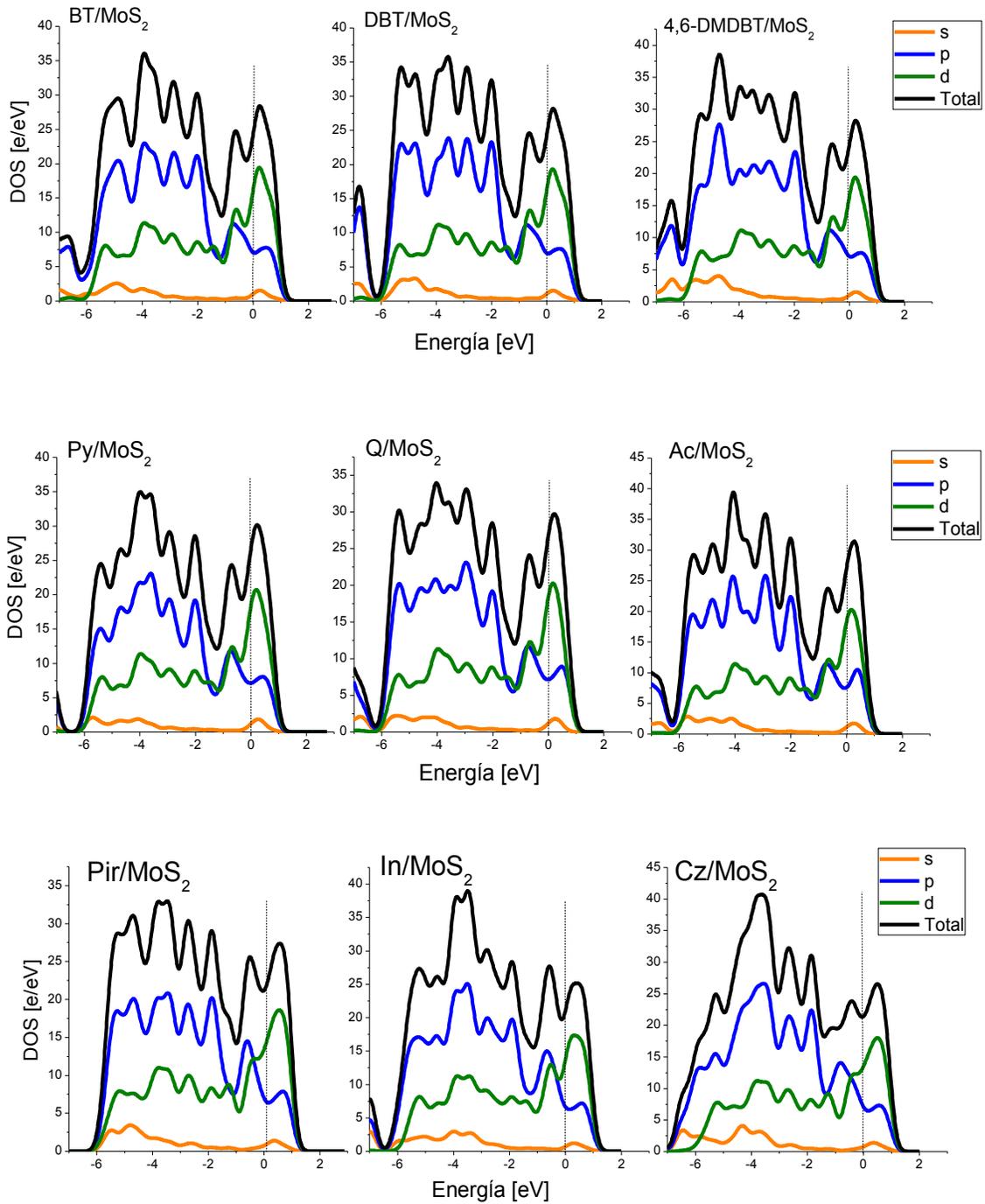
Átomo	Py	In	Cz	Carga Formal	Coordinación
C2		-0.079	-0.082	0	Trigonal
C3		-0.078	-0.072	0	Trigonal
C α 1	0.045	0.211	0.214	0	Trigonal
C α 2	0.045	0.062	0.214	0	Trigonal
C β 1	-0.106	0.034	0.028	0	Trigonal
C β 2	-0.105	-0.128	0.028	0	Trigonal
S	-0.265	-0.319	-0.357	0	Trigonal
H	0.050	0.054	0.057	0	

Anexo IV

DOS de los sustratos orgánicos nitrogenados y azufrados con MoS₂ en la interacción tipo π



DOS de los sustratos orgánicos nitrogenados y azufrados con MoS₂ en la interacción tipo σ



CAPÍTULO 8 . BIBLIOGRAFÍA

-
- ¹ International Energy Agency, **2014**, <http://www.iea.org/topics/oil/>
- ² D. I. Stern. *Chemosphere*, **2005**, 58, 163
- ³ Instituto Mexicano del Petróleo, **2014**, <http://www.imp.mx/petroleo/>
- ⁴ Secretaria de Energía, Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2013-2027, **2013**, <http://sener.gob.mx/>
- ⁵ NORMA oficial mexicana NOM-086-ECOL-1994, Contaminación atmosférica-Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles
- ⁶ NORMA oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI -2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección del medio ambiente
- ⁷ International Council on Clean Transportation, **2014**, <http://transportpolicy.net>
- ⁸ H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Masoth. "Hydrotreating Catalysis", Springer, **1996**
- ⁹ J. J. McKetta. "Petroleum Processing Handbook", Marcel Dekker, New York, **1992**
- ¹⁰ K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe. *Applied Catalysis A: General*, **1999**, 189, 205
- ¹¹ D. Valencia, L. Peña, I. García-Cruz. *International Journal of Quantum Chemistry*. **2012**, 112, 3599
- ¹² M. Landa, L. Peña, D. Valencia, I. García-Cruz. *Memorias XXXV Encuentro AMIDIQ*, **2014**, 1753
- ¹³ A. D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, British Royal Society of Chemistry, 2° Ed., **1997**
- ¹⁴ American Chemical Society Report, **1996**, <http://www/chemicalvision2020.com>
- ¹⁵ J. F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité. "Cinética de las Reacciones Químicas", Universidad de Barcelona, **2004**
- ¹⁶ R. R. Chianelli, G. Berhault, P. Raybaund, S. Kasztelan, J. Hafner, H. Toulhoat. *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 227, 83
- ¹⁷ D. Valencia, I. García-Cruz, M. Fernández, F. Illas. *Química e Industria*, **2010**, 591, 36
- ¹⁸ H. Toulhoat, P. Raybaund, S. Kasztelan, G. Kresse, J. Hafner. *Catalysis Today*, **1999**, 50, 629
- ¹⁹ R. R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres. *Catalysis Today*, **2009**, 147, 275
- ²⁰ C. H. Bartholomew. *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 212, 17
- ²¹ E. Furimsky, F. E. Massoth. *Catalysis Today*, **1999**, 52, 381
- ²² G.C. Laredo, A. Montesinos, J.A. De los Reyes. *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 265, 171
- ²³ M. Sun, J. Adjaye, A. E. Nelson. *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 263, 131
- ²⁴ X. Ma, H. H. Schobert. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, 160, 409
- ²⁵ S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle. *Applied Catalysis*, **1984**, 13, 127
- ²⁶ S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J.K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher. *Physical Review Letters*, **2000**, 84 (5), 951
- ²⁷ J. V. Lauritsen, M. V. Bollinger, E. Lægsgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher. *Journal of Catalysis*, **2004**, 221, 510
- ²⁸ A. S. Walton, J. V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Besenbacher. *Journal of Catalysis*, **2013**, 308, 306
- ²⁹ P. G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J. K. Nørskov. *Journal of Catalysis*, **2009**, 268, 201
- ³⁰ B. Wang, N. Wu, X.-B. Zhang, X. Huang, Y. F. Zhang, W.-K. Chen, K.-N. Ding. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2013**, 117, 5632
- ³¹ M. Badawi, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen. *Comptes Rendus Chimie*, **2009**, 12, 754
- ³² F. Zaera. *Accounts of Chemical Research*, **2002**, 15, 129

-
- ³³ S. Cristol, J.-F. Paul, C. Schovsbo, E. Veilly, E. Payen. *Journal of Catalysis*, **2006**, 239, 145
- ³⁴ J.-F. Paul, S. Cristol, E. Payen. *Catalysis Today*, **2008**, 130, 139
- ³⁵ C. Song, X. Ma. *Applied Catalysis*, **2003**, 41, 207
- ³⁶ X. Zheng, Y. Zhang, S. Huang, H. Liu, P. Wang, H. Tian. *Computational and Theoretical Chemistry*, **2012**, 979, 64
- ³⁷ C. Song. *Catalysis Today*, **2003**, 86, 211
- ³⁸ D. Valencia, T. Klimova. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2013**, 129, 137
- ³⁹ A. Niquille-Rodthlisberger, R. Prins. *Topics in Catalysis*, **2007**, 46, 65
- ⁴⁰ T. C. Ho. J. Sobel. *Catalysis Letters*, **2005**, 99, 109
- ⁴¹ T. C. Ho. D. Nguyen. *Journal of Catalysis*, **2004**, 222, 450
- ⁴² C. Kwak, J. J. Lee, J. S. Bae, S. H. Moon. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, 35, 59
- ⁴³ T. C. Ho. *Journal of Catalysis*, **2003**, 219, 442
- ⁴⁴ U. S. Ozka, S. Ni, L. Zhang, E. Moctezuma. *Energy & Fuels*, **1994**, 8, 249
- ⁴⁵ N. Li, X. Ma, Q. Sha, C. Song. *Energy & Fuels*, **2010**, 24, 5539
- ⁴⁶ D. H. Kim, D. S. Choi, S. Hong, S. Kim. *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112, 7412
- ⁴⁷ W. A. Abdallah, A. E. Nelson. *Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 10863
- ⁴⁸ B. Temel, A. K. Tuxen, J. Kibsgaard, N.-Y. Topsøe, B. Hinnermann, K. G. Knudsen, H. Topsøe, J. V. Lauritsen, J. Besenbacher. *Journal of Catalysis*, **2010**, 271, 280
- ⁴⁹ G. Cuevas, F. Cortés. *“Introducción a la Química Computacional”*, 1a Edición, México, **2003**
- ⁵⁰ D. R. Hatree. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **1928**, 24, 89
- ⁵¹ V. Z. Fock. *Physik*, **1939**, 61, 126
- ⁵² E. A. Hylleraas. *Physik*, **1928**, 48, 469
- ⁵³ D. P. Craig. *Proceedings of the Royal Society of London A*, **1950**, 200, 474
- ⁵⁴ S. F. Boys. *Proceedings of the Royal Society of London A*, **1950**, 201, 125
- ⁵⁵ C. Mollér, M. S. Plesset. *Physical Review*, **1934**, 46, 618
- ⁵⁶ P. Hohenberg, W. Khon. *Physical Review B*, **1964**, 136, 864
- ⁵⁷ W. Khon, L. J. Sham. *Physical Review A*, **1965**, 140, 1133
- ⁵⁸ A. Szabo, N. S. Ostlund. *“Modern Quantum Chemistry”*, McMillan Publishing Co. Inn. New York, **1982**
- ⁵⁹ I. Levine. *“Quantum Chemistry”*, Prentice Hall, USA, **1991**
- ⁶⁰ R. G. Parr. W. Yang. *“Density Functional Theory of Atoms and Molecules”*, Oxford, New York, USA, **1989**
- ⁶¹ N. W. Ascroft, N. D. Nermin. *“Solid State Physics”*, Saunders College, Philadelphia, USA, **1976**
- ⁶² J. C. Slater. McGraw-Hill, New York, **1974**
- ⁶³ R. O Jones, O. Gunnarsson. *Reviews of Modern Physics*, **1989**, 61, 689
- ⁶⁴ M. Ernzerhof, G. E. Scuseria. *The Journal of Physical Chemistry*, **1999**, 110, 5029
- ⁶⁵ J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*, **1996**, 77, 3865
- ⁶⁶ S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Canadian Journal of Physics*, **1980**, 58, 1200
- ⁶⁷ P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Norskov, F. Warner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Waywe, J. Dumesic. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105, 4018
- ⁶⁸ B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov. *Physical Review B*, **1999**, 59, 7413
- ⁶⁹ A. D. Becke. *The Journal of Chemical Physics*, **1993**, 98, 5648
- ⁷⁰ A. D. Becke. *Physical Review A*, **1988**, 38, 3098
- ⁷¹ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Physical Review B*, **1988**, 37, 785
- ⁷² J. P. Perdew. *Physica B*, **1991**, 172, 1
- ⁷³ J. P. Perdew, Y. Wang. *Physical Review B*, **1992**, 45, 13244
- ⁷⁴ <http://accelrys.com/products/materials-studio>

-
- ⁷⁵ W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople. "*Ab initio Molecular Orbital*", John Wiley & Sons Inc., New York, **1986**
- ⁷⁶ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. P. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zarkrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Varone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C., Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, L. R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98 Revision A.7; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA USA, **1999**
- ⁷⁷ M.W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery. *Journal of Computational Chemistry*, **1993**, 14, 1347
- ⁷⁸ B. Delley, *The Journal of Chemical Physics*, **1990**, 92, 508
- ⁷⁹ A.K. Bakhshi. *Materials Science and Engineering C*, **1995**, 3, 249
- ⁸⁰ U. Salzner, J. B. Logowski, P. G. Pickup, R. A. Poirier. *Journal of Computational Chemistry*, **1997**, 18, 1943
- ⁸¹ Y. Sakamoto, S. Komatsu, T. Suzuki. *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123, 4643
- ⁸² T. Hashimoto, N. Nakano, K. Hirao. *Journal of Chemical Physics*, **1996**, 104, 6244
- ⁸³ H. Nakano, T. Tsuneda, T. Hashimoto, K. Hirao. *The Journal of Chemical Physics*, **1996**, 104, 2312
- ⁸⁴ R. J. Cave, E. R. Davidson. *Journal of Physical Chemistry*, **1988**, 92, 614
- ⁸⁵ R. J. Cave, E. R. Davidson. *Journal of Physical Chemistry*, **1988**, 92, 2173
- ⁸⁶ R. M. Dreizler, E. K. U. Gross. "*Density Functional Theory*", Springer, Berlin, **1990**
- ⁸⁷ R. W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham. *Physical Review B*, **1988**, 37, 10159
- ⁸⁸ L. Fritsche. *Physica B*, **1991**, 172, 7
- ⁸⁹ T. A. Koopmans. *Physica*, **1933**, 1, 104
- ⁹⁰ R. S. Mulliken. *Journal of Chemical Physics*, **1955**, 23, 1833
- ⁹¹ F. L. Hirshfeld. *Theoretica Chimica Acta B*, **1977**, 44, 129
- ⁹² B. Delley. *Chemical Physic*, **1986**, 110, 329
- ⁹³ I. Mayer. *Journal of Computational Chemistry*, **2007**, 28, 204
- ⁹⁴ D. Valencia, R. Olivares-Anaya, J. Aburto, I. García-Cruz. *Catalysis Letters*, **2013**, 143, 1354
- ⁹⁵ D. Valencia, T. Klimova, I. García-Cruz. *Fuel*, **2012**, 100, 177
- ⁹⁶ F. Álvarez-Ramírez, D. Valencia, T. Klimova, J. Escobar, Isidoro García-Cruz. *Fuel*, **2013**, 110, 212
- ⁹⁷ H. Yang, C. Fairbridge, J. Chen, Z. Ring. *Catalysis Letters* **2004**, 97, 317
- ⁹⁸ H. Yang, C. Fairbridge, Z. Ring. *Energy & Fuel*. **2003**, 17, 387
- ⁹⁹ L. S. Byskov, B. Hammer, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsoe. *Catalysis Letters*, **1997**, 47, 177
- ¹⁰⁰ K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz. *Physical Review Letters*, **2010**, 105, 136805
- ¹⁰¹ J. A. Spirko, M.L. Neiman, A.M. Oelker, K.Klier. *Surface Science*, **2003**, 542, 192
- ¹⁰² R. J. Abraham, M. Reid. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, **2002**, 2, 1081
- ¹⁰³ I. Garcia-Cruz, D. Valencia, T. Klimova, R. Oviedo-Roa, J. M. Martínez-Magadán, R. Gómez-Balderas, F. Illas. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 281, 79
- ¹⁰⁴ A. Komornicki, A. Dixon. *Journal of Chemical Physics*, **1992**, 97, 1087