



**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET
MARIE CURIE**

Spécialité:
Chimie Physique
Ecole doctorale
ED 388

Présentée par

Patricio González Navarrete

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ
PIERRE ET MARIE CURIE**

**TESIS DE DOCTORADO DE
LA UNIVERSITAT JAUME I**

Escola Superior de Tecnologia i
Ciències Experimentals
Departament de Química Física i
Analítica
Àrea de Química Física

Presentada por

Patricio González Navarrete

Para obtener el grado de

**DOCTOR DE LA
UNIVERSITAT JAUME I**

**Reactividad Química a Dos Estados: Algunos Ejemplos en
Química Orgánica, Inorgánica y Organometálica**

Directeurs de Thèse:

Mònica Calatayud i Antonino

Directores de Tesis:

Juan Andrés Bort

Castellón, Abril de 2011



Juan Andrés Bort, Catedrático de Química Física del departamento de Química Física y Analítica de la Universitat Jaume I de Castellón y **Mònica Calatayud i Antonino**, Maître de Conférence de la Université Pierre et Marie Curie de París,

CERTIFICAN:

Que el trabajo con título: “Reactividad Química a Dos Estados: Algunos Ejemplos en Química Orgánica, Inorgánica y Organometálica” ha sido realizado por Patricio González Navarrete para obtener el grado de Doctor en Química.

Así, autorizan la presentación de este trabajo a efectos de seguir los trámites correspondientes de la Universitat Jaume I y la Université Pierre et Marie Curie

Castellón de la Plana, 28 de Febrero de 2011

Dra. Mònica Calatayud i Antonino

Dr. Juan Andrés Bort

La perfección es una pulida colección de errores.

Mario Benedetti

*Quiero saberlo todo. Y siempre me encuentro como antes, triste como la vida y
resignado como la sabiduría.*

Giovanni Papini

Abstract

A variety of chemical phenomena are governed by transitions at crossing points of potential energy surfaces of electronic states with different spin multiplicities, if not directly, but indirectly in the midst of the processes. In other words, this intercrossing transition makes one of the most significant key mechanisms in chemical reactivity. Since the basic theory is now available to treat the transitions with appropriate theoretical methods and techniques, it is possible to comprehend the chemical reactivity of chemical systems, ranging from organic, inorganic, as well as realistic model systems of chemical processes in heterogeneous catalysis with the effects of transitions taken into account properly. Furthermore, it becomes feasible to control chemical reactivity by controlling the transitions at crossing points, and also to develop new molecular functions by using peculiar properties of non-adiabatic transitions. These may be realized, if we apply appropriately designed laser fields. This Ph.D. Thesis is focused on the above mentioned ideas based on the authors' recent publications. In particular, we have considered three areas where TSR mechanisms appear. We present examples of TSR in organic, organometallic and inorganic chemistry. In organic chemistry, the study of the thermal ring opening rearrangement of 1H-bicyclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-one has been carried out. In organometallic chemistry have been focused on the framework of the heterogeneous catalysis, in particular, on the selective oxidation of methanol to formaldehyde on supported and hydrated vanadium oxides, and also the dehydrogenation of methanol on supported reduced vanadium oxides. Finally, the examples in inorganic chemistry involve the oxidation of H_2 by means of MO_2 oxides ($M=Ti, Zr, Hf$). Thus, the non-adiabatic chemical reactivity is expected to open a new dimension of Chemistry.

Agradecimientos

Hoy ha llegado el momento de finalizar un proyecto que empezó hace unos años atrás. El día que lo comencé, veía muy lejos la fecha final, sin embargo hoy se cierra un ciclo que sin duda me ha marcado en muchos aspectos. Por eso, me gustaría cerrar este capítulo no sin antes plasmar mi agradecimiento a aquellas personas que de alguna u otra manera han estado presentes a lo largo de este trayecto.

En primer lugar me gustaría agradecer al Prof. Juan Andrés Bort y a la Dra. Mònica Calatayud Antonino, mis directores de tesis. A quienes quiero agradecer profundamente su apoyo constante y la confianza depositada en mí para llevar a cabo esta Tesis Doctoral.

Al Profesor Renato Contreras, por su amistad, confianza y sus buenos consejos tanto en lo profesional como personal.

A la Fundació Caixa Castelló-Bancaixa por las becas de investigación concedidas en mis primeros años de tesis y al Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto CTQ2006-15447-C02-01) por la beca FPI que me permitió darle dedicación exclusiva a este trabajo.

Al proyecto HPC-europa, por la financiación recibida en una de mis estancias en París y al Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique (IDRIS), por poner a disposición sus recursos computacionales y horas de cálculo.

Quisiera agradecer al Departamento de Química Física y Analítica de la Universitat Jaume I y al Laboratoire de Chimie Théorique de la Universidad Pierre et Marie Curie por todos los medios puestos a mi alcance para desarrollar mi Tesis Doctoral, así como también al Servei de Informàtica de la Universitat Jaume I.

De manera especial me gustaría agradecer a Merche Campos, por su siempre buena disposición y constante ayuda en todo lo que concierne a cosas administrativas de la Universidad.

A mis compañeros de despacho: Ignacio Viciano, Silvia Ferrer, Lourdes Gracia, Concepción Meliá, Javier Ruíz, Pamela Moles, Natal Kanaan, Tomás Beltrán, Ivan Sorribes, Eva Guillamón y Maite Roca. Gracias por hacer el día a día más ameno y crear el excelente ambiente de trabajo que existe en el laboratorio.

A mis compañeros del área de Química Física: Vicente Moliner, Rosa Llusar, Mónica Oliva, Armando Beltrán, Sixte Safont, Raquel Castillo y Sergio Martí por el entorno cálido y familiar que aportan al grupo.

A Frederik Tielens, por sus amenas e interesantes conversaciones que tuvimos en París, de las que siempre aprendía cosas nuevas.

A mis amigos de siempre: Rafael, Esteban, Sebastián, Claudio y Víctor. Aquellas personas son las que me han hecho creer que la palabra amistad perdura en el tiempo y la distancia. Gracias por vuestro apoyo incondicional.

A mis amigos Mónica, Soledad, Vicente e Israel, a los cuales les estoy profundamente agradecido por su amistad y su compañerismo. Sin duda han sido mi segunda familia durante esta etapa.

A mis amigos de París: Gerardo, Nicolás, Mourad y Estrella. Gracias por compartir todos esos momentos inolvidables que me harán recordar con mucho cariño mi estancia en París.

A mis Sobrinos: Nicolás, Juan, Vicente y Martín. Por traspasarme su alegría y hacer que mi día a día lejos de casa fuese más llevadero

A mi hermanos Eduardo, Jeannette y Joel. Gracias por su amor, confianza y constante preocupación.

A Patricia, por su amor y apoyo incondicional. Gracias por alentarme día a día a sacar las cosas adelante, por escucharme y darme ánimos en los momentos en que más lo necesitaba. Gracias por estar siempre en todo momento.

Finalmente, quisiera agradecer especial y profundamente a mis Padres. Es infinito el amor, el apoyo, la dedicación y el esfuerzo que he recibido de parte vuestra. Todo lo que pueda conseguir a lo largo de mi vida siempre tendrá mucho mérito vuestro. Este trabajo no es la excepción. ¡Gracias por todo mis queridos Viejos!

Índice

1. Introduction	15
1.1 Chemical Reactivity, a Prelude: Elementary Chemical Reactions and Reaction Mechanism	15
1.2 Born-Oppenheimer Approximation and Potential Energy Surfaces	18
1.3 Beyond Born-Oppenheimer Approximation. Approaching Potential Energy Surfaces	20
1.4 Two State Reactivity	22
2. Métodos Teóricos y Modelización	25
2.1 Concepto de Superficies de Energía Potencial: Adiabáticas v/s Diabáticas	25
2.2 Ecuaciones de Hartree-Fock	28
2.3 Metodologías Post Hartree-Fock	30
2.3.1 Método SCF Multiconfiguracional	30
2.4 Teoría del Funcional de la Densidad	31
2.4.1 Teorema de Hohenberg y Kohn	32
2.4.2 Teorema Variacional de Hohenberg y Kohn	34
2.4.3 El Método de Kohn-Sham (KS)	34
2.4.4 Aproximación de la Densidad Local	36
2.4.5 Aproximaciones de Gradientes Generalizados	36
2.4.6 Funcionales Híbridos	36
2.5 Formalismo de Sistemas de Capa Cerrada	37
2.5.1 Aplicaciones de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA). Ecuaciones de Roothaan-Hall	37
2.6 Sistemas de Capa Abierta en Hartree-Fock	38
2.7 La Aproximación Broken-Symmetry	41
2.8 Función de Localización Electrónica ELF	41
2.9 Localización de Puntos de Cruce entre dos Superficies de Energía Potencial	43
2.10 Teoría, Experimento y Computación	44
2.11 Modelización en Catálisis Heterogénea	46
3. Objetivos	51
4. Resultados	55
4.1 Caso de Two State Reactivity en Química Orgánica	55
4.1.1 Estudio del mecanismo de apertura del biciclo 1H-biciclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-ona para dar 4-oxociclohexa-2,5-dienilideno	55
4.1.1.1 Introducción	55
4.1.1.2 Metodología de cálculo	56
4.1.1.3 Resultados y discusión	57
i) Energías y MECP	58

ii) Camino de reacción y SOC	59
iii) Análisis de aromaticidad de los diferentes carbenos como productos de la reacción	62
4.1.1.4 Conclusiones	62
4.2. Casos de Two State Reactivity en Catálisis Heterogénea	65
4.2.1 Oxidación selectiva de metanol a formaldehído en óxidos de vanadio en condiciones hidratadas y soportadas	65
4.2.1.1 Introducción	65
4.2.1.2 Metodología de cálculo y modelos	68
4.2.1.3 Resultados y discusión	70
i) Adsorción de metanol	70
ii) Análisis vibracional	73
iii) Análisis ELF	76
iv) Obtención de formaldehído a través de caminos de reacción con cruces de estado	78
v) Impacto del método de usado	83
vi) Efectos del spin-crossing en la cinética de la reacción	84
vii) Comparación entre caminos de reacción	85
viii) Formación simultánea de H_2 y formaldehído	86
ix) Cinética y comparación entre resultados experimentales y teóricos para catalizadores VO_x/TiO_2	89
4.2.1.4 Conclusiones	92
4.2.2 Estudio teórico de la deshidrogenación de metanol en óxidos de vanadio soportado en TiO_2	95
4.2.2.1 Introducción	95
4.2.2.2 Metodología y modelo	96
4.2.2.3 Resultados y discusión	96
i) Disociación y adsorción de metanol	97
ii) Exploración de los caminos de reacción.	99
4.2.2.4 Conclusiones preliminares	102
4.3 Casos de Two State Reactivity en Química Inorgánica	105
4.3.1 Estudio teórico de la reacción de hidrogenación de clusters MO_2 ($M = Ti, Zr$ y Hf) en fase gas	105
4.3.1.1 Introducción	105
4.3.1.2 Metodología de Cálculo	106
4.3.1.3 Resultados y Discusión	107
i) Validación de la metodología	107
ii) Activación de hidrógeno molecular	109
iii) Competición entre mecanismos	111
4.3.1.4 Conclusiones	118
5. Summary and Outlook	119
6. Referencias	123
7. Anexos	133
7.1 Publicación 1	137
7.2 Publicación 2	147
7.3 Publicación 3	157
7.4 Publicación 4	169
7.5 Publicación 5	179
7.6 Publicación 6	199
7.7 Publicación 7	227

A mis Padres y Hermanos
A Patricia

Podrán cortar todas las flores, pero no podrán detener la primavera.

Pablo Neruda

1.1 Chemical Reactivity, a Prelude: Elementary Chemical Reactions and Reaction Mechanism

The central aim in chemical reactivity is to understand and rationalize the elementary reaction steps which involve a chemical process. In every elementary step, a transformation takes place from one minimum representing the reactants (**R**) to another energy minimum characterized by products (**P**), via an energy maximum, corresponding to transition state (**TS**).^[1] The sequence of bond making/forming processes by which the chemical process takes place is known as reaction mechanism. This concept plays a major role in chemistry and represents a synthesis of our understanding of the way in which **R** lead to **P**. In other words, the reaction mechanism is associated to the way in which different topological changes in the bonding structure of **R** and **P** are correlated as the reaction proceeds. At the macroscopic level of description, the reaction mechanism consists on the description of the participating species, i.e **R**, **P**, possible intermediate (**I**) and catalyst if it has participated, and the connectivity of these species due to chemical reactions. Obtaining a plausible reaction mechanism consists in four well defined stages: (i) identifying individual chemical species, either by physical or by chemical means, (ii) isolating the species contributing to one elementary reaction step in the system, (iii) determining the stoichiometry of that step, and (iv) determining the kinetics. Additionally, a chemical reaction can be also associated with transformations of energy which usually are represented as a one dimensional energy diagram illustrating the progress of **R** towards **P** as the reaction proceeds (see Figure 1.1). This figure depicts a stepwise process, where there are two elementary chemical steps from **R** towards **P** via the corresponding **I**, and two transition states, **TS1** and **TS2**. The activation energies E_1^\ddagger and E_2^\ddagger are usually provided by thermal energy kT being k the Boltzmann constant, and T the temperature. In order to obtain this representation it is necessary to: (a) determine the free-energy profile, (b) observe the **TSs** experimentally or theoretically, and (c) find **TSs** models that match the both experimental and theoretical data.

One step further to reach a deeper insight is the nature of the corresponding reaction mechanism at microscopic level. In this sense, gas-phase chemistry can provide information about the intrinsic reactivity of the molecule or reactive system

1. Introduction

in question due to that fact that it is not affected by effects of solvents or aggregation phenomena and at the same time it allows experimental chemists to exercise some control over initial and final stages of participating species using modern laser technology. Thus, femtochemistry and attosecond chemistry techniques have been applied to chemical reactions ranging in complexity from bond breaking in diatomic molecules to dynamics in larger organic and biological molecules, providing new insight into the understanding of fundamental chemical processes.^[2-7]

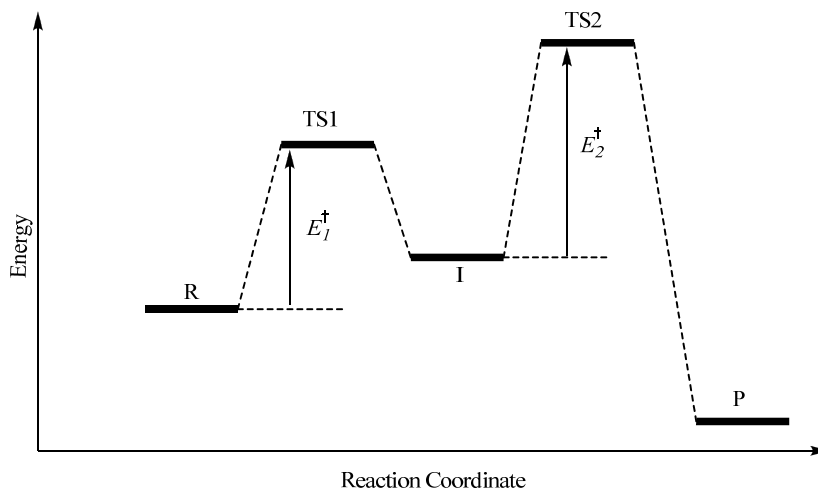


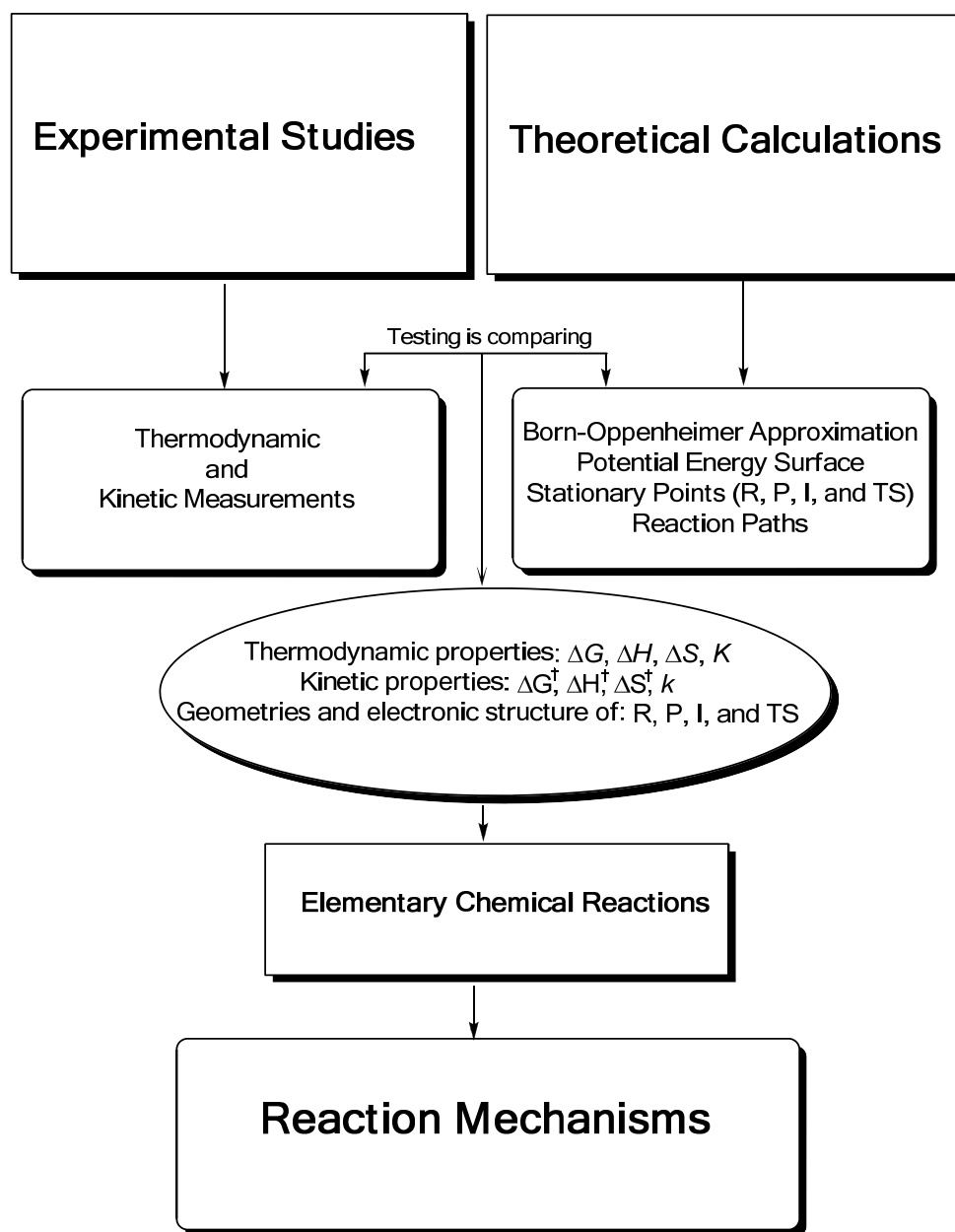
Figure 1.1 Representation of energy profile of chemical reactions

Nowadays, the methods and techniques of theoretical and computational chemistry (TCC) have witnessed a great deal of research to study the energetic of chemical reactions^[8] and has found its way into the everyday work of many experimental chemists. The exponential increase in computational processor speed, the development of novel computational architectures, together with the tremendous advances in the methods and techniques of TCC that have emerged over the past two decades have led to unprecedented advances in our ability to probe the fundamental chemistry that occurs in complex chemical reactions, i.e. both gas phase and condensed media, including homogeneous, heterogeneous and enzyme catalysis can be achieved.^[9] Current and emerging research areas in electronic structure theory promise to greatly extend the scope and quality of quantum chemical computations, and the past 15 years have seen major advances in electronic structure theory. Together, these advances have made electronic structure theory an increasingly important part of modern scientific research. For example, chemists proposing reaction mechanisms are now generally expected to provide supporting evidence from quantum chemistry computations. In spite of recent progress, there remains ample room for innovation and improvement in electronic structure theory.

Before embarking on the details, it is necessary to make a few general observations on experimental studies and theoretical calculations. From an experimental point of view, both thermodynamic and kinetics measurements themselves should not be regarded as a theory but rather a loose-knit collection of ideas, incorporating the main theories of thermodynamics and kinetics, respectively.

It occupies an area between, but overlapping with, several branches of chemistry (not just physical). As a quick illustration of its use, thermochemical kinetics can take rate measurements and use them to obtain entropies and enthalpies via equilibrium constant values. It may be regarded as being at the interface between “chemical reactivity” and “structure”. This will be also of interest to quantum chemical theoreticians. Theoretical calculations permit also an understanding of the thermodynamics and kinetics of a given chemical reaction, as it will be presented along the next sections. As it has been remarked by Marcus:^[10, 11] “is that experiments are primary, often the source of new theory, and that the interaction of theory and experiment is paramount, each stimulating the other”. This fact has been emphasized by Johnson,^[12] discussing how the two sides of physical chemistry have necessarily developed together, and looks at how their synergy dictates the direction of contemporary research (see Scheme 1.1). Firstly, the Born-Oppenheimer approximation (BOA) that allows to treat the electronic structure of molecules very accurately without worrying too much about the nuclei. Then, the notion of potential energy surface (PES) appears and the localization and characterization of the stationary points on PES allow finding the minima (R, P, I, and the saddle point of index one corresponding to TS). From the minimum energy path connecting these stationary points, the elementary chemical reactions and the reaction mechanism can be displayed as one dimensional energy profile as the reaction proceeds, see Figure 1.1. The corresponding thermodynamic and kinetic properties as well as the geometries and electronic structures can be calculated, and compared with experimental data if it available. Alternatively, PESs from quantum chemical calculations can be turned into thermodynamic data and to be used to predict equilibria and rates in systems of practical interest. Or again, mechanisms in complex systems can be analysed to ask whether the values of rate constants for individual steps are reasonable, in terms of kinetic theories and what is known about the reaction energetics. This can lead to a focus on a key elementary reaction step where kinetic data are lacking, but for which available energetic quantities (*e.g.* a bond dissociation energy) can lead to a reasonable estimate. Sometimes from such considerations new information emerges about the structure and energetics of intermediates. Thermochemical kinetics tries to paint a broad brush picture, establishing patterns, both in thermodynamic data (entropies, enthalpies of formation) and in kinetic data (Arrhenius factors, activation energies) and seeking useful generalisations, it tries to keep special cases to a minimum. It has been applied to an enormous range of chemical systems, molecular, free radical, ionic, both in solution and in the gas-phase. Because of the complexities of solvent interactions it works best in the gas-phase. Its strength and merit lies in this broadness since the implication is that patterns do exist.

In summary, understanding chemical reaction mechanisms involves: i) calculating the relative energies and electronic structure of the stationary points on PES, ii) examining the intervening species along the reaction progress. This implies detailed knowledge of the reaction mechanism and how the reaction barrier can be changed to improve stereoselectivity, increase product yield, or suppress undesirable side reactions.



Scheme 1.1

1.2 Born-Oppenheimer Approximation and Potential Energy Surfaces

A chemical rearrangement occurs when atoms in a molecule change their specific arrangement. The forces operating on the atoms determine the path of this motion. The time scale of chemistry is therefore the time scale for the motion of atoms.^[13, 14] The vast majority of quantum chemical calculations is done in the framework of the BOA^[13, 15-18] which is based on the observation that the nuclei are

much heavier than the electrons and move hence much more slowly, such that the electrons see the nuclei in their instantaneous positions, while the nuclei see the average position of the electrons at the same time that specify the potential energy and hence the forces. Thus, the electron dynamics can be analyzed in the field of stationary nuclei and, then it is possible to introduce the concept of an electronic Hamiltonian and the concept of PES emerges.^[19] In this sense, adiabatic surfaces are defined within the BOA by the energy (eigenvalue) of a given solution of the electronic Schrödinger equation at each geometry. Such solutions are obtained by using the full electronic Hamiltonian, that is, including kinetic energy, Coulomb, scalar relativistic and spin-orbit terms. In the BOA, the system is confined to be in a single stationary electronic state, and if this confinement is strict, then there is no electronic time scale that is relevant to chemistry. Consequently, during a chemical rearrangement, the motion of the atoms can be accompanied by a reorganization of the electronic structure.^[20] However, it is the motion of the nuclei that sets the time scale because the electronic reorganization exactly tracks the shifts in the positions of the nuclei. As the heavier nuclei move, the light electrons immediately adapt. Thus, this approximation can be considered as static representation of the corresponding chemical reactions and without this approximation, most molecular problems become difficult or impossible to solve analytically.

Considering the BOA, the reactive systems move from the reactant minimum on the PES through TSs and intermediates to the product minimum. The determination of the ground-state and excited-state PESs and also associated stationary electronic states for a molecular system requires the choice of a set of internal coordinates for the nuclei to estimate energies at intermediate geometries. Each PES exhibits considerable structure for a polynuclear molecular system and often provides attractive pictures with local minima corresponding to stable species and TSs serving as gateways for the system to move between such minima, commonly along minimum-energy paths. Then, the ability to construct such PES is dependent of the BOA. Thus, a visual representation of the chemical rearrangements appears, and therefore is the key to molecular level to understand the chemical reactivity.^[21, 22]

On the other hand, one of the most exciting developments in TCC is the ability to predict the rate coefficients of chemical reactions. In this sense, transition state theory (TST) has provided reasonably good results, even in its simplest forms. However given this paradigmatic role of TST in understanding chemical reactivity, it is perhaps not surprising that chemists become much less confident when discussing processes to which TST cannot be directly applied, for example spin-forbidden reactions, that is, reactions in which a change of spin state takes place and more than one PES is needed in order to describe the chemical process of reactants to products. Nevertheless, it is important to recognize that TST has been criticized since their initial formulations. As an example, we can select the comment by Smith^[23] in 1969:

“I believe that calculations based on a single-potential energy surface will be of very limited usefulness in the real world of chemically reacting systems, and that electronic transitions between a multiplicity of states are likely to play a very large role in such events.”^[24-26] Even where adiabatic calculations with a single potential

surface are valid, it is desirable to demonstrate their validity, and this can only be done in the framework of a theory which takes proper account of all the couplings between states that may exist, so that they can be evaluated and proved to be small. If these couplings are strong, quantum effects associated with such nonadiabatic behavior may prove to be one of the most important features of many chemical reaction processes. Probably such quantum effects will turn out to be more important than the quantum effects associated with barrier leakage and vibrational zero-point energy that are often discussed in connection with the movement of systems over adiabatic surfaces.”

This sentence is now particularly interesting because it is evident from the analysis of the current bibliography that a deeper understanding of chemical reactivity implies taking into account the crossing between two or more PES of different spin multiplicities. The discussion of reaction mechanisms and pathways is usually based on a single PES: starting from the reactant minimum, the reactive system moves through a TS and proceeds further to intermediates and/or product minima. In a classical representation of chemical reaction involving (closed-shell) ground states of reactants and products, the electron spin is a negligible quantity, influencing neither the efficiency nor the selectivity of a transformation. Although this concept represents only one aspect of chemical reactivity, it has proven to be a useful tool in rationalizing the greater part of reactions. The success of this concept and its justification, especially organic chemistry, lies on the fact that organic species generally possess low-spin ground states, and their reactions proceed on a single energy surface (single-state reactivity, SSR). However, the number of exceptions is constantly increasing and calls the former general statement into question. This topic is gaining some traction, slowly, as experimental data and theory-based models have provided grounds for reconsideration. Spin multiplicity plays an important role in determining the reaction mechanisms and rate constants have a more important role in chemistry than it was previously recognized and finding unambiguous evidence for rationalizing chemical reactivity. Then, the concept of spin-forbidden reactions can be changed to spin-drive reactions in some cases.

1.3 Beyond Born-Oppenheimer Approximation. Approaching Potential Energy Surfaces

The foundation of modern quantum chemistry is based on the BOA and, as it is well known that states of the same symmetry cannot cross over but rather repel each other and a descending curve of interaction of a high state, will approach an ascending curve of a lower one only to repel each other before they meet. This phenomenon is known as an “avoided crossing”,^[27] quantitatively formulated the non-crossing rule in 1929 proving a theorem initially proposed by Hund.^[28] However, the adiabatic BOA fails in the case of close-lying electronic states, known as electronic near degeneracies. It is well established that electronically excited states play crucial roles in a variety of chemical phenomena. Even when the initial or final states are not excited states, in many cases they play important roles in the midst of chemical processes. Non-adiabatic chemical reactivity can be defined as

chemical processes in which excited electronic states are involved or transitions among two or more electronically adiabatic potential energy surfaces, which are called “non-adiabatic transition”.^[29, 30] Since such a transition cannot be described by classical mechanics, non-adiabatic transition is a quantum mechanical effect. These electronic states can be of the same spin multiplicity, as it occurs in conical intersection (CI), whereas if the states have different spin symmetries those lead to intersystem crossing (ISC).

The failure of BOA to treat the above cases can be associated to the nonvanishing derivative coupling $F_{ij} = \langle \Psi_i | \nabla_Q | \Psi_j \rangle$ between two adiabatic electronic states Ψ_i and Ψ_j , where ∇_Q is the gradient of the nuclear coordinate space. Thus, these regions provide crucial conduits by which products in their electronic ground states can be formed via excited states of some previous stationary structures, such as R, TS and/or I.

In the last years, the study and characterization of nonadiabatic processes^[31] has received much attention. Thus, the recent interest from both theoreticians and experimentalists in studying nonadiabatic dynamics and its manifestation in molecular spectroscopy when the nuclear motion is ruled by two or more PESs, has demonstrated the importance of such processes. Additionally, the precision of the modern theoretical methods has increased considerably due to the development of the techniques in electronic structure theory. It permits a cooperative progress between experiments and first principles theories which motivate the interest concerning nonadiabatic effects.

The representation of PESs and their interstate interactions has long been a goal of TCC.^[32-41] The work developed by the groups of Yarkony,^[42] Ruedenberg and co-workers,^[43] and Robb and co-workers^[44, 45] has shown both that CI and ISC are a very common feature of PES. As a result of that, presently, one can use techniques and algorithms that permit the determination of those geometries for which CI and ISC appear for in vacuo systems.

Many important reactions occur on several PESs, comprising a variety of cases, which still require formidable theoretical and computational efforts^[31, 46-69] even recently the interest has been shifted to the study of processes in solution^[70-72] or taking into account the environment.^[73, 74]

As it was previously mentioned, the description of chemical reactivity has been principally based on the paradigm of spin conservation, specifically that the rate-limiting step takes places on a single PES of uniform spin. These reactions can be classified in terms of SSR. However, recently Shaik and co-workers^[75] have proposed a new concept to describe chemical reactivity in organometallic chemistry, namely, two state reactivity (TSR), which is defined as follows: “A thermal reaction which involves spin crossover along the reaction coordinate from reactants to products needs to be described in terms of two-state reactivity, if product formation arises from an interplay of spin inversion and the respective barrier heights on both spin surfaces”.^[75] The concept of TSR has been extended to multi state reactivity (MSR)^[76] because of the evidence both experimental proofs and theoretical mechanistics aspects of some bioinorganic enzymatic reactions which involve more than two electronic states.^[77-79] TSR and MSR concepts have emerged in response to

intriguing experimental data, which have indicated that oxygenation reactions by enzymes like P450 and synthetic transition metal-oxo reagents behave as though more than one oxidant species were involved in the process.

TSR (or MSR) is a governing factor in many reactions when the adjacency of excited-state surfaces makes it necessary to expand the single-surface representation. The transition probability between the surfaces of different multiplicities is of the same fundamental importance as TSs are, their entropic requirements, and the associated barrier heights in the classical kinetic model. Then, the changes in bonding that drive chemical reactions can occur either through the adiabatic variation of the electronic wavefunction with nuclear configuration or through nonadiabatic changes in electronic state.

1.4 Two State Reactivity

During a chemical reaction, if the ground state of the products has a different spin state than that of the reactants, such reaction is referred to as spin-forbidden, since in the absence of spin-orbit coupling (SOC), passing from a PES of one spin to another of different spin is forbidden and does not happen.^[80] However, the term “forbidden” is not always the most appropriate one, since the spin-forbiddenness becomes less forbidden when the electrons responsible for the spin-change are mainly localized in heavy elements present in reactants or products.^[81] Spin-forbidden reactions are an important class of nonadiabatic reaction, in this sense that are fairly common in photochemistry but also in thermal. This process, particularly, is more significant in chemical reactions involving biradicals,^[82] radical pair intermediates^[83] chemistry and organometallic chemistry.^[69, 75, 81, 84] Thus, thermal reactions that include more than one spin PES are becoming the topic of increasing interest,^[75, 81] therefore it is useful to have a general model to rationalize reactivity in such cases.

Consequently, the spin-forbidden reactions occur on more than one PES requiring the system to hop from the one PES corresponding to the initial spin state onto that corresponding to the product state for reaction to occur. In fact, in some cases, reactions may require more than one hop, for example if the mechanism involves an intermediate with a different spin state to that of both the reactants and the products. This means that a reaction can be spin-forbidden even if reactants and products have the same spin state if more than one spin change occurs.

The regions where PES of the reactants and products spin states cross one another are called MECP (Minimum Energy Crossing Point). Note that MECPs are not stationary points on either PES, but are stationary points in the 3N-7dimensional seam of crossing.

PES can be of two types: adiabatic or diabatic. Adiabatic surfaces are defined with the BOA as previously was mentioned, and diabatic surfaces come from the Schrödinger equation solved using an Hamiltonian from which one or more terms have been omitted, in particular the SOC. Thus, the spin forbidden reactions can be then described in terms of diabatic surfaces, as sudden changes in spin state, or in terms of adiabatic surfaces, as sudden hops from the lower adiabatic

surfaces to the upper one. From the diabatic point of view, for reaction to take place SOC must induce a hop from surface 1 to surface 2 as the system goes through the crossing region. Hops can occur at any position along the reaction coordinate, but they are more likely in the small region around the crossing point where the two surfaces are close in energy.^[8,51] Thus, if the SOC is virtually zero, the probability of spin inversion (P_{SI}) is negligible, and SSR mechanism predominates. As well, if coupling between the spin surfaces has unit efficiency, i.e. $P_{\text{SI}}=1$, the crossing is completely avoided, resulting again in an adiabatic surface which can be described by SSR mechanism. Only if P_{SI} is moderate, then TSR mechanisms play a role. Given that SOC is large for heavy elements, TSR is primarily expected for 3d transition metals, and perhaps also for the 4d block; for 4f, 5d, and 5f elements $P_{\text{SI}}=1$ is assumed. On the other hand, in chemical reactions of polyatomic molecules comprised exclusively of light atoms, ISC can be quite efficient despite the necessarily small SOC constant values (less than 100 cm^{-1}).

In this way, the main element of TSR mechanisms is that it provides a new kinetic scenario for reactions which proceed at thermal energies and is thereby valuable for all branches of chemistry. Specifically, when spin inversion contributes to the rate equation, the reactions may not anymore obey Arrhenius-type kinetics or RRKM-type descriptions, since the temperature dependence of spin inversion and passage over a (classical) barrier may operate in opposite directions. Spin inversion is basically a matter of lifetime of the reactant complex, and the latter decreases upon increasing temperature. Thus, inverse temperature dependencies can be considered as typical features, though they are certainly not unique to TSR.

In the case of transition metal cations it is particularly interesting to explore TSR mechanisms^[7,5, 86-95] which involve the crossing between low- and high-spin PES has been suggested to influence the reaction products distribution, and sometimes play an important role in the kinetic of reactions. Among other interesting aspects, these reactions can constitute simple models for analyzing some of the electronic factors which could be relevant in the competition among reaction paths leading to different products.

Métodos Teóricos y Modelización

2.1 Concepto de Superficies de Energía Potencial: Adiabáticas v/s Diabáticas

El concepto de superficie de energía potencial surge de a partir de la resolución de ecuación de Schrödinger independiente del tiempo dentro de la BOA. Desacoplar el movimiento electrónico del nuclear, permite que el Hamiltoniano total de un sistema molecular pueda ser descrito como la suma de: un Hamiltoniano nuclear y otro electrónico. Este último dependerá paramétricamente de las coordenadas nucleares.

La aproximación se basa en el hecho de que la masa del núcleo es mucho mayor que la del electrón, tal que, los electrones ven al núcleo en su posición instantánea mientras que el núcleo ve una posición promedio de los electrones y al mismo tiempo determina su energía potencial y, por ende, las fuerzas.

Así, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo corresponde a,

$$H(r, R)\Psi(r, R) = W\Psi(r, R) \quad (2.1)$$

donde r indica las coordenadas electrónicas y R las coordenadas nucleares. De esta manera el Hamiltoniano puede expresarse de la siguiente forma:

$$\hat{H}(r, R) = T_N(R) + T_e(r) + V_{Ne}(r, R) + V_{NN}(R) + V_{ee}(r) \quad (2.2)$$

Utilizando teoría de perturbaciones, el Hamiltoniano puede escribirse de la siguiente manera:

$$\hat{H}(r, R) = H^0 + H' \quad (2.3)$$

en donde,

$$H^0 = T_e(r) + V_{Ne}(r, R) + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) \quad (2.4)$$

y

$$H' = T_N(R) \quad (2.5)$$

siendo,

$$W = W^0 + W' \quad (2.6)$$

y para la función de onda,

$$\Psi = \Psi^0 + \Psi' \quad (2.7)$$

Así la ecuación de Schrödinger de orden cero será,

$$H^0(r, R)\Psi^0(r, R) = W^0(R)\Psi^0(r, R) \quad (2.8)$$

y la de orden uno será,

$$H'(r, R)\Psi^0(r, R) + H^0(r, R)\Psi^1(r, R) = W^1(R)\Psi^0(r, R) + W'(R)\Psi^0(r, R) \quad (2.9)$$

en donde el valor de la energía de orden cero, $W^0(R)$, es la energía del sistema para una configuración de núcleos fijos. De esta forma, la ecuación de Schrödinger depende paramétricamente de la posición de los núcleos y utiliza como única variable la posición de los electrones. La ecuación (2.8) recibe el nombre de ecuación electrónica, la cual describe el movimiento de los electrones en un campo en donde los núcleos están fijos. Por lo tanto la energía total de un sistema molecular para una configuración nuclear fija es:

$$E(R) = E_e(R) + \sum_{i>j} \frac{Z_i Z_j e^2}{R_{ij}} \quad (2.10)$$

La función de onda de orden cero, se puede expresar como funciones de estado electrónicas, de esta forma:

$$H^0(r, R)\psi_\mu(r, R) = E_\mu(R)\psi_\mu(r, R) \quad (2.11)$$

Además, como estas funciones forman una base completa, se pueden utilizar para la ecuación (2.1). De esta forma podemos expresar la función de onda Ψ de la siguiente manera:

$$\Psi(r, R) = \sum_\mu \chi_\mu(R)\psi_\mu(r, R) \quad (2.12)$$

en donde $\chi_\mu(R)$ es el coeficiente del desarrollo, que sólo depende de las coordenadas nucleares, las cuales son constantes en la determinación de $\psi_\mu(r, R)$. Por otro lado, si reemplazamos la ecuación (2.12) en la ecuación (2.1) y multiplicamos por $\psi_\nu^*(r, R)$ e integramos sobre las coordenadas electrónicas, obtenemos:

$$[T_N(R) + E_v(R)]\chi_\nu(R) + \sum_\mu (\langle \psi_\nu | T_N | \psi_\mu \rangle \chi_\mu - \langle \psi_\nu | \nabla_R | \psi_\mu \rangle M^{-1} \nabla_R \chi_\mu) = W \chi_\nu(R) \quad (2.13)$$

Al admitir que la función de estado electrónica no cambia y que Ψ varía lentamente con el movimiento de los núcleos, podemos asumir que el segundo y el tercer término de la ecuación (2.13), pueden ser omitidos, por lo que la ecuación se reduce a:

$$[T_N(R) + E_v(R)]\chi_\nu(R) = W \chi_\nu(R) \quad (2.14)$$

De esta manera, la ecuación anterior nos muestra que los coeficientes son los vectores propios. Ésta es la llamada ecuación nuclear que describe el movimiento de los núcleos en un campo con potencial $E(R)$. Esta es la razón por la cual $E(R)$ es llamada superficie de energía potencial

Por otro lado, la BOA se utiliza en los cálculos de estructura electrónica, sin embargo no es una aproximación adecuada en los casos en que la separación del movimiento nuclear del movimiento electrónico no es válida. En la ecuación (2.13) el término $\langle \psi_v | \nabla_R | \psi_\mu \rangle$ no siempre puede despreciarse, ya que

$$\langle \psi_v | \nabla_R | \psi_\mu \rangle = \frac{\langle \psi_v | \nabla_R H^0 | \psi_\mu \rangle}{E_\mu - E_v} \quad (2.15)$$

puede tener un valor elevado, como por ejemplo, cuando el denominador tiende a cero. Esta situación ocurre cuando dos superficies correspondientes a dos estados electrónicos diferentes se aproximan (degeneración o cuasi-degeneración).

En las zonas donde la BOA no es válida, el concepto de PES no tiene sentido y los movimientos nucleares y electrónicos deben describirse simultáneamente.

Las funciones de estado que dan lugar a que el término de la ecuación (2.15) sea nulo, dan origen a superficies de potencial adiabáticas (por el contrario, en el caso en el que la BOA no se cumpla, se denominan superficies diabáticas).



Figura 2.1 Perfiles de energía potencial. a) Adiabáticos b) Diabáticos.

2.2 Ecuaciones de Hartree-Fock

La función de onda de N electrones puede ser descrita a través de un determinante de Slater, para el cual tiene asociado un conjunto de espín-orbitales $\{\chi_a\}$. Este determinante de Slater garantiza la indistinguibilidad de los electrones además del intercambio electrónico. Así la función de onda de N electrones puede ser descrita de la siguiente manera:

$$|\Psi_0\rangle = \Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

De acuerdo con el principio variacional, los mejores espín-orbitales son aquellos que minimizan la energía electrónica, obteniendo la siguiente expresión para la energía,

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \quad (2.17)$$

Sí los espín-orbitales son un conjunto ortonormal de manera que $\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}$. Entonces, esta ecuación contiene los mejores espín-orbitales para las ecuaciones integro-diferenciales de Hartree-Fock (HF),

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} [\int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1}] \chi_a(1) - \sum [\int dx_2 \chi_b^*(2) \chi_a(2) r_{12}^{-1}] \chi_b(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \quad (2.18)$$

siendo,

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.19)$$

El primer término de la ecuación (2.19) corresponde al operador de la energía cinética de los electrones y el segundo corresponde al operador de atracción entre el núcleo y cada electrón. Los dos últimos términos del lado derecho la ecuación (2.18) corresponden al término de la interacción coulombica de dos electrones y al término de intercambio el cual surge de la naturaleza antisimétrica de la función de onda respectivamente.

El término de Coulomb en las ecuaciones de HF, posee la siguiente expresión:

$$v_a^{coul}(1) = \sum_{b \neq a} \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (2.20)$$

De esta forma, el electrón 1 está sujeto a un potencial promedio generado por el electrón 2 en todo el espacio. El término que aparece en el sumatorio, $b \neq a$, permite que se obtenga el potencial promedio entre los N-1 electrones que participan en el sistema. Por lo tanto, es conveniente definir un operador de Coulomb como,

$$j_b(1) = \int dx_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (2.21)$$

el cual representa el potencial promedio local de un punto en el espacio producto del electrón que se encuentra en χ_b . Así, podemos escribir la ecuación de HF como una ecuación de valores propios,

$$[h(1) + \sum_{b \neq a} j_b(1) - \sum_{b \neq a} k_b(1)] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (2.22)$$

en donde se ha introducido el operador de intercambio que está actuando sobre el espín-orbital χ_a de la siguiente manera:

$$k_b(1) \chi_a(1) = \left| \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right| \chi_b(1) \quad (2.23)$$

Los términos de Coulomb y de intercambio pueden ser expresados de la siguiente manera:

$$v^{HF} = \sum_b j_b(1) - \sum_b k_b(1) \quad (2.24)$$

por lo que el operador de Fock puede ser escrito de la siguiente forma:

$$f(1) = h(1) + v^{HF}(1) \quad (2.25)$$

Así, la ecuación de HF,

$$f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a |\chi_a\rangle \quad (2.26)$$

es una ecuación donde los espín-orbitales son las funciones propias y la energía como valor propio. La resolución exacta de esta ecuación diferencial corresponde a los espín-orbitales exactos y sólo es válida para átomos. Normalmente se introduce una expansión de funciones de base para los espín-orbitales con el objeto de resolver el conjunto de ecuaciones matriciales que describirán al sistema. Sólo cuando se utilice un conjunto de bases completo, se obtendrá una aproximación cercana a la resolución exacta de las ecuaciones de HF.

2.3 Metodologías Post Hartree-Fock

La función de onda HF electrónica se expresa como un producto antisimetrizado de espín-orbitales y la energía se calcula aplicando el teorema variacional. En este método, los electrones se mueven en un campo de potencial promedio creado por los electrones restantes, por tanto el movimiento de uno de los electrones depende del resto. En consecuencia, el movimiento de los electrones está correlacionado entre ellos.

En el método de HF es interesante analizar las limitaciones que posee, como la probabilidad simultánea de que el electrón 1 esté en $d\vec{r}_1$ y el electrón 2 en $d\vec{r}_2$. Para un determinante de Slater de dos electrones con espín contrario se puede demostrar que la densidad de probabilidad es:

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = |\psi_1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_2(\vec{r}_2)|^2 \quad (2.27)$$

La probabilidad de que un electrón se encuentre en cierta parte del espacio es independiente de la posición del otro electrón y, por tanto, el movimiento de los dos electrones no está correlacionado. Puede demostrarse que $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \neq 0$, puesto que existe una probabilidad finita que dos electrones con espín contrario se encuentren en el mismo punto del espacio. Por otro lado, dos electrones con espín paralelo, la probabilidad de encontrarlos en el mismo punto en el espacio es cero. Así, en un determinante de Slater el movimiento de los electrones de igual espín está correlacionado. Esto recibe el nombre de correlación de Fermi. Consecuentemente, se denomina el agujero de Coulomb o agujero de Fermi a la región del espacio alrededor de un electrón en que la probabilidad de encontrar un electrón de espín contrario o igual, es muy pequeña.

Se define la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta no relativista y la energía HF. Existen muchos métodos que incluyen la correlación electrónica. En métodos convencionales que inician a partir de la función de onda HF se denominan métodos post-HF.

2.3.1 Método SCF multiconfiguracional

El Método MCSCF (multiconfiguration self-consistent field) puede ser considerado como un tratamiento de interacción de configuraciones (IC) donde no sólo los coeficientes de los determinantes son optimizados por el principio variacional, sino que también los orbitales moleculares (MO) son optimizados para construir los determinantes de Slater. La optimización del método MCSCF es iterativa al igual que cualquier procedimiento SCF. Sin embargo este procedimiento no garantiza que la solución encontrada por el método MCSCF corresponda a un mínimo de energía como función de los coeficientes de los MO. Por otro lado, las funciones de onda MCSCF son por una parte mucho más difíciles de converger y por otra son más propicias a converger en soluciones que no corresponden a

mínimos de energía. De esta forma, los métodos MCSCF son poco utilizados para calcular la totalidad de las energías de correlación, puesto que la optimización de los orbitales generalmente no mejora la correlación, y por lo tanto es más eficiente incluir un número mayor de determinantes de Slater y mantener los orbitales fijos si el objetivo es mejorar la correlación del sistema (esto corresponde al procedimiento de interacción de configuraciones (IC)). De esta forma, el mayor problema con los métodos MCSCF es seleccionar las configuraciones necesarias respecto a las propiedades interesadas en calcular.

Una de las aproximaciones más conocidas que mejora los cálculos MCSCF, es el método CASSCF (complete active space self-consistent field). Aquí la selección de las configuraciones se hace agrupando los orbitales en activos e inactivos. Los MO activos serán los más altos ocupados y algunos más bajos desocupados que se obtienen a partir de un simple cálculo HF. Los orbitales inactivos poseen números de ocupación 0 ó 2, es decir, doblemente ocupados ó vacíos. Con los MO activos se realiza una IC completo y todas las propiedades de simetría deben ser adaptadas manualmente. Si varios puntos en la PES son calculados, entonces el espacio activo MCSCF debería incluir a todos aquellos orbitales que cambian significativamente, ó en los cuales la correlación electrónica se espera que cambie. La notación común para este tipo de cálculos es CASSCF(n,m), donde n indica el número de electrones que son distribuidos en todas las formas posibles en los m orbitales correspondiente al espacio activo.

El método CASPT2 considera a la función de onda MCSCF como función onda de orden cero y luego aplica la teoría de perturbaciones (Moller-Plesset) generalizada. La función de onda más comúnmente utilizada para este propósito es la función de onda CASSCF. La inclusión de las correcciones de energía hasta orden 2 origina el método CASPT2 (teoría de perturbaciones de segundo orden de espacio activo completo). El método CASPT2 ha dado buenos resultados similares a los obtenidos con los cálculos MRCI (multireference configuration interaction), pero con un esfuerzo computacional menor.

2.4 Teoría del Funcional de la Densidad

La función de onda electrónica de una molécula de n -electrones depende de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de espín. Debido a que el Hamiltoniano contiene términos de uno y dos electrones, la energía del sistema se puede describir como integrales que consideran solamente seis coordenadas. De esta forma, la función de onda contiene más información de la que necesita además de carecer de un sentido físico. Es por esto que se inició la búsqueda de funciones que implicaran menos variables que la función de onda y que permitieran calcular la energía y otras propiedades moleculares.

En la década de los sesenta, Pierre Hohenberg y Walter Kohn^[96] demostraron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades estaban determinadas por la densidad de probabilidad electrónica. Por consiguiente, se establece que la energía del sistema es un funcional de la densidad

$E_0 = E_0[\rho_0]$. Así, la teoría del funcional de la densidad, DFT, permite calcular la energía y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 .

2.4.1 Teorema de Hohenberg y Kohn

La función de onda electrónica del estado fundamental Ψ_0 de una molécula de n -electrones es una función propia del Hamiltoniano puramente electrónico, el cual posee la siguiente expresión:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.28)$$

donde el término $\sum_{i=1}^n v(r_i)$ corresponde al potencial de interacción entre el electrón i y los núcleos. En DFT a este potencial se le denomina potencial externo, puesto que es el potencial que es producido por las cargas nucleares que interactúa con los electrones.

Hohenberg y Kohn demostraron que para un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad, $\rho_0(r)$, determina el potencial externo (excepto en una constante aditiva arbitraria) y además determina el número de electrones. Entonces, la función de onda del estado fundamental y la energía están determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental.

Una de las condiciones que deben cumplirse es que la densidad debe integrar al número de electrones, de manera que $\int \rho_0(r) dr = N$.

La demostración del teorema es por contradicción, de manera que supondremos que $\rho_0(r)$ determina dos potenciales externos a la vez v_a y v_b (que se diferencian en una constante). Esto implica que cada potencial da lugar a la misma densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(r)$.

Sean \hat{H}_a y \hat{H}_b los Hamiltonianos de n -electrones correspondientes a v_a y v_b respectivamente, en donde v_a y v_b no están dados necesariamente ya que pueden ser cualquier potencial externo. Sean $\psi_{0,a}$, $\psi_{0,b}$ y $E_{0,a}$, $E_{0,b}$ las funciones de onda del estado fundamental normalizado y las energías para esos Hamiltonianos, respectivamente. $\psi_{0,a}$, $\psi_{0,b}$ deben ser funciones distintas, puesto que son funciones propias de Hamiltonianos diferentes que difieren en más de una constante aditiva. Si el sistema es no-degenerado, entonces existe una única función de onda normalizada asociada a la energía exacta del sistema y por el teorema variacional cualquier función de onda de prueba dará una energía mayor que el valor exacto, de manera que podemos utilizar como función de prueba $\psi_{0,b}$ para el Hamiltoniano \hat{H}_a . Así, tenemos,

$$\begin{aligned} E_{0,a} &\leq \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a | \psi_{0,b} \rangle = \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a + \hat{H}_b - \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle = \\ &\quad \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_a - \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle + \langle \psi_{0,b} | \hat{H}_b | \psi_{0,b} \rangle \end{aligned} \quad (2.29)$$

\hat{H}_a y \hat{H}_b sólo difieren en los potenciales externos, por lo que el termino que contiene la resta de los Hamiltonianos corresponde a: $\hat{H}_a - \hat{H}_b = \sum_{i=1}^n [v_a(r_i) - v_b(r_i)]$. Reemplazando esto en la ecuación anterior, tenemos,

$$E_{0,a} \leq \langle \psi_{0,b} | \sum_{i=1}^n [v_a(r_i) - v_b(r_i)] | \psi_{0,b} \rangle + E_{0,b} \quad (2.30)$$

La ecuación (2.30) se puede escribir de otra manera, puesto que los potenciales externos son operadores de un solo electrón, por tanto,

$$E_{0,a} \leq \int \rho_{0,b}(r) [v_a(r) - v_b(r)] + E_{0,b} \quad (2.31)$$

De manera análoga si intercambiamos a por b y realizamos el mismo procedimiento, entonces obtenemos algo similar:

$$E_{0,b} \leq \int \rho_{0,a}(r) [v_b(r) - v_a(r)] + E_{0,a} \quad (2.32)$$

Así, si se suman las desigualdades de la ecuación (2.31) y (2.32), obtenemos:

$$E_{0,a} + E_{0,b} \leq E_{0,b} + E_{0,a} \quad (2.33)$$

Por supuesto, este resultado es falso, por lo que demuestra que dos potenciales externos, no pueden producir la misma densidad electrónica del estado fundamental, por lo tanto la densidad de probabilidad electrónica de estado fundamental, ρ_0 , determina el potencial externo. A su vez ρ_0 determina el Hamiltoniano electrónico molecular, la función de onda del estado fundamental, la energía y otras propiedades.

La energía electrónica del estado fundamental E_0 , es así, un funcional de $\rho_0(r)$, el cual se puede expresar como $E_0 = E_v[\rho_0]$ en donde el subíndice v denota la dependencia del potencial externo, que difiere para distintas moléculas.

Así, la energía puede expresarse como una funcional de la densidad, de manera que se obtiene la siguiente expresión:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.34)$$

donde $\bar{T}[\rho_0]$ corresponde al parte de la energía cinética, $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ es la energía de repulsión de los electrones y $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ corresponde a la energía potencial de atracción nuclear localizado en un punto r . De esta manera es posible definir la energía de la siguiente manera,

$$E_0 = \int \rho_0(r) v(r) dr + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr + F[\rho_0] \quad (2.35)$$

donde el funcional $F[\rho_0]$, definido como, $F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$, es independiente del potencial externo. El problema de la ecuación anterior es que no

es una buena vía para encontrar un valor de la energía, puesto que el funcional $F[\rho_0]$ es desconocido.

2.4.2 Teorema variacional de Hohenberg y Kohn

La demostración del Teorema de Hohenberg y Kohn, conlleva a la aparición del segundo teorema, el cual corresponde al Teorema Variacional de Hohenberg-Kohn. Para el cual demostraron que para toda función de densidad de prueba $\rho_{pr}(r)$ que satisface la condición, $\int \rho_{pr}(r) = N$ y $\rho_{pr}(r) \geq 0$ (en donde N es el número de electrones) para todo r , es válida la siguiente igualdad: $E_0 = E_v[\rho_0]$. Donde ρ_0 es la densidad electrónica verdadera del estado fundamental que minimiza el funcional de la energía.

2.4.3 El Método de Kohn-Sham (KS)

En 1965 Kohn-Sham^[97] idearon un método práctico para obtener ρ_0 y para obtener E_0 a partir de ρ_0 . Con este método es posible resolver las ecuaciones de forma exacta, pero debido a que el funcional $F[\rho_0]$ no se conoce, debe aproximarse, por tanto la formulación del método de Kohn y Sham (KS) da lugar a resultados aproximados.

Primero se considera un sistema no interactuante el cual posea la misma densidad del estado fundamental que la de un sistema de interés real en donde los electrones interactúen. Luego se divide el funcional de la energía en componentes específicos de manera de facilitar el análisis. De esta forma, la funcional de la energía posee la siguiente expresión,

$$E[\rho(r)] = T_{ni}[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)] \quad (2.36)$$

donde el término $T_{ni}[\rho(r)]$ corresponde a la energía de un sistema no interactuante, el siguiente término corresponde a la interacción nuclear de cada electrón y $V_{ee}[\rho(r)]$ es el término que corresponde a la repulsión clásica electrón-electrón. Así, los dos últimos términos de la ecuación (2.36) corresponden a la corrección de la energía cinética derivado de la naturaleza interactuante de los electrones y a todas las correcciones no clásicas de la energía de repulsión entre electrones respectivamente.

Por lo tanto, la energía se puede expresar de la siguiente manera,

$$E[\rho(r)] = \sum_i^N \left[\left\langle \chi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \chi_i \right\rangle - \left\langle \chi_i \left| \sum_k^{nucleo} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} \right| \chi_i \right\rangle \right] + \sum_i^N \left\langle \chi_i \left| \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r') dr'}{|r_i - r'|} \right| \chi_i \right\rangle + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.37)$$

en donde N es el número de electrones. La densidad para una función de onda de Slater es:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (2.38)$$

Por otro lado, si se quiere encontrar los orbitales χ que minimicen la energía, es necesario satisfacer la siguiente ecuación de autovalores,

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_k^{nucleo} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')dr}{|r_i - r'|} + V_{xc} \quad (2.40)$$

siendo,

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.41)$$

el cual corresponde al potencial de intercambio y de correlación, y es por tanto, el operador que dará el valor de la energía de correlación.

La energía de la ecuación (2.36) que se minimiza, corresponde al valor exacto de esta y por lo tanto, los espín-orbitales que de ahí surgen dan lugar a la densidad exacta del sistema.

Para determinar los orbitales de KS de un sistema no interactuante, es posible desarrollar esta idea dentro del contexto de los orbitales moleculares, para el cual se elige un conjunto de funciones de base y se determinan individualmente los coeficientes. La solución a este tipo de problemas es exactamente igual a la que se emplea para la resolución de las ecuaciones de HF, de forma que cada elemento de la matriz se puede expresar de la siguiente manera:

$$K_{\mu\nu} = \left\langle \phi_\mu \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_k^{nucleo} \frac{Z_k}{|r - r_k|} + \int \frac{\rho(r')dr}{|r - r'|} + V_{xc} \right| \phi_\nu \right\rangle \quad (2.42)$$

Así, las ecuaciones de KS están muy ligadas a las ecuaciones de HF en lo que al método de su resolución se refiere, puesto que desde un punto de vista matemático, estas ecuaciones se resuelven de forma iterativa. Sin embargo, la diferencia de las ecuaciones de HF con las de KS, es que estas últimas se pueden resolver de forma exacta. Todo lo que se necesita saber es el valor que posee E_{xc} , es decir el valor de la energía de intercambio y correlación. Por lo tanto el gran esfuerzo por desarrollar esta teoría radica en la búsqueda de un potencial de intercambio y correlación que aproxime su valor de E_{xc} a uno lo más exacto posible. En otras palabras, el método DFT optimiza la densidad electrónica y no la función de onda. Esto implica que la validez de los resultados DFT depende de cómo la propiedad que se calcula es descrita por la densidad electrónica, es decir, como esta propiedad se relaciona con la densidad electrónica. La exactitud de cualquier funcional de intercambio-correlación puede depender tanto del sistema químico estudiado como de la propiedad que se pretende obtener.

Dentro de la gama de potenciales de intercambio y correlación, es posible agruparlos en tres grandes tipos según las aproximaciones que se utilizan para estimarlos.

2.4.4 Aproximación de la densidad local

El término E_{xc} se separa en dos contribuciones,

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.43)$$

en el cual la energía de correlación posee dos términos. El primero corresponde al término de intercambio, mientras que el segundo corresponde al término de correlación. En la aproximación LDA (Local Density Approximation) se asume que este funcional sólo depende de la densidad tratada como un gas uniforme de electrones.

La expresión para el intercambio en este modelo corresponde a,

$$E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (2.44)$$

La expresión para la energía de correlación de un gas uniforme ha sido obtenida basándose en cálculos Monte Carlo.

Un caso particular de este tipo de aproximación, es cuando $E_{xc} = E_x^{LDA}$, es decir, desprecia el término de correlación. Esta aproximación da lugar al método denominado X_α que fue propuesto por Slater en 1951.

2.4.5 Aproximaciones de gradientes generalizados

Para corregir las deficiencias del método anterior LDA, el funcional de intercambio y correlación debe depender no sólo de la densidad, sino que también del módulo del gradiente de la densidad. La incorporación de este método originó los métodos GGA (General Gradient Approximations).

Estos métodos GGA parten del funcional LDA añadiendo términos de corrección de gradientes. Cabe destacar que en el año 1988, Becke (B) propuso un funcional para el intercambio y para el funcional de correlación. En 1991 Perdew y Wang propusieron el funcional PW91. Otro funcional de correlación conocido es el desarrollado por Lee Parr y Yang (LYP). La combinación del funcional de Becke con los de correlación de PW91 o LYP da lugar a los métodos BPW91 y BLYP respectivamente.

2.4.6 Funcionales híbridos

Este tipo de funcionales son aquellos que incorporan la energía de intercambio exacta de HF en el funcional de intercambio y correlación. Puesto que el potencial de intercambio de HF corresponde a un potencial no local, este tipo de funcionales híbridos son también denominados no-locales también. Uno de los funcionales híbridos más conocido es el propuesto por Becke en 1993, el cual se expresa de la siguiente manera:

$$E_{xc}^{B3} = E_x^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x \Delta E_x^B + E_c^{LDA} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (2.45)$$

en donde a_0 , a_x y a_c son tres coeficientes que se obtienen a partir de un ajuste de datos experimentales termodinámicos. A menudo, a este funcional se le adiciona el de correlación LYP, por lo que el método toma el nombre B3LYP.

2.5 Formalismo de Sistemas de Capa Cerrada

Para sistemas con un número de electrones impares existe un electrón desapareado en un orbital molecular denominando SOMO (Single Occupied Molecular Orbital), por lo que este electrón interacciona con los electrones restantes que se encuentran apareados ocupando orbitales moleculares de menor energía. Sin embargo, al resolver las ecuaciones, la interacción con el electrón alfa desapareado con cada uno de los electrones de un orbital doblemente ocupado es distinta, ya que la interacción con el electrón de su mismo espín da lugar a una integral de Coulomb y una de intercambio, mientras que la interacción con el electrón de espín contrario beta solo origina una integral de Coulomb. Este hecho produce el efecto denominado polarización de espín. Por tanto, el tratamiento de resoluciones de las ecuaciones a nivel molecular, requiere de utilizar dos tipos de tratamiento para los espín-orbitales para resolver la ecuación de Schrödinger: sistemas de capa cerrada y sistemas de capa abierta. En este apartado sólo se verá el tratamiento para las ecuaciones de HF, aunque este tipo de tratamiento no sólo es exclusivo de este método, sino que para los métodos *ab initio* y de DFT en general.

2.5.1 Aplicaciones de la combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA). Ecuaciones de Roothaan-Hall

La resolución de las ecuaciones integro-diferenciales de HF sólo es posible realizarla a sistemas atómicos y a moléculas diatómicas, puesto que para sistemas más grandes la resolución se torna muy complicada. En 1951, Roothaan y Hall propusieron expresar los orbitales atómicos como combinación lineal de un conjunto de funciones de base, las cuales están centradas en las moléculas, a los cuales se les denominó orbitales moleculares. Debido a que la resolución de este tipo de ecuaciones se puede llevar a cabo tanto para el método de HF como para el de KS, sólo se hará una descripción para el método HF.

Así, un orbital molecular está descrito entonces de la siguiente manera:

$$\psi_i = \sum_{v=1}^K c_{vi} \phi_v \quad (2.46)$$

Aplicando el operador de Fock a la ecuación (2.46) se obtiene:

$$\sum_{v=1}^K c_{vi} \hat{f}(1) \phi_v(1) = \sum_{v=1}^K c_{vi} \epsilon_i \phi_v(1) \quad (2.47)$$

Luego multiplicando la ecuación (2.47) por la izquierda por ϕ_μ^* se obtiene:

$$\sum_{v=1}^K c_{vi} \langle \phi_\mu(1) | \hat{f}(1) | \phi_v \rangle = \sum_{v=1}^K c_{vi} \varepsilon_i \langle \phi_\mu(1) | \phi_v(1) \rangle \quad (2.48)$$

Se define,

$$F_{\mu v} = \langle \phi_\mu(1) | \hat{f}(1) | \phi_v(1) \rangle \quad (2.49)$$

el cual corresponde a un elemento de matriz de Fock, y

$$S_{\mu v} = \langle \phi_\mu(1) | \phi_v(1) \rangle \quad (2.50)$$

corresponde a un elemento de la matriz de solapamiento. Reemplazando (2.49) y (2.50) en (2.48) se obtiene,

$$\sum_{v=1}^K [F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}] c_{vi} = 0 \quad (2.51)$$

La ecuación (2.51) corresponde a la ecuación de Roothaan-Hall, la cual se puede escribir como un producto de matrices:

$$FC = SCE \quad (2.52)$$

donde S es la matriz de solapamiento, E es una matriz diagonal que contiene las energías de los orbitales ε_i , C es la matriz que tiene por columnas los coeficientes c_{vi} que definen los orbitales moleculares y F es la matriz de Fock.

2.6 Sistemas de Capa Abierta en Hartree-Fock

No siempre las reacciones químicas ocurren en un único estado electrónico y más aún en único estado de multiplicidad, en tales casos la descripción del comportamiento electrónico no puede ser descrita únicamente a través de un sistema de capa cerrada. Por tanto, en la descripción de reacciones químicas que involucren cambios de estados electrónicos, se torna fundamental la utilización de una función de onda en la que cada espín-orbital sea descrito de forma única.

Al igual que en sistemas de capa cerrada, es necesario introducir un conjunto funciones de base $\{\chi_i\}$ de manera de obtener las ecuaciones análogas a las de HF para sistemas de capa cerrada. Es así, como se tiene un conjunto de funciones base,

$$\chi_i(x) = \begin{Bmatrix} \psi_j^\alpha(r) \alpha(\omega) \\ \psi_j^\beta(r) \beta(\omega) \end{Bmatrix} \quad (2.53)$$

para el cual debe cumplirse la ecuación general de HF de valores propios en término de espín-orbitales

$$\hat{f}(1)\chi_i(1) = \varepsilon_i\chi_i(1) \quad (2.54)$$

Así los electrones α son descritos a través de un conjunto de orbitales $\{\psi_j^\alpha | j = 1, 2, \dots, K\}$ y los electrones β están descritos por un conjunto de base diferente del anterior $\{\psi_j^\beta | j = 1, 2, \dots, K\}$.

Introduciendo la ecuación (2.53) en las ecuaciones de HF (2.54) se obtiene lo siguiente,

$$\hat{f}(1)\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1) = \varepsilon_j^\alpha\psi_j^\alpha(r_1)\alpha(\omega_1) \quad (2.55)$$

Puesto que los espín-orbitales de los electrones de β son diferentes, es de esperar entonces que las energías también lo sean. Por otro lado, si multiplicamos la ecuación (2.55) por $\alpha^*(\omega_1)$ e integramos con respecto a la coordenada de espín nos queda:

$$f^\alpha(1)\psi_j^\alpha(1) = \varepsilon_j^\alpha\psi_j^\alpha(1) \quad (2.56)$$

Del mismo modo obtenemos las ecuaciones para los electrones con espín β ,

$$f^\beta(1)\psi_j^\beta(1) = \varepsilon_j^\beta\psi_j^\beta(1) \quad (2.57)$$

De esta forma es posible definir dos operadores para cada correspondiente espín

$$f^\alpha(r_1) = \int d\omega_1 \alpha^*(\omega_1) f(r_1, \omega_1) \alpha(\omega_1) \quad (2.58)$$

y

$$f^\beta(r_1) = \int d\omega_1 \beta^*(\omega_1) f(r_1, \omega_1) \beta(\omega_1) \quad (2.59)$$

Cada operador incluye la energía cinética, la atracción nuclear y el potencial efectivo del electrón α . Las interacciones efectivas del electrón α incluyen las interacciones de Coulomb y de intercambio con los otros electrones α además de la interacción Coulombica con los electrones de espín β . Así,

$$f^\alpha(1) = h(1) + \sum_a^{N_\alpha} [J_a^\alpha(1) - K_a^\alpha(1)] + \sum_a^{N_\beta} J_a^\beta(1) \quad (2.60)$$

$$f^\beta(1) = h(1) + \sum_a^{N_\beta} [J_a^\beta(1) - K_a^\beta(1)] + \sum_a^{N_\alpha} J_a^\alpha(1) \quad (2.61)$$

Por tanto, la energía electrónica para un sistema de capa abierta se define,

$$E_0 = \sum_a^{N_\alpha} h_{aa}^\alpha + \sum_a^{N_\beta} h_{aa}^\beta + \frac{1}{2} \sum_a^{N_\alpha} \sum_b^{N_\beta} (J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_a^{N_\alpha} \sum_b^{N_\beta} (J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_a^{N_\alpha} \sum_b^{N_\beta} J_{ab}^{\alpha\beta} \quad (2.62)$$

Para resolver las ecuaciones de HF para sistemas de capas abiertas es necesario introducir un conjunto de bases para transformar las ecuaciones integro diferenciales a un sistema de ecuaciones de matrices. Para esto es necesario volver a resolver las ecuaciones de Roothaan-Hall.

Así, introducimos un conjunto de bases $\{\phi_\mu | \mu = 1, 2, 3 \dots K\}$ y expandimos los orbitales moleculares en la siguiente base:

$$\psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\alpha \phi_\mu \quad i = 1, 2, 3 \dots K \quad (2.63)$$

$$\psi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}^\beta \phi_\mu \quad i = 1, 2, 3 \dots K \quad (2.64)$$

sustituyendo las expansiones anteriores dentro de las ecuaciones de HF, obtenemos,

$$\sum_v C_{vj}^\alpha f^\alpha(1) \phi_v(1) = \varepsilon_j^\alpha \sum_v C_{vj}^\alpha \phi_v(1) \quad (2.65)$$

$$\sum_v C_{vj}^\beta f^\beta(1) \phi_v(1) = \varepsilon_j^\beta \sum_v C_{vj}^\beta \phi_v(1) \quad (2.66)$$

Sí multiplicamos la ecuación (2.65) por $\phi_\mu^*(1)$ e integramos sobre las coordenadas espaciales de un electrón, obtenemos:

$$\sum_v F_{\mu v}^\alpha C_{vj}^\alpha = \varepsilon_j^\alpha \sum_v S_{\mu v} C_{vj}^\alpha \quad j = 1, 2, 3 \dots K \quad (2.67)$$

En donde S corresponde a la matriz de solapamiento y F^α es la representación de f^α en la base $\{\phi_\mu\}$

$$F_{\mu v}^\alpha = \int dr_1 \phi_\mu^*(1) f^\alpha(1) \phi_v(1) \quad (2.68)$$

Los mismos resultados se obtienen para los orbitales β . Las ecuaciones algebraicas en (2.67) y las correspondientes ecuaciones para los orbitales β pueden ser combinadas dentro de dos ecuaciones matriciales,

$$F^\alpha C^\alpha = S C^\alpha \varepsilon^\alpha \quad (2.69)$$

$$F^\beta C^\beta = S C^\beta \varepsilon^\beta \quad (2.70)$$

Ambas ecuaciones son la generalización de las ecuaciones de Roothaan-Hall para sistemas de capa abierta. Estas son las denominadas ecuaciones de Pople-

Nesbet. Las matrices ε^α y ε^β son matrices diagonales que contienen la energía de los orbitales. Las matrices cuadradas de $K \times K$, C^α y C^β poseen como columnas la expansión de coeficientes de ψ_t^α y ψ_t^β . Estas ecuaciones pueden ser resueltas de manera similar a las ecuaciones de Roothaan-Hall, sólo que esta vez la resolución de ambas ecuaciones debe ser de forma simultánea.

2.7 La Aproximación Broken-Symmetry

Las aplicaciones del DFT a sistemas moleculares están entendidas en el contexto de las ecuaciones de KS para un sistema mono-determinante. Sin embargo, algunos sistemas químicos no están bien descritos con un único determinante de Slater. Las aplicaciones del DFT para tales sistemas es tanto técnica como conceptualmente problemática. Por ejemplo, cuando el DFT es aplicado en sistemas de capa cerrada (closed shell systems), la predicción de las diferencias de energía singlete-triplete, pueden ser mal estimadas si se comparan con los resultados experimentales. Un análisis riguroso indica que generalmente no existe problema en describir el estado triplete, no obstante la descripción del estado singlete es insuficiente como consecuencia del carácter mono-determinantal del formalismo de las ecuaciones de KS. En casos como este, en donde existe correlación no-dinámica, hay aproximaciones que corrigen las deficiencias del formalismo de las ecuaciones de KS. Una forma de solucionar este problema corresponde simplemente a aplicar un tratamiento de capa abierta a la función de onda singlete, con el fin de romper la simetría de espín, es decir, a pesar de que sistema sea de capa cerrada, los espín orbitales α y β son descritos espacialmente independientes. Esto mejora considerablemente las diferencias de energía singlete-triplete. Sin embargo, el valor total del operador de espín $\langle S^2 \rangle$ para el determinante de KS es mayor que el valor esperado, debido a la contaminación de espín. Así, si las energías obtenidas utilizando el DFT, en donde las funciones de onda de KS poseen un valor del operador $\langle S^2 \rangle$ igual a 1 (es decir, existe una mezcla igualmente ponderada entre singlete y triplete), pueden ser interpretadas como energías que provienen de una mezcla de estados singlete y triplete. No obstante, no se puede ignorar la contaminación de espín. De forma exacta, la aproximación *broken-symmetry* (BS) es mono-determinante puesto que mezcla ambos estados electrónicos que poseen el mismo peso, sin embargo es intrínsecamente doble determinantal puesto que es un singlete de capa abierta (open shell singlet).

2.8 Función de Localización Electrónica ELF

La función de localización electrónica (ELF) fue propuesta por Becke y Edgecombe^[98] en 1990 como una medida de la localización electrónica en sistemas atómicos y moleculares. El análisis topológico del campo gradiente de la ELF es una poderosa herramienta que permite una división de la posición en el espacio de la densidad electrónica de una molécula o un sólido. Así, esta función se expresa de la siguiente manera:

$$\eta(\vec{r}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D^\sigma(1)}{D_0^\sigma}\right)^2} \quad (2.71)$$

donde $D^\sigma(1)$ representa la laplaciana de la densidad de probabilidad condicional cuando la posición de un par de electrones es la misma, la cual posee la siguiente fórmula:

$$D^\sigma(1) = \sum_i |\nabla \chi_i|^2 - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho^\sigma(1)|^2}{\rho^\sigma(1)} \quad (2.72)$$

donde χ_i son espín orbitales de HF u orbitales de KS.

Silvi y Savin^[99] han propuesto otra interpretación de la ELF, al considerar la laplaciana de la densidad de probabilidad condicional como un exceso de la energía cinética debido a la repulsión de Pauli,

$$D^\sigma(1) = T_s - T_{vw} \quad (2.73)$$

donde T_s es la energía cinética local del sistema de fermiones, mientras que T_{vw} es la energía cinética que de un gas de electrones (funcional de von Weizsacker).

Los valores que recoge la ELF están dentro de un intervalo entre 0 y 1. Así, los valores próximos a 1 implican regiones de localización de pares electrónicos (con baja repulsión de Pauli). Por el contrario, cuando la ELF tiene valores muy pequeños la probabilidad de apareamiento de electrones es baja. De esta forma, la interpretación matemática de este tipo de análisis, permite una correspondencia entre algunos objetos químicos de sistemas moleculares y atómicos tales como enlaces químicos y pares de electrones solitarios.

De acuerdo a la interpretación de Silvi y Savin,^[99] la ELF puede dividir el espacio molecular en cuencas de localización electrónica. Estas cuencas se denominan cuencas de core, C(X), cuando contienen un núcleo en su interior, o cuencas de valencia V(X,...), pertenecientes a la capas más externas y caracterizadas por el orden sináptico (número de coordinación de cuencas de core). De esta forma, la presencia o ausencia de atractores di o polisinápticos será una indicación de interacción con electrones compartidos o de capas cerradas, respectivamente.

Adicionalmente, la ELF permite el cálculo de propiedades atómicas de forma cuantitativa. Así las poblaciones de cuenca, \bar{N} , se obtienen integrando la densidad electrónica sobre esta cuenca y se define como la suma de las contribuciones de espín α y β . Las densidades de espín $\langle S^2 \rangle$ para sistemas de capa abierta a partir de la contribuciones de los electrones α y β . La fluctuación relativa, λ , que proporciona información sobre la localización de los electrones y por tanto del tipo de enlace. Finalmente, un incremento del valor de la ELF, $\eta(\vec{r})$ permite construir los llamados diagramas de árbol, que muestran la jerarquía de las cuencas.

2.9 Localización de Puntos de Cruce entre Dos Superficies de Energía Potencial

Algunos sistema moleculares poseen una gran variedad de estructuras isoméricas, las cuales corresponden a mínimos en una determinada PES. Sin embargo, en algunos casos estos isómeros pueden estar situados en diferentes PESs. La interconversión de estas especies es por tanto un proceso no-adiabático y obedece a reglas completamente diferentes de aquellas que rigen los movimientos en una única PES. De esta forma, surge la necesidad de encontrar un camino de reacción que conecte tales especies. El camino por el cual la reacción transcurre debe ser un camino de mínima energía y por tanto es necesaria la localización de un punto de cruce, MECP, entre las PESs asociadas a los estados electrónicos correspondientes y que al mismo tiempo cumpla con las restricciones correspondientes a la topología de las PESs involucradas.

Varios métodos para localización de MECP han sido propuestos.^[42, 50, 53, 60, 100] Sin embargo, algunos de estos requieren el cálculo de gradientes analíticos (el cual requiere un alto coste computacional) además de generar mayores restricciones a nivel de la estructura electrónica del sistema. Así, Harvey^[52] ha propuesto un método de localización de MECP que utiliza las energías E_i de las respectivas PESs involucradas junto con sus correspondientes gradientes, $\partial E/\partial q$, respecto a las coordenadas nucleares q , para luego generar dos gradientes efectivos f y g . Estos vectores son ortogonales y tienden a cero en el MECP, en donde los gradientes de energía son paralelos. Estos gradientes están definidos de la siguiente manera:

$$f = (E_1 - E_2) \left[\left(\frac{\partial E_1}{\partial q} \right) - \left(\frac{\partial E_2}{\partial q} \right) \right] = (E_1 - E_2) x_1 \quad (2.74)$$

y

$$g = \left(\frac{\partial E_1}{\partial q} \right) - \frac{x_1}{|x_1|} \left[\left(\frac{\partial E_1}{\partial q} \right) \cdot \frac{x_1}{|x_1|} \right] \quad (2.75)$$

La geometría del punto de cruce es obtenida a través de un algoritmo de minimización siguiendo la suma de los gradientes f y g con un método simple de descenso, para que la geometría pueda converger rápidamente.

Por otro lado, la expresión para calcular la energía en ambas superficies está en función de un pequeño desplazamiento Δq (ortogonal a x_1),

$$E = E_{MECP} + \frac{1}{2} \Delta q^T \left(\frac{\left| \frac{\partial E_2}{\partial q} \right| H_2}{|x_1|} - \frac{\left| \frac{\partial E_2}{\partial q} \right| H_1}{|x_1|} \right) \Delta q = E_{MECP} + \frac{1}{2} \Delta q^T H_{eff} \Delta q \quad (2.76)$$

En donde H_1 y H_2 son las matrices Hessianas de segundo orden de la energía con respecto a las coordenadas nucleares en ambas superficies. Estas pueden ser calculadas a partir de cualquier código comercial a disposición. La diagonalización de la Hessiana efectiva, H_{eff} proporcionará los modos normales y las constantes de fuerzas para los movimientos a lo largo de hiperlínea del cruce.

2.10 Teoría, Experimento y Computación

Como resaltaron en el año 2001, Brickmann y Sauer:^[101] “Science is undergoing a structural transition from two broad methodologies to three, namely from experimental and theoretical science to include the additional category of computational and information science. A comparable example of such a change occurred with the development of systematic experience science at the time of Galileo”-Advanced Scientific Computing Committee of the US National Science Foundation.

Los métodos y las técnicas de la química teórica y computacional (QTC) se pueden considerar como una herramienta fundamental en todas las áreas de la Química y son de utilización obligada en muchos laboratorios de investigación. Así lo señala Marcus^[10] (premio Nobel de Química en 1992), en el que da ejemplos que ilustran la importancia de la interacción entre experimento, teoría y computación. Estos ejemplos incluyen catálisis en medio acuoso de reacciones orgánicas, catálisis enzimática, fluctuaciones de moléculas simples, así como trabajos en reacciones de transferencia electrónica, atómica o de grupo.

La modelización molecular permite estudiar y analizar tanto la estructura y el tipo de enlace en las moléculas. En reactividad química, la combinación de estudios experimentales y computacionales puede dar importantes indicios sobre los mecanismos y la cinética de la reacción, siendo la frase anterior también válida en cualquier disciplina científica, ya que las simulaciones computacionales y la modelización molecular aportan información valiosa en situaciones donde los experimentos no pueden ser realizados debido a dificultades técnicas ó porque conllevan altos costes. El tratamiento teórico de estructuras tiene como gran ventaja la capacidad de predicción y de interpretación de éstas, en muchos casos resulta imposible llevar a cabo experimentos por la inestabilidad de las estructuras a estudiar, y en otros conviene diseñar un compuesto con unas características determinadas; lo cual no resultaría posible muchas veces sin los resultados que se obtienen a partir de la aplicación de los métodos y técnicas de la QTC. A su vez, esta permite el estudio de sistemas complejos con un número elevado de átomos. Un ejemplo de ello es la caracterización de los estados de transición, ó de ciertos intermedios cuya observación directa requiere tiempos de vida tan cortos que es prácticamente imposible detectarlos mediante técnicas espectroscópicas, aunque estas técnicas ya alcancen los femtosegundos^[102, 103] ó incluso los attosegundos.^[104] En este sentido cabe señalar el comentario de Truhlar:^[9] “Computations on complex systems are, in my opinion, the current frontier of theoretical chemistry”. De esta forma se puede afirmar que la modelización y la simulación pueden considerarse

métodos *in silico* que son una herramienta fundamental para analizar las propiedades y predecir las propiedades químicas y físicas de sistemas atómicos y moleculares.

Existen diversos métodos teóricos y técnicas computacionales, que se desarrollan a partir de diferentes teorías que las fundamentan. Estas teorías presentan una serie de ecuaciones matemáticas que hay que resolver y para ello se utilizan aproximaciones. Dichas aproximaciones son necesarias para resolver las complejas ecuaciones diferenciales que se plantean, aunque estos inconvenientes se han ido superando gracias a los avances tecnológicos obtenidos durante las últimas décadas, entre los cuales incluyen microprocesadores cada vez más potentes y de menos coste; dispositivos de memoria y almacenamiento; y clústeres de computadoras con capacidades de cálculo y visualización muy avanzadas. Los resultados teóricos que se obtienen permiten proponer nuevos experimentos y simulaciones que nos ayudan a incrementar aún más el conocimiento de tales sistemas. Pero es necesario señalar que se hace indispensable un conocimiento de los fundamentos teóricos que hay detrás de cada uno de los métodos teóricos y las técnicas computacionales que se emplean, de modo de asegurar que el resultado es correcto y que se encuentra dentro de márgenes razonables. Para eso, es necesario saber cuáles son las limitaciones del método y de la técnica. A su vez, el conjunto de estas limitaciones influirá en el proceso de definición del modelo, como descripción aproximada del sistema real a estudiar. En otras palabras el estudio teórico de un sistema real conlleva al diseño de un modelo que sea capaz de describir con el mayor grado de exactitud posible el conjunto global de interacciones presentes en el sistema. En esta fase es preciso conocer las bondades y características del método de cálculo, ya que en función de éstas se realizará una elección u otra. De esta forma se puede afirmar que los cálculos, modelizaciones y simulaciones son como un experimento en el laboratorio, lo más parecido a la realidad, que dependen del método de cálculo, de la técnica computacional y del modelo elegido.

Por muchas décadas la teoría estuvo limitada al análisis de pequeños sistemas moleculares, los cuales eran demasiado minúsculos para ser probados experimentalmente, y por otro lado, los sistemas grandes que podían ser investigados experimentalmente eran demasiado complicados para ser sujetos a un tratamiento teórico. Pero debido al avance y al refinamiento actual de técnicas experimentales es posible obtener la estructura de sistemas moleculares pequeños con una alta resolución, mientras que los tratamientos teóricos tomaron ventaja a nivel computacional debido a la utilización de procesadores en paralelo, con el fin de mejorar la eficiencia analítica, la teoría y los experimentos que se realizan simultáneamente. Un artículo muy reciente de Marcus da una perspectiva personal de la revolución que ha tenido lugar durante los últimos cincuenta años en la Química teórica.^[105] Así, hoy en día se puede apreciar un gran auge en la utilización combinada de teoría y experimento en el área de nanomateriales para discernir las estructuras atómicas utilizando sofisticadas técnicas computacionales y de difracción.^[106-109] Actualmente, las simulaciones son ampliamente utilizadas para predecir propiedades de sistemas químicos de grandes proporciones tales como biopolímeros, moléculas en solución, fluidos y sólidos.^[110] Asimismo, las

simulaciones deben utilizar modelos cada vez mejores para que sea lo más parecido a la realidad. De esta forma, durante la modelización los sistemas reales son reemplazados por modelos virtuales y durante simulación se resuelven las ecuaciones matemáticas que intentan simular el comportamiento del sistema real. Asimismo, los científicos interactúan con la realidad virtual mediante gráficas de visualización y la manipulación interactiva del modelo. La visualización ayuda a obtener una descripción cualitativa e incluso cuantitativa, mientras que la manipulación interactiva permite controlar directamente los parámetros del modelo. El término “sistemas químicos de grandes proporciones” corresponde a sistemas con una gran cantidad de átomos (mayor que 10^4 hasta el número de Avogadro). Una molécula que tiene más de 100 átomos, como un biopolímero o una proteína, es un sistema grande que no puede ser simulado sólo de forma mecano-cuántica. Por eso, existen 4 diferentes escalas de simulación que van en función del tamaño, de la escala mecano-cuántica (1nm), mecánica molecular (10 nm), mesoescala (100 nm) y “bulk” (1 microm).^[111] Así, conectar estas diferentes escalas es al día de hoy uno de los grandes desafíos de las simulaciones computacionales. En este contexto, es importante señalar los comentarios de Marcus^[11] que termina un artículo titulado “Interaction between Experiments, Analytical Theories, and Computation” de la siguiente forma: “We all recognize that one of the main goals in research is to capture the physical essence of a phenomenon and use it not only to interpret but also to predict the results of new experiments. One view of theory, demonstrated in the present article, is that experiments are primary, often the source of new theory, and that the interaction of theory and experiment is paramount, each stimulating the other”. “Nevertheless, discerning basic theoretical problems in the wealth of available experimental and computational results can be a major hurdle and sometimes the development of the theory can be relatively rapid once the existence of an experimental puzzle is known. The writer continues to be impressed with this exciting interplay of experiment and theory and with many experimental puzzles that exist and that continue to arise in new experiments, when one keeps an eye out for them. For the theoretically oriented students it is perhaps a truism to add that the broader one’s background is in physics, chemistry and mathematics, and the more one is familiar with the new results and the potential and limitations of new techniques, the larger the range of interesting problems that one can address”.

2.11 Modelización en Catálisis Heterogénea

Para centrar este apartado podemos utilizar la Figura 2.2 del trabajo de Somorjai y Parker^[112] el cual representa al campo de la catálisis. En el centro de la figura se puede apreciar que el origen de la actividad catalítica pasa por la racionalización de los procesos de ruptura/formación de enlaces químicos que forman parte del mecanismo de reacción, donde los procesos catalítico tales como reacciones enzimáticas o en catálisis homogénea y/o heterogénea se llevan a cabo. Precisamente, es aquí donde la modelización molecular, los cálculos teóricos y las simulaciones juegan un papel fundamental. Posteriormente en la zona intermedia,

la circunferencia contiene algunas variables que nos indican cómo se puede mejorar la actividad catalítica a través de la manipulación de técnicas para la caracterización del sistema catalítico. Esto se traduce en la síntesis y fabricación de nuevos catalizadores, los cuales conducen a importantes progresos en la regeneración y la selectividad del catalizador. Esto se puede cuantificar gracias a la medición de los parámetros cinéticos macroscópicos. Finalmente, para llevar a cabo estas mejoras es necesario aplicar las sofisticadas tecnologías que existen a día de hoy para este tipo de sistemas, de tal forma de diseñar reactores catalíticos en donde todo el proceso este bajo un estricto control.

Consecuentemente, Christensen y Norskov^[113] han mostrado cómo la combinación de métodos teóricos, experimentos detallados en sistemas modelo, y síntesis y caracterización *in situ* de catalizadores nanoestructurados, consiguen un entendimiento a escala nano de la estructura y el mecanismo de reacciones catalizadas en superficies. Este conocimiento permite el diseño racional de nuevos catalizadores que presentan un mejor comportamiento en términos de actividad catalítica o selectividad. Así, los avances de los métodos y técnicas basadas en el DFT^[114] han permitido comparaciones significativas entre los resultados computacionales y los experimentos que involucran reacciones catalíticas de superficies.^[115, 116] Incluso modelizaciones muy cortas como modelos bastante pequeños han sido de gran ayuda para clarificar algunos hechos experimentales,^[117] además pueden aportar información sobre la estructura del sistema en casos en donde las técnicas experimentales no son accesibles, inclusive las dinámicas y las transiciones de fase de estructuras auto-ensambladas, pueden ser también predichas mediante tales simulaciones.

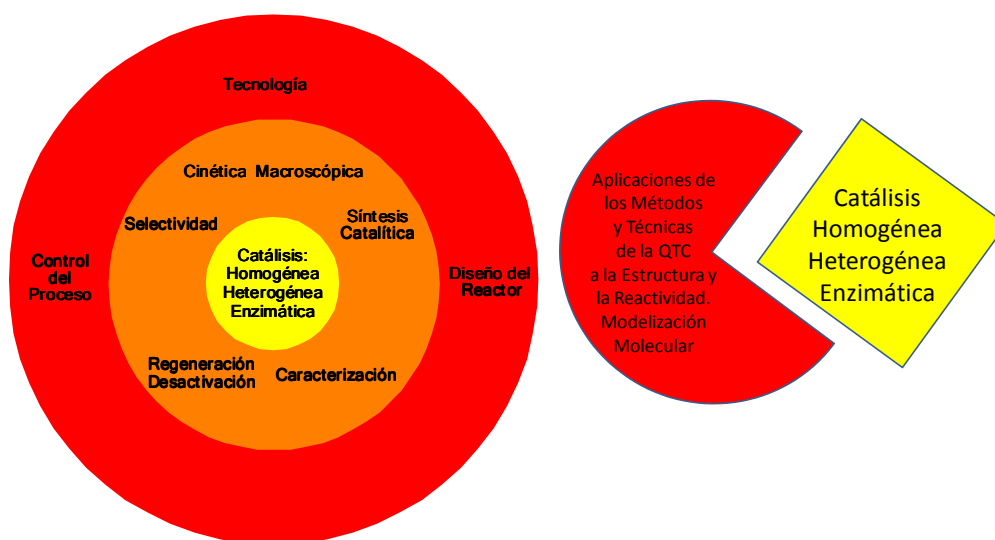


Figura 2.2 Representación de la catálisis por medio de capas que van desde las ciencias moleculares hasta las ciencias tecnológicas.

En la última década ha habido un interés creciente por entender el comportamiento a nivel molecular de superficies químicas de óxidos metálicos de la primera serie de transición, usando avanzadas técnicas experimentales y herramientas computacionales basadas en la modelización de superficies.^[118] Este interés se debe a la importancia y al desafío que significa establecer los mecanismos de reacción catalíticos, además de guiar el diseño racional de nuevos catalizadores. De esta forma, los modelos en fase gas utilizando clústeres de óxidos metálicos han sido empleados como una muy buena aproximación para entender aspectos mecanísticos de los procesos químicos complejos que tiene lugar en superficies y de sus correspondientes reacciones químicas involucradas en catálisis heterogénea.^[119-121] Dos tipos de modelos son generalmente empleados para representar sistemas tales como superficies metálicas u óxidos metálicos: modelos de clústeres y modelos periódicos. En el primero el material es modelizado con un modelo pequeño con una buena descripción mecano-cuántica. En la segunda aproximación, el material puede ser representado de forma más completa a cambio de una pérdida de la calidad en la descripción cuántica del sistema.

Los modelos de clústeres han sido ampliamente utilizados para el estudio de varias propiedades de interés en química de superficies.^[122, 123] El estudio de reactividad utilizando clústeres de óxidos metálicos de un determinado tamaño ha permitido investigar los factores que gobiernan su comportamiento tanto físico como químico y a su vez, permitiendo explorar los mecanismos de reacción que gobiernan la reactividad química.^[88, 124-127] Igualmente, pueden servir como modelos para entender los complejos mecanismos de reacciones catalíticas y proporcionar una valiosa información para el diseño de catalizadores con reactividad específica y/o selectividad.^[128] Estos modelos se basan fundamentalmente en el hecho de que los enlaces de las especies adsorbidas en los clústeres son similares a los encontrados en las superficies. Adicionalmente, otro de los motivos de los estudios en clústeres, es que permite investigar los efectos cuánticos que pueden cambiar significativamente con el tamaño y la composición de las superficies. No obstante, a pesar de que estos modelos proveen una información útil y permiten analizar el comportamiento del enlace químico en la superficie, estos presentan algunas desventajas, como el hecho de no ser adecuados para calcular energías de adsorción, especialmente en superficies metálicas.^[129] En estos casos, es mejor una representación basada en modelos periódicos en cual una celda unidad (*“unit cell”*) es replicada en el espacio tridimensional. Para representar superficies, se necesita considerar una simetría bidimensional, haciendo uso de un modelo infinito en dos dimensiones, pero finito en la dirección perpendicular a la superficie. La extensión de este modelo se puede controlar para asegurarse que las propiedades calculadas no dependan del tamaño. En el caso de usar ondas planas como conjunto de base, las cuales son de naturaleza periódica, es necesario replicar también la porción del material en la dirección perpendicular a la superficie con un espacio vacío entre la porción periódicamente repetida. El espacio vacío introduce también otro parámetro externo que nuevamente ha sido elegido de manera que no influya en las propiedades que se desea calcular. Este tipo de modelización ha permitido resolver un importante número de problemas en ciencia de las superficies y catálisis.^[130-137] Así, las energías de adsorción pueden ser actualmente calculadas con

precisión gracias a nuevos desarrollos en el DFT.^[138] El estudio de mecanismos de reacción en superficies está siendo desarrollado rápidamente gracias a la aparición de nuevos algoritmos^[139, 140] acoplados a los eficientes códigos disponibles en DFT que permiten llevar a cabo cálculos de energías ó dinámicas *ab initio* de manera eficiente.

En particular, el aumento considerable de los recursos computacionales y el extraordinario progreso del DFT aplicado a superficies y sistemas catalíticos complejos, permite aplicar estas metodologías al desarrollo del diseño de catalizadores, además de proveer información acerca de la naturaleza de las energías de interacciones de moléculas y átomos con las superficies metálicas y de óxidos metálicos, obteniendo resultados de bastante precisión que permiten entender y describir la reactividad de dichos sistemas catalíticos. En este sentido cabe resaltar un trabajo muy reciente de Matthiesen y col. donde se es capaz de observar todos los intermedios de reacción del O₂ con una superficie de rutilo TiO₂(110) usando microscopia de transmisión de alta resolución y cálculos basados en DFT.^[141] De hecho, actualmente existen una amplia variedad de estudios cinéticos, en su mayoría basados en cálculos DFT, que muestran una buena correlación entre los resultados experimentales y teóricos^[115]. De forma general, la correlación entre los parámetros cinéticos obtenidos con DFT y aquellos obtenidos experimentalmente es sorpresivamente buena, y sirve para ilustrar la precisión y validar el presente de los cálculos DFT.

En este sentido cabe señalar un trabajo de revisión muy reciente de Freund^[142] titulado “Model Studies in Heterogeneous Catalysis” donde se muestra que la combinación de experimentos y modelos teóricos son fundamentales para desentrañar las relaciones estructura-espectroscopia y estructura-reactividad como se demuestra en algunas reacciones de hidrogenación y oxidación. Los sistemas modelo se han caracterizado experimentalmente a nivel atómico, lo que permite una comparación directa entre la modelización teórica y se obtienen correlaciones de relevancia práctica. También podemos citar otro artículo de revisión titulado: “Catalysis and Surface Organometallic Chemistry: A View from Theory and Simulation” de Sautet and Delbecq^[143] en el que se presentan diferentes estudios teóricos sobre complejos organometálicos en superficies que permiten analizar el mecanismo de formación; la naturaleza del enlace con la superficie y su estructura; interpretar los datos espectroscópicos; la naturaleza de los intermedios de reacción y finalmente la reactividad catalítica.

Como ejemplo podemos citar la modelización de superficies de SiO₂, utilizando clústeres pequeños de entre uno y tres átomos de silicio. Estos modelos han sido de gran ayuda para entender las principales características de las interacciones en la superficie y el sustrato.^[144-147] A pesar de que existen limitaciones debidas al tamaño del modelo y a la pobre descripción del entorno del sitio activo, estos modelos han permitido obtener resultados teóricos que se pueden corroborar con los datos experimentales. En particular, la reacción de oxidación de metanol a formaldehído catalizada por superficies de óxidos de vanadio soportada en TiO₂,^[148-151] y sílica^[145, 146] son ejemplos en donde pequeños “clústeres” han resultado ser buenos modelos para representar al sistema catalítico. Así, los resultados teóricos sobre la cinética de este tipo de reacciones se analizan y se comparan con los datos

experimentales, y pueden considerarse una herramienta complementaria, demostrando una vez más la validez de los cálculos en el marco de la DFT aplicados a sistemas de catálisis heterogénea. Un ejemplo reciente, es el estudio realizado por Bernstein y colaboradores,^[152] en el que se estudia la reacción de clústeres de óxido de vanadio y tántalo neutros con NO, NH₃, y una mezcla de NO/NH₃ mediante el uso de espectroscopia de masa *time of flight* y cálculos DFT.

Para terminar esta sección, hemos elegido la última sentencia de un artículo muy reciente de Zaera,^[153] titulado “The New Materials Science of Catalysis: Toward Controlling Selectivity by Designing the Structure of the Active Site: “Therefore, the bulk of the work in designing new, highly selective heterogeneous catalysts is still ahead of us. This makes the future of catalysis quite exciting. These new opportunities combined with the key role that catalysis plays in most industrial processes, should entice a new generation of researchers with both catalysis and materials science expertise to join the field. As we contemplate this new growth, however, it should be remembered that novel catalyst preparation routes are only the means to better catalytic processes. New catalytic materials should always be designed with particular applications in mind. Ideally, that design should be guided by the basic chemical principles extracted from mechanistic studies using surface science and theoretical tools, which should provide an indication of the type of active sites required to improve on the activity and, perhaps more importantly, the selectivity of the processes being addressed. It is via this symbiotic relationship between fundamental mechanistic studies and new synthetic methodology that true advances can be expected in the quest to design highly selective catalysts in an effective and rational way from first principles”.

3

Objetivos

Los objetivos de la presente Tesis Doctoral se enmarcan dentro del estudio de reacciones químicas que ocurren a través de mecanismos del tipo TSR, el cual surge, como un concepto que permite describir reactividad química en complejos organometálicos, permitiendo dar explicación a aspectos cinéticos de reacciones térmicas, donde un cambio en el espín electrónico influye en la velocidad de la reacción y que no obedecen a cinéticas del tipo Arrhenius ó bien que no pueden ser descritas en el marco de la TST. El origen de TSR en Química organometálica se debe a que las reacciones prohibidas por espín son más comunes en la Química de compuestos de metales de transición debido a la ocupación parcial de orbitales del tipo *d*. Esto puede conducir a configuraciones de alto o bajo espín en el centro metálico. Sin embargo, la presencia de ligandos alrededor del metal puede modificar dichas configuraciones de manera que aquellas se encuentren próximas en energía o bien sean cuasi-degeneradas. Así, si el campo de ligandos alrededor del metal cambia a lo largo de la reacción, un cambio en el espín electrónico del sistema puede tener lugar. No obstante, a pesar de que el concepto de TSR surge para entender la reactividad en Química organometálica, el objetivo principal de esta Tesis es poner de manifiesto que, la reactividad química con más de un estado electrónico, no sólo es un fenómeno exclusivo de la Química de metales de transición, y puede estar presente en más áreas en reactividad química. Los trabajos expuestos a continuación contemplan ejemplos de TSR en Química orgánica, inorgánica y organometálica. Concretamente, en Química organometálica se han estudiado ejemplos de TSR relacionados con la catálisis heterogénea.

En particular, el estudio realizado en Química orgánica corresponde a la reacción de apertura del biciclo 1H-biciclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-ona para dar 4-oxociclohexa-2,5-dienilideno. El estudio contempla:

- Análisis de las PES para los estados electrónicos que participan en la reacción.
- Caracterización de los puntos estacionarios tanto para el estado fundamental como los excitados.
- Localización de los puntos de cruce entre las PESs (MECP y CI).
- Comparación entre las diferentes metodologías de cálculo utilizadas.

- Proyecciones de energía para las especies Open Shell Singlet.
- Cálculo del SOC.
- Análisis de las densidades de espín y de la aromaticidad de los productos.

En catálisis heterogénea, se ha llevado a cabo el estudio teórico de la oxidación selectiva de metanol a formaldehído mediante óxidos de vanadio. Basándose en observaciones empíricas, se han utilizado dos clústeres de óxidos de vanadio para representar a la superficie en condiciones hidratadas y bajo el efecto de un soporte de TiO_2 . Diferentes caminos de reacción fueron explorados para establecer el comportamiento a nivel molecular de las superficies metálicas de óxidos de vanadio, descifrando aspectos mecanísticos y cinéticos respecto a los caminos de reacción explorados y a su vez, realzar el potencial reactivo de algunas especies no consideradas antes en la literatura. Adicionalmente, se han tenido en cuenta los efectos de hidratación y cómo estos afectan a la actividad catalítica y/o la cinética de la reacción. El estudio abarca:

- Exploración de varios caminos de reacción para la formación de formaldehído.
- Análisis de las PESs para los estados electrónicos que participan en la reacción: Competición de posibles mecanismos.
- Comparación entre las diferentes metodologías de cálculo utilizadas (B3LYP y BHandLYP) en el sistema en condiciones soportadas.
- Proyecciones de energía para las especies Open Shell Singlet.
- Localización de los puntos de cruce entre las PESs (MECP) para el sistema en condiciones hidratadas.
- Cálculo de los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de metanol-formaldehído utilizando la TST.
- Comparación entre las condiciones soportadas e hidratadas del sistema.

También dentro del contexto de catálisis heterogénea, se ha estudiado la reacción de deshidrogenación de metanol a través de un modelo de óxido de vanadio soportado en TiO_2 , teniendo en cuenta su estado de oxidación. Los productos obtenidos por reacción de metanol con un vanadio dependen del estado de oxidación del centro metálico^[154] En este trabajo de Schwarz se observa que la reacción de $\text{VO}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ favorece la formación principalmente de H_2 y CH_2O ; sin que el vanadio cambie su carga formal. Sorprendentemente, y a pesar de la extensa aplicación de los óxidos de vanadio soportados en catálisis con metanol como molécula sonda,^[155] la formación de H_2 no es reportada en la literatura. Poder obtenerlo a partir de catalizadores de vanadio, inicialmente no previstos para ello, puede abrir nuevas vías en la producción de H_2 para aplicaciones diversas tales como las pilas de combustible. En esta Tesis mostramos que la formación de

hidrógeno a partir de metanol es favorable cuando el vanadio se presenta con estado de oxidación +3. En colaboración con el grupo experimental del Prof. Bañares (CSIC, Madrid), se han podido corroborar nuestras hipótesis i) es posible obtener H_2 a partir de catalizadores basados en óxidos de vanadio y ii) esta formación de hidrógeno está asociada a la presencia de vanadio reducido. En el presente trabajo examinamos además el papel de los intermedios hidruros a lo largo de la reacción, que involucran inversión de espín.

Los ejemplos de TSR en Química inorgánica contemplan el estudio de la reacción de oxidación de hidrógeno molecular por medio de dióxidos del grupo IV (MO_2 , $M = Ti, Zr, y Hf$) mediante la siguiente reacción $MO_2 + H_2 \rightarrow MO + H_2O$. El estudio de esta reacción contempla la exploración de mecanismos de adición-eliminación. Una primera etapa del mecanismo considera la activación del hidrógeno molecular por medio del enlace $M=O$, para luego dar paso a la formación de intermedios hidruros del tipo $O=MH(OH)$. Posteriormente, la segunda etapa considera dos rutas con el fin de obtener los correspondientes productos: i) pasar por intermedios $M(OH)_2$ para obtener productos ó ii) formación directa de productos a partir del intermedio $O=MH(OH)$. La importancia de este tipo de reacciones ha sido realzada debido a la aparición de dos artículos recientemente publicados por Zhou y col.^[1,56, 1,57] en donde se reporta la activación de hidrógeno molecular por medio de dióxidos del grupo V. Estos estudios teórico-experimentales ponen de manifiesto la importancia catalítica de este tipo de especies. De esta forma, en el presente trabajo se ha querido estudiar la reactividad que presentan la serie de dióxidos del grupo IV, así como también compararla con la reactividad de los dióxidos del grupo V. El estudio abarca:

- Análisis de las PES para los estados electrónicos que participan en la reacción.
- Análisis vibracional y de los principales parámetros geométricos de reactivos y productos. Comparación con datos experimentales disponibles.
- Caracterización de los puntos estacionarios tanto para el estado fundamental y excitado (en los casos que corresponda).
- Localización de los puntos de cruce entre las PESs (MECP).
- Análisis de la reactividad respecto al centro metálico.

4

Resultados

4.1 Caso de Two State Reactivity en Química Orgánica

Los casos de TSR en Química orgánica son menos comunes. Muchas de las reacciones prohibidas por espín ocurren principalmente en reacciones donde están presentes metales de transición, ya que el campo de ligandos puede dar paso a configuraciones de alto y bajo espín alrededor del centro metálico. Esto conlleva cambios en la multiplicidad de espín, que pueden estar “avalados” por el SOC. No obstante, los efectos relativistas son menos significativos cuando intervienen átomos livianos en la reacción. En Química orgánica (salvo en reacciones fotoquímicas), existe un paradigma de conservación de la multiplicidad de espín, pero en algunos casos particulares, como puede ser la ruptura de un enlace carbono-carbono, se puede producir una reestructuración geométrica total de la molécula que conlleva una redistribución de la densidad electrónica de espín, y que como consecuencia tiene lugar un cambio en la multiplicidad de espín. En este tipo de casos, la descripción electrónica completa del sistema pasa por incluir a todos los estados electrónicos que pudiesen contribuir al sistema; y a la vez dar paso a posibles acoplamientos entre los estados electrónicos, permitiendo el cambio de un estado electrónico a otro.

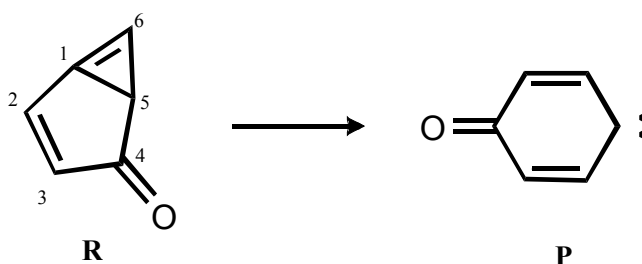
En esta Tesis Doctoral, el estudio de mecanismos del tipo TSR en Química orgánica corresponde al estudio teórico del mecanismo de apertura del biciclo 1H-biciclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-ona para dar 4-oxociclohexa-2,5-dienilideno.

4.1.1 Estudio teórico del mecanismo de apertura del biciclo 1H-biciclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-ona para dar 4-oxociclohexa-2,5-dienilideno

4.1.1.1 Introducción

En este trabajo se analiza el reordenamiento del 1H-biciclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-ona para dar 4-oxociclohexa-2,5-dienilideno (ver Esquema 4.1). Aquí, la presencia de ISC y CI son fundamentales tanto para la identificación de los intermedios involucrados en el proceso químico, como en el producto final obtenido. Tanto el reactivo como el producto poseen estados de multiplicidad diferentes, lo cual demuestra que la presencia de un mecanismo TSR es necesaria para así entender dicho proceso.

Estudios cinéticos y computacionales previos muestran que esta reacción es exotérmica con una diferencia de energía de 7.1 kcal/mol y una barrera de activación de 2.6 ± 0.2 kcal/mol. La reacción presenta un valor del factor pre-exponencial de Arrhenius bastante bajo, lo cual es una indicación de que es un proceso prohibido por espín. Los estudios teóricos previos fueron realizados por Solé y col.^[158] utilizando métodos multiconfiguracionales (MCSCF)^[159], así como también métodos perturbativos y de interacción de configuraciones (IC),^[159] donde se analiza el transcurso de la reacción, así como la estructura electrónica de las especies involucradas.



Esquema 4.1 Estudio teórico del mecanismo de apertura del biciclo 1H-biciclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-ona para dar 4-oxociclohexa-2,5-dienilideno

4.1.1.2 Metodología de cálculo

Debido a las características del sistema estudiado, es necesario la utilización de un método de cálculo multiconfiguracional capaz de representar el proceso reactivo. De esta forma, el método de cálculo CASSCF ha demostrado ser eficiente en el estudio de este tipo de sistemas. Este método considera de forma adecuada los efectos de la correlación estática, pero falla en la descripción de la correlación dinámica. Una variante que mejora al método anterior, es el protocolo CASSCF//CASPT2, el cual trata el efecto de la correlación dinámica a través de la teoría de perturbaciones de segundo orden. Este procedimiento ha dado buenos resultados en la descripción de sistemas donde los estados electrónicos de diferente naturaleza están involucrados y en donde aparecen efectos diabáticos. Se han optimizado todos los puntos críticos de las PESs involucradas utilizando el método de cálculo CASPT2, con un espacio activo que abarca todos los orbitales π y ocho electrones (CASPT2(8,8)). Todos estos cálculos han sido realizados con el conjunto de bases ANO-S [4s3p1d/2s1p]^[160] y el programa MOLCAS 6.^[161]

La utilización del DFT en la descripción de la reactividad química está respaldada por los buenos resultados obtenidos en una gran cantidad de trabajos realizados; en particular en mecanismos de reacción donde hay más de una PES involucrada, debido a su bajo coste computacional.^[69, 76, 85] A pesar de que la utilización del DFT en estados de bajo espín de biradicales es a veces problemático, este tipo de sistemas ya ha sido previamente estudiado y discutido por Cremer y col.^[162, 163] utilizando los funcionales UB3LYP y ROSS-B3LYP. En particular, se obtuvieron buenos resultados entre las diferencias de energía singlete-triplete utilizando proyecciones de energía en las especies biradicalares. Por tanto, se ha

elegido el funcional híbrido B3LYP junto con la base 6-311+G(2df,2d),^[164] y se ha aplicado una proyección de la energía a las especies singletes de bajo espín con contaminación de espín.

Los resultados B3LYP han sido comparados a los obtenidos con CASSCF y CASPT2. Sin embargo, se ha visto recientemente que el funcional B3LYP^[165] da una sobreestimación en las barreras y en las energías en procesos de apertura de estructuras cíclicas,^[166] es por eso que se ha utilizado de forma complementaria el funcional M05-2X,^[167] puesto que mejora la descripción de este tipo de procesos.

Todos los cálculos DFT fueron realizados utilizando el programa GAUSSIAN 03.^[168] Los puntos estacionarios correspondientes a las PESs involucradas fueron calculados utilizando B3LYP, M05-2X y CASPT2. Los TSs fueron conectados con sus respectivos mínimos utilizando el algoritmo IRC (Intrinsic Reaction Coordinate)^[169] para M05-2X y B3LYP, mientras que para los métodos multiconfiguracionales, el algoritmo MEP (Minimum Energy Path) implementado en MOLCAS fue utilizado a nivel CASSCF. Los MECPs fueron localizados a nivel CASSCF y CASPT2 utilizando MOLCAS, mientras que para los métodos DFT, el algoritmo de Harvey fue utilizado.^[52] Para cuantificar las probabilidades de paso a través del ISC, se realizaron cálculos del SOC.^[170]

La evaluación de la aromaticidad ha sido realizada utilizando los índices NICS, propuestos por Schleyer y colaboradores^[171] en las estructuras obtenidas con el funcional B3LYP.

4.1.1.3 Resultados y discusión

Tres estados electrónicos están involucrados en el proceso de apertura del biciclo: el estado electrónico CCS (closed shell singlete), el estado triplete (T) y el estado OSS (open shell singlet). Las energías relativas calculadas usando DFT y CASPT2 para todas las estructuras relevantes en las diferentes PES han sido reportadas en la Tabla 4.1. En la PES-CSS fue posible encontrar dos mínimos y dos estados de transición, los cuales corresponden al reactivo, R(¹A), un estado de transición, TS1(¹A), un producto con simetría C, P(¹A') y finalmente otro estado de transición de simetría C_{2v}, TS2(¹A₁). Se puede apreciar que B3LYP presenta valores de energías relativas levemente más bajos que CASPT2 mientras que las energías reportadas para M05-2X se encuentran por encima de los resultados obtenidos con B3LYP.

Es posible encontrar algunas diferencias en la estabilidad de ciertas especies, en particular, P(¹A') es el mínimo absoluto de la superficie CSS a nivel B3LYP y CASPT2, mientras que a nivel M05-2X el mínimo absoluto de esta superficie es R(¹A), siendo este 1.44 kcal/mol más estable que P(¹A'). Por tanto, para establecer la estabilidad de esta especie se han realizado cálculos puntuales single-point a nivel CCSD(T)/6-311+G(2df,2p) en las estructuras obtenidas a nivel CASPT2 para determinar la estabilidad de estas especies. Los resultados muestran que la especie más estable corresponde a R(¹A), siendo los resultados obtenidos con el funcional M05-2X los que están en concordancia con los obtenidos a nivel CCSD(T).

4. Resultados

Tabla 4.1. Energías relativas (kcal/mol) de todas las estructuras en las diferentes PESs calculadas a nivel CASPT2/ANO-S [4s3p1d/2s1p], DFT (B3LYP y M05-2X) y CCSD(T) utilizando el conjunto de bases 6-311+G(2df,2p)

Superficie	Estructura	ΔE			
		B3LYP	M05-2X	CASPT2	CCSD(T)
CSS	R(¹ A)	0.00	0.00	0.00	0.00
	TS1(¹ A)	5.47	9.83	6.81	
	P(¹ A)	-6.10	1.44	-5.38	0.07
	TS2(¹ A)	8.39	13.07	11.40	
OSS	P(¹ B ₁)	-17.76 (-13.73) ^a	-12.02 (-6.37) ^a	-4.45	
T	R(³ A)	35.96	39.57	37.56	
	TS1(³ A)	39.69	46.34	49.99	
	P(³ B ₁)	-21.88	-17.87	-15.10	
CSS-T	ISC	-6.06	1.52	-4.93	
CSS-OSS	CI			11.40	

^aEnergía espín-proyectada

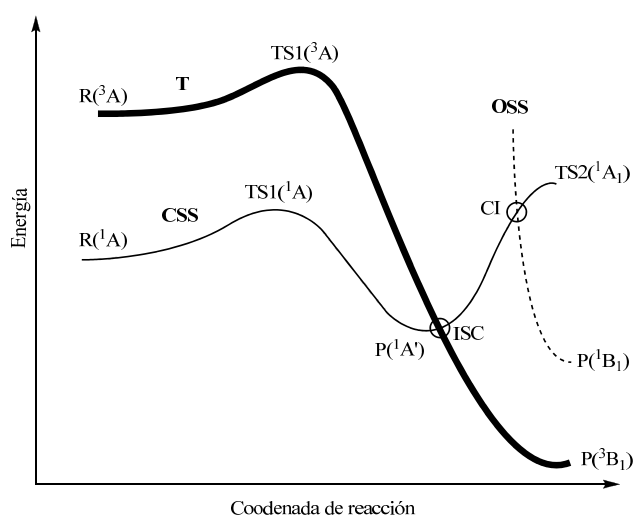
En la PES-OSS es posible encontrar una única especie la cual posee simetría C_{2v} , que corresponde a P(¹B₁), con un valor del operador de espín $\langle S^2 \rangle \sim 1$, debido a los efectos de contaminación de espín generados esencialmente por la presencia del estado triplete. Es posible mejorar el valor de la energía de esta especie usando una expresión para proyectar la energía en función del valor de $\langle S^2 \rangle$. Posterior a la proyección, los valores de energía relativa (respecto a R(¹A)) de P(¹B₁) han sido -13.73 kcal/mol (B3LYP) y -6.37 kcal/mol (M05-2X), estando este último en concordancia con el valor obtenido con CASPT2 de -4.45 kcal/mol. Las diferencias más grandes que hay entre DFT y CASPT2 surgen en las especies P(¹A') y P(¹B₁), ya que en la PES-CASPT2 P(¹A') está levemente por debajo de P(¹B₁), mientras que en las PESs-DFT muestran una tendencia opuesta, estando P(¹A') a 7.63 kcal/mol (B3LYP) y 7.81 kcal/mol (M05-2X) por encima de P(¹B₁), respectivamente.

La PES-T presenta tres puntos estacionarios, R(³A), TS1(³A) y P(³B₁). Las dos primeras especies se encuentran mucho más altas en energía en comparación con la PES-CSS, mientras que P(³B₁) pasa a ser la especie más estable de todos los productos obtenidos. Luego le sigue en estabilidad P(¹B₁), siendo el estado OSS el estado excitado singlete más estable.

i) Energías y MECP

La identificación de los puntos de cruce entre las tres PESs involucradas es fundamental para la determinación del (o los) camino(s) de reacción que conduzca(n) de reactivos a productos. En este caso, los puntos de cruces se encuentran localizados entre TS1 y los correspondientes productos. Mientras CASSCF y CASPT2 permiten la determinación de ISCs y de CIs debido a su carácter multiconfiguracional, DFT debido a su carácter monoconfiguracional, no

permite la localización de puntos de cruce cuando los estados electrónicos involucrados poseen la misma multiplicidad de espín. La exploración de las PESs singlete y triplete conduce a un ISC, en las cercanías de $P(^1A')$ entre las superficies CSS y T. Los resultados muestran que B3LYP sobreestima la estabilidad de ISC (-6.06 kcal/mol) mientras que M05-2X se encuentra por encima en energía (1.52 kcal/mol) respecto a los resultados CASPT2 (-4.93 kcal/mol). Las geometrías obtenidas en B3LYP están en correspondencia con las conseguidas en CASPT2. Una CI entre las PESs CSS y OSS fue localizada a nivel CASPT2, la cual se encuentra a 11.40 kcal/mol respecto del valor de referencia. La energía de la CI es más alta que $TS1(^1A)$ (6.81 kcal/mol) así como también el ISC (-4.93 kcal/mol), mientras geoméricamente ésta es una estructura intermedia entre $TS2(^1A_i)$ y $P(^1B_i)$ (ver Tabla 4.2). De esta forma, aunque las transiciones entre PESs a través de la CI son procesos relativamente rápidos, el alto valor de energía de la CI y su geometría lejos de conectar con $TS1$ o P parecen indicar que el estado electrónico OSS no participa dentro del proceso térmico de apertura del biciclo, lo cual contradice el trabajo previo de Solé y col.^[158] en donde se postula la participación del estado electrónico OSS dentro del proceso térmico. Una representación completa del mecanismo incluyendo puntos estacionarios y puntos cruces se puede apreciar en el Esquema 4.2. En resumen, el reactivo presenta un estado electrónico CSS, mientras que el producto corresponde a un carbeno, el cual presenta un estado electrónico triplete junto con dos estados electrónicos singletes cercanos en energía.



Esquema 4.2 Representación de las superficies de energía potencial involucradas en la reacción

ii) Camino de reacción y SOC

Los cruces entre las PESs están controlados por el SOC que presentan los estados electrónicos en la zona de cruce, de manera que para validar el mecanismo es necesario determinar la magnitud del SOC responsable de la transición singlete-triplete. Aunque sólo un tratamiento desde el punto de vista de la dinámica molecular es capaz de dar una descripción certera, la formula de Landau-Zener^[172, 173]

4. Resultados

permite obtener la probabilidad de transición del ISC. Ésta puede ser descrita de la siguiente manera:

$$P^{ISC} = 1 - P^{LZ} = 1 - e^{-\frac{2\pi |\langle \Psi_i | \hat{H}^{SOC} | \Psi_j \rangle|^2}{\hbar \vec{g}_{ij} \cdot \vec{v}}} \quad (4.1)$$

en donde $\langle \Psi_i | \hat{H}^{SOC} | \Psi_j \rangle$ es el término de SOC, \vec{g}_{ij} es la diferencia de gradiente que representa el comportamiento local de ambas PES en la región del ISC y \vec{v} es un vector asociado a las velocidades de los modos vibracionales de las moléculas cercanas al ISC. Para esta reacción, hemos obtenido una estimación del SOC de 2.61 cm^{-1} utilizando un nivel de cálculo CASPT2/CASSCF. Para pequeños biradicales orgánicos, la magnitud del SOC ronda cerca de los 0.1 cm^{-1} y especies similares a esas no exceden este valor en unos pocos cm^{-1} . Nuestros resultados muestran que el SOC en la región de cruce es capaz de conducir de reactivos a productos a bajas temperaturas y están en concordancia con los resultados propuestos por Sander y colaboradores,^[174] en donde el ISC ocurre antes de la formación del producto final. La eficiencia del SOC permite concluir que el producto P(Bi) no forma parte del proceso térmico.

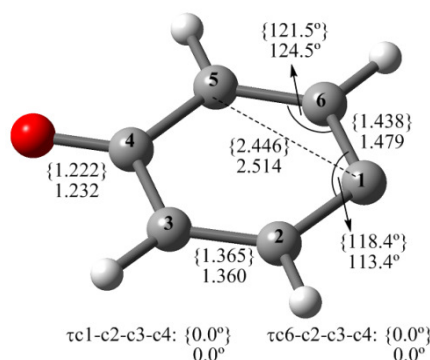
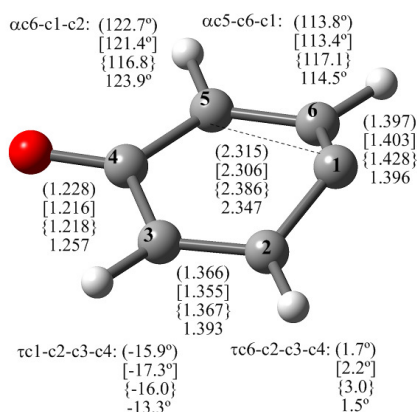


Figura 4.1a. Geometría del ISC calculado a nivel (B3LYP), [M05-2X], {CASCF} y CASPT2. Distancias en Å y ángulos en grados.

Figura 4.2b. Geometría de la CI calculada a nivel {CASCF} y CASPT2. Distancias en Å y ángulos en grados.

4. Resultados

Tabla 4.2. Parámetros geométricos más relevantes para las diferentes estructuras localizadas en las PESs utilizando DFT (B3LYP y M05-2X) y los métodos multiconfiguracionales CASSCF y CASPT2.

Superficie	Estructura		d_{C5-C1}	d_{O5-C1}	d_{C2-C3}	d_{C5-O5}	d_{C4-O}	$\alpha_{C5-C1-C2}$	$\alpha_{C5-C5-C1}$	$\tau_{C5-C2-C3-C1}$	$\tau_{C1-C2-C3-C1}$
CSS	R(A)	B3LYP	1.506	1.298	1.344	1.530	1.206	142.4°	64.4°	18.1°	1.6°
		M05-2X	1.496	1.292	1.337	1.501	1.199	142.3°	64.2°	18.8°	2.4°
		CASSCF	1.532	1.314	1.348	1.493	1.200	135.8°	65.8°	21.3°	3.0°
		CASPT2	1.520	1.322	1.359	1.523	1.218	138.8°	64.1°	19.9°	2.1°
	TS1(A)	B3LYP	1.788	1.306	1.344	1.440	1.215	140.0°	81.0°	13.5°	0.0°
		M05-2X	1.843	1.307	1.339	1.428	1.211	137.8°	84.6°	12.8°	-1.2°
		CASSCF	1.832	1.319	1.345	1.447	1.203	137.2°	82.8°	18.1°	7.6°
		CASPT2	1.853	1.328	1.355	1.456	1.225	137.3°	83.3°	17.6°	5.7
	P(A)	B3LYP	2.319	1.396	1.367	1.367	1.229	123.1°	114.1°	1.8°	-15.1°
		M05-2X	2.311	1.402	1.356	1.356	1.217	121.9°	113.8°	2.5°	-16.0°
		CASSCF	2.380	1.408	1.377	1.377	1.228	121.3°	117.3°	1.9°	-11.1°
		CASPT2	2.359	1.393	1.394	1.394	1.260	125.2°	115.6°	1.1°	-9.7°
	TS2(A)	B3LYP	2.485	1.467	1.345	1.345	1.216	114.4°	124.1°	0.0°	0.0°
		M05-2X	2.477	1.467	1.337	1.337	1.208	114.6°	123.9°	0.0°	0.0°
		CASSCF	2.501	1.479	1.350	1.350	1.210	113.4°	124.2°	0.0°	0.0°
		CASPT2	2.515	1.479	1.360	1.360	1.232	113.3°	124.5°	0.0°	0.0°
	P(B)	B3LYP	2.348	1.380	1.381	1.381	1.256	127.3°	116.4°	0.0°	0.0°
		M05-2X	2.338	1.377	1.377	1.377	1.250	127.7°	116.1°	0.0°	0.0°
		CASSCF	2.368	1.382	1.395	1.395	1.262	126.2°	116.9°	0.0°	0.0°
		CASPT2	2.366	1.386	1.399	1.399	1.269	116.2°	127.4°	0.0°	0.0°
Triplet	R(A)	B3LYP	1.475	1.511	1.358	1.511	1.209	122.0°	59.6°	24.8°	-3.0°
		M05-2X	1.473	1.464	1.347	1.504	1.201	118.7°	59.4°	27.5°	-1.4°
		CASSCF	1.532	1.458	1.346	1.503	1.200	119.5°	62.2°	27.4°	0.0°
		CASPT2	1.519	1.451	1.359	1.537	1.220	120.7°	61.0°	26.2°	-1.8°
	TS1(A)	B3LYP	1.712	1.385	1.401	1.418	1.223	146.2°	75.2°	15.5°	5.5°
		M05-2X	1.708	1.384	1.395	1.415	1.215	146.8°	75.1°	15.6°	5.8°
		CASSCF	1.904	1.472	1.353	1.415	1.205	125.8°	82.4°	23.6°	5.2°
		CASPT2	1.831	1.452	1.392	1.421	1.229	136.3°	79.1°	18.9°	5.3°
	P(B)	B3LYP	2.353	1.385	1.376	1.376	1.249	126.7°	116.8°	0.0°	0.0°
		M05-2X	2.343	1.384	1.370	1.370	1.241	127.0°	116.5°	0.0°	0.0°
		CASSCF	2.383	1.407	1.371	1.371	1.225	124.4°	118.1°	0.0°	0.0°
		CASPT2	2.375	1.400	1.385	1.385	1.253	126.1°	117.0°	0.0°	0.0°
CSS-Triplet	ISC	B3LYP	2.315	1.397	1.366	1.366	1.228	122.7°	113.8°	1.7°	-15.9°
		M05-2X	2.306	1.403	1.355	1.355	1.216	121.4°	113.4°	2.2°	-17.3°
		CASSCF	2.386	1.428	1.367	1.367	1.218	116.8°	117.1°	3.0°	-16.0°
		CASPT2	2.347	1.396	1.393	1.393	1.257	123.9°	114.5°	1.5°	-13.3°
CSS-OSS	CI	CASSCF	2.446	1.438	1.365	1.365	1.222	118.4°	121.5°	0.0°	0.0°
		CASPT2	2.514	1.479	1.360	1.360	1.232	113.4°	124.5°	0.0°	0.0°

iii) Análisis de aromaticidad de los diferentes carbenos como productos de la reacción

La complejidad de este sistema estudiado radica en la presencia de múltiples estados electrónicos que participan en la última parte del camino de reacción. Por tanto, se ha realizado un análisis de los diferentes productos en sus estados electrónicos teniendo en cuenta su aromaticidad. Para cuantificar la aromaticidad de los diferentes estados electrónicos de los productos obtenidos se realizó un análisis de aromaticidad utilizando el índice NICS.

Estudios previos mostraron un cierto carácter aromático de $P(^3B_1)$ y $P(^1B_1)$ mientras que $P(^1A_1)$ presentaría un carácter anti-aromático. En la Tabla 4.3 se pueden apreciar los diferentes valores de NICS(0) y NICS(1) calculados a nivel B3LYP en sus estructuras optimizadas. En ella se puede apreciar que valores negativos de NICS(1) confirman la aromaticidad de las especies $P(^3B_1)$ y $P(^1B_1)$, mientras que valores positivos para la especie 1A_1 explican la presencia de una conformación plegada del anillo en estado CSS. Por lo tanto, los productos más estables con multiplicidades triplete y singlete corresponden a $P(^3B_1)$ y $P(^1B_1)$ (con simetría C_{2v}), respectivamente. De igual manera, estas especies no corresponden a especies con un preponderante carácter carbeno con un par de electrones en el mismo átomo de carbono, pero sí a moléculas aromáticas con un electrón desapareado en el plano de la molécula y el otro localizado principalmente en el carbono C1, en posición *para* respecto al oxígeno.

Tabla 4.3. Diferencias de energía (kcal/mol) para los tres productos calculados a nivel B3LYP/6-311+G(2df,2p) con sus respectivos índices NICS(0) y NICS (1) en el punto del anillo (3,+1).

Carbeno	ΔE	B3LYP	
		NICS(0)	NICS(1)
$P(^3B_1)$	0.00	4.46	-5.32
$P(^1B_1)$	7.05	-7.32	-6.99
$P(^1A_1)$	30.28	22.05	10.43

4.1.1.4 Conclusiones

Los caminos de reacción asociados al reordenamiento térmico de la especie singlete 1*H*-biciclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-ona para dar 4-oxocyclohexa-2,5-dienilideno fueron investigados usando la teoría del funcional de la densidad (B3LYP y M05-2X) y los método *ab initio* multiconfiguracionales CASSCF y CASPT2. El producto de la reacción es posible encontrarlo en tres estados electrónicos bien definidos $P(^3B_1)$, $P(^1B_1)$ y $P(^1A_1)$, los cuales están asociados a sus respectivas PESs. De acuerdo con todos los puntos estacionarios junto con los ISC y CI encontrados entre las superficies, es posible obtener las siguientes conclusiones: i) el mecanismo de reacción ocurre a través de las superficies CSS y

T. Después de la barrera del estado de transición (TS1), asociado a la apertura del biciclo, el sistema llega a una zona de degeneración de los estados CSS y T donde puede ocurrir un proceso de transición no-radiativo inducido por el SOC. El ISC está localizado en las cercanías del producto CSS para conducir al producto triplete más estable; ii) el valor del SOC parece indicar que el proceso térmico procede de un acoplamiento singlete-triplete; iii) el alto valor en energía que presenta la CI entre los estados CSS-OSS permite descartar la participación del producto P('B₁) dentro del proceso térmico; iv) el uso de índices NICS permite justificar la estabilidad y la aromaticidad/anti-aromaticidad de los tres productos con simetría idéntica, pero en estados electrónicos diferentes; v) el presente caso puede ser considerado como un ejemplo típico de TSR.

4.2. Casos de Two State Reactivity en Catálisis Heterogénea

Las reacciones TSR son más comunes en química organometálica y procesos catalíticos de oxidación. Así, las reacciones a continuación estudiadas contemplan procesos de oxidación; en particular la oxidación selectiva de metanol a formaldehído por medio de óxidos de vanadio en diferentes condiciones de entorno y estados de oxidación, poniendo de manifiesto la importancia de los mecanismos TSR en catálisis heterogénea.

4.2.1 Oxidación selectiva de metanol a formaldehído en óxidos de vanadio en condiciones hidratadas y soportadas

4.2.1.1 Introducción

En catálisis heterogénea se emplea una extensa gama de superficies sólidas (óxidos metálicos, metales, sulfuros metálicos) que permiten acelerar un amplio rango de reacciones químicas de interés industrial y tecnológico. Estas superficies presentan una amplia variedad de sitios reactivos, incluyendo defectos y coordinación variable alrededor de los átomos metálicos. Sin embargo, la naturaleza de la superficie puede cambiar bajo determinadas condiciones de reacción, y como consecuencia la caracterización de su estructura es muy complicada cuando se utilizan técnicas espectroscópicas.^[175-177] Así, la determinación de los sitios activos es por tanto un reto científico por resolver.^[178, 179] No obstante, aunque la actividad y selectividad sean altas y los productos obtenidos puedan ser fácilmente separados del catalizador, existe una pérdida de selectividad conforme transcurre la reacción, y por tanto, es en este campo en donde los métodos y técnicas de la TCC juegan un papel fundamental para desarrollar nuevos catalizadores con el fin de mejorar su eficiencia y selectividad.^[180]

Por otro lado, los catalizadores de monocapas, en los cuales un óxido reactivo (como V_2O_5) está soportado en otro material (como TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 , etc), presentan una alta actividad catalítica en reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos, eliminación de NO_x o en la reacción de oxidación de metanol a formaldehído. Sin embargo, es interesante analizar esto dentro de un contexto más detallado y verificar algunas ideas que han conducido a establecer algunos postulados en la literatura. De esta forma, el grupo de Wachs^[181] ha contribuido al entendimiento de este tipo de sistemas estudiando el efecto del soporte (tales como SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 y CeO_2) en catalizadores de óxidos de vanadio, demostrando que existe un incremento no lineal de la actividad catalítica desde SiO_2 hasta CeO_2 . El efecto está asociado a la electronegatividad del centro metálico del soporte, el cual juega un papel fundamental en el proceso. También en el grupo de Wachs se ha desarrollado la utilización del metanol como molécula sonda en la caracterización de los sitios catalíticos.^[155] Los productos obtenidos dependen de los sitios expuestos: sitios ácidos generan dimetil-éter, sitios básicos CO_2 , sitios redox formaldehído. Así, con este tipo de información y combinando esfuerzos tanto teóricos como experimentales los grupos de Sauer y Bell, han investigado estos

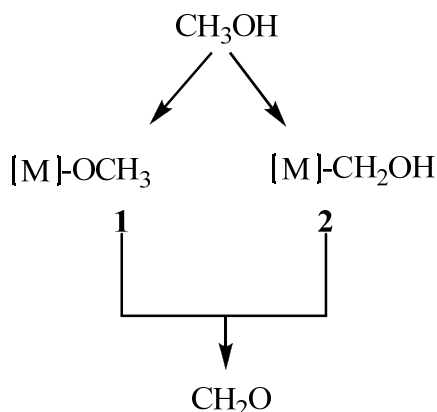
sistemas usando diferentes modelos.^[145-147, 149, 151, 182-184] Dichos modelos están diseñados a partir de datos experimentales de los sitios reactivos y son adaptados para representar lo más fielmente posible al sistema catalítico. Además, poseen la ventaja de que pueden ser caracterizados de tal manera que su comportamiento catalítico pueda ser correlacionado con parámetros estructurales (tales como distancias de enlace, distribución espacial del sitio reactivo) y espectroscópicos de la superficie.

En particular, las reacciones químicas en las que participa el metanol son importantes en Biología y la catálisis, entre otras. Así, la molécula de metanol ha sido ampliamente utilizada como sonda para verificar las propiedades de superficies catalíticas como expuesto precedentemente,^[153] y en particular, la adsorción de metanol en óxidos metálicos soportados ha sido utilizada para la cuantificación de sitios activos de las superficies.^[185] Esto permite entender su comportamiento a nivel molecular en condiciones catalíticas y los factores de control que conducen a los productos deseados. Así, una de las reacciones más ampliamente estudiadas corresponde a la oxidación selectiva de metanol a formaldehído en superficies de óxidos de vanadio soportados.^[183, 185-187] En estos experimentos, el metanol es disociado en la superficie y luego oxidado a formaldehído a altas temperaturas. Dos especies juegan un papel fundamental en la conversión metanol-formaldehído en óxidos de vanadio: la primera corresponde a una molécula de metanol coordinada a sitios ácidos (de Lewis) de la superficie y la segunda corresponde al metanol disociado permitiendo la formación de grupos metóxidos ($-\text{OCH}_3$) enlazados a la superficie.^[183] Se estima que el 10% de las especies encontradas en la superficie corresponde a metanol en forma molecular, mientras que el 90% restante corresponde a la forma disociada ($-\text{OCH}_3$). El metanol en formas molecular y disociada son las principales especies que han sido detectadas por diferentes técnicas experimentales,^[183] las cuales son el origen de la oxidación selectiva a formaldehído. Sin embargo también pueden conducir a productos no deseados por recombinación, como es el caso del dimetil-éter.

Los aspectos mecanísticos y cinéticos de la oxidación de metanol sugieren que la reacción ocurra en dos etapas.^[145, 146, 149, 151, 183, 186, 188] No obstante, en el contexto de la conversión de metanol a formaldehído surge una cuestión mecanística que incumbe al paso inicial de la reacción y es si la activación de metanol ocurre a través de los enlaces O-H ó C-H. Así, varios estudios habitualmente acompañados de cálculos teóricos y empleando diferentes modelos catalíticos (como óxidos metálicos) han demostrado que ambos caminos de reacción son posibles (ver esquema 4.3). Sin embargo, la activación selectiva del metanol a través de los enlaces O-H ó C-H depende específicamente del metal de transición.^[189, 190] En el caso de los óxidos de vanadio, la activación de metanol ocurre a través de la activación de los enlaces O-H. Estudios experimentales^[186, 191] han determinado que la actividad específica del vanadio, el cual es afectado por la composición del soporte, juega un rol fundamental en el equilibrio de adsorción del metanol para así formar intermedios metoxilados en la superficie debido a la basicidad de los sitios $\text{V-O-M}_{\text{soporte}}$.^[186, 191, 192] El mecanismo asumido para la oxidación de metanol contempla en una primera etapa, la disociación de metanol en uno de los enlaces $\text{V-O-M}_{\text{soporte}}$ para formar especies V-OCH_3 y M-OH . El paso limitante de la reacción corresponde a la transferencia de hidrógeno desde el grupo CH_3 hacia un átomo de

4. Resultados

oxígeno del catalizador, que generalmente corresponde al átomo de oxígeno del enlace vanadilo (V=O).



Esquema 4.3 Posibles caminos de adsorción de metanol en óxidos metálicos mediante activación del enlace O-H (1) ó C-H (2).

Estudios de la cinética de esta reacción han demostrado que en el límite de bajas conversiones de metanol-formaldehído, la formación de este último es de primer orden respecto al metanol, de orden cero respecto a la presión parcial del oxígeno e independiente de la composición del soporte. De esta forma, la expresión para la formación de formaldehído puede ser descrita como el producto entre la constante de equilibrio para la adsorción del metanol, K_{ads} , y la constante cinética para el paso limitante de la reacción, k_{rls} , como muestra la ecuación,

$$R_{CH_2O} = K_{ads}k_{rls}P_{MeOH} \quad (4.2)$$

Estudios teóricos han dado indicios importantes a nivel molecular del mecanismo de la oxidación de metanol en sistemas de óxidos de vanadio soportados para dar respuestas a evidencias experimentales. Recientemente, vanadatos aislados han sido modelados con soportes de óxidos de silicio, titanio y zirconio.^[145, 146, 149, 150, 193, 194] También clusters neutros y cargados han sido utilizados para entender la reactividad intrínseca de los principales intermedios.^[195-198] Sin embargo, se ha dedicado poca atención al papel que juegan los grupos hidroxilos en sistemas catalíticos en condiciones hidratadas.^[199-201] El efecto de la hidratación en este tipo de sistemas podría cambiar dramáticamente la estructura molecular de los óxidos de vanadio soportados.^[202-207] Específicamente, la hidratación aumenta la polimerización y la acidez de Brønsted debido a la presencia de grupos V-OH. Tales grupos también están presentes en clusters en fase gas expuestos a metanol o agua. Por tanto, surge una persistente inquietud respecto a la estructura/estabilidad y reactividad química de los grupos metal-oxo (M=O) en presencia de agua. Por esta razón, en el presente trabajo hemos analizado tanto el efecto de la presencia de grupos hidroxilos como del soporte, utilizando óxidos de titanio. En concreto, se han estudiado y caracterizado las etapas asociadas a la adsorción/disociación y oxidación del metanol utilizando DFT, empleando dos modelos que representan el

sistema catalítico. El primero corresponde al modelo $\text{O}=\text{V}(\text{OH})_3$, el cual representa explícitamente las condiciones hidratadas del sistema. El segundo modelo corresponde al cluster $\text{O}=\text{V}(\text{OTiO}_2\text{H})_3$, el cual es utilizado para representar el proceso catalítico bajo el efecto de un soporte de TiO_2 .

4.2.1.2 Metodología de cálculo y modelos

Todos los cálculos fueron realizados utilizando el programa GAUSSIAN 03,^[168] empleando DFT, junto con el funcional B3LYP^[208, 209] y el conjunto de base 6-311G(2d,p)^[210] para todos los átomos. Esta metodología ha sido anteriormente utilizada con buenos resultados en cálculos de mecanismos moleculares de reacciones del VO_2^+ con hidrocarburos saturados e insaturados.^[88, 125-127]

A todos los puntos obtenidos en las diferentes PESs se hizo un análisis vibracional para comprobar la existencia de mínimos y estados de transición a lo largo de la coordenada de reacción. Para los cálculos de las estructuras de los estados de transición de especies radicalarias singletes se utilizó la aproximación broken-symmetry (BS), como una aproximación a un tratamiento multiconfiguracional. Debido a la contaminación de espín, se ha proyectado la energía de estas especies con la siguiente fórmula:^[211]

$$E_{ls} = E_t + 2 \frac{[E_{bs} - E_t]}{[2 - \langle S^2 \rangle]} \quad (4.3)$$

en donde E_{ls} corresponde a la energía proyectada en función de la contaminación de espín de la especie singlete de bajo espín; E_t es la energía *single-point* en estado electrónico triplete de la estructura BS obtenida; y S^2 es el valor propio del operador de espín de la especie radicalaria.

Las propiedades termodinámicas fueron obtenidas para todas las especies de los diferentes mecanismos de reacción estudiados. Las energías libres de Gibbs fueron calculadas utilizando las ecuaciones estándar de mecánica estadística.^[212, 213] Todos los cálculos incluyen las correcciones de punto cero (ZPE), incluso en aquellos casos donde hay correcciones BS a la energía

Está bien establecido que las superficies de óxidos de vanadio soportadas presentan una estructura piramidal con un enlace vanadilo ($\text{V}=\text{O}$) y tres enlaces $\text{V}-\text{O}-\text{M}_{\text{Soporte}}$ equivalentes. Respecto a las condiciones hidratadas, estructuras diferentes como $\text{O}=\text{V}(\text{OH})(\text{OM})_2$ y $\text{O}=\text{V}(\text{OH})_2(\text{OM})$ han sido propuestas basadas en espectros IR y Raman.^[202-207] Un estudio teórico reciente en superficies de óxidos de vanadio soportados en sílica^[201] muestra que todas estas especies podrían ser estables dependiendo de las condiciones externas tales como la temperatura o la presión de vapor del agua. Por tanto, la principal característica de estos sistemas en condiciones hidratadas podría estar relacionada con la presencia de grupos $\text{V}-\text{OH}$ en la superficie, que provienen de la hidroxilación de los grupos $\text{V}-\text{O}-\text{M}$. Así el clúster $\text{O}=\text{V}(\text{OH})_3$ utilizado en nuestros cálculos, efectivamente, representa las condiciones hidratadas y puede estar correlacionado con la siguiente ecuación:



Cálculos teóricos previos muestran que este tipo de clústeres se estabilizan en presencia de moléculas de agua.^[199] Así, este modelo contiene las principales características de los sistemas catalíticos de este tipo, es decir, un entorno tetraédrico, un grupo vanadilo V=O y tres grupos hidroxilos OH.

El modelo soportado en TiO₂ es representado con un grupo mono-oxo terminal (V=O) y tres enlaces V-O-Ti equivalentes. Cada átomo de titanio contiene un grupo hidroxilo terminal y un oxígeno puente entre dos átomos de titanio. Ambos modelos poseen un entorno tetraédrico y un estado de oxidación (+5) para el vanadio. En la Figura 4.2 se representan ambos modelos.

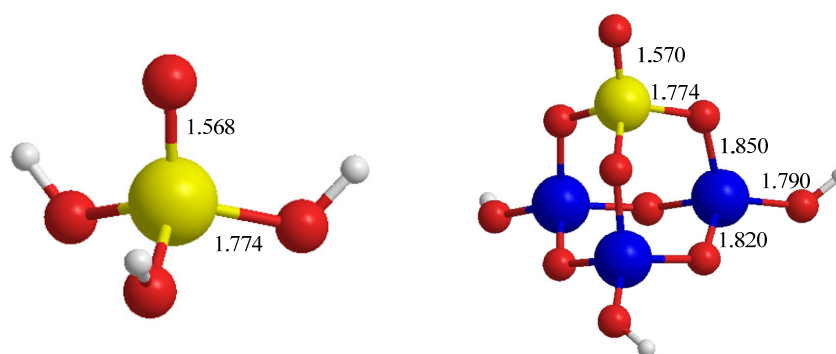


Figura 4.2 Geometrías y sus principales parámetros geométricos obtenidos a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) de ambos modelos utilizados para la oxidación selectiva de metanol a formaldehído: modelo hidratado (izquierda), modelo soportado (derecha). Distancias en angstrom. En color amarillo: vanadio. En color azul: titanio.

En el modelo soportado, la TST fue utilizada para obtener las constantes cinéticas para la oxidación de metanol. Un factor de escala de 0.96 fue utilizado para calcular las funciones de partición para las especies participantes. Para la determinación de los parámetros cinéticos se han realizado algunas aproximaciones. De esta forma, para el modelo catalítico soportado y sus respectivas especies adsorbidas sólo las contribuciones vibracionales fueron asumidas en la función de partición, mientras que para el metanol en estado gaseoso, se consideraron las contribuciones vibracionales, rotacionales y traslacionales.

De esta manera, la constante cinética aparente, k_{app} , para la reacción de oxidación puede ser expresada de la siguiente manera:

$$k_{app} = K_{ads}k_{rls} \quad (4.5)$$

donde k_{rls} es la constante cinética del paso limitante de la reacción y K_{ads} es la constante de equilibrio para la adsorción del metanol. La constante de adsorción del metanol y la constante cinética del paso limitante pueden ser expresadas de la siguiente manera:

$$K_{ads} = \sigma_{ads} \frac{q_{ads}}{q_{MeOH}q_s} \exp^{(PV/RT)} \exp^{(-\Delta E_{ads}/RT)} \quad (4.6)$$

$$k_{rls} = \sigma_{rls} \frac{k_B T}{h} \frac{q_{rls}}{q_{ads}} \exp^{(-\Delta E_{rls}^\dagger/RT)} \quad (4.7)$$

En estas ecuaciones q_i es la función de partición para las correspondientes especies y σ_i son los factores de simetría para cada etapa de la reacción. ΔE_{ads} y ΔE_{rls}^\dagger son los valores de la energía de adsorción y la barrera del paso limitante, respectivamente. El término $\exp(PV/RT)$ asume que el metanol es un gas ideal. De esta manera k_{app} puede ser expresada de la siguiente manera:

$$k_{app} = k_{app}^0 \exp^{(-\Delta E_{app}/RT)} \quad (4.8)$$

siendo,

$$\Delta E_{app} = \Delta E_{ads} + \Delta E_{rls}^\dagger \quad (4.9)$$

en donde ΔE_{app} es la barrera aparente de la reacción.

4.2.1.3 Resultados y discusión

El estudio selectivo de la oxidación de metanol a formaldehído ha sido realizado mediante la exploración de varios caminos de reacción en ambos modelos. Como previamente se ha mencionado, el mecanismo de oxidación consta de dos etapas: la primera corresponde a la adsorción de metanol. Dicha adsorción puede ocurrir en varios sitios de la superficie, sin embargo en este estudio hemos considerado sólo dos sitios reactivos. La adsorción puede ocurrir en los enlaces V=O o bien en el sitio V-O-M_{soporte}, en condiciones soportadas. Del mismo modo en el modelo hidratado, la adsorción puede llevarse a cabo por medio del enlace V=O, no obstante esta también puede ocurrir en los sitios V-OH. La disociación del metanol en el catalizador trae como consecuencia la formación de grupos metóxidos (-OCH₃) unidos a la superficie. De esta forma, la segunda etapa del mecanismo de oxidación corresponde a la activación de uno de los enlaces C-H del grupo CH₃ transfiriendo un átomo de hidrógeno hacia el catalizador. Como se verá a continuación, la formación de formaldehído es un proceso de óxido-reducción que involucra una transferencia de un par de electrones desde el metanol hacia el catalizador, específicamente hacia el vanadio, en donde éste cambia su estado de oxidación de V⁺⁵ a V⁺³.

i) Adsorción de metanol

Estudios previos han determinado que existe una interacción favorable entre la superficie y el metanol.^[183, 185] De esta forma, la primera etapa del proceso corresponde a la formación de aductos entre el metanol y el catalizador, en donde

el tipo de interacciones que gobiernan la formación de estos complejos pueden estar asociadas a interacciones electrostáticas débiles, las cuales ocurren entre el vanadio y el oxígeno del metanol. Sin embargo los resultados en condiciones hidratadas muestran que la presencia de puentes de hidrógeno es la responsable de la formación de tales aductos. De esta forma, las interacciones por puentes de hidrógeno ocurren entre el oxígeno del grupo vanadilo y el hidrógeno del grupo OH del metanol o bien por la interacción entre los grupos hidroxilos del sistema catalítico y el grupo OH del metanol. El modelo hidratado con su estructura piramidal impide la formación de aductos en donde la interacción estabilizante ocurre entre el vanadio y el oxígeno del metanol, por tanto la estabilización de dichos aductos sólo se consigue a través de puentes de hidrógeno. La formación de estos aductos, AH1, y AH2, es favorable en 10.9 y 7.7 kcal/mol respecto a reactivos por separado, respectivamente. Se puede apreciar que la formación del aducto a través del enlace vanadilo es más favorable que aquella que ocurre por la interacción entre los grupos hidroxilos, a pesar de que en este último exista una doble interacción por puente de hidrógeno entre el catalizador y el metanol. Posterior a la formación de los aductos, el metanol es disociado mediante la activación del enlace O-H; por tanto dos posibles disociaciones del metanol son factibles, esto es: activación mediante la transferencia del protón ácido del metanol hacia el átomo de oxígeno del enlace V=O, o bien transferencia de protón hacia uno de los átomos de oxígeno de los grupos V-OH. Las barreras de activación para la disociación de metanol obtenidas fueron de 32.7 kcal/mol y 14.0 kcal/mol, respectivamente. Aquí se puede apreciar claramente una preferencia del sistema por la disociación de metanol a través de los sitios V-OH, puesto que superar la barrera de activación a través de los grupos vanadilo representa más del doble de energía. Consecuentemente, la disociación de metanol en ambos sitios reactivos de la superficie trae como consecuencia la formación de intermedios-metóxidos en la superficie, lo que en este modelo hidratado se traduce en la formación de dos especies: $(\text{OH})\text{V}(\text{OH})_3(\text{OCH}_3)$ y $\text{OV}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OCH}_3)$ (IMH1 y IMH2, respectivamente). Así, la formación del primer intermedio-metóxido corresponde a una especie penta-coordinada donde el átomo de vanadio posee a su alrededor 4 grupos OH (uno de ellos proviene de la disociación del metanol) y un grupo OCH_3 a su alrededor. Esta especie fue encontrada 9.7 kcal/mol menos estable que los reactivos. El segundo intermedio-metóxido corresponde a una especie tetraédrica donde el enlace vanadilo permanece y alrededor del vanadio es posible encontrar 2 grupos OH y una molécula de agua coordinada al sitio metálico. La formación de este intermedio es exotérmica con una energía de estabilización de -10.5 kcal/mol. La presencia de una molécula de agua coordinada al catalizador estabiliza el sistema en 8.7 kcal/mol, lo cual es coherente con cálculos teóricos previos que muestran que este tipo de clusters son estabilizados en presencia de moléculas de agua.^[199] La pérdida de la molécula de agua de este intermedio permite la formación de la especie $\text{OV}(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)$, IMH3. De esta forma, las energías de adsorción del metanol en ambos sitios reactivos son: 9.7 kcal/mol (adsorción en sitios vanadilos) y -1.8 kcal/mol (en sitios V-OH) (ver Figura 4.3).

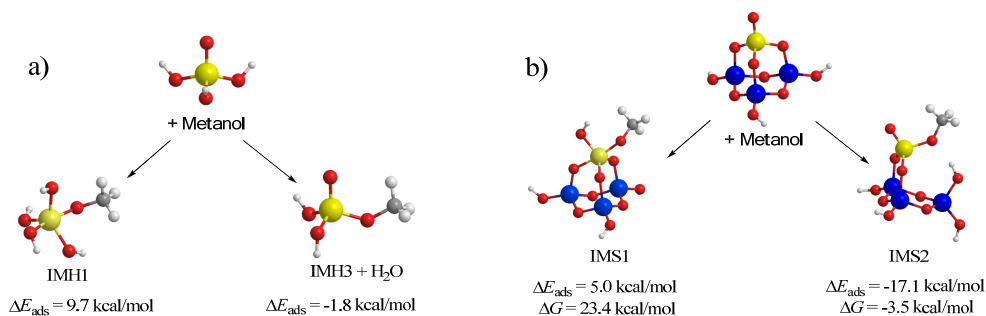


Figura 4.3 Estructuras y energías para la adsorción de metanol en condiciones hidratadas a) y en condiciones soportadas b) ΔG calculado a 450 °K.

Por otro lado, en el modelo soportado sólo es posible encontrar un único aducto (AS1) que conduzca a la posterior disociación del metanol. En este caso, AS1 se forma debido a interacciones electrostáticas ácido/base entre el oxígeno del metanol y el átomo de vanadio. La formación de este complejo es exotérmica respecto a los reactivos con una energía de estabilización de -7.0 kcal/mol. De la misma forma, la activación del enlace O-H del metanol la puede generar el oxígeno del enlace V=O mediante una transferencia de protón desde el metanol hacia el catalizador con una barrera de activación de 25.2 kcal/mol. La disociación de metanol en este sitio conduce a la formación de una especie penta-coordinada endotérmica (IMS1), la cual se encuentra 5.0 kcal/mol por encima de los reactivos. IMS1 posee un grupo OH, tres enlaces V-O-M_{soporte} equivalentes y un grupo -OCH₃ coordinado alrededor del átomo de vanadio. Asimismo, la disociación de metanol por medio de los sitios V-O-M_{soporte} es más factible con una barrera de activación de 10.7 kcal/mol, donde el protón ácido del metanol es transferido a uno de los átomos de oxígeno de los sitios V-O-M_{soporte}. Esto da paso a la formación de un intermedio-metóxido, IMS2, con una energía de estabilización de -17.1 kcal/mol respecto a los reactivos, siendo considerablemente más estable que aquella penta-coordinada. En esta especie el enlace V=O permanece y dos enlaces V-O-M_{soporte} son los encargados de mantener el átomo de vanadio ligado al soporte del catalizador. De esta forma las energías de adsorción del metanol en ambos sitios reactivos son: 5.0 kcal/mol (adsorción en V=O) y -17.1 kcal/mol (adsorción en sitios V-O-M) (ver Figura 4.3). Adicionalmente, considerando la temperatura de 450 °K, la formación de IMS2 puede ser asumida como un proceso de quasi-equilibrio con un valor de $\Delta G = -3.5$ kcal/mol, mientras que la formación del intermedio-metóxido penta-coordinado resulta ser un proceso altamente endérgico con un valor de $\Delta G = 23.4$ kcal/mol.

En síntesis, la disociación de metanol que da paso a la formación de intermedios metóxidos penta-coordinados representa un proceso endotérmico asociado a barreras de activación altas. Esto es posible encontrarlo tanto en condiciones soportadas como hidratadas. Por el contrario, la disociación de metanol a través de los sitios V-OH o V-O-M_{soporte} es un proceso exotérmico que permite la formación de intermedios metóxidos tetraédricos con barreras de

activación considerablemente más bajas que las anteriores. De esta forma, la disociación de metanol por medio de enlaces vanadilo podría resultar termodinámicamente y cinéticamente menos favorable. Por otro lado, si bien en condiciones hidratadas los aductos formados por puentes de hidrógeno son más estables que bajo el efecto de un soporte, esto traerá como consecuencia barreras de disociación del metanol más altas. Sin embargo el principal efecto de la hidratación es la desestabilización de los intermedios metóxidos tanto especies penta-coordinadas como tetraédricas (ver Figura 4.3).

ii) Análisis vibracional

Con el objeto de caracterizar los posibles intermedios que participan en la etapa de disociación del metanol se ha realizado un análisis vibracional de todas las especies que participan en la adsorción/disociación, tanto en condiciones soportadas como hidratadas. Los resultados de las principales frecuencias de vibración y sus respectivas asignaciones se pueden apreciar en la Tabla 4.4. Como reporta la bibliografía, los cálculos DFT sobreestiman el valor de las frecuencias, especialmente los modos de vibración *stretching*. Por esta razón hemos aplicado un factor de escala de 0.96 a los valores de las frecuencias obtenidas. Así, los aductos AH1, AH2 y AS1 muestran bandas asociadas a los modos *stretching* ν_{CH} del grupo CH_3 del metanol en la región de los 2887 cm^{-1} y 2911 cm^{-1} (simétrico) hasta los 2966 cm^{-1} y 2978 cm^{-1} (antisimétrico) para AS1 y AH2, respectivamente, lo cual es coherente con resultados experimentales obtenidos en óxidos de vanadio soportados (ver Tabla 4.4). La posición de las bandas observadas experimentalmente oscila entre los $20\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ dependiendo del soporte. La diferencia entre los modos vibracionales antisimétrico y simétrico es de 80 cm^{-1} , lo cual está en concordancia con los datos experimentales obtenidos, 100 cm^{-1} . Los modos de vibración *bending* δ_{CH} fueron obtenidos en la región de los 1446 cm^{-1} y 1435 cm^{-1} (antisimétrico) y 1420 cm^{-1} y 1410 cm^{-1} (simétrico) para el modelo hidratado y soportado, respectivamente. El *bending* δ_{OH} del metanol fue encontrado a 1359 cm^{-1} y 1351 cm^{-1} , lo cual está en correspondencia con los datos obtenidos por Burcham y col.^[183] (1370 cm^{-1}). Los valores obtenidos para el *stretching* C-O aparecen a 1042 cm^{-1} and 1022 cm^{-1} para el modelo hidratado y soportado, respectivamente. Estos valores son más bajos que los reportados por Burcham ($1065\text{-}1124\text{ cm}^{-1}$). Por esta razón no hemos aplicado el factor de corrección a este valor.

Por otro lado, las especies que consideran al metanol disociado en el modelo hidratado corresponden a los intermedios IMH1, IMH2, y IMH3. En el modelo soportado estas corresponden a IMS1 e IMS2. El grupo metóxido muestra vibraciones de 15 cm^{-1} más bajas que las correspondientes a las del metanol molecular en los respectivos aductos. Así, el *stretching* ν_{CH} aparece a 2958 cm^{-1} (hidratado) y $2963\text{-}2913\text{ cm}^{-1}$ (soportado), lo cual está en acuerdo con los valores experimentales de $2975\text{-}2935\text{ cm}^{-1}$ y $2939\text{-}2833\text{ cm}^{-1}$ reportados por Burcham^[183] y Bronkema^[183], respectivamente. Un comportamiento similar se observa para los *bending* δ_{CH} , con una disminución de 10 cm^{-1} respecto a los valores del metanol

molecular adsorbido. La banda *stretching* C-O aparece en nuestros cálculos a 40–60 cm^{-1} más alto en energía que las especies moleculares, lo cual corresponde al rango de los picos observados y reportados por Burcham.^[185]

Una característica de los óxidos de vanadio soportados corresponde al *stretching* del enlace V=O que es encontrada a 1050 cm^{-1} . En nuestros modelos, esta banda aparece con valores más bajos en los aductos (1085 cm^{-1} para AH2, 1056 cm^{-1} para AH1 y 1098 cm^{-1} AS1) que en las especies disociadas (1131 cm^{-1} para IMH1, 1126 cm^{-1} para IMH2 y 1112 cm^{-1} para IMS2), lo cual indica que existe un reordenamiento electrónico inducido por los grupos $-\text{OCH}_3$.

En resumen, el análisis vibracional es concordante con los datos experimentales y permite confirmar las asignaciones previas de las bandas basadas en cálculos DFT. De esta manera, las principales características vibracionales pueden ser reproducidas con modelos que representan un sistema catalítico en condiciones hidratadas y soportadas.

4. Resultados

Tabla 4.4. Frecuencias de vibración calculadas y experimentales (en cm^{-1}) de la interacción de metanol con vanadatos aislados.

	Molecular			Disociado			
	Hidratado	Soportado	Referencia	Referencia	Hidratado	Soporte	Referencia
		AS1	[185]	[183]		IMS2	[185]
ν_{CH}	asimétrico	2966	2978	2995-2965	2956-2945	2963	2913
	simétrico	2887	2911	2965-2953	2850-2833	2895	2860
δ_{CH}	asimétrico	1446	1435	~1450	1460-1463	1431	1421
	simétrico	1420	1410	~1430	1414	1412	1399
	δ_{OH}	1359	1351*	1370			
ν_{CO}	1042*	1022*	1124-1065		1085*	1081*	1083*

Los valores calculados corresponden al promedio de estructuras similares (AH1 y AH2 para el metanol molecular y IMH1, IMH2 y IMH3 para las especies disociadas). Los resultados experimentales corresponden a catalizadores soportados. Todas las frecuencias fueron corregidas con un factor de 0.96, con la excepción de aquellas etiquetadas como (*).

iii) Análisis ELF

El análisis de las isosuperficies de la ELF fue realizado tanto para los aductos como para los intermedios-metóxido en condiciones hidratadas, como muestra la Figura 4.4. La ELF es una herramienta que aporta una información valiosa a cerca de la naturaleza del enlace químico. De esta forma, en la base de la topología de la ELF, todos los enlaces V-O carecen de naturaleza covalente debido a la ausencia de cuencas disinápticas $V(V,O)$, lo cual nos permite considerar una interacción iónica entre el oxígeno y el vanadio, pero que no excluye un componente covalente. En otras palabras, los resultados muestran que todos los enlaces V-O presentan principalmente un carácter iónico.^[214] Las distancias de enlace obtenidas para el enlace $V=O$ no corresponden a un enlace covalente, sino más bien a un enlace iónico fuerte estabilizado por la ausencia de repulsión de los pares libres del oxígeno.^[215-217] Como se puede apreciar en la Tabla 4.5, el átomo de oxígeno en el grupo $V=O$ presenta una población mayor que en los grupos OH. El metanol posee un enlace covalente entre el átomo de carbono y el de oxígeno debido a la presencia de una cuenca disináptica $V(C,O_s)$. Los enlaces C-H y O-H son covalentes, pero no presentan cuencas disinápticas entre sus centros. Esto se debe a la ausencia de los electrones de *core* en los átomos de hidrógeno.

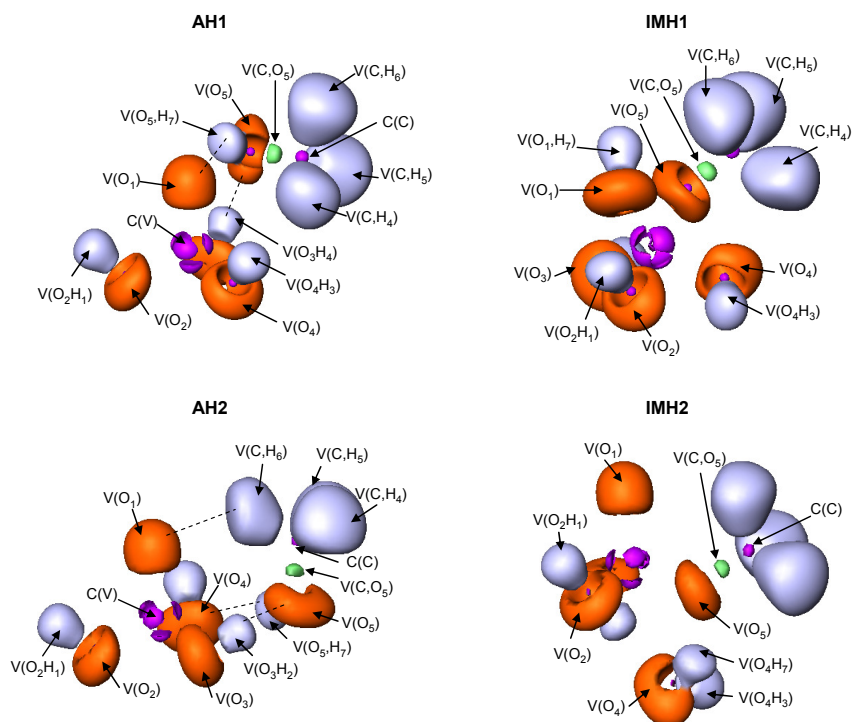


Figura 4.4 Isosuperficies ELF para las especies AH1, AH2, IMH1 e IMH2. $\eta=0.81$

La interacción molecular del metanol con el modelo hidratado (AH1 y AH2) es débil y de carácter electroestático. En la Figura 4.4 se puede apreciar la

4. Resultados

ausencia de cuenca entre ambos fragmentos. Existe una mínima transferencia de carga desde el catalizador hacia el metanol (-0,03e) en la etapa inicial de la adsorción. Posteriormente, los intermedios-metóxidos están caracterizados por una transferencia de densidad de carga δq de -0.37e (AH2), -0.37e (IMH2) y -0.41e (IMH1) respectivamente cuando el grupo OCH_3 está enlazado al átomo de vanadio.

La protonación en el oxígeno del enlace $\text{V}=\text{O}$ para formar IMH1 implica que la población de $\text{V}(\text{O}_1)$ en el aducto anterior, es decir 7.04e, disminuya a 5.86 debido a la aparición de una cuenca disináptica $\text{V}(\text{O}_1, \text{H}_7)$. Consecuentemente, IMH2 posee un comportamiento similar, ya que la población de $\text{V}(\text{O}_1)$ disminuye a 4.52e, respecto a AH2, 5.89e, producto de la aparición del basín disináptico.

En todas las especies, la carga del átomo de vanadio oscila ligeramente entre las especies disociadas y moleculares, sin embargo se observa un incremento de las cuencas de *core* de -0.21 electrones entre IMH2 y IMH3 debido a la salida de una molécula de agua.

Tabla 4.5 Población de las cuencas \bar{N} y transferencia de carga (δq) desde el catalizador hacia el metanol en el modelo hidratado, calculados en las correspondientes geometrías optimizadas al nivel B3LYP/6-311G(2d,p).

Cuenca, \bar{N}	AH2	IMH2	IMH3	AH1	IMH1
C (V)	19.62	19.66	19.87	19.84	19.81
V(O ₁)	7.18	6.97	6.97	7.04	5.86
V(O ₂)	6.01	5.89	5.89	5.87	5.87
V(O ₃)	5.99	5.90	5.90	5.87	5.81
V(O ₄)	5.89	4.52	-	5.84	5.81
V(O ₂ H ₁)	1.68	1.70	1.68	1.68	1.70
V(O ₃ H ₂)	1.70	1.75	1.68	1.68	1.70
V(O ₄ H ₃)	1.69	1.66	-	1.70	1.71
V(C H ₁)	2.03	1.99	2.03	2.03	2.03
V(C H ₅)	2.03	1.99	2.03	2.05	2.03
V(C H ₆)	2.05	2.03	2.04	2.04	2.03
V(O ₅ C)	1.22	1.28	1.27	1.22	1.32
V(O ₅)	4.68	6.18	6.10	4.69	5.97
V(O ₅ H ₇)	1.76	-	-	1.73	-
V(O ₁ H ₇)	-	1.72	-	-	-
V(O ₁ H ₇)	-	-	-	-	1.67
δq	-0.03	-0.37	-0.34	-0.03	-0.41

iv) Obtención de formaldehído a través de caminos de reacción con cruces de estado

A continuación, los siguientes caminos de reacción contemplan la exploración de la oxidación selectiva de metanol a formaldehído con participación de cruces de estados electrónicos. En este proceso, el intermedio-metóxido transfiere un átomo de hidrógeno al catalizador para dar paso a la eliminación de formaldehído junto con una reducción del estado de oxidación del vanadio de +5 a +3.

a) Condiciones Hidratadas: Como previamente se ha visto, la disociación de metanol en condiciones hidratadas da paso a la formación de intermedios-metoxidos. De esta forma, a partir de la especie penta-coordinada IMH1, uno de los enlaces C-H del grupo CH_3 es activado por uno de los átomos de oxígeno de los grupos OH, transfiriendo un átomo de hidrógeno hacia el catalizador (Camino 1). La activación del enlace C-H pasa por el estado de transición TS1. La energía de activación para esta especie encontrada en el estado triplete es de 41.2 kcal/mol y para el estado CSS es de 28.3 kcal/mol. No obstante, la barrera *broken-symmetry* es considerablemente más baja, de 24.7 kcal/mol. El valor del operador de espín $\langle S^2 \rangle$ obtenido para esta última especie es de 0.49 y la barrera de activación posterior a la proyección de espín usando la ecuación (4.3) es 20.0 kcal/mol (ver Tabla 4.6). Estos resultados demuestran que la activación del enlace C-H vía TS1 corresponde a una especie radicalaria con un estado open shell singlet (OSS). Además, confirman que una descripción *restricted-B3LYP* (RB3LYP) no puede ser aplicada^[145] a este tipo de especies. En esta etapa del mecanismo, el átomo de vanadio posee un estado de oxidación intermedio V^{+4} (d^1) debido a la naturaleza radicalaria de este estado de transición. Posterior a la activación del enlace C-H, el hidrógeno es transferido al sistema catalítico y un intermedio triplete es formado, IH1 (encontrado a 11.8 kcal/mol por debajo de OSS-TS1). De esta forma un MECP conecta TS1 con el intermedio triplete más estable IH1. La especie que conecta ambas superficies de energía potencial, MECP1, fue localizada a 5.8 kcal/mol por encima de IH1 (sin considerar las correcciones de punto cero) entre los estados OSS y triplete. En el intermedio triplete IH1, tanto el formaldehído como una molécula de agua están ligados al catalizador mediante interacciones electrostáticas débiles. Una eliminación posterior de la molécula de agua desestabiliza el sistema en 12.2 kcal/mol para formar el intermedio triplete IH2. Tanto IH1 como IH2 muestran una fuerte interacción electrostática debido a la interacción entre el orbital de tipo d del vanadio y un orbital π^* del formaldehído. Por último, la eliminación de formaldehído conduce a la formación del producto final $\text{V}(\text{OH})_3$, el cual se encuentra 22.3 kcal/mol por encima de IH2. El óxido de vanadio posee tres grupos OH coordinados alrededor del átomo de vanadio con distancias $\text{V-OH} \sim 1.790 \text{ \AA}$. De esta forma $\text{V}(\text{OH})_3$ podría participar en la reoxidación y regeneración del catalizador $\text{O}=\text{V}(\text{OH})_3$.

4. Resultados

Tabla 4.6 Energías relativas (kcal/mol) a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) correspondiente al Camino 1 en condiciones hidratadas.

Estructura	OV(OH) ₃ +						
	Metanol	IMH1	TS1	MECP1	IH1 ^b	IH2 ^b	V(OH) ₃ ^b
Energía	-8.1	0.0	23.6 ^a	17.2	11.4	27.0	50.7
Energía + ZPE	-9.7	0.0	20.0 ^a		9.2	21.4	43.7
CCSD(T) ^c		0.0	22.5		11.5		

^aEnergía espín-proyectada; ^bEnergías en el estado triplete; ^cEnergías *single-point* de las geometrías B3LYP.

Por otro lado, la disociación de metanol por medio de los sitios OH del catalizador permite que el grupo V=O permanezca en el sistema catalítico. De esta forma el enlace C-H del grupo CH₃ es activado por dicho enlace (Camino 2). Tras la eliminación de una molécula de agua del intermedio IMH2, este da paso a la formación del intermedio tetraédrico IMH3. Así, el grupo CH₃ de IMH3 transfiere un átomo de hidrógeno al átomo de oxígeno del enlace V=O, vía TS2. Las energías del estado de transición TS2 en estado triplete y CSS fueron encontradas a 64.8 kcal/mol y 48.9 kcal/mol por encima de IMH3, respectivamente. No obstante, la energía de TS2 utilizando la aproximación *broken-symmetry* fue encontrada a 45.3 kcal/mol por encima de IMH3. El valor de expectación del operador de espín $\langle S^2 \rangle$ obtenido para esta especie es 0.41 y la barrera de activación posterior a la proyección de espín empleando la ecuación (4.3) es 40.3 kcal/mol (ver Tabla 4.7). En esta etapa del mecanismo también se puede apreciar un estado de oxidación parcial del átomo de vanadio pasando de V⁺⁵ a V⁺⁴. Consecuentemente, se forma un nuevo grupo OH coordinado al átomo de vanadio. Esto trae como consecuencia que la etapa final de este mecanismo se corresponda con la etapa final del mecanismo de adsorción de metanol a través del sitio V=O. Así, la formación de IH2 en estado triplete pasa a ser una especie que conecta ambos caminos de reacción para llegar a productos idénticos. La formación de IH2 a partir de TS2 también trae como consecuencia un cambio en la multiplicidad de espín del sistema, así un nuevo punto de cruce se ha localizado, MECP2, el cual también conecta las PESs triplete y OSS. De esta forma, MECP2 fue localizado a 3.3 kcal/mol (sin considerar las correcciones de punto cero) por encima del intermedio triplete IH2.

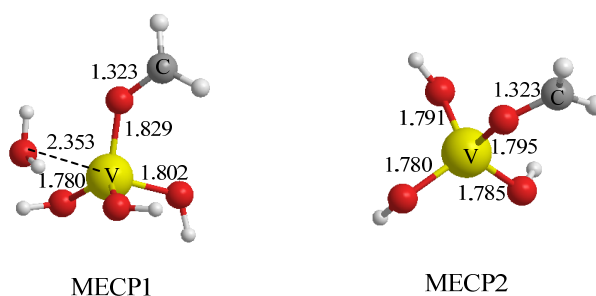


Figura 4.5 Estructuras correspondientes a los puntos de cruce, MECPI y MECP2 encontradas a nivel B3LYP/6-311G(2d,p).

4. Resultados

Finalmente, resulta interesante resaltar que ambos caminos de reacción presentan un carácter radicalario en el momento de la activación del enlace C-H (TS1 y TS2). No obstante, la transferencia de hidrógeno ocurre en diferentes sitios del catalizador (grupo OH para TS1 y enlace V=O para TS2), aún así sus correspondientes estados de transición poseen una estructura electrónica con las mismas características. En otras palabras, el carácter radicalario del estado de transición no es exclusivo del enlace V=O como podría deducirse en principio.

Tabla 4.7 Energías relativas (kcal/mol) a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) correspondiente al Camino 2 en condiciones hidratadas.

Estructura	OV(OH) ₃ + Metanol	IMH2	IMH3	TS2 ^a	MECP2	IH2 ^b	V(OH) ₃ ^b
Energía	12.2	0.0	11.2	55.9	50.6	47.3	71.0
Energía + ZPE	10.5	0.0	8.7	49.0		41.7	63.9
CCSD(T) ^c		0.0	11.4	51.8		58.6	

^aEnergía espín-proyectada; ^bEnergías en el estado triplete; ^cEnergías *single-point* de las geometrías B3LYP.

b) Condiciones Soportadas: La adsorción de metanol en los sitios reactivos V=O y V-O-M_{soporte} permite la formación de dos intermedios-metóxidos anteriormente mencionados. Así, a partir de IMS1 la activación del enlace C-H del grupo CH₃ ocurre a través del sitio V-O-M_{soporte} vía TS1s (Camino 1) Dicha transferencia de hidrógeno fue calculada en tres estados electrónicos de igual forma que en condiciones hidratadas (triplete, CSS y OSS). El estado de transición más estable fue encontrado en la superficie *broken-symmetry*. De esta forma, en condiciones soportadas el sistema catalítico también presenta el mismo carácter radicalario en la etapa de activación del enlace C-H. La barrera de activación calculada para TS1s es de 25.3 kcal/mol. El valor del operador de espín $\langle S^2 \rangle$ obtenido para esta especie es 0.60. Posteriormente, la proyección de espín utilizando la ecuación (4.3) hace que la barrera de activación disminuya a 20.1 kcal/mol. De igual forma, las barreras de activación calculadas en los estados triplete y CSS fueron encontradas más altas en energía: 34.1 kcal/mol y 30.2 kcal/mol, respectivamente. El producto más estable después de TS1s corresponde al intermedio IS1, el cual está situado en el estado triplete a 10.5 kcal/mol por encima de IMS1. En este intermedio, el formaldehído y el grupo OH recientemente formado interactúan débilmente con el átomo de vanadio, el cual ahora se encuentra en estado de oxidación V⁺³. Finalmente, la eliminación de formaldehído es exotérmica con valor de $\Delta G = -10.6$ kcal/mol y una diferencia de energía de 4.0 kcal/mol. La eliminación de formaldehído da paso a la formación del catalizador en su forma reducida (IS2) con dos grupos OH coordinados a la superficie (ver Tabla 4.8)

Cuando la adsorción de metanol es a través del sitio V-O-M_{soporte}, ésta permite la formación del intermedio IMS2. La adsorción de metanol en este caso mantiene el enlace V=O y a su vez, dos sitios V-O-M_{soporte} están disponibles. Por tanto, la activación del enlace C-H del grupo CH₃ es posible tanto por el átomo de oxígeno del enlace V=O como por el sitio V-O-M_{soporte} (ver Figura 4.6 y 4.7). Así, la activación del enlace C-H por el sitio V=O (Camino 2) y su correspondiente estado

4. Resultados

de transición, TS2s fue encontrado en la superficie *broken-symmetry*, con una barrera de activación de 45.7 kcal/mol y un valor del operador de espín $\langle S^2 \rangle$ de 0.44. Utilizando la ecuación (4.3), la barrera de activación se reduce a 41.0 kcal/mol (ver Tabla 4.9). Las barreras obtenidas en los estados triplete y CCS fueron 65.0 kcal/mol y 49.9 kcal/mol, respectivamente, las cuales son considerablemente más altas que aquellas encontradas con la aproximación *broken-symmetry*. La activación del enlace C-H conduce a la formación del intermedio IS1 y posteriormente, a IS2 de igual forma que en el camino de reacción anteriormente descrito.

Tabla 4.8 Energías relativas (kcal/mol) a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) correspondiente al Camino 1 en condiciones soportadas.

Estructura	OV(OTiO ₂ H) ₃ +				
	Metanol	IMS1	TS1s ^a	IS1 ^b	IS2 ^b
Energía	-3.7	0.0	23.9	13.0	18.2
Energía + ZPE	-5.0	0.0	20.1	10.5	14.5
ΔG 450 K	-23.4	0.0	21.4	6.5	-4.1

^aEnergía espín-proyectada; ^bEnergías en el estado triplete.

En último lugar, la formación de formaldehído obtenida mediante la transferencia de hidrógeno del grupo CH₃ hacia el átomo de oxígeno del sitio V-O-M_{soporte} a partir de IMS2 vía TS3s, es lograda con una barrera de activación de 51.2 kcal/mol utilizando la aproximación *broken-symmetry*. El valor del operador de espín $\langle S^2 \rangle$ para esta especie es de 0.53, y utilizando la ecuación (4.3) la barrera obtenida se reduce a 46.4 kcal/mol (ver Tabla 4.10). Las barreras de activación obtenidas en los estados triplete y CSS fueron: 65 kcal/mol y 55.6 kcal/mol, respectivamente. Posterior a TS3s, el producto más estable fue encontrado en el estado triplete, el cual corresponde a IS3, y fue encontrado a 42.7 kcal/mol por encima de IMS2. En esta especie el grupo V=O permanece en el catalizador y dos grupos OH están coordinados alrededor del vanadio. Sólo un sitio V-O-M_{soporte} es el encargado de mantener el átomo de vanadio ligado al soporte. Adicionalmente, el formaldehído sigue ligado al catalizador mediante la interacción entre el átomo de oxígeno y el átomo de vanadio. Así, la eliminación de formaldehído es un proceso endotérmico con valor de $\Delta G = 3.4$ kcal/mol y un coste energético de 19.1 kcal/mol. La estructura final del catalizador sin formaldehído, IS4, representa al catalizador reducido, el cual conserva la estructura piramidal del sistema catalítico en condiciones iniciales y el sitio V=O.

Tabla 4.9 Energías relativas (kcal/mol) a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) correspondiente al Camino 2 en condiciones soportadas.

Estructura	OV(OTiO ₂ H) ₃ +				
	Metanol	IMS2	TS2s ^a	IS1 ^b	IS2 ^b
Energía	17.8	0.0	45.2	34.6	39.7
Energía + ZPE	17.2	0.0	41.0	32.6	36.7
ΔG 450 K	3.5	0.0	42.6	33.5	22.9

^aEnergía espín-proyectada; ^bEnergías en el estado triplete.

4. Resultados

Tabla 4.10 Energías relativas (kcal/mol) a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) correspondiente al mecanismo de activación del enlace C-H por el sitio V-O-M_{soporte} en condiciones soportadas

Estructura	OV(OTiO ₂ H) ₃ +				
	Metanol	IMS2	TS3s ^a	IS3 ^b	IS4 ^b
Energía	17.8	0.0	50.7	44.1	64.6
Energía + ZPE	17.2	0.0	46.4	42.7	61.8
ΔG 450 K	3.5	0.0	48.3	44.0	47.4

^aEnergía espín-proyectada; ^bEnergías en el estado triplete.

Por otro lado, asumiendo que la adsorción de metanol en los sitios V-O-M_{soporte} es la más favorable, se puede afirmar que el paso limitante de la reacción correspondería a la transferencia de hidrógeno del grupo CH₃ hacia el catalizador. Sin embargo, los resultados anteriores muestran una diferencia de energía de sólo ~5 kcal/mol entre la transferencia de hidrógeno hacia los sitios V=O y V-O-M_{soporte} en la etapa limitante. Esta diferencia de energía es relativamente pequeña y podría ser el resultado de una mala descripción de la metodología utilizada. Por tanto, para comprobar la precisión de los cálculos B3LYP, se ha utilizado el funcional BH&HLYP con el mismo conjunto de bases. Con este funcional, se han recalculado las especies IMS2, TS2s, TS3s, IS1, IS2, IS3 y IS4. No obstante, a pesar de una disminución de las barreras de activación asociadas a TS2s y TS3s en ~10 kcal/mol, la diferencia de ~5 kcal/mol a favor del sitio V=O permanece (ver Tabla 4.11 y 4.12), lo cual corrobora que el paso limitante de la reacción es a través del enlace V=O.

Tabla 4.11 Energías relativas (kcal/mol) a nivel BH&HLYP/6-311G(2d,p) correspondiente al Camino 2 en condiciones soportadas.

estructura	OV(OTiO ₂ H) ₃ +				
	Metanol	IMS2	TS2s ^a	IS1 ^b	IS2 ^b
Energía	18.5	0.0	34.4	29.2	1.9
Energía + ZPE	18.0	0.0	30.1	26.5	-1.9
ΔG 450 K	3.6	0.0	32.5	25.4	-16.0

^aEnergía espín-proyectada; ^bEnergías en el estado triplete.

Finalmente, cabe destacar que debido a las características de la estructura electrónica de los estados de transición en la etapa limitante, éstas corresponden a especies biradicalarias en estado electrónico singlete. No obstante, una única descripción espacial del espín-orbital para el espín alfa y beta no representa correctamente al sistema. Esto queda demostrado al calcular estos estados de transición utilizando las ecuaciones RKS (restricted Kohn-Sham), al obtener barreras de activación considerablemente más altas. La utilización de la aproximación *broken-symmetry* rompe la simetría espacial, lo cual permite la localización de dos centros con densidades de espín opuestas. En particular, esto demuestra que la ruptura del enlace C-H es homolítica con dos centros de espín opuestos localizados principalmente en el átomo de carbono y vanadio. Así, el

4. Resultados

progreso de la reacción consiste en la reordenación de la estructura electrónica del sistema, de manera que conduzca al sistema a un estado electrónico triplete con un par de electrones de espín α localizados en el átomo de vanadio.

Tabla 4.12 Energías relativas (kcal/mol) a nivel BH&HLYP /6-311G(2d,p) correspondiente al mecanismo de activación del enlace C-H por el sitio V-O-M_{soporte} en condiciones soportadas.

Estructura	OV(OTiO ₂ H) ₃ +				
	Methanol	IMS2	TS3s ^a	IS3 ^b	IS4 ^b
Energía	18.5	0.0	41.3	26.2	31.7
Energía + ZPE	18.0	0.0	36.6	24.7	28.3
ΔG 450 K	3.6	0.0	37.8	25.7	13.6

^aEnergía espín-proyectada; ^bEnergías en el estado triplete.

v) Impacto del método usado

El funcional B3LYP ha sido ampliamente utilizado puesto que arroja una buena predicción para geometrías correspondientes a mínimos de energía en la PES, sin embargo éste no posee la misma precisión para los estados de transición. Por tanto, se han realizado cálculos *single-point* CCSD(T).^[218, 219] Estos cálculos adicionales han sido realizados para comprobar la precisión de las barreras obtenidas a nivel B3LYP en la etapa que concierne la activación del enlace C-H, la cual ha sido calculada previamente con la aproximación *broken-symmetry*. Así, en condiciones hidratadas las barreras de activación del enlace C-H mediante cálculos *single-point* CCSD(T) fueron estimadas en 22.5 kcal/mol y 40.4 kcal/mol cuando ésta ocurre a través de los sitios OH y V=O, respectivamente. Estas barreras son más bajas que aquéllas encontradas en el estado CSS e incluso más bajas que aquellas encontradas mediante la proyección de espín, lo cual demuestra una sobreestimación de las barreras a nivel B3LYP. Este resultado también ha sido encontrado por Sauer y col.^[145] en el estudio de la oxidación de metanol a formaldehído empleando el modelo catalítico O=V(CH₃)₃. Cabe destacar que en estudios previos el funcional B3LYP es conocido por arrojar barreras de activación considerablemente más bajas respecto a aquellas obtenidas por el método CCSD(T) en sistemas catalíticos responsables de la deshidrogenación oxidativa de metano.^[220, 221]

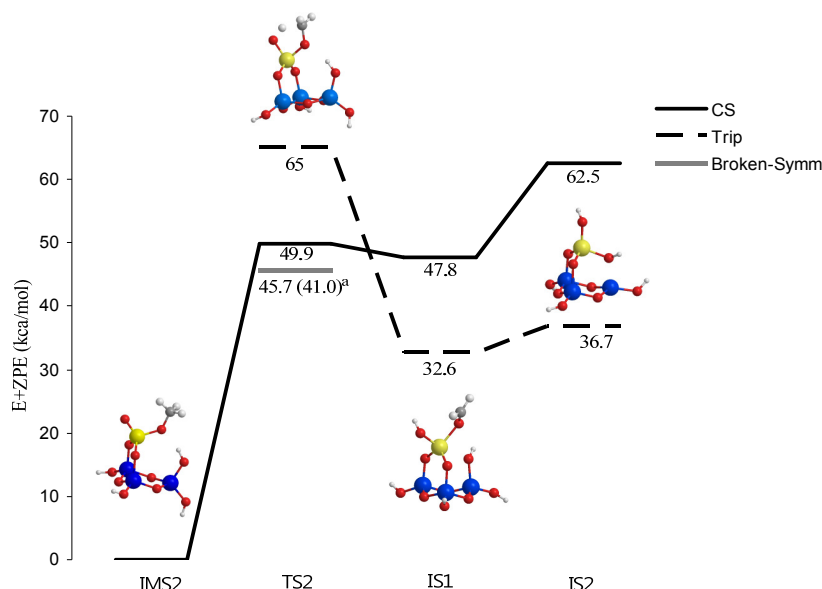


Figura 4.6 Perfil de energía a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) para la formación de formaldehído a partir de IMS2 mediante la activación del enlace C-H por el sitio V=O. *Energía espín-proyectada. CS: closed shell.

vi) Efectos del spin-crossing en la cinética de la reacción

En condiciones hidratadas, dos MECPs fueron localizados. Estas especies son importantes porque permiten conectar las PESs involucradas dentro de un proceso reactivo. Además permiten dar explicación a aspectos mecanísticos de la reacción. En particular en nuestro sistema, la intersección ocurre entre los estados OSS y triplete. Los principales parámetros geométricos se pueden apreciar en la Figura 4.5. En este caso, los MECPs fueron localizados después de sus respectivos estados de transición, ambos asociados con la activación del enlace C-H del grupo OCH_3 . De esta forma, el cruce entre las PESs no afectaría a la cinética de la reacción y sólo tendría un rol termodinámico explicando la distribución de los productos con diferente multiplicidad de espín. Sin embargo, tanto el SOC como la probabilidad de cruce serían necesarias para determinar si el cruce entre las PESs es el paso determinante de la reacción. Recientemente Goodrow y col.^[184] han calculado la probabilidad térmica de la transición de espín en sistemas de óxidos de vanadio soportados en TiO_2 y SiO_2 para la oxidación selectiva de metanol a formaldehído. Los autores han demostrado que la transición de espín es mucho más rápida que el paso limitante correspondiente a la abstracción de hidrógeno del grupo CH_3 del grupo metóxido y por tanto, no sería cinéticamente relevante.

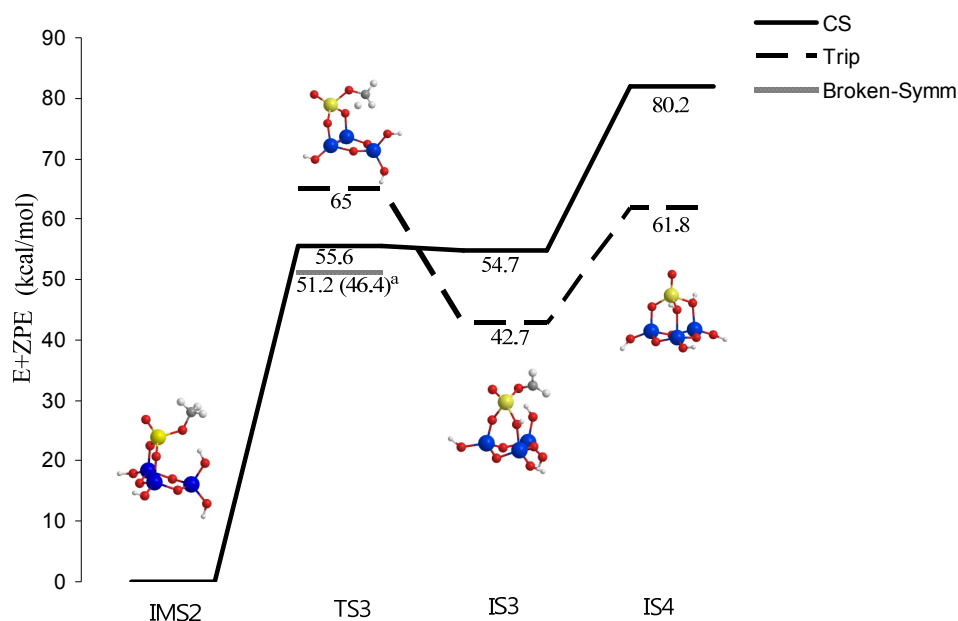


Figura 4.7 Perfil de energía a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) para la formación de formaldehído a partir de IMS2 mediante la activación del enlace C-H por el sitio V-O-M_{soporte}. ^aEnergía espin-proyectada. CS: closed shell.

vii) Comparación entre caminos de reacción

Con el fin de analizar la adsorción en los sitios V=O, V-O-M_{soporte} ó V-OH, se han comparado ambas rutas de obtención de formaldehído, puesto que la etapa inicial (reactivos) y final (eliminación de formaldehído) de ambos mecanismos de reacción son idénticos tanto en condiciones hidratadas como soportadas (ver Figura 4.8 y 4.9). La diferencia surge en la formación del intermedio-metóxido y la etapa de activación del enlace C-H. Para identificar ambos caminos de reacción, se denominará Camino 1 a aquel en donde la adsorción de metanol ocurra en los sitios V=O, mientras que el Camino 2 corresponderá a aquel en donde la adsorción de metanol ocurra en los sitio V-O-M_{soporte} (en el modelo soportado) o V-OH (en el modelo hidratado). De esta forma se puede apreciar que en el Camino 1 de reacción la activación del enlace C-H es considerablemente más baja que en el Camino 2 (20.0 v/s 40.3 kcal/mol y 20.1 v/s 41.0 kcal/mol en condiciones hidratadas y soportadas, respectivamente), lo cual indica que si los intermedios IMH1 ó IMS1 se forman, evolucionarán rápidamente hacia los productos. Estas especies penta-coordinadas no poseen enlaces V=O, las cuales podrían ser formadas en el medio mediante migración de grupos -OCH₃ hacia sitios V-OH de la superficie, ya que su formación directa a partir de los enlaces V=O no es probable que ocurra (barrera de disociación de metanol de 32.7 kcal/mol y 25.2 kcal/mol para el modelo hidratado y soportado, respectivamente). Incluso en el caso desfavorable de la formación directa de estas especies penta-coordinadas

4. Resultados

(IMH1 y IMS1), la energía involucrada en el mecanismo del Camino 1 sería de 40.6 kcal/mol y 32.1 kcal/mol para el modelo hidratado y soportado, respectivamente. Esta diferencia de energía se obtiene restando la energía más alta del Camino 1 con el punto de menor energía. Este valor para el Camino 2 es de 49.0 kcal/mol y 41 kcal/mol para el modelo hidratado y soportado, respectivamente. Esto significa que energéticamente podría ser factible para el sistema proceder a través de dos pequeñas barreras (Camino 1) en vez de una gran barrera (Camino 2). Además, las especies penta-coordinadas podrían ser formadas en condiciones hidratadas. Recientemente, se ha demostrado que un intercambio entre los oxígenos del catalizador y moléculas de agua puede ocurrir rápidamente. Esto ha sido demostrado experimentalmente^[22] mediante marcaje isotópico en mecanismos donde podrían existir especies penta-coordinadas alrededor del átomo de vanadio.

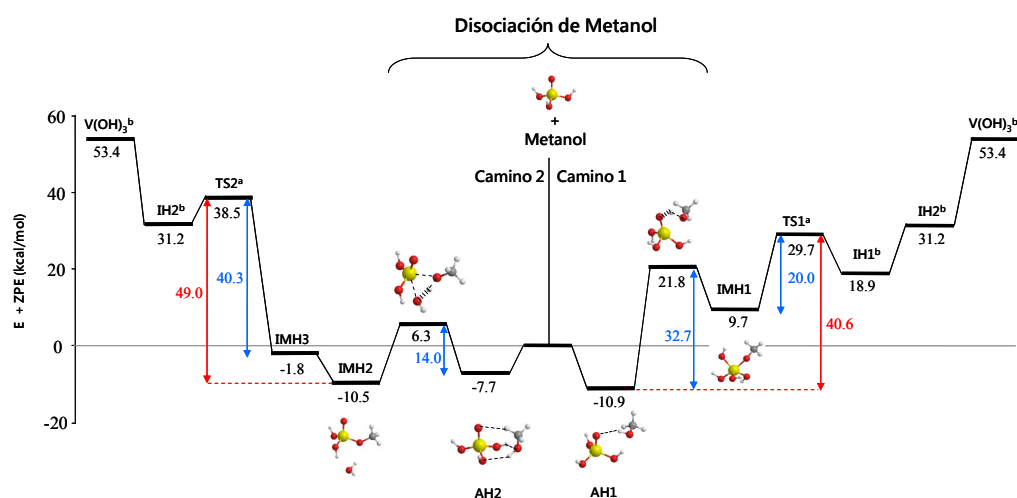
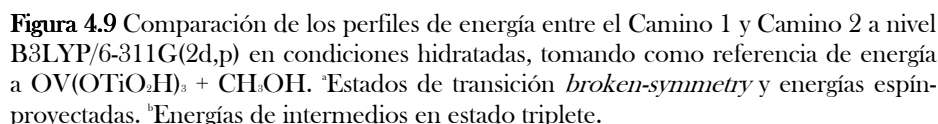


Figura 4.8 Comparación de los perfiles de energía entre el Camino 1 y Camino 2 a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) en condiciones hidratadas, tomando como referencia de energía a $\text{OV(OH)}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$. *Estados de transición *broken-symmetry* y energías espín-proyectadas. ^bEnergías de intermedios en estado triplete.

viii) Formación simultánea de H_2 y formaldehído

La formación de formaldehído también es posible a través de deshidrogenación de metanol (ver Figura 4.10 y 4.11). Sin embargo tanto en condiciones hidratadas como soportadas, este proceso no contempla una transferencia de electrones desde el metanol hacia el catalizador. De esta forma un par de electrones son transferidos desde el metanol hacia la molécula de H_2 . Por tanto, el átomo de vanadio permanece con su estado de oxidación V^{+5} . Así, considerando la adsorción de metanol a partir de los intermedios IMH2 y IMS2, la formación de H_2 se logra mediante la recombinación del grupo metóxido y uno de los grupos OH coordinados al átomo de vanadio. Este paso tiene asociadas una barrera de activación de 57.4 kcal/mol y 52.8 kcal/mol vía TS4s y TS3 en

condiciones soportadas e hidratadas, respectivamente (ver Tabla 4.13 y 4.14). Estas barreras de activación son considerablemente más altas que en los caminos de reacción previamente estudiados.



87

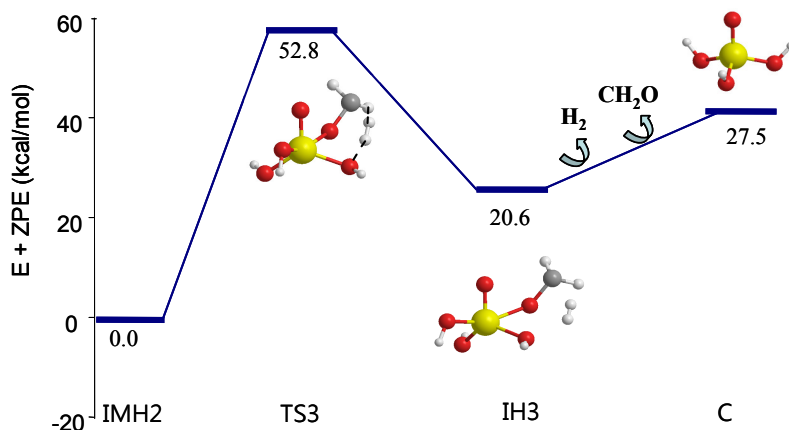


Figura 4.10 Perfil de energía a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) para la formación simultánea de hidrógeno molecular y formaldehído en condiciones hidratadas a partir del intermedio IMH2. C:OV(OH)₃

Tabla 4.13 Energías relativas (kcal/mol) a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) correspondiente al mecanismo de formación simultánea de formaldehído e hidrógeno molecular en condiciones hidratadas.

Estructura	OV(OH) ₃ +					
	Metanol	IMH2	IMH3	TS3	IH3	OV(OH) ₃
Energía	12.2	0.0	11.2	57.4	27.9	38.3
Energía + ZPE	10.5	0.0	8.7	52.8	20.6	27.5

Tabla 4.14 Energías relativas (kcal/mol) a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) correspondiente al mecanismo de formación simultánea de formaldehído e hidrógeno molecular en condiciones soportadas.

Estructura	OV(OTiO ₂ H) ₃ +			S ^d +CH ₂ O+H ₂	
	Metanol	IMS2	TS4	IS5	
Energía	17.8	0.0	61.2	36.6	43.8
Energía + ZPE	17.2	0.0	57.4	29.9	34.1
ΔG 450 K	3.5	0.0	63.9	27.2	10.5

^dOV(OTiO₂H)₃

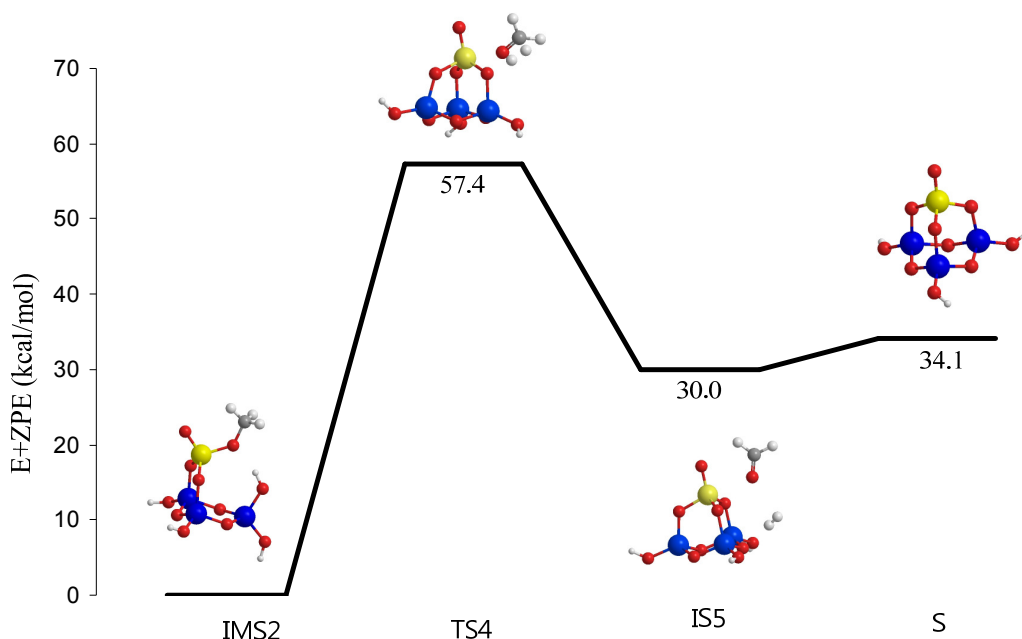


Figura 4.11 Perfil de energía a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) para la formación simultánea de hidrógeno molecular y formaldehído en condiciones soportadas a partir del intermedio IMS2. S:OV(OTiO₂H)_n.

ix) Cinética y comparación entre resultados experimentales y teóricos para catalizadores VO_x/TiO₂

Como se ha mencionado previamente, la formación más factible de formaldehído corresponde al Camino 2. Por tanto, hemos utilizado la TST para este camino de reacción asumiendo un mecanismo que involucra un paso limitante precedido por la adsorción de metanol en equilibrio. La Tabla 4.15 resume todos los parámetros cinéticos obtenidos a 450 °K, temperatura en la cual la reacción de oxidación de metanol fue llevada a cabo experimentalmente^[183], comparada con resultados previos tanto teóricos^[149] como experimentales.^[183, 186, 188, 223]

Los resultados B3LYP de la energía de adsorción para el metanol corresponden a -17.1 kcal/mol. Goodrow y Bell^[149] reportan una energía de adsorción de -15.7 kcal/mol para un modelo-catalizador similar. Las diferencias con nuestro modelo podrían surgir por una diferencia en el conjunto de bases utilizado para calcular estas estructuras. Sin embargo, estudios previos^[149] han estimado que las especies adsorbidas más factibles corresponden a aquellas donde existe una fuerte interacción por puente de hidrógeno entre el enlace V=O y el entorno. Pero este tipo de interacción no es posible en nuestro modelo catalítico, mientras que en el modelo utilizado por Goodrow y Bell considera tal interacción. Por otro lado, los valores experimentales de adsorción de metanol arrojan valores menores de la energía de adsorción (-14.5 kcal/mol y -13.0 kcal/mol; ver Tabla 4.15)

4. Resultados

La constante de adsorción obtenida a 450 °K fue de 226 atm⁻¹. No obstante, todos los valores calculados previamente subestiman los valores experimentales reportados para la constante de adsorción y nuestro resultado se encuentra en el rango de los obtenidos teóricamente.

En lo que respecta al paso limitante de la reacción, la barrera de activación obtenida fue de 41.0 kcal/mol, la cual es muy cercana a la reportada por Goodrow y Bell y ciertamente sobreestima los valores experimentales obtenidos que rondan los 30.6 kcal/mol. La constante cinética obtenida para el paso limitante de la reacción fue de 6.83×10^{-8} , la cual es altamente subestimada respecto a los valores experimentales (ver Tabla 4.15). Finalmente, la barrera aparente ΔE_{app} calculada en B3LYP sobreestima los valores experimentales. Sin embargo, cuando el efecto de vacante de oxígeno es incluido, estos resultados mejoran considerablemente respecto a los datos experimentales.^[149]

Debido a que la barrera de activación del paso limitante de la reacción es crucial para el cálculo de las constantes cinéticas, hemos utilizado el funcional BH&HLYP, el cual considera un intercambio y correlación diferente al utilizado por el funcional B3LYP. Los resultados arrojan que ciertamente la energía de adsorción de metanol es más exotérmica con BH&HLYP (-18.0 kcal/mol) que con B3LYP (-17.1 kcal/mol), lo cual demuestra que B3LYP es más apropiado para la descripción de mínimos de energía en la PES. No obstante, la barrera de activación calculada con BH&HLYP fue de 30.1 kcal/mol, lo cual está en excelente concordancia con los valores experimentales (~30.6 kcal/mol; ver Tabla 4.15), mejorando considerablemente los valores obtenidos por B3LYP. Los parámetros cinéticos obtenidos con BH&HLYP son más coherentes que aquellos obtenidos con B3LYP, siendo del mismo orden de magnitud para las constantes cinéticas k_{rls} pero subestimando la barrera aparente ΔE_{app} (12.1 kcal/mol v/s 16 kcal/mol ó 21.0 kcal/mol)

Por último, se puede concluir que los resultados B3LYP obtenidos son consistentes con trabajos teóricos previos, mostrando una buena descripción para aquellas especies que representan mínimos en las PESs, mientras que el funcional BH&HLYP arroja mejores resultados para los estados de transición.

4. Resultados

Tabla 4.15 Comparación de resultados teóricos y experimentales de energías y principales parámetros cinéticos para la oxidación de metanol en catalizadores VO_x/TiO₂.

	B3LYP 6-311G(2d,p)	BH&HLYP 6-311G(2d,p)	B3LYP/LANL2DZ (V, Ti) 6-31G* (O, H, C) ^a	Exp
Adsorción				
ΔE_{ads} (kcal/mol)	-17.2	-18.0	-15.7	-14.5 ^b , -13.0 ^c
K_{ads}^0 (atm ⁻¹)	1.00 x 10 ⁻⁶	4.76 x 10 ⁻⁷	4.21 x 10 ⁻⁶	3.36 x 10 ^{-3b} , 3.44 x 10 ^{-6d}
K_{ads} (atm ⁻¹)	226	251	178	371 ^b , 301 ^c
$\Delta E_{r_{ls}}^+$ (kcal/mol)	40.9	30.1	38.5	30.5 ^b , 30.7 ^d
$k_{r_{ls}}^0$ (s ⁻¹)	4.98 x 10 ¹²	2.31 x 10 ¹²	2.63 x 10 ¹²	1.57 x 10 ^{11b} , 2.51 x 10 ^{12d}
$k_{r_{ls}}$ (s ⁻¹)	6.83 x 10 ⁻⁸	5.70 x 10 ⁻³	5.26 x 10 ⁻⁷	2.41 x 10 ^{-4b} , 3.10 x 10 ^{-3d}
Constante aparente				
ΔE_{app} (kcal/mol)	23.7	12.1	22.8	16 ^c , 15.93 ^c , 21±1 ^c
k_{app}^0 (atm ⁻¹ s ⁻¹)	4.99 x 10 ⁶	1.10 x 10 ⁶	1.11 x 10 ⁷	5.30 x 10 ^{6b} , 2.38 x 10 ^{6c}
k_{app} (atm ⁻¹ s ⁻¹)	1.54 x 10 ⁻⁵	1.43 x 10 ⁰	9.35 x 10 ⁻⁵	8.96 x 10 ^{-2b} , 4.37 x 10 ^{-2c}

^aReferencia 149

^bReferencia 183

^cReferencia 223

^dReferencia 188

^eReferencia 186

4.2.1.4 Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado la oxidación selectiva de metanol a formaldehído mediante óxidos de vanadio soportado en TiO_2 y en condiciones hidratadas. Los mecanismos de reacción explorados implican una descripción del sistema en donde varios estados electrónicos están involucrados en el proceso reactivo. Los siguientes ítems resumen las principales conclusiones que se pueden recoger de los resultados previamente expuestos.

a) La disociación de metanol en condiciones hidratadas y soportadas varía considerablemente. Por lo que la formación de aductos entre el metanol y la superficie al inicio de la reacción ocurre por dos tipos de interacciones. En condiciones hidratadas, los puentes de hidrógeno gobiernan la formación de dichos aductos, mientras que en condiciones soportadas existen interacciones ácido/base entre el átomo de vanadio y el grupo OH del metanol. La ausencia de cuencas disínápticas de la ELF entre el metanol y la superficie muestra que no hay presencia de enlaces covalentes entre superficie-sustrato. Adicionalmente, la disociación de metanol por los sitios V-OH ó V-O-M_{soporte} es termodinámicamente favorable, mientras que la disociación a través de los sitios V=O resulta un proceso endotérmico.

b) El espectro vibracional calculado para las especies moleculares y disociadas permite confirmar la asignación previa de los modos de vibración en trabajos experimentales. Los grupos metóxidos son encontrados a 10 cm^{-1} más bajos que las correspondientes especies moleculares siendo posible discriminar experimentalmente las dos especies. La presencia de grupos metóxidos en el catalizador genera que la vibración del enlace V=O se desplace a frecuencias más altas.

c) Los intermedios-metóxidos (IMH1, IMH2, IMH3, IMS1, IMS2) son las principales especies que participan en la reacción. Las especies más estables corresponden a IMH3 y IMS2, las cuales provienen de la disociación de metanol en los sitios V-OH y V-O-M, respectivamente. Estas especies poseen un entorno tetraédrico alrededor del átomo de vanadio con un grupo V=O, un grupo metóxido y dos sitios V-O-M_{soporte} (en condiciones soportadas) y dos grupos V-OH (en condiciones hidratadas). Los intermedios-metóxidos penta-coordinados podrían ser potencialmente interesantes en condición catalítica debido a su rápida conversión del grupo metóxido en formaldehído.

d) Un escenario completo del mecanismo de oxidación puede ser dado. El paso limitante de la reacción corresponde a la activación del enlace C-H del grupo metóxido por parte del átomo de oxígeno del enlace V=O. Esto ocurre tanto en condiciones hidratadas como soportadas. Las barreras de activación en ambos casos es de $\sim 40\text{ kcal/mol}$, lo cual indica que el efecto de la hidratación no afectaría al paso limitante de la reacción. No obstante, en condiciones soportadas podría

4. Resultados

existir una competición por el sitio, el cual activa el enlace C-H, es decir, los sitios V=O ó V-O-M_{soporte}. Una diferencia de ~5 kcal/mol en favor del sitio V=O podría disminuir al considerarse un modelo más realista del sistema catalítico.

e) Los estados de transición asociados a los caminos de reacción con intercambio de espín (TS1, TS1s, TS2, TS2 y TS3s) son especies biradicalarias y necesitan ser descritas por la aproximación *broken-symmetry*. Sin embargo, el carácter biradical para estos estados de transición no está asociado a la presencia de los grupos V=O.

f) El principal efecto de la hidratación en estos sistemas catalíticos se ve reflejado en la desestabilización de los intermedios-metóxidos. Energías de adsorción de metanol de -1.8 kcal/mol v/s -17.1 kcal/mol en condiciones hidratadas y soportadas, respectivamente, demuestran que en condiciones hidratadas el proceso está en un cuasi-equilibrio, mientras que en condiciones soportadas la adsorción de metanol es un proceso plenamente exotérmico. El paso limitante de la reacción no se vería afectado por el efecto de la hidratación, lo cual provocaría un aumento en la barrera en condiciones soportadas deshidratadas.

g) El mecanismo favorable energéticamente en la oxidación selectiva de metanol a formaldehído corresponde a un mecanismo del tipo TSR, en donde reactivos en estado singlete pasan a productos en estado triplete a través de un estado de transición biradical singlete. El intercambio de espín está asociado a un cambio en el estado de oxidación del vanadio de V⁺⁵ a V⁺³. Por otro lado, los mecanismo de reacción que contemplan la formación simultánea de H₂ y formaldehído son procesos SSR con barreras de activación más altas. De esta forma, la formación de H₂ no debería ser observada cuando el vanadio se encuentra en estado de oxidación V⁺⁵.

h) Los parámetros cinéticos obtenidos en condiciones soportadas para el camino de reacción más favorable (Camino 2) son consistentes con estudios previos. Sin embargo, el método de cálculo posee un fuerte impacto en los valores obtenidos en las barreras de activación del enlace C-H. El funcional BH&HLYP mejora considerablemente la descripción de los estados de transición y conduce a parámetros cinéticos más coherentes en comparación con datos experimentales.

4.2.2 Estudio teórico de la deshidrogenación de metanol en óxidos de vanadio reducido, soportados en TiO_2 (Trabajo en Preparación)

4.2.2.1 Introducción

Los metales de transición han sido ampliamente utilizados como catalizadores y soportes de materiales catalíticos, los cuales juegan un rol importante en catálisis heterogénea, principalmente por su uso en reacciones de oxidación. En los últimos años, ha surgido un marcado interés por entender la reactividad de catalizadores de óxidos metálicos mixtos.^[224-227] Estos óxidos son catalizadores activos utilizados en la deshidrogenación e isomerización de olefinas, deshidrogenación de alcoholes, oxidación de alquenos, reducción de NO , etc.^[226, 228]

La deshidrogenación de metanol ha sido foco de interés tanto desde el punto de vista académico como industrial gracias a sus múltiples aplicaciones. Por ejemplo, el metanol ha sido utilizado ampliamente como un combustible, solvente y en síntesis de otros materiales químicos. Por tanto, la obtención de hidrógeno a partir de metanol podría ser considerada como una alternativa renovable a los combustibles derivados del petróleo.^[229] Es así como esfuerzos tanto teóricos como experimentales han estado enfocados en la búsqueda de nuevos catalizadores que mejoren el proceso químico.^[115, 230] Consecuentemente, los experimentos en fase gas combinados con estudios teóricos han contribuido notablemente en lo que respecta a las etapas elementales y los principales intermedios de muchas reacciones catalíticas.^[119, 231]

Por otro lado, a pesar de la importancia y la complejidad de las reacciones de los óxidos de vanadio soportados aún existen muchos detalles que no han sido del todo esclarecidos. Por ejemplo, los óxidos de vanadio soportados han sido utilizados como catalizadores activos en la oxidación selectiva de metanol a formaldehído. Una amplia gama de trabajos teóricos y experimentales han sido realizados con el fin de cuantificar el número de sitios activos, entender la correlación entre su estructura/reactividad y conocer algunos aspectos sobre la cinética de la reacción.^[145-151, 182-188, 191, 193, 220, 223, 232-237]

Alternativamente, la deshidrogenación de metanol por medio de VO^+ ha sido previamente estudiada. En este trabajo de Schwarz se observa que la reacción de $\text{VO}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ favorece la formación principalmente de H_2 y CH_2O , sin que el vanadio cambie su carga formal.^[154, 238] Además el canal de entrada de esta reacción da paso a varios tipos de intermedios (alcóxidos, hidruros metálicos, etc) que juegan un rol fundamental a lo largo de la reacción.^[154, 239] Sin embargo, la influencia de la carga formal y la reactividad de los grupos funcionales aún no han sido exploradas en óxidos de vanadio soportados. Para ello, es importante entender algunos aspectos que conciernen tanto la estructura espacial como electrónica por medio de estudios teóricos. De esta forma, el presente estudio se enfocará en la reactividad del proceso de deshidrogenación de metanol en óxidos de vanadio reducidos soportado en TiO_2 . Además se comparará con los resultados obtenidos en catalizadores de vanadatos soportados, los cuales destacan el rol de los parámetros geométricos y de la estructura electrónica en la reactividad. La teoría del funcional

de la densidad ha sido utilizada como una herramienta teórica que nos ha permitido llegar a resultados satisfactorios.

4.2.2.2 Metodología y modelo

Todos los cálculos mecánico-cuánticos han sido llevados a cabo con la misma metodología descrita anteriormente para la oxidación selectiva de metanol a formaldehído. Sin embargo, los cálculos de la energía libre de Gibbs han sido realizados a 373 °K, temperatura en la que la deshidrogenación de metanol ha sido estudiada experimentalmente.

Basándose en un modelo similar al utilizado en la oxidación de metanol a formaldehído, la representación catalítica corresponde a un óxido de vanadio soportado en TiO_2 que contiene un enlace vanadilo y un átomo de oxígeno que conecta al grupo $\text{V}=\text{O}$ con el soporte TiO_2 (sitio $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$). Además dos grupos OH están enlazados a sus respectivos átomos de titanio formando los sitios $\text{V}-\text{OH}-\text{Ti}$. Cada átomo de titanio contiene adicionalmente un grupo hidroxilo terminal y un oxígeno puente entre dos átomos de titanio. En este modelo, el átomo de vanadio se encuentra en su estado de oxidación V^{+3} con una distribución tetraédrica y con un estado electrónico fundamental triplete, ver Figura 4.12.

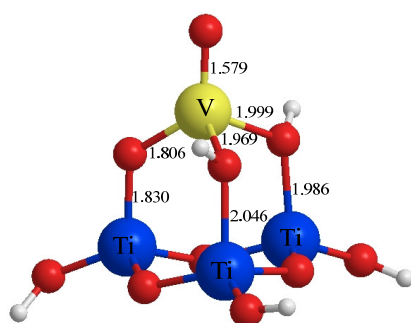


Figura 4.12. Modelo catalítico para óxidos de vanadio reducido soportado en TiO_2 . Distancias en angstroms.

4.2.2.3 Resultados y Discusión

Varios caminos de reacción han sido explorados con el fin de esclarecer los aspectos mecanísticos de la deshidrogenación de metanol en óxidos de vanadio soportados. Los productos principales obtenidos en todos los mecanismos explorados han sido H_2 y formaldehído. En el presente trabajo se han considerado diferentes sitios de adsorción del metanol, así como también la presencia de intermedios hidruros a lo largo del proceso reactivo. En este último aspecto, los estudios mostrados anteriormente han demostrado que la obtención simultánea de H_2 y formaldehído en vanadatos soportados se logra con un alto coste energético. Por tanto, en este estudio comparamos la reactividad de estos sistemas catalíticos e

investigamos el rol de la carga formal del vanadio (V^{+3}/V^{+5}) en los mecanismos de deshidrogenación de metanol.

i) Disociación y adsorción de metanol

Como bien se sabe la interacción entre una molécula de metanol y la superficie catalítica es un proceso favorable,^[183, 185] el cual podría estar asociado a interacciones electroestáticas débiles entre el vanadio (ácido) y el oxígeno del metanol (básico). De esta forma, en nuestro modelo la interacción metanol-superficie da paso a la formación de dos tipos de aductos, M0 y M3. Esta interacción ocurre principalmente entre el grupo OH del metanol y el sitio V-O-Ti para M0, y el enlace V=O para M3 (ver Figura 4.14 y 4.15). La formación de los aductos es favorable en 19.0 y 16.3 kcal/mol, respectivamente. Para la activación del enlace O-H del metanol, se lleva a cabo una transferencia de protón hacia los sitios V-O-Ti y V=O, vía TS1 y TS2, con barreras de activación de 6.8 y 13.2 kcal/mol, respectivamente. De esta forma, la disociación de metanol da paso a la formación de especies V-OCH₃ en la superficie y que en nuestro modelo están representadas por los intermedios M1 y M4. Las energías de adsorción de dichas especies son de -15.2 y -32.5 kcal/mol, respectivamente (ver Figura 4.13). Considerando el efecto de la temperatura, los valores de ΔG obtenidos a 373 °K para la formación de las especies M1 y M4 son de -1.2 y -19.4 kcal/mol, respectivamente. Cálculos teóricos previos reportan energías de adsorción exotérmicas de ~16.0 kcal/mol, en vanadatos aislados soportados en TiO₂,^[148, 149] mientras que en nuestro sistema con V⁺³ el rango oscila entre 15-32 kcal/mol, dependiendo del sitio de adsorción. Adicionalmente, las barreras de disociación del metanol en V⁺³ son considerablemente más bajas (6.8-13.2 kcal/mol) que aquellas calculadas en vanadatos aislados (10.7-25.2 kcal/mol).^[148] Por lo tanto, la adsorción de metanol varía considerablemente en función de la carga formal del vanadio. Mientras que la adsorción de metanol es un proceso termodinámicamente favorable tanto en los sitios V-O-Ti como V=O, en vanadatos soportados ésta sólo ocurre en los sitios V-O-Ti.^[186, 191, 192] La disociación de metanol en sitios V=O en aquellos casos ha sido descartada puesto que es un proceso endotérmico que da paso a la formación de un intermedio V-OCH₃ penta-coordinado.^[124] Sin embargo, en nuestro trabajo sobre la oxidación selectiva de metanol a formaldehído hemos demostrado que estos intermedios penta-coordinados son potencialmente de interés catalítico.^[148] De esta forma, la formación de intermedios metóxidos en catalizadores de óxidos de vanadio reducidos podrían ser un proceso cinética y termodinámicamente posible con el fin de obtener formaldehído e hidrógeno. No obstante, debido a la alta estabilidad de las especies metoxiladas, éstas podrían dar paso a productos no deseados como dimetil-éter.

Por otro lado, una tercera posibilidad de adsorción de metanol ha sido considerada, la cual contempla la formación de intermedios hidruros, M7 (ver Figura 4.20). Este proceso se lleva a cabo mediante la transferencia de protón del grupo OH del metanol hacia el átomo de vanadio. Así, un grupo hidruro aparece formalmente enlazado al átomo de vanadio con una distancia de 1.633 Å. La

4. Resultados

formación del intermedio hidruro, M7, también es un proceso termodinámicamente posible con un valor de la energía de adsorción de -20.4 kcal/mol y un valor de $\Delta G = -6.7$ kcal/mol a 373 °K (ver Figura 4.13). La formación de estos intermedios hidruros ocurre mediante un cambio en la multiplicidad de espín, ya que la especie más estable es encontrada en el estado singlete como consecuencia de un cambio en el estado de oxidación del vanadio, de $V^{+3} \rightarrow V^{+5}$, siendo un caso típico de TSR. La barrera de disociación del metanol asociada a la formación de M7 es estimada en 32.4 kcal/mol, la cual es significativamente mayor que los casos anteriormente vistos (disociación de metanol por sitios V-O-Ti ó V=O). Sin embargo, la estabilidad relativa de las especies M1 y M7 se encuentra en un mismo rango de energía, siendo M7, 5.7 kcal/mol más estable. Los intermedios hidruros podrían ser considerados cuando el proceso catalítico se lleva a cabo en óxidos de vanadio reducidos. Recientemente, la importancia de las especies hidruro ha sido demostrada gracias a un trabajo realizado por Zhou y col.^[240] en donde se muestra que la deshidrogenación espontánea de metanol pasa a través de intermedios hidruros a temperaturas criogénicas.

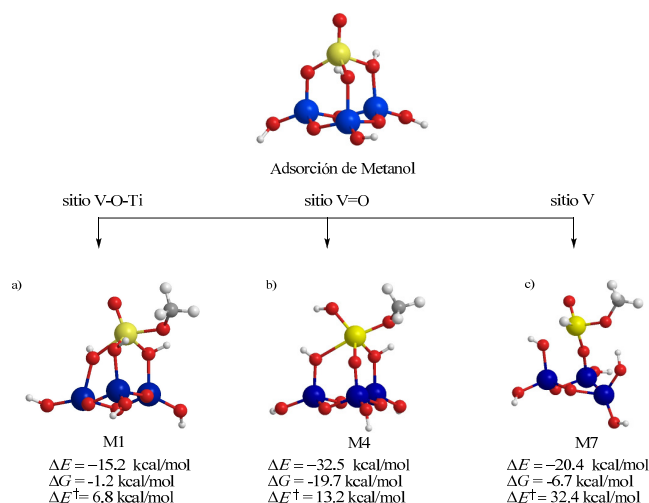


Figura 4.13 Estructuras calculadas a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) para la adsorción de metanol en: a) sitios V-O-Ti b) sitios V=O c) sitios V. Los valores de ΔG están calculados a 373 °K.

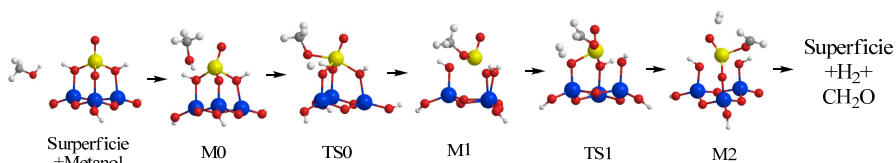


Figura 4.14 Estructuras calculadas a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) para el mecanismo A.

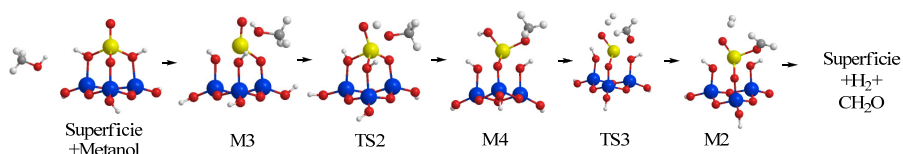


Figura 4.15 Estructuras calculadas a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) para el mecanismo B1.

4. Resultados

En resumen, la disociación de metanol en los sitios V-O-Ti y V=O es energéticamente factible y por tanto podrían ser consideradas como posibles etapas en el proceso de deshidrogenación de metanol en óxidos de vanadio reducidos. Incluso la formación de intermedios hidruros podría ser considerado como un posible canal de reacción debido a la estabilidad de estas especies. Si bien la formación de hidruros en la superficie es menos factible por de medio de la disociación de metanol, estos podrían formarse mediante migración de grupos hidruros en la superficie.

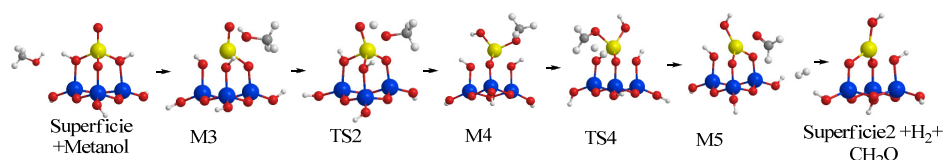


Figura 4.16 Estructuras calculadas a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) para el mecanismo B2.

ii) Exploración de los caminos de reacción.

Para obtener una visión global del proceso de la deshidrogenación de metanol en óxidos de vanadio reducidos, se han explorado 3 mecanismos de reacción: A, B1 y B2, tomando como referencia el valor de energía de los reactivos. Como se ha discutido anteriormente la disociación de metanol puede ocurrir de tres maneras diferentes, como muestra la Figura 4.13.

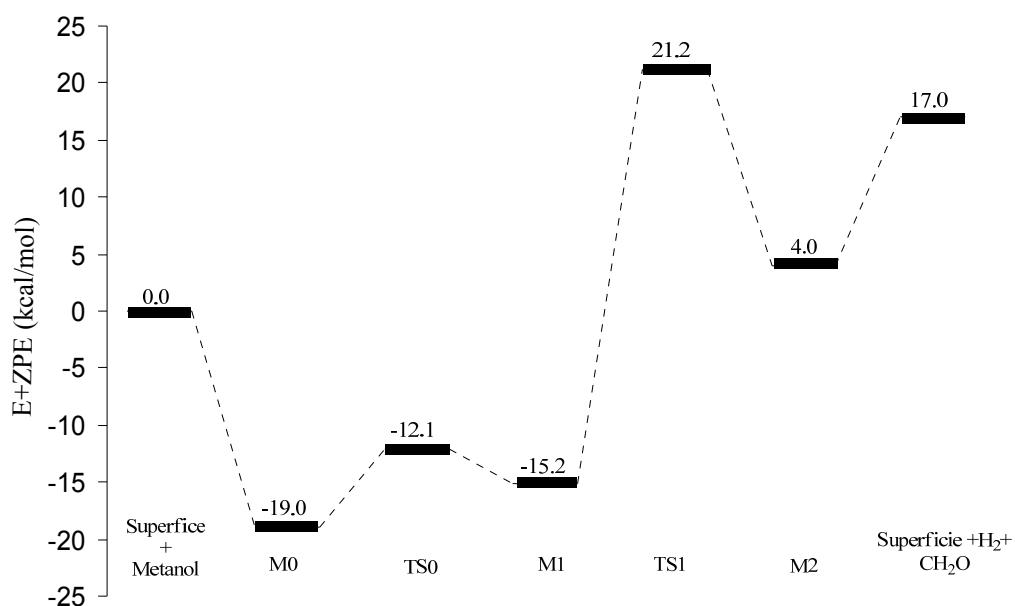


Figura 4.17 Perfil de energía potencial calculado a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) para el mecanismo A.

El mecanismo A contempla dos etapas. La primera corresponde a la adsorción de metanol y la segunda permite la formación de H₂ mediante

4. Resultados

recombinación de hidrógeno entre el grupo OH que pertenece al soporte y del grupo CH₃. Así, dos electrones son transferidos desde el metanol hacia la molécula de H₂. De esta forma, el átomo de vanadio no cambia su estado de oxidación y el sistema permanece en el estado triplete. Asimismo, el segundo paso del mecanismo A se lleva a cabo vía TS1 con una barrera de activación de 36.4 kcal/mol. TS1 conecta al intermedio M1 con el complejo producto M2. Este último fue encontrado a 17.2 kcal/mol por debajo de TS1. En su estructura se puede apreciar que tanto H₂ como CH₂O están débilmente enlazados al catalizador. En particular, H₂ interactúa con el átomo de oxígeno del enlace vanadilo, mientras que el formaldehído interactúa principalmente con el átomo de oxígeno del enlace carbonilo. El intermedio M2 presenta dos grupos OH alrededor del átomo de vanadio los cuales están enlazados a sus respectivos átomos de titanio, además un oxígeno-puente conecta al soporte con el enlace vanadilo. Finalmente, H₂ y CH₂O son eliminados con un coste energético de 13.0 kcal/mol y un valor de $\Delta G = -7.1$ kcal/mol. Así, en el curso del camino de reacción como muestra la Figura 4.17, el sistema catalítico correspondiente a productos es el mismo que en reactivos.

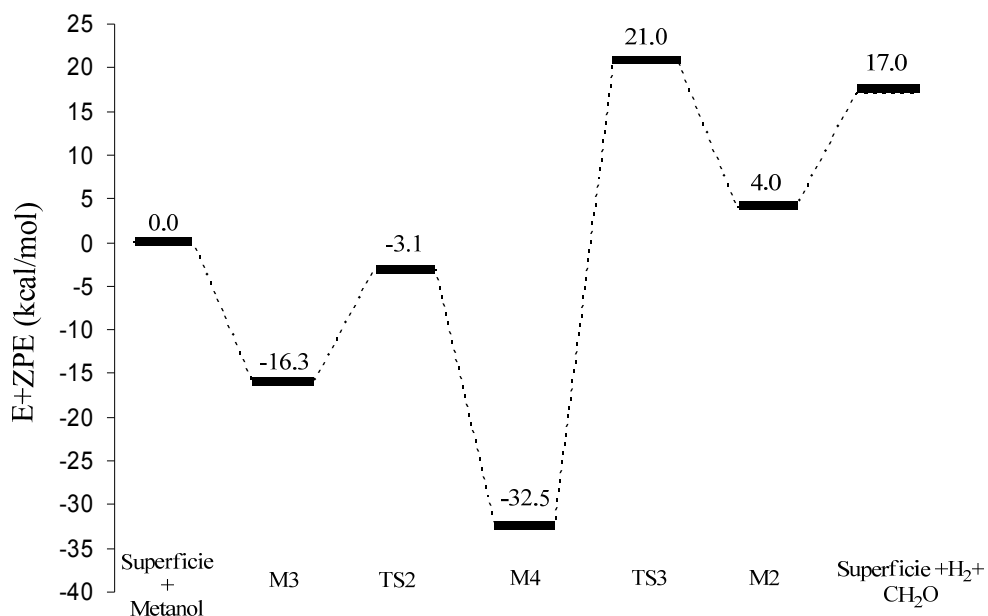


Figura 4.18 Perfil de energía potencial calculado a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) para el mecanismo B1.

Respecto al mecanismo B1, éste contempla la disociación de metanol en el sitio V=O para luego formar el intermedio M4. Luego, la formación de H₂ y CH₂O se logra mediante la transferencia de hidruro desde el grupo CH₃ hacia el protón del grupo OH recientemente formado por la adsorción de metanol, vía TS3. Este último paso tiene asociada una barrera de activación de 53.5 kcal/mol. De esta forma, se da paso a la formación de los productos recuperando el enlace V=O original del catalizador. TS3 da paso a la formación del complejo producto M2, siendo esta última etapa del mecanismo idéntica a la obtenida en el mecanismo A.

4. Resultados

En este caso, M2 es calculado a 17.0 kcal/mol más estable que TS3. Sin embargo, si se compara la estabilidad relativa de TS3 y TS1 (ver Figura 4.17 y 4.18), se puede apreciar que éstas presentan el mismo rango de energía a pesar de que poseen estructuras geométricas diferentes. Por tanto, la formación simultánea de H_2 y CH_2O podría ocurrir de forma independiente tanto por el mecanismo A como B1.

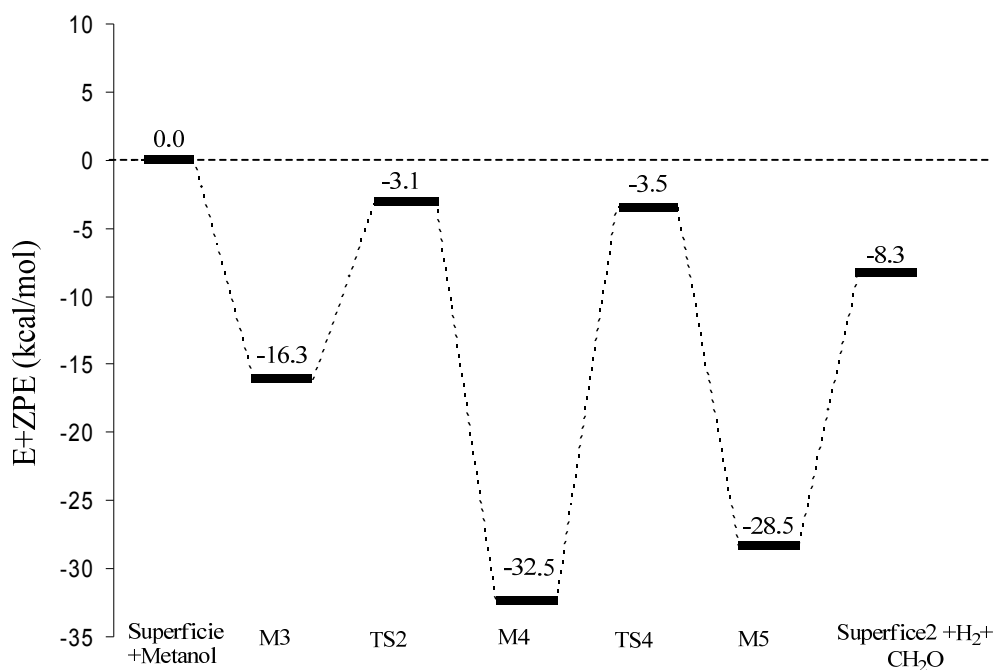


Figura 4.19 Perfil de energía potencial calculado a nivel B3LYP/6-311G(2d,p) para el mecanismo B2.

En el mecanismo B2, la disociación de metanol ocurre de la misma forma que en el mecanismo B1. Sin embargo, la obtención de H_2 y formaldehído se logra mediante la transferencia de hidruro desde el grupo CH_3 hacia uno de los hidrógenos de los grupos OH del soporte (ver Figura 4.16) vía TS4, con una barrera de activación estimada en 36.0 kcal/mol. TS4 es localizado a 3.5 kcal/mol más estable que la línea de reactivos, lo cual indica que ambas etapas del mecanismo B2 serían tanto cinética como termodinámicamente favorecidas respecto al resto de mecanismos estudiados y por tanto este mecanismo de reacción podría tener una relevancia considerable, ya que desde el punto de vista termodinámico no necesitaría ninguna contribución energética adicional para llevar a cabo la reacción. Posteriormente, TS4 da paso a la formación del complejo producto M5. Su estructura muestra que el formaldehído interactúa débilmente con el catalizador, mientras que la molécula de H_2 se encuentra alejada de los sitios reactivos, interactuando con uno de los grupos OH terminales enlazados a los átomos de titanio. M5 es significativamente más estable que M2 (32.5 kcal/mol más estable) con claras diferencias geométricas (ver Figura 4.17 y 4.19). De esta forma, el grupo $V=O$ ya no está presente en el sistema catalítico. Posteriormente, la eliminación de CH_2O y H_2 se logra con un coste energético de 20.2 kcal/mol y un

4. Resultados

valor de $\Delta G = -15.9$ kcal/mol. La formación de productos mediante el mecanismo B2 es un proceso exotérmico de -8.3 kcal/mol.

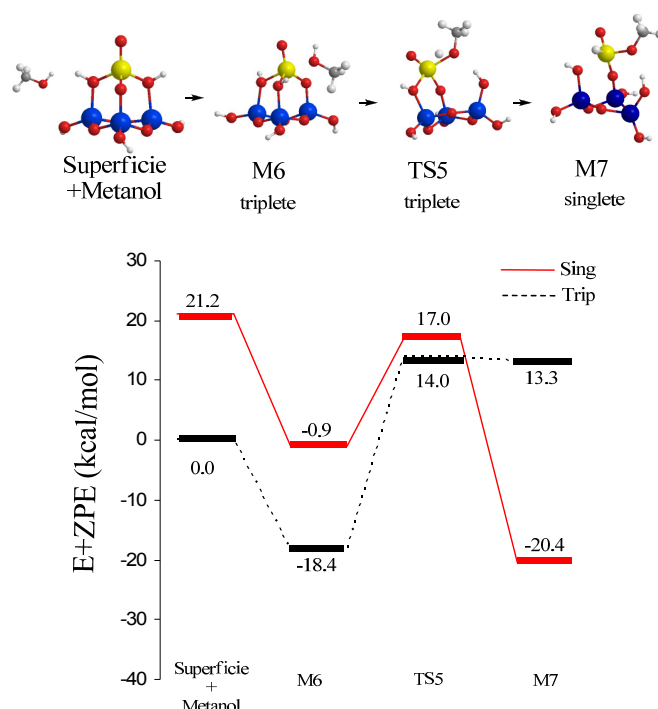


Figura 4.20 Perfil de energía potencial calculado a nivel 6-311G(2d,p) para la la formación de intermedios hidruro.

4.2.2.4 Conclusiones preliminares

Los caminos de reacción explorados para la deshidrogenación de metanol en óxidos de vanadio reducidos soportados en TiO_2 muestran que la adsorción de metanol es un proceso espontáneo cuando ésta ocurre en los sitios V-O-Ti y V=O. A su vez, la adsorción es un proceso termodinámicamente favorable en ambos sitios reactivos, a diferencia de vanadotos soportados en TiO_2 , en los cuales la adsorción de metanol ocurre preferentemente en los sitios V-O-Ti. La disociación de metanol da paso a la formación de especies metoxiladas tales como V-OCH₃, las cuales son fundamentales para una posterior formación de productos tales como CO, CO₂, H₂ y formaldehído. La adsorción de metanol que da paso a la formación de intermedios hidruros es un proceso cinéticamente menos favorable, sin embargo la alta estabilidad de los intermedios hidruros permite considerarlos como especies de interés catalítico. Adicionalmente, el mecanismo B2 muestra que la formación simultánea de H₂ y formaldehído podría llevarse a cabo de manera espontánea o bien con un muy bajo coste energético. Para confirmar nuestras predicciones teóricas, se está llevando a cabo una colaboración con el grupo del Profesor Bañares (CSIC, Madrid) en donde se han podido corroborar algunas de nuestras hipótesis: i) es posible obtener H₂ a partir de catalizadores basados en óxidos de

4. Resultados

vanadio y ii) esta formación de hidrógeno está asociada a la presencia de vanadio reducido. Sin embargo, la finalización de este trabajo aún requiere de pruebas empíricas más rigurosas que permitan confirmar y demostrar nuestras hipótesis.

4.3 Casos de Two State Reactivity en Química Inorgánica

4.3.1 Estudio teórico de la reacción de hidrogenación de clusters MO_2 (M= Ti, Zr y Hf) en fase gas

4.3.1.1 Introducción

La importancia de los metales de transición radica en su habilidad para catalizar numerosas reacciones de óxido-reducción y en su amplio uso como material de soporte^[241-244] en numerosas reacciones químicas comercialmente relevantes.^[245, 246] En particular, la activación de H_2 por medio de centros metálicos es un aspecto fundamental a considerar en reacciones de hidrogenación catalizadas por metales.^[247, 248] De esta forma, las reacciones de moléculas que contienen metales de transición con hidrógeno podrían ser utilizadas como modelos para entender los aspectos mecanísticos de procesos catalíticos y bioquímicos.^[249] De la misma forma, estudios teóricos y en fase-gas pueden ser utilizados como una herramienta útil para obtener una perspectiva complementaria sobre el mecanismo de reacción molecular y su reactividad intrínseca. Además, aportan un escenario ideal para experimentos específicos que conciernen aspectos cinéticos y termodinámicos asociados a la formación y/o ruptura de enlaces químicos a nivel molecular.^[119] Así, los trabajos teóricos han contribuido fundamentalmente a establecer los principios fundamentales que gobiernan las reacciones de óxidos de metales de transición.

Por su inmensa aplicación, los óxidos metálicos del grupo IV han sido ampliamente estudiados tanto de forma teórica como experimental.^[250] Por ejemplo, TiO_2 es uno de los materiales tecnológicamente más importantes que ha sido estudiados debido a su estructura electrónica relativamente sencilla.^[251-253] Gracias a sus propiedades fotocatalíticas, TiO_2 ha sido utilizado en la producción de hidrógeno por fotoelectrolisis de agua^[254, 255] y por conversión de CO_2 a metanol en medio acuoso.^[256] Aunque son considerados menos importantes para la catálisis (en comparación al TiO_2), ZrO_2 , HfO_2 y algunos materiales que usan estos óxidos son conocidos por su actividad catalítica. En el caso de ZrO_2 , éste es ampliamente conocido por ser un catalizador-ácido^[257] y que al mezclar óxidos de TiO_2 - ZrO_2 poseen excelentes propiedades catalíticas. A su vez han demostrado tener interesantes propiedades ácido-base en superficies metálicas, entre otras propiedades.^[258] Adicionalmente, HfO_2 ha sido recientemente utilizado debido a su alto valor de constante dieléctrica con el fin de miniaturizar microcomponentes electrónicos en semiconductores de óxidos metálicos.^[259, 260] Así, TiO_2 , ZrO_2 y HfO_2 han sido utilizados para catalizar la aromatización de alcanos C_{6+} .^[257]

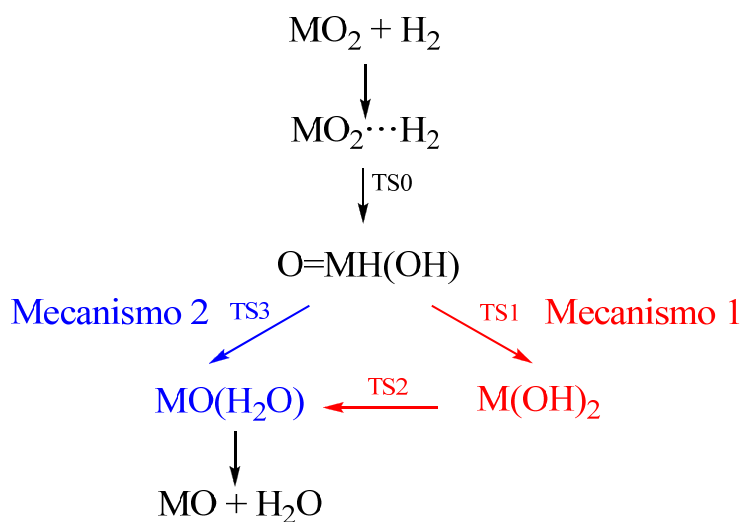
Por otro lado, las reacciones químicas de cationes de óxidos de metales de transición con H_2 poseen una relevancia considerable,^[95, 261-272] mientras que aquellas con óxidos neutros no han sido foco de interés.^[273-283] Sin embargo, recientemente, Zhou y col.^[157] han llevado a cabo un estudio teórico-experimental sobre reacciones de hidrogenación en dióxidos metálicos del grupo V. Sus resultados muestran una reacción termodinámicamente favorable para el proceso de activación de hidrógeno por VO_2 , mientras que para NbO_2 y TaO_2 la reacción da paso en una

primera etapa a la formación de aductos del tipo $\text{NbO}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2$ y $\text{TaO}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2$ para luego dar paso a la formación de productos O=NbH(OH) y O=TaH(OH) , respectivamente, vía fotoisomerización bajo excitación de UV-visible.

En el presente trabajo, se ha estudiado el mecanismo de reacción para el proceso de activación y oxidación de hidrógeno por medio de dióxidos metálicos (MO_2 $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) del grupo IV de acuerdo a la siguiente reacción:



El primer paso de la reacción contempla la formación de aductos del tipo $\text{MO}_2(\text{H}_2)$. Posteriormente, la activación de hidrógeno es promovida por los enlaces M=O para dar paso a la formación de los intermedios hidruros O=MH(OH) . Luego, dos rutas reactivas han sido exploradas: i) un mecanismo de dos pasos el cual consiste en pasar previamente por intermedios del tipo M(OH)_2 y luego mediante una migración de protón obtener los complejos producto $\text{MO(H}_2\text{O)}$ (Mecanismo 1) ii) formación directa de los productos por medio de una transferencia de protón desde el centro metálico hacia el grupo OH para luego dar paso a la formación de las especies $\text{MO(H}_2\text{O)}$ (Mecanismo 2, ver esquema 4.4) El proceso completo involucra una reducción del estado de oxidación del metal de (IV) a (II), y dependiendo del centro metálico, un intercambio de espín podría llevarse a cabo controlando la reactividad del proceso.



Esquema 4.4

4.3.1.2 Metodología de cálculo

Mediante la utilización del código Gaussian 03,^[168] se han optimizado las geometrías de los reactivos, productos, estados de transición e intermedios utilizando la teoría del funcional de la densidad y su funcional híbrido B3LYP. Los reactivos, productos e intermedios están caracterizados con todos los valores de sus frecuencias de vibración positivas, mientras que los estados de transición poseen una única frecuencia con valor imaginario. Las conexiones entre los estados de

transición y sus correspondientes mínimos en las PESs han sido confirmadas mediante la utilización del método IRC^[169] (intrinsic reaction coordinate) implementado en Gaussian 03. Para los átomos de oxígeno e hidrógeno se ha utilizado el conjunto de bases 6-311++G(2df,2pd), mientras que para los átomos de Ti, Zr y Hf se ha utilizado el pseudo-potencial de Stuttgart^[1284] (llamado SSD en Gaussian 03). Los modos vibracionales de cada una de las especies calculadas fueron obtenidos mediante una aproximación armónica. Del mismo modo, estas frecuencias fueron obtenidas mediante el cálculo de las segundas derivadas.

El concepto de punto de cruce entre las PESs de diferente multiplicidad de espín ha sido utilizado para caracterizar los MECPs. El algoritmo matemático desarrollado por Harvey y col.^[152] ha sido utilizado para la localización de los puntos de cruce, para caracterizar los diferentes MECPs entre las PESs singlete y triplete involucrados en los respectivos mecanismos de reacción.

4.3.1.3 Resultados y discusión

i) Validación de la metodología

Con el fin de comprobar que la metodología utilizada en el presente trabajo es la apropiada, se ha hecho un análisis de las geometrías y de los modos vibracionales de las especies MO y MO₂ a partir de los resultados obtenidos con la metodología B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD. Posteriormente, dichos resultados han sido analizados y comparados con sus respectivos valores experimentales.

De esta forma, el estado fundamental para las geometrías de las especies TiO₂, ZrO₂ y HfO₂ es encontrado con una simetría C_{2v}. Las longitudes de enlace M-O, los ángulos <OMO y los modos vibracionales de las moléculas de MO₂, están resumidos en la Tabla 4.16. Así, los valores obtenidos por el funcional B3LYP para las distancias M-O son estimadas en 1.787 y 1.799 Å para ZrO₂ y HfO₂, respectivamente, las cuales están en concordancia con los valores experimentales. La distancia de enlace Ti-O de 1.639 Å es subestimada en 0.002 Å respecto al valor reportado por Grein^[285] utilizando la metodología BPW91/6-311G(3df). Asimismo, los ángulos <OMO obtenidos son: 111.5°, 107.4° y 107.4°, los cuales están en excelente concordancia con los valores experimentales^[286-289] de 111-115±3-4°, 108.11±0.08° y 107.51±0.01° para TiO₂, ZrO₂ y HfO₂, respectivamente.

Tabla 4.16 Distancias M-O (Å), ángulos <OMO (grad) y frecuencias de vibración (cm⁻¹) calculadas (a nivel B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD) y observadas para dióxidos de metales de transición MO₂ C_{2v}(¹A₁)^a.

Molécula	M-O	< OMO	ν_1	ν_2	ν_3	M-O ^{obs} , < OMO ^{obs}	vib freq from matrix IR(cm ⁻¹) ^b
TiO ₂	1.639	111.5	1.003	347	985	No, 111-115 ^b	946.9(ν_1), 917.1(ν_3)
ZrO ₂	1.787	107.4	918	304	860	1.7710, 108.11 ^c	884.3(ν_1), 818.0(ν_3)
HfO ₂	1.799	107.4	889	292	820	1.7764, 107.51 ^d	883.4(ν_1), 814.0(ν_3)

^a ν_1 *stretching* simétrico, ν_2 *bending* and ν_3 *stretching* asimétrico. ^bValores observados correspondientes a las moléculas de TiO₂, ZrO₂ y HfO₂; Ref. 287 ^cRef. 286; ^dRef. 289.

4. Resultados

Tabla 4.17 Distancias M-O (Å) y frecuencias de vibración (cm⁻¹) calculadas (a nivel B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD) y observadas para óxidos de metales de transición.

Molécula	Estado	M-O	ν	M-O ^{obs}	ν^{obs} (cm ⁻¹)
TiO	³ Δ	1.612	1047	1.6203 ^a	1009.18 ^a
ZrO	¹ Σ ⁺	1.735	988	1.712 ^b	970 ^b
HfO	¹ Σ ⁺	1.750	954	1.7231 ^c	974.09 ^c

^aRef. 292; ^bRef. 286; ^cRef. 289.

Por otro lado, la teoría del funcional de la densidad es conocida por sobreestimar el valor de las frecuencias de los modos vibracionales, especialmente del modo *stretching*. A pesar de esto, no se aplicaron factores de corrección para mejorar tales valores numéricos. De esta forma, para las especies TiO₂ y ZrO₂, los valores del *stretching* simétricos ν_1 y antisimétrico ν_2 están sobreestimados en el rango de 56-33 cm⁻¹ y 67-42 cm⁻¹, respectivamente (ver Tabla 4.16). Para la molécula de HfO₂, las bandas *stretching* en la región de los 889 cm⁻¹ (simétrico) y 829 cm⁻¹ (antisimétrico) están en excelente concordancia con los valores reportados por Lesarri y col.^[289] La diferencia entre las bandas simétricas y asimétricas para las moléculas de MO₂ se encuentra en el rango de 18-69 cm⁻¹, valor que es consistente con el valor experimental de 29-69 cm⁻¹. La frecuencia de vibración asociada al modo vibracional *bending* para la molécula de ZrO₂ es estimada en 304 cm⁻¹. Este valor es corroborado por el valor experimental de 290 cm⁻¹.^[286]

Para las moléculas de TiO, ZrO y HfO, sus estados electrónicos fundamentales son ³Δ, ¹Σ⁺ y ¹Σ⁺, respectivamente. Las distancias de enlaces M-O obtenidas y las frecuencias de vibración asociadas a este enlace aparecen en la Tabla 4.17. La longitud de enlace obtenida para TiO es subestimada en 0.008 Å respecto al valor experimental, mientras que para las moléculas de ZrO y HfO, estos valores son sobreestimados en 0.023 y 0.027 Å, respectivamente. Las frecuencias calculadas para las moléculas MO están desplazadas hacia el azul en 37.8 y 18 cm⁻¹ para TiO y ZrO, respectivamente, respecto a los datos experimentales.^[290-292] Sin embargo, para HfO la frecuencia de vibración está desplazada hacia el rojo en 20 cm⁻¹ (ver Tabla 4.17). Así, las distancias M-O y las frecuencias de vibración poseen una buena correspondencia con los datos experimentales.

Estudios teóricos previos han descrito la estructura electrónica de los dióxidos de los metales del grupo IV, los cuales han sido reportados incluyendo avanzadas metodologías *ab initio* y cálculos DFT.^[156, 157, 251, 285, 293-302] A pesar de la buena precisión de los métodos *ab initio*, los resultados DFT presentados en el presente trabajo han sido capaces de proporcionar razonables parámetros geométricos y frecuencias de vibración. Por lo tanto, la metodología utilizada es consistente con los trabajos teóricos y experimentales previos.

ii) Activación de hidrógeno molecular

Recientemente, Zhou y col.^[157] han reportado la reacción espontánea entre dióxidos metálicos del grupo V con H₂ para formar especies O=MH(OH). También las reacciones con óxidos de tantalio en diferentes estados de oxidación a temperaturas criogénicas han sido estudiadas.^[156] Los resultados indican que la

reactividad de los óxidos de tantalio depende del estado de oxidación del metal, la cual se incrementa de la siguiente manera: $\text{Ta}^{\text{V}}\text{O}_5 > \text{Ta}^{\text{IV}}\text{O}_2 > \text{Ta}^{\text{III}}\text{O}$. Nuestros resultados para los dióxidos del grupo IV presentan una reactividad similar al grupo V, sin embargo la estabilidad de las especies $\text{O}=\text{MH}(\text{OH})$ dependería del centro metálico. De esta forma, todos los mecanismos de reacción estudiados contemplan la formación espontánea y exotérmica de las especies $\text{O}=\text{MH}(\text{OH})$, donde la primera etapa de la reacción transcurre en un único estado electrónico de multiplicidad singlete. Los perfiles de reacción para la primera etapa de activación de hidrógeno se pueden apreciar en la Figura 4.21. La reacción procede a través del canal $\text{MO}_2(^1\text{A}_1) + \text{H}_2$ mediante la formación de aductos $\text{MO}_2(\text{H}_2)$. Los aductos de Ti, Zr y Hf son 10.1, 7.5 y 10.2 kcal/mol más estables que sus respectivos reactivos en estado singlete, respectivamente. Las geometrías de estos aductos no están asociadas a ningún grupo puntual de simetría. Las estructuras y los parámetros geométricos más importantes asociados a la activación de hidrógeno molecular están representados en la Figura 4.22. De esta manera, a partir de los aductos $\text{MO}_2(\text{H}_2)$, la activación de hidrógeno ocurre a través de la transferencia de protón desde el centro metálico hacia uno de los átomos de oxígeno del enlace $\text{M}=\text{O}$, vía TS0. El proceso de activación de hidrógeno está asociado a una ruptura heterolítica del enlace $\text{H}-\text{H}$. Los estados de transición, TS0, corresponden a estructuras de cuatro centros y son más estables que sus correspondientes reactivos. Esta es una clara diferencia respecto a los dióxidos del grupo V, ya que en algunos casos se requiere de energía de activación para llevar a cabo la ruptura del enlace $\text{H}-\text{H}$.^[156, 157] Así, las barreras de activación calculadas fueron estimadas en 6.8, 5.7 y 2.2 kcal/mol para TiO_2 , ZrO_2 y HfO_2 , respectivamente. Consecuentemente, la activación de hidrógeno por medio de dióxidos del grupo IV podría tener una dependencia del centro metálico, siendo cinéticamente más favorable conforme el tamaño del enlace $\text{M}=\text{O}$ aumenta. La formación de las especies $\text{O}=\text{MH}(\text{OH})$ corresponde a un proceso exotérmico con energías de 39.4, 42.8, y 54.0 kcal/mol para los óxidos de Ti, Zr y Hf, respectivamente. Así, la exotermicidad de estas especies aumenta de forma inversa a las barreras de activación de hidrógeno. Por tanto, la energía de activación más baja y la estabilidad más alta de la especie $\text{O}=\text{HfH}(\text{OH})$ implica que la etapa correspondiente a $\text{HfO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{O}=\text{HfH}(\text{OH})$ sea tanto cinética como termodinámicamente la más favorable comparada con el resto de moléculas de MO_2 .

4. Resultados

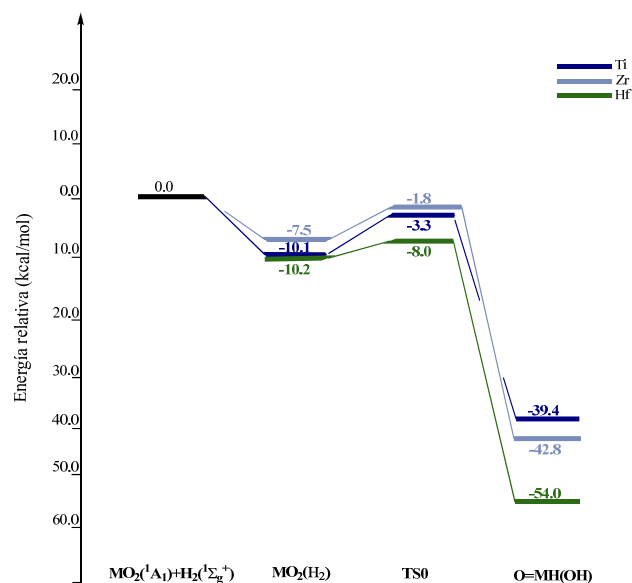


Figura 4.21 Perfiles de energía potencial para el paso $\text{MO}_2(^1\text{A}_1) + \text{H}_2 \rightarrow \text{O}=\text{MH}(\text{OH})$ calculados a nivel B3LYP/6-311++G(2df,2dp)/SDD.

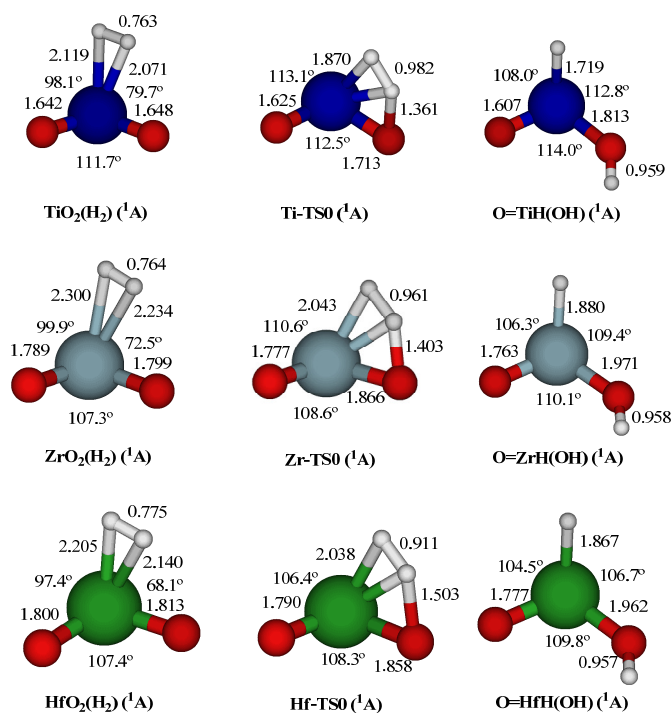


Figura 4.22 Geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD de las especies involucradas en el paso de la reacción $\text{MO}_2(^1\text{A}_1) + \text{H}_2 \rightarrow \text{O}=\text{MH}(\text{OH})$. Distancias en angstrom y ángulos en grados.

iii) Competición entre mecanismos

La formación de los productos ha sido considerada mediante dos rutas reactivas, Mecanismo 1 y Mecanismo 2, en donde el estado electrónico triplete ha sido considerado en algunos casos para describir el escenario completo del proceso reactivo. Como previamente ha sido mencionado, el Mecanismo 1 considera la formación de los productos pasando previamente por intermedios $M(OH)_2$ para luego dar paso a la formación del complejo producto $MO(H_2O)$. El Mecanismo 2 está asociado a la formación directa de los productos a partir de la especie $O=MH(OH)$ y luego dar paso al complejo producto $MO(H_2O)$. Los perfiles de energía de todos los mecanismos de reacción estudiados están explicados a continuación y aparecen representados en la Figura 4.23.

Ti. El intermedio $O=TiH(OH)$ presenta un estado fundamental 1A_1 , mientras que el estado triplete, $^3A''$, es encontrado a 62.4 kcal/mol por encima del singlete. De acuerdo con el Mecanismo 1, la especie singlete- $O=TiH(OH)$ transfiere un protón desde el átomo de titanio hacia el átomo de oxígeno del enlace $Ti=O$ para formar el intermedio $Ti(OH)_2$, vía TS1. Las barreras de activación calculadas son de 39.8 y 0.2 kcal/mol para los estados singlete y triplete, respectivamente. A pesar de que la barrera de activación de singlete-TS1 es alta, esta especie es encontrada a sólo 0.4 kcal/mol por encima de sus respectivos reactivos. Por otro lado, la migración del protón en el estado triplete sería cinéticamente más favorable puesto que ocurre casi sin barrera de activación. No obstante, la especie triplete-TS1 es considerablemente menos estable que la especie singlete. Posteriormente, la formación de los intermedios $Ti(OH)_2$ muestra un orden de estabilidad energética inversa respecto a los reactivos. De esta forma, la especie $Ti(OH)_2$ fue encontrada con una geometría lineal y en el estado fundamental $^3\Delta_g$. El intermedio singlete- $Ti(OH)_2$ posee una simetría C_{2v} y estado electrónico 1A_1 . La especie triplete es exotérmica en 27.0 kcal/mol, mientras que la especie singlete se encuentra a 16.7 kcal/mol por encima del intermedio triplete (ver Figura 4.23). La formación de $Ti(OH)_2$ requiere de un cambio en la multiplicidad de espín del sistema. Esto conlleva un cruce de entre los estados singlete y triplete. Así, MECP1 fue localizado a 7.5 kcal/mol por encima de la especie singlete- $Ti(OH)_2$. En la zona de cruce de MECP1, el sistema cambia su multiplicidad de espín de singlete a triplete y a partir de esa zona el sistema se desplaza en la PES triplete conforme la reacción procede. La geometría de MECP1 es muy similar a singlete-TS1 (ver Figura 4.24 y 4.25). Por lo tanto, MECP1 establece una correlación respecto a la estabilidad relativa de las especies $Ti(OH)_2$ y singlete-TS1. Posteriormente, la formación del complejo producto $TiO(H_2O)$ ocurre mediante migración de protón hacia uno de los grupos OH del intermedio $Ti(OH)_2$, vía TS2. La barrera de activación asociada a TS2 es estimada en 36.3 kcal/mol y 34.7 kcal/mol para el estado triplete y singlete, respectivamente. Tales estados de transición fueron localizados a 24.4 (singlete) y 9.3 kcal/mol (triplete) por encima de los reactivos. A continuación, la especie triplete es localizada a 3.1 kcal/mol por debajo de los reactivos, mientras que el intermedio singlete se encuentra a 8.0 kcal/mol por encima del complejo triplete. En último lugar, la

eliminación de agua está asociado a un proceso endotérmico de 16.5 kcal/mol. En este aspecto, Shao y col.^[296] han estudiado la reacción de óxidos de titanio con agua y en particular, la reacción ${}^3\text{TiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow {}^3\text{Ti}(\text{OH})_2$. Nuestros resultados son concordantes. Sin embargo, la barrera de activación asociada a la especie triplete-TS2 es considerablemente más baja que aquella obtenida por Shao y col. El origen de esta diferencia radica en la diferencia de la metodología utilizada.

Un análisis del Mecanismo 2 muestra que la formación del complejo producto $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})$ ocurre a partir del intermedio $\text{O}=\text{TiH}(\text{OH})$ mediante la transferencia de protón desde el átomo de titanio hacia el grupo OH adjunto, vía TS3. Este estado de transición posee una barrera de activación de 55.1 kcal/mol en estado singlete. La especie triplete-TS3 se encuentra considerablemente alta en energía respecto a singlete-TS3 (42.1 kcal/mol por encima). Luego, una vez que el sistema pasa por la zona de TS3, un segundo MECP es localizado, el cual permite la formación de la especie triplete- $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})$. Así, la MECP2 es calculada en las cercanías de la especie singlete-TS3 y se encuentra a 14.2 kcal/mol por encima de reactivos. MECP2 posee una estructura muy similar a la especie singlete-TS3 (ver Figura 4.24 y 4.25), y por tanto se correlaciona con las estabilidades relativas de sus intermedios adyacentes. Finalmente, nuestros cálculos predicen para la reacción $\text{TiO}_2({}^1\text{A}_1) + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiO}({}^3\Delta) + \text{H}_2\text{O}$ un proceso endotérmico de 13.4 kcal/mol. La energía de la especie $\text{TiO}({}^1\Delta)$ es estimada en 5.4 kcal/mol por encima de la correspondiente especie triplete. Este valor es subestimado respecto al valor experimental que arroja una diferencia de energía triplete-singlet de 9.85 ± 0.03 kcal/mol.^[290]

En conclusión, la reacción de oxidación de hidrógeno por medio de TiO_2 ocurre a través de un mecanismo TSR de adición-eliminación. La primera etapa de la reacción contempla la activación de hidrógeno de forma espontánea. Luego, la formación de productos más plausible se llevaría a cabo mediante el Mecanismo 1. No obstante, no hay evidencias experimentales sobre la formación de especies $\text{Ti}(\text{OH})_2$,^[296] lo cual descartaría la opción del Mecanismo 1 a pesar de que nuestros cálculos químico-cuánticos predicen esta ruta como la más favorable.

4. Resultados

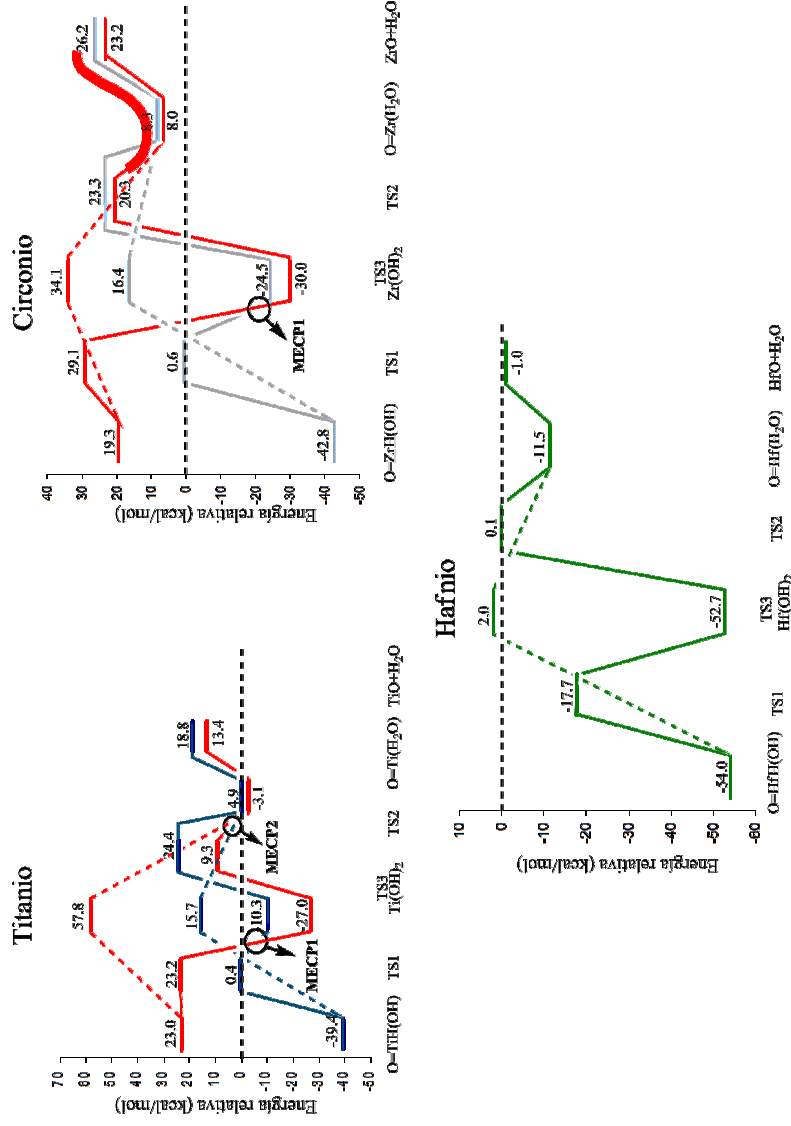


Figura 4.23 Perfiles de energía para el paso de la reacción $\text{O}=\text{MH}(\text{OH}) \rightarrow \text{MO} + \text{H}_2\text{O}$, calculados a nivel B3LYP/6-311++G(2df,2dp)/SDD, para el Mecanismo 1 y Mecanismo 2. Las energías (kcal/mol) están dadas tomando como referencia los reactivos en estado singlete. Las líneas continuas corresponden al Mecanismo 1, mientras que las líneas discontinuas corresponden al Mecanismo 2. Las líneas rojas (continuas y discontinuas) corresponden al estado triplete. La curva gruesa corresponde al desplazamiento de la superficie triplete en 4.3 kcal/mol por encima del valor calculado (ver texto)

Zr. La especie $\text{O}=\text{ZrH}(\text{OH})$ presenta un estado fundamental ^1A , mientras que el estado triplete, $^3\text{A}''$, se encuentra a 62.1 kcal/mol por encima de la especie singlete. Así, en lo que respecta al Mecanismo 1, TS1 presenta una barrera de activación de 43.4 y 9.8 kcal/mol en el estado singlete y triplete, respectivamente. Singlete-TS1 está localizado a 0.6 kcal/mol por encima de reactivos, mientras que triplete-TS1 está a 28.5 kcal/mol por encima de la especie singlete. Al igual en que el caso anterior, el intermedio $\text{Zr}(\text{OH})_2$ cambia su estabilidad relativa. Así, nuestros resultados predicen que la especie triplete- $\text{Zr}(\text{OH})_2$ es 5.5 kcal/mol más estable que la singlete (ver Figura 4.23), lo cual es coherente con los cálculos *ab initio* CCSD(T)/cc-pVTZ-DK reportados por Syzgantseva y col.^[303] quienes reportan una diferencia de energía de 6.0 kcal/mol a favor de la especie triplete. Triplet- $\text{Zr}(\text{OH})_2$ es obtenido con simetría C_{2v} y un estado electrónico $^3\text{B}_1$. Asimismo, el intermedio triplete- $\text{Zr}(\text{OH})_2$ lineal se encuentra a sólo 0.2 kcal/mol por encima de la especie triplete, sin embargo, tiene asociada dos frecuencias de vibración imaginarias. En el estado singlete, la especie $\text{Zr}(\text{OH})_2$ también posee simetría C_{2v} y se encuentra a 24.5 kcal/mol por debajo de los reactivos.

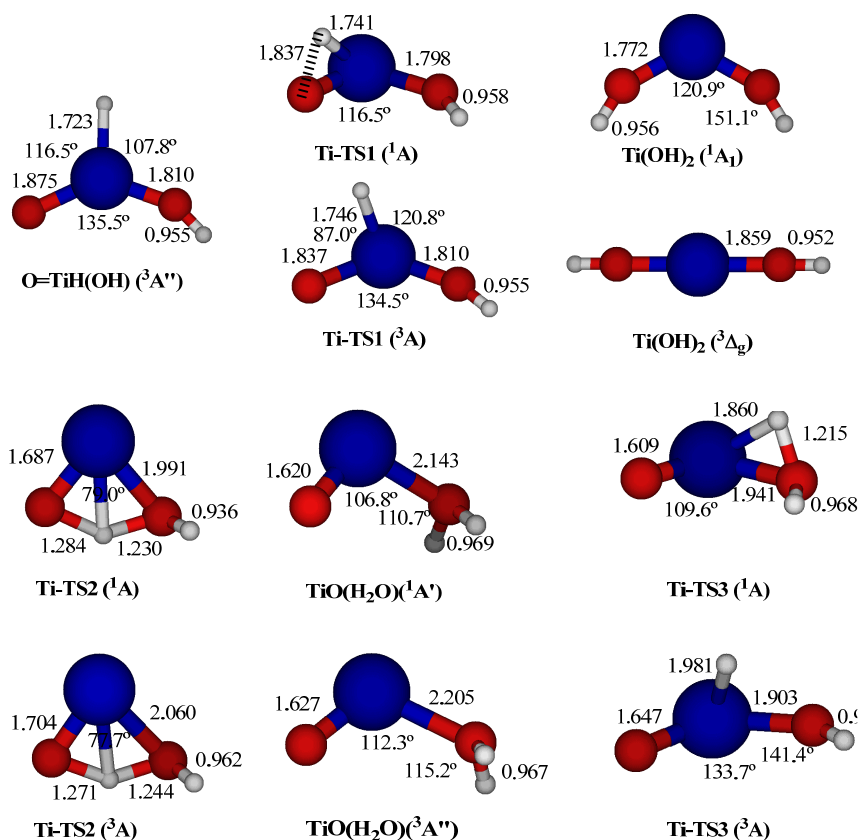


Figura 4.24 Geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD para el paso de la reacción $\text{O}=\text{TiH}(\text{OH}) \rightarrow \text{TiO} + \text{H}_2\text{O}$. Distancias en angstrom y ángulos en grados.

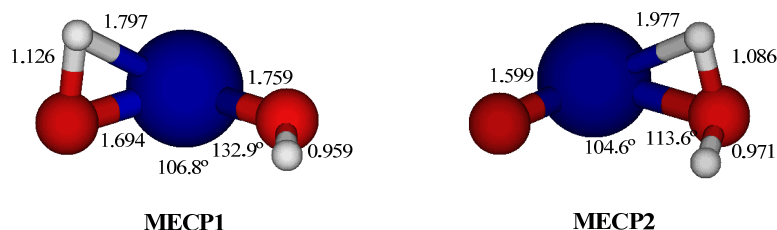


Figura 4.25 Estructuras correspondientes a MECP1 y MECP2 calculadas a nivel B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD localizadas en los mecanismos de reacción de TiO_2 . Distancias en angstrom y ángulos en grados.

Posteriormente, antes de la formación de singlete-Zr(OH)_2 , un MECP es localizado. Así, la especie MECP1 se encuentra en la cercanías de la especie singlete-Zr(OH)_2 , siendo sólo 0.2 kcal/mol menos estable que esta última. La estructura de MECP1 arroja una geometría quasi-plana con un valor del ángulo $\angle \text{OZrO}$ de 118.2° , siendo este un valor intermedio respecto a los valores obtenidos para singlete-Zr(OH)_2 (124.1°) y singlete-TS1 (112.1°). Las distancias de enlace Zr-OH son estimadas en 1.904 y 1.917 Å para MECP1 y singlete-Zr(OH)_2 , respectivamente (ver Figura 4.26 y 4.27). Por lo tanto, a pesar de ser muy cercano en energía a singlete-Zr(OH)_2 , MECP1 se correlaciona con las estabilidades relativas de los intermedios adjuntos y por tanto podría estar localizado en la región de cruce. Posterior a la formación de Zr(OH)_2 , las barreras de activación asociadas a TS2 fueron estimadas en 50.3 y 47.8 kcal/mol para los estados triplete y singlete, respectivamente (ver Figura 4.23). A continuación, la formación de los complejos productos $\text{ZrO(H}_2\text{O)}$ es encontrada considerablemente menos estable que las especies Zr(OH)_2 . Nuestros cálculos DFT predicen que la especie triplete- $\text{ZrO(H}_2\text{O)}$ es la más estable (0.3 kcal/mol), en contraste con los resultados *ab initio* CCSD(T)/cc-pVTZ-DK, los cuales predicen una diferencia de 2.9 kcal/mol en favor de la especie singlete.^[303] De esta forma, la metodología DFT no es capaz de estimar correctamente la estabilidad de los complejos producto $\text{ZrO(H}_2\text{O)}$. La inversión de orden de los estados a partir de los cálculos DFT puede ser atribuida a una preferencia por la configuración $4d^1 5s^1$ sobre la configuración $4d^0 5s^2$, lo cual parece ser un hecho inherente a funcionales puros e híbridos.^[95, 303] Este efecto ha sido previamente discutido por Bauschlicher y Langhoff,^[304, 305] demostrando que un nivel de teoría más alto se requiere para describir correctamente los estados electrónico de la molécula de ZrO debido a la mezcla de las configuraciones electrónicas $d^n s^2$, $d^{n+1} s^1$, d^{n+2} en el átomo de circonio. Por tanto, el paso de la reacción $\text{OZrH(OH)} \rightarrow \text{ZrO} + \text{H}_2\text{O}$ a través del Mecanismo 1 debería ocurrir necesariamente mediante un doble cruce entre las PESs singlete y triplete a lo largo de la coordenada de reacción para explicar la multiplicidad final de los productos. En consecuencia, debido a la incorrecta descripción de uno de los centros de intercambio en las configuraciones $4d^n$ y $4d^{n+1}$, los cálculos DFT no son capaces de estimar correctamente el segundo cruce en el canal de salida entre las especies TS2 y $\text{ZrO(H}_2\text{O)}$. Para corregir este hecho cualitativamente, la PES triplete puede ser

desplazada hacia arriba en un valor constante de energía correspondiente al valor experimental de la separación ${}^1\Sigma^-3\Delta$ de los estados de la molécula de ZrO. El valor corresponde a 4.3 kcal/mol. Este desplazamiento de la superficie no es un proceso riguroso, sin embargo, podría ser utilizado debido a que el fallo de los cálculos DFT radica en uno de los centros de la molécula de ZrO(H₂O) y por tanto no afectaría a la interacción que existe entre la molécula de agua y el átomo de circonio. Esta aproximación ha sido previamente realizada por Filatov y col.^[95] para corregir la estabilidad de los estados sextuplete y cuadruplete de la molécula de Fe(H₂O)⁺ en el mecanismo de la reacción ${}^6\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow {}^6\text{Fe}^+ + \text{H}_2\text{O}$. De esta forma, utilizando esta aproximación, se puede esperar que el segundo cruce entre las PESs singlete y triplete ocurra en las cercanías del canal de salida, específicamente en las cercanías de los complejos producto. En lo que respecta a los complejos producto, la geometría C₁ en el estado triplete fue calculada como la especie más estable. Los parámetros geométricos más relevantes aparecen en la Figura 4.26.

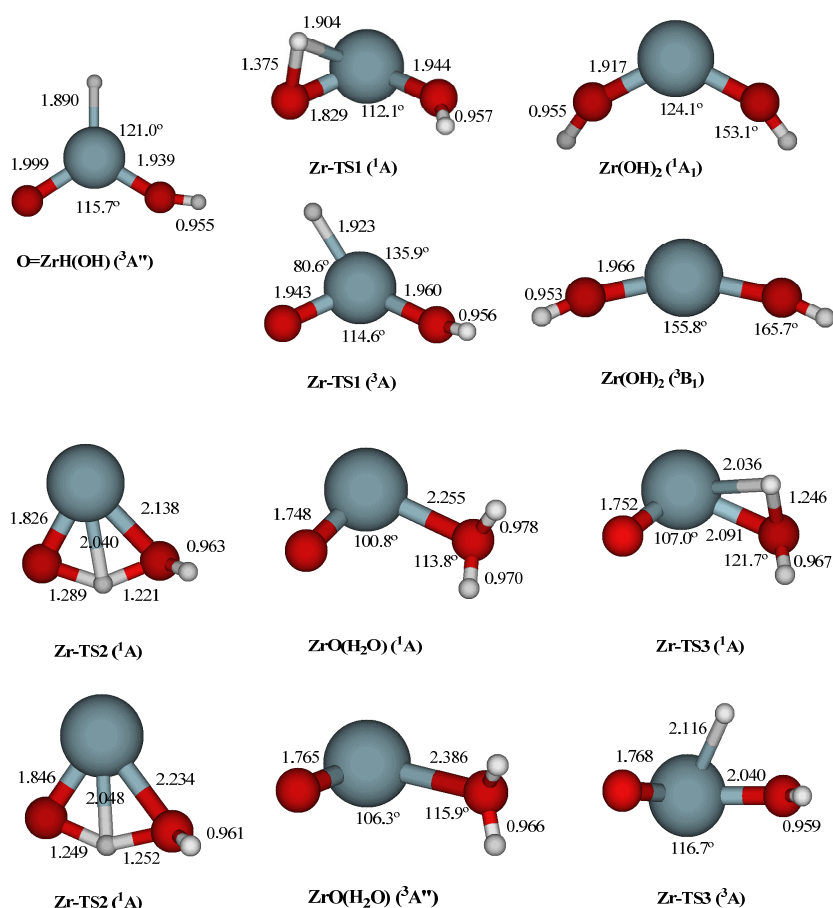
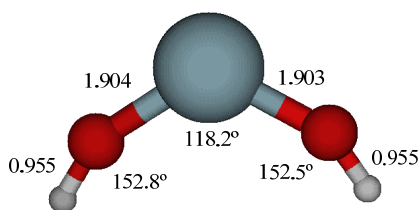


Figura 4.26 Geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD para el paso de la reacción $\text{O}=\text{ZrH}(\text{OH}) \rightarrow \text{ZrO} + \text{H}_2\text{O}$. Distancias en angstrom y ángulos en grados.



MECP1

Figura 4.27 Estructura correspondiente a MECPI calculada a nivel B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD localizadas en el mecanismo de reacción de ZrO_2 . Distancias en angstrom y ángulos en grados.

Hf. Como previamente se ha mencionado, la especie $\text{O}=\text{HfH}(\text{OH})$ es la termodinámicamente más estable en comparación al resto de las especies $\text{O}=\text{MH}(\text{OH})$. Aquí, la reacción ocurre a través de un único estado electrónico (singlete). Respecto al Mecanismo 1, la barrera de activación asociada a TS1 es estimada en 36.6 kcal/mol. Este estado de transición es encontrado a 17.7 kcal/mol por debajo de sus respectivos reactivos, y por tanto, la formación de $\text{Hf}(\text{OH})_2$ correspondería a un proceso espontáneo. $\text{Hf}(\text{OH})_2$ es encontrada a 1.3 kcal/mol por encima del intermedio del intermedio $\text{O}=\text{Hf}(\text{OH})$, con un grupo puntual de simetría C_{2v} . La migración de protón entre ambos grupos OH del intermedio $\text{Hf}(\text{OH})_2$, vía TS2, conduce a la formación del complejo producto $\text{HfO}(\text{H}_2\text{O})$ con una barrera de activación de 52.8 kcal/mol. A pesar del alto valor obtenido en la barrera de activación de TS2, éste se encuentra a sólo 0.1 kcal/mol por encima de los reactivos. Por tanto la formación del complejo $\text{HfO}(\text{H}_2\text{O})$ podría ser un proceso espontáneo. Por otro lado, la formación del complejo $\text{HfO}(\text{H}_2\text{O})$ es encontrada sin simetría, ya que la correspondiente especie C_s presenta una frecuencia imaginaria asociada a la rotación de la molécula de agua. Asimismo, la especie $\text{HfO}(\text{H}_2\text{O})$ más estable es calculada a 11.5 kcal/mol por debajo de sus respectivos reactivos.

Respecto al Mecanismo 2, la formación directa de la especie $\text{HfO}(\text{H}_2\text{O})$ vía TS3 posee una barrera de activación de 56.0 kcal/mol. TS3 es 1.9 kcal/mol más alta en energía que la especie TS2, lo cual demuestra que a pesar de que el Mecanismo 2 requiere sólo 2.0 kcal/mol para llevar a cabo el proceso completo (ver Figura 4.23), tanto el Mecanismo 1 como el Mecanismo 2 podrían ser rutas competitivas, debido a la cercanía en energía de sus especies TS2 y TS3. En este aspecto, si existiesen evidencias experimentales de los intermedios presentes del Mecanismo 1 y Mecanismo 2, se podría discernir la factibilidad de ambos mecanismos.

Finalmente, el complejo producto $\text{HfO}(\text{H}_2\text{O})$ puede disociarse fácilmente para formar los productos finales debido a que la reacción es un proceso exotérmico. El proceso de disociación del complejo a productos tiene un coste energético de 10.5 kcal/mol y la reacción global muestra un cambio de energía de -1.0 kcal/mol.

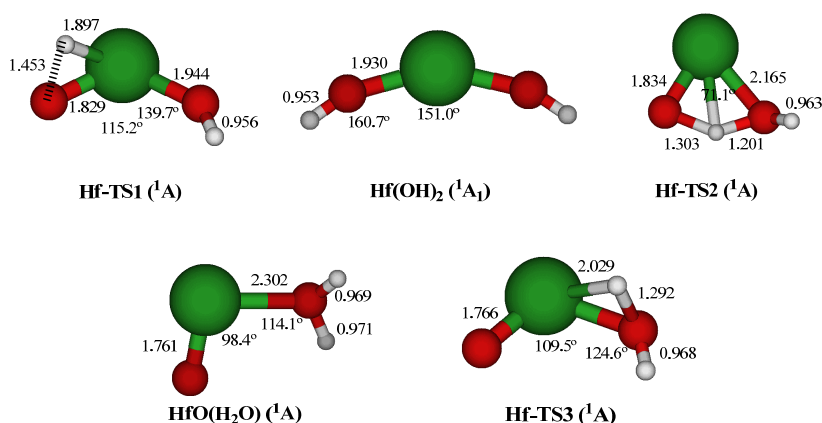


Figura 4.28 Geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD para el paso de la reacción $\text{O}=\text{HfH}(\text{OH}) \rightarrow \text{HfO} + \text{H}_2\text{O}$. Distancias en angstrom y ángulos en grados.

4.3.1.4 Conclusiones

En el presente trabajo se ha realizado un estudio computacional detallado de las principales etapas del mecanismo de oxidación de H_2 por medio de dióxidos del grupo IV MO_2 ($\text{M} = \text{Ti}$, Zr y Hf). Los parámetros geométricos optimizados y el análisis vibracional de las moléculas de MO y MO_2 son concordantes con los datos experimentales, lo cual nos permite validar la metodología B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD utilizada en este estudio.

Aspectos relevantes que conciernen los mecanismos de adición-eliminación explorados pueden ser obtenidos a partir de los parámetros geométricos y energías de las especies que participan en los correspondientes caminos de reacción. De esta forma, el primer paso de la reacción para la activación de hidrógeno es un proceso tanto termodinámico como cinéticamente factible. Las barreras de activación de hidrógeno (respecto a los aductos $\text{MO}_2(\text{H}_2)$) disminuyen conforme aumenta la distancia del enlace $\text{M}=\text{O}$. La exotermicidad de las especies $\text{O}=\text{MH}(\text{OH})$ aumenta de forma inversa a las barreras de activación.

La exploración de rutas de reacción a partir de la especie $\text{O}=\text{TiH}(\text{OH})$ muestra que la obtención de los productos se logra a través de un mecanismo TSR. Así, el Mecanismo 1 fue encontrado como la ruta termodinámicamente más factible en donde el cruce entre las PES singlete y triplete ocurre en la canal de salida de la reacción. Sin embargo, la falta de evidencias experimentales de la especie $^3\text{Ti}(\text{OH})_2$ descartaría esta ruta. Respecto a la formación de productos a partir de la especie $\text{O}=\text{ZrH}(\text{OH})$, ésta se espera que ocurra a través de un proceso SSR sin cruce de estados y a través del Mecanismo 2, sin embargo el Mecanismo 1 podría ser una ruta competitiva. Finalmente, la formación de productos a partir de $\text{O}=\text{HfH}(\text{OH})$ transcurre por medio de un proceso exotérmico y espontáneo a través de mecanismos SSR y en donde los Mecanismos 1 y 2 podrían ser competitivos.

Summary and Outlook

Aside from being a rather fascinating phenomenon for academic insight, transitions at crossing points of PESs of electronic states with different spin multiplicities are key elements in chemical reactivity, having a driving force at the atomic level. This fact is related to the concept of two state reactivity (TSR) brings significant appeal to potential applications in materials science and catalysis. Moreover, in most of these reactions there is at least one spin crossing, and thus, depending on the spin state of the reactants, the chemical reactivity of the reaction varies dramatically. TSR has a more important role in Chemistry than was previously recognized.

In view of enormous practical importance in industrial and environmental processes, reactions catalyzed by transition metal oxides have attracted great interest. But the chemistry of transition metals and their compounds is strongly influenced by the availability of multiple low-lying electronic states in these species and these reactions that involve transition-metal oxides in the presence of two spin states, and the ground state is not necessarily the most reactive one. To classify these reactions, which involve participation of more than a single spin surface, the TSR paradigm has been introduced. More than one spin surface is admitted to connect reactants and products, and TSR along the reaction coordinate occurs. This means that the reactions involve several electronic states that may also have different spins, and it should involve spin-conserving and spin-inversion processes.

In the present Ph.D., we have selected different cases of TSR in organic, organometallic and inorganic chemistry. Specifically in organic chemistry, the study of the thermal ring opening rearrangement of 1H-bicyclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-one has been carried out, while the examples in inorganic chemistry involve the reaction of hydrogenation of MO₂ oxides (M=Ti, Zr, Hf).

Heterogeneous catalysis is based on the generation and subsequent combination of chemical species retained on the surface of a catalytic solid. Elementary reaction steps, that is, the dissociation of reactants and association to products, take place at the solid-gas or solid-liquid interface. The use of experimental surface science and catalysis techniques in conjunction with electronic structure theory to elucidate principles with which one can design new catalysts with desirable chemical properties has been a goal for decades. Rational catalyst design would use these principles to tailor a catalyst for specific process conditions and

needs, increasing the overall efficiency of the process. In addition, using rational design may identify novel catalysts and processes to carry out challenging chemical transformations for new applications without extensive trial-and-error experimental testing. One of the long-term targets of research in heterogeneous catalysis is to gain an understanding of the processes of interest on both atomic and molecular levels, in order to discover general catalysis principles and/or to develop better catalysts based on rational design. This is the main research field of the present Ph.D.

To this end, the studies in organometallic chemistry have focused on the framework of the heterogeneous catalysis, in particular, on the selective oxidation of methanol to formaldehyde on supported and hydrated vanadium oxides, and also the dehydrogenation of methanol on supported reduced vanadium oxides. In this respect, gas-phase experiments combined with theoretical works provide a wealth of insight into elementary steps and reactive intermediates for various catalytic reactions. It is shown that models catching part of the complexity of the real system, which is connected with the finite size of active components (cluster), the flexibility of the arrangement and the electronic properties of atoms as well as cluster in the active component, play an important role in determining the activity and selectivity of the system (chemical reactivity). Clusters are good model systems that may be used to investigate how factors such as size, stoichiometry and charge state influence the activity of catalyst materials. Combined with theoretical calculations, gas-phase cluster experiments provide insight into the molecular-level details of catalytic reactions and allow structure–reactivity relationships to be established that may aid the design of improved catalyst materials. We have chosen several examples from our own laboratory to elaborate the details and will put those into perspective with respect to the literature.

It is important to recognize that the present quantum mechanical calculations are carried out in gas-phase, and mainly in the framework of density functional theory and they are based on the celebrated Born-Oppenheimer (BO) approximation, in which nuclear motions are decoupled from electronic motions and monitored on a single “adiabatic” PES. However, the nuclei follow non-BO or *nonadiabatic* paths when electronic states exhibit a degeneracy (or quasi-degeneracy), as it is the case in TSR processes. Our studies treat static aspects of intersections of PESs. Investigation of the nuclear dynamics is the next step, but it is a challenging task and a central quest in the new vista of chemical dynamics is to unravel the complex entanglement of electronic and nuclear motions. Further advancements are desired to treat the molecular dynamics taking into account the environment (solvent) and call for *ab initio* calculations, including the correlation energy, to refine the results. This will allow the study of catalysis in more realistic conditions.

On more fundamental aspects, theory brings important and new insights on the elementary mechanisms explaining the reaction mechanisms. Large perspectives are opened. The pertinence of the approach lies in the combination of methods: theory, spectroscopy, structure and reactivity. The activity and selectivity of these catalysts depend on the physical and chemical structure of the active components. The structural characterization of catalysts can be carried out by using several *ex situ* techniques; high resolution field-emission scanning electron

microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), conventional temperature-programmed reduction under H_2 (TPR- H_2), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Brunauer-Emmett-Teller (BET) method for surface area determination, and *in situ* time-resolved X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy at the Cu K-edge during TPR under H_2 experiments (XANES-TPR- H_2).

A strong coupling with kinetics and with *in situ* spectroscopic techniques is essential to understand such catalysts in conditions close to the catalytic ones. Experiment and simulations could be extended to other spectroscopic techniques such as Raman, able to probe the bonds between the complex and the surface. *In situ* nuclear magnetic resonance (NMR) is also a technique of choice. For the simulation techniques, the presence of many degrees of freedom considerably complicates computational treatment of the reaction process. In particular, the energetics of the process has to be described in terms of free energies, which require a significant amount of sampling of different environment configurations. Direct quantum mechanical (QM) description is usually impractical and one of the common simplifications consists of utilizing the hybrid quantum mechanical/molecular mechanics (QM/MM) methodology. These methods will certainly develop due to their ability to describe large systems from a combination of two levels of theory, a precise one for the region of the breaking/forming chemical bonds and a less accurate one for the environment and the rest of the support. The QM description is applied only to the reactive region, and the rest of the system is treated using molecular mechanics (MM) level theory. In addition molecular dynamics (MD) simulation can be included to calculate the free energy profiles.

Referencias

- [1] R. Jordan, *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, Oxford University Press, Oxford, **1991**.
- [2] G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Perez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Swoboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lepine, J. L. Sanz-Vicario, S. Zherebtsov, I. Znakovskaya, A. L'Huillier, M. Y. Ivanov, M. Nisoli, F. Martin, M. J. J. Vrakking, *Nature* **2010**, *465*, 763.
- [3] P. B. Corkum, F. Krausz, *Nature Physics* **2007**, *3*, 381.
- [4] H. Kapteyn, O. Cohen, I. Christov, M. Murnane, *Science* **2007**, *317*, 775.
- [5] M. F. Kling, M. J. J. Vrakking, *Annual Review of Physical Chemistry* **2008**, *59*, 463.
- [6] F. Krausz, M. Ivanov, *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81*, 163.
- [7] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Nature* **2001**, *414*, 509.
- [8] R. Hoffmann, S. Shaik, P. C. Hiberty, *Accounts of Chemical Research* **2003**, *36*, 750.
- [9] D. G. Truhlar, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16824.
- [10] R. A. Marcus, *Faraday Discussions* **2010**, *145*, 9.
- [11] R. A. Marcus, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 14598.
- [12] M. A. Johnson, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 8.
- [13] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Clarendon Press, Oxford, **1954**.
- [14] H. Hellmann, J. K. Syrkin, *Acta Physicochim. URSS* **2 1935**, 433.
- [15] M. Born, *Göttinger Nachrichten der Akademie der Wissenschaften. Mathematisch-Physikalische Klasse Nachr* **1 1951**.
- [16] M. Born, R. Oppenheimer, *Annals of Physics* **1927**, *389*, 457.
- [17] N. C. Handy, A. M. Lee, *Chemical Physics Letters* **1996**, *252*, 425.
- [18] W. Heitler, F. London, *Zeitschrift für Physik* **1927**, *44*, 455.
- [19] B. T. Sutcliffe, *Molecular Physics* **2006**, *104*, 715.
- [20] O. Gessner, A. M. D. Lee, J. P. Shaffer, H. Reisler, S. V. Levchenko, A. I. Krylov, J. G. Underwood, H. Shi, A. L. L. East, D. M. Wardlaw, E. T. Chrysostom, C. C. Hayden, A. Stolow, *Science* **2006**, *311*, 219.
- [21] R. Breslow, *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37*, 471.
- [22] E. Kraka, D. Cremer, *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 591.
- [23] F. T. Smith, *Physical Review* **1969**, *179*, 111.
- [24] J. L. Magee, *Journal of Chemical Physics* **1940**, *8*, 687.
- [25] J. Ross, *Molecular beams*, Interscience, New York, **1966**.
- [26] B. A. Thrush, *Annual Review of Physical Chemistry* **1968**, *19*, 371.
- [27] J. von Neumann, E. Wigner, *Physikalische Zeitschrift* **1929**, *30*, 467.
- [28] F. Hund, *Zeitschrift Für Physik* **1927**, *40*, 742.
- [29] H. Nakamura, *Nonadiabatic Transition : concepts, basic theories and applications*, World Scientific, River Edge, New Jersey, **2002**.
- [30] S. Nanbu, T. Ishida, H. Nakamura, *Chemical Science* **2010**, 663.
- [31] W. Domcke, D. Yarkony, H. Köppel, World Scientific, Singapore ; River Edge, NJ, **2004**, p. 42.

-
- [32] G. J. Atchity, K. Ruedenberg, *Theoretical Chemistry Accounts* **1997**, *97*, 47.
- [33] H. Nakamura, D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 5576.
- [34] H. Nakamura, D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 6816.
- [35] H. Köppel, *Advanced Series in Physical Chemistry*, Vol. 15, **2004**, p. 175.
- [36] L. S. Cederbaum, *Advanced Series in Physical Chemistry*, Vol. 15, **2004**, p. 3.
- [37] X. Yang, K. Liu, *Advanced Series in Physical Chemistry* Vol. 14, World Scientific, Singapore ; River Edge, NJ, **2004**, p. 329.
- [38] C. R. Evenhuis, X. Lin, D. H. Zhang, D. Yarkony, M. A. Collins, *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*.
- [39] O. Godsi, C. R. Evenhuis, M. A. Collins, *Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 154104.
- [40] S. Nangia, D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*, 124309.
- [41] A. Viel, W. Eisfeld, C. R. Evenhuis, U. Manthe, *Chemical Physics* **2008**, *347*, 331.
- [42] D. R. Yarkony, *Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 2457.
- [43] G. J. Atchity, S. S. Xantheas, K. Ruedenberg, *Journal of Chemical Physics* **1991**, *95*, 1862.
- [44] I. N. Ragazos, M. A. Robb, F. Bernardi, M. Olivucci, *Chemical Physics Letters* **1992**, *197*, 217.
- [45] M. Reguero, M. Olivucci, F. Bernardi, M. A. Robb, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 2103.
- [46] H. B. Schlegel, *Modern Electronic Structure Theory*, Vol. 1 (Ed.: D. R. Yarkony), World Scientific, Singapore, **1995**, p. 459.
- [47] *Advances in Chemical Physics* Vol. 67 (Ed.: K. P. Lawley), **1987**, p. 250.
- [48] D. R. Yarkony, *Reviews of Modern Physics* **1996**, *68*, 985.
- [49] M. J. Bearpark, M. A. Robb, H. B. Schlegel, *Chemical Physics Letters* **1994**, *223*, 269.
- [50] T. Chachiyo, J. H. Rodriguez, *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*.
- [51] Q. Cui, K. Morokuma, *Chemical Physics Letters* **1997**, *272*, 319.
- [52] J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch, *Theoretical Chemistry Accounts* **1998**, *99*, 95.
- [53] N. Koga, K. Morokuma, *Chemical Physics Letters* **1985**, *119*, 371.
- [54] J. C. Lorquet, *International Journal of Mass Spectrometry* **2000**, *200*, 43.
- [55] W. H. Miller, N. C. Handy, J. E. Adams, *Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 99.
- [56] E. L. Oiestad, J. N. Harvey, E. Uggerud, *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 8382.
- [57] P. E. M. Siegbahn, M. Lundberg, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2005**, *4*, 1035.
- [58] D. R. Yarkony, *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 4407.
- [59] D. R. Yarkony, *Modern Electronic Structure Theory*, Vol. 1 (Ed.: D. R. Yarkony), World Scientific, Singapore **1995**, p. 642.
- [60] J. M. Anglada, J. M. Bofill, *Journal of Computational Chemistry* **1997**, *18*, 992.
- [61] M. Baer, *Electronic Nonadiabatic Coupling Terms* and Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [62] M. Barbatti, M. Ruckebauer, H. Lischka, *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 174307.
- [63] L. De Vico, M. Olivucci, R. Lindh, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2005**, *1*, 1029.
- [64] A. Farazdel, M. Dupuis, *Journal of Computational Chemistry* **1991**, *12*, 276.
- [65] G. Granucci, M. Persico, A. Toniolo, *Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 10608.
- [66] F. Jensen, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 1596.
- [67] F. Jensen, *Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 8804.
- [68] J. C. Schoneboom, S. Cohen, H. Lin, S. Shaik, W. Thiel, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4017.
- [69] H. Schwarz, *International Journal of Mass Spectrometry* **2004**, *237*, 75.
- [70] I. Burghardt, L. S. Cederbaum, J. T. Hynes, *Faraday Discussions* **2004**, *127*, 395.
- [71] R. Spezia, I. Burghardt, J. T. Hynes, *Molecular Physics* **2006**, *104*, 903.
- [72] S. Yamazaki, S. Kato, *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*.
- [73] P. B. Coto, S. Marti, M. Oliva, M. Olivucci, M. Merchan, J. Andres, *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 7153.
-

-
- [74] P. B. Coto, D. Roca-Sanjuan, L. Serrano-Andres, A. Martin-Pendas, S. Marti, J. Andres, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, *5*, 3032.
- [75] D. Schroder, S. Shaik, H. Schwarz, *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 139.
- [76] S. Shaik, H. Hirao, D. Kumar, *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 532.
- [77] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 3947.
- [78] S. Shaik, S. Cohen, Y. Wang, H. Chen, D. Kumar, W. Thiel, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 949.
- [79] S. Shaik, D. Kumar, S. P. de Visser, A. Altun, W. Thiel, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2279.
- [80] T. R. Cundari, *Computational Organometallic Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **2001**.
- [81] R. Poli, J. N. Harvey, *Chemical Society Reviews* **2003**, *32*, 1.
- [82] W. Hu, G. Lendvay, B. Maiti, G. C. Schatz, *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 2093.
- [83] M. A. Anderson, Y. P. Xu, C. B. Grissom, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6720.
- [84] J. N. Harvey, M. Diefenbach, D. Schroder, H. Schwarz, *International Journal of Mass Spectrometry* **1999**, *182*, 85.
- [85] J. N. Harvey, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 331.
- [86] V. Gandon, N. Agenet, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3007.
- [87] Z. Guo, Z. F. Ke, D. L. Phillips, C. Y. Zhao, *Organometallics* **2008**, *27*, 181.
- [88] L. Gracia, V. Polo, J. R. Sambrano, J. Andres, *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 1808.
- [89] L. M. Zhao, Y. Wang, W. Y. Guo, H. H. Shan, X. Q. Lu, T. Yang, *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 5676.
- [90] J. H. Zhang, Y. C. Wang, Z. Y. Geng, H. W. Liu, X. X. Chen, *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2008**, *869*, 89.
- [91] S. Di Tommaso, T. Marino, F. Rondinelli, N. Russo, M. Toscano, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2007**, *3*, 811.
- [92] Y. Shiota, K. Suzuki, K. Yoshizawa, *Organometallics* **2005**, *24*, 3532.
- [93] W. S. Taylor, J. C. May, A. S. Lasater, *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 2209.
- [94] A. Irigoras, O. Elizalde, I. Silanes, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 114.
- [95] M. Filatov, S. Shaik, *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 3835.
- [96] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review B* **1964**, *136*, B864.
- [97] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* **1965**, *140*, 1133.
- [98] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 5397.
- [99] a) A. Savin, H. J. Flad, J. Flad, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angewandte Chemie* **1992**, *104*, 185. b) B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683.
- [100] M. J. Bearpark, M. A. Robb, F. Bernardi, M. Olivucci, *Chemical Physics Letters* **1994**, *217*, 513.
- [101] J. Brickmann, J. Sauer, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3*.
- [102] A. H. Zewail, *Femtochemistry : ultrafast dynamics of the chemical bond*, World Scientific, Singapore; River Edge, New Jersey, **1994**.
- [103] V. Sundstrom, *Femtochemistry and fenitobiology: ultrafast reaction dynamics at atomic-scale resolution : Nobel Symposium 101*, Imperial College Press, **1997**.
- [104] Y. Bhattacharjee, *Nature* **2001**, *412*, 474.
- [105] R. A. Marcus, *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2010**, *368*, 1109.
- [106] S. J. L. Billinge, I. Levin, *Science* **2007**, *316*, 561.
- [107] U. Martínez, L. Giordano, G. Pacchioni, *Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 164707.
- [108] G. Pacchioni, *Nature Materials* **2009**, *8*, 167.
-

-
- [109] I. Czekaj, J. Wambach, O. Krocher, *International Journal of Molecular Sciences* **2009**, *10*, 4310.
- [110] W. F. van Gunsteren, D. Bakowies, R. Baron, I. Chandrasekhar, M. Christen, X. Daura, P. Gee, D. P. Geerke, A. Glattli, P. H. Humenberger, M. A. Kastenholz, C. Ostenbrink, M. Schenk, D. Trzesniak, N. F. A. van der Vegt, H. B. Yu, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 4064.
- [111] G. Fitzgerald, G. Goldbeck-Wood, P. Kung, M. Petersen, L. Subramanian, J. Wescott, *Cmes-Computer Modeling in Engineering & Sciences* **2008**, *24*, 169.
- [112] G. A. Somorjai, J. Y. Park, *Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 182504.
- [113] C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*.
- [114] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 10757.
- [115] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 37.
- [116] V. Uskokovic, *Foundations of Science*, *15*, 303.
- [117] R. Rajagopalan, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2001**, *6*, 357.
- [118] C. Limberg, M. Driess, *Chemcatchem* **2010**, *2*, 711.
- [119] D. K. Bohme, H. Schwarz, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 2336.
- [120] S. Feyel, D. Schröder, X. Rozanska, J. Sauer, H. Schwarz, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 4677.
- [121] S. F. Vyboishchikov, J. Sauer, *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 8588.
- [122] J. Sauer, *Chemical Reviews* **1989**, *89*, 199.
- [123] F. Illas, *Chemical Engineering Communications* **2008**, *195*, 1465.
- [124] L. Gracia, P. Gonzalez-Navarrete, M. Calatayud, J. Andres, *Catalysis Today* **2008**, *139*, 214.
- [125] L. Gracia, J. Andres, V. S. Safont, A. Beltran, *Organometallics* **2004**, *23*, 730.
- [126] L. Gracia, J. R. Sambrano, J. Andres, A. Beltran, *Organometallics* **2006**, *25*, 1643.
- [127] L. Gracia, J. R. Sambrano, V. S. Safont, M. Calatayud, A. Beltran, J. Andres, *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 3107.
- [128] A. W. Castleman, S. N. Khanna, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 2664.
- [129] K. M. Neyman, F. Illas, *Catalysis Today* **2005**, *105*, 2.
- [130] D. Torres, N. Lopez, F. Illas, R. M. Lambert, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10774.
- [131] M. L. Bocquet, P. Sautet, J. Cerda, C. I. Carlisle, M. J. Webb, D. A. King, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 3119.
- [132] S. Linic, M. A. Barteau, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 310.
- [133] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Catalysis Letters* **2000**, *64*, 101.
- [134] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, S. Kasztelan, H. Toulhoat, *Journal of Catalysis* **2000**, *190*, 128.
- [135] B. Hammer, Y. Morikawa, J. K. Nørskov, *Physical Review Letters* **1996**, *76*, 2141.
- [136] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Nature* **1995**, *376*, 238.
- [137] R. A. Vansanten, M. Neurock, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **1995**, *37*, 557.
- [138] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Physical Review B* **1999**, *59*, 7413.
- [139] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jonsson, *Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 9901.
- [140] G. Henkelman, H. Jonsson, *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 7010.
- [141] J. Matthiesen, S. Wendt, J. O. Hansen, G. K. H. Madsen, E. Lira, P. Galliker, E. K. Vestergaard, R. Schaub, E. Laegsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Acs Nano* **2009**, *3*, 517.
- [142] H. J. Freund, *Chemistry-a European Journal*, *16*, 9384.
- [143] P. Sautet, F. Delbecq, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 1788.
- [144] X. L. Ding, W. Xue, Y. P. Ma, Y. X. Zhao, X. N. Wu, S. G. He, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 3161.
- [145] J. Dobler, M. Pritzsche, J. Sauer, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10861.
- [146] A. Goodrow, A. T. Bell, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14753.
- [147] X. Rozanska, R. Fortrie, J. Sauer, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 6041.
-

-
- [148] P. Gonzalez-Navarrete, L. Gracia, M. Calatayud, J. Andres, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 6039.
- [149] A. Goodrow, A. T. Bell, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 13204.
- [150] W. C. Vining, A. Goodrow, J. Strunk, A. T. Bell, *Journal of Catalysis* **2010**, *270*, 163.
- [151] J. L. Bronkema, A. T. Bell, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 420.
- [152] S. Heinbuch, F. Dong, J. J. Rocca, E. R. Bernstein, *Journal Chemical Physics* **2010**, *133*, 174314.
- [153] F. Zaera, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 621.
- [154] M. Engeser, D. Schroder, H. Schwarz, *Chemistry-a European Journal* **2005**, *11*, 5975.
- [155] M. Badlani, I. E. Wachs, *Catalysis Letters* **2001**, *75*, 137.
- [156] M. F. Zhou, C. X. Wang, Z. H. Li, J. Zhuang, Y. Y. Zhao, X. M. Zheng, K. N. A. Fan, *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 7757.
- [157] M. Zhou, C. Wang, J. Zhuang, Y. Zhao, X. Zheng, *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, in press.
- [158] A. Solé, S. Olivella, J. M. Bofill, J. M. Anglada, *Journal of Physical Chemistry*. **1995**, *99*, 5934.
- [159] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2000**.
- [160] K. Pierloot, B. Dumez, P. O. Widmark, B. O. Roos, *Theoretica Chimica Acta* **1995**, *90*, 87.
- [161] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, L. Seijo, *Computational Materials Science* **2003**, *28*, 222.
- [162] J. Gräfenstein, E. Kraka, M. Filatov, D. Cremer, *International Journal of Molecular Sciences* **2002**, *3*, 360.
- [163] W. Sander, R. Hübner, E. Kraka, J. Gräfenstein, D. Cremer, *Chemistry-a European Journal* **2000**, *6*, 4567.
- [164] P. C. Harihara, J. A. Pople, *Theoretica Chimica Acta* **1973**, *28*, 213.
- [165] C. E. Check, T. M. Gilbert, *Journal Organic Chemistry* **2005**, *70*, 9828.
- [166] V. Polo, L. R. Domingo, J. Andres, *Journal Organic Chemistry* **2006**, *71*, 754.
- [167] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2006**, *2*, 364.
- [168] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [169] K. Fukui, *Journal of Physical Chemistry* **1970**, *74*, 4161.
- [170] B. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren, O. Gropen, *Chemical Physics Letters* **1996**, *251*, 365.
- [171] P. V. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. J. Jiao, N. J. R. V. Hommes, *Journal of American Chemical Society* **1996**, *118*, 6317.
- [172] L. Landau, *Physikalische zeitschrift der Sowjetunion* **1932**, *2*, 26.
- [173] C. Zener, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1932**, *137*, 696.
-

-
- [174] W. Sander, G. Bucher, F. Reichel, D. Cremer, *Journal of American Chemical Society* **1991**, *113*, 5311.
- [175] J. C. Fierro-Gonzalez, S. Kuba, Y. L. Hao, B. C. Gates, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 13326.
- [176] J. Guzman, B. C. Gates, *Dalton Transactions* **2003**, *17*, 3303.
- [177] M. A. Banares, *Topics in Catalysis* **2009**, *52*, 1301.
- [178] A. E. Lewandowska, M. A. Banares, F. Tielens, M. Che, S. Dzwigaj, *Journal of Physical Chemistry C*, *114*, 19771.
- [179] R. Lopez-Medina, H. Golinska, M. Ziolek, M. O. Guerrero-Perez, M. A. Banares, *Catalysis Today*, *158*, 139.
- [180] R. A. Santen, P. Sautet, *Computational methods in catalysis and materials science*, Wiley-VCH ; John Wiley, Weinheim Chichester, **2009**.
- [181] I. E. Wachs, *Catalysis Today* **2005**, *100*, 79.
- [182] J. L. Bronkema, A. T. Bell, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 6404.
- [183] J. L. Bronkema, D. C. Leo, A. T. Bell, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14530.
- [184] A. Goodrow, A. T. Bell, M. Head-Gordon, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 19361.
- [185] L. J. Burcham, L. E. Briand, I. E. Wachs, *Langmuir* **2001**, *17*, 6175.
- [186] G. Deo, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* **1994**, *146*, 323.
- [187] L. J. Burcham, G. Deo, X. T. Gao, I. E. Wachs, *Topics in Catalysis* **2000**, *11*, 85.
- [188] L. J. Burcham, I. E. Wachs, *Catalysis Today* **1999**, *49*, 467.
- [189] M. Schlangen, H. Schwarz, *Chemcatchem* **2010**, *2*, 799.
- [190] M. Schlangen, H. Schwarz, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 1878.
- [191] I. E. Wachs, L. E. Briand, J. M. Jehng, L. Burcham, X. T. Gao, *Catalysis Today* **2000**, *57*, 323.
- [192] S. T. Korhonen, M. A. Banares, J. L. G. Fierro, A. O. I. Krause, *Catalysis Today* **2007**, *126*, 235.
- [193] R. Z. Khaliullin, A. T. Bell, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 7832.
- [194] N. U. Zhanpeisov, *Research on Chemical Intermediates* **2004**, *30*, 133.
- [195] M. Engeser, D. Schroder, H. Schwarz, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 2454.
- [196] D. Schroder, M. Engeser, H. Schwarz, E. C. E. Rosenthal, J. Dobler, J. Sauer, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 6235.
- [197] T. Waters, G. N. Khairallah, S. A. S. Y. Wimala, Y. C. Ang, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, *Chemical Communications* **2006**, 4503.
- [198] T. Waters, A. G. Wedd, R. A. J. O'Hair, *Chemistry-a European Journal* **2007**, *13*, 8818.
- [199] M. Calatayud, B. Mguig, C. Minot, *Surface Science Reports* **2004**, *55*, 169.
- [200] M. Calatayud, B. Mguig, C. Minot, *Theoretical Chemistry Accounts* **2005**, *114*, 29.
- [201] M. M. Islam, D. Costa, M. Calatayud, F. Tielens, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 10740.
- [202] X. T. Gao, S. R. Bare, B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 10842.
- [203] X. T. Gao, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs, *Langmuir* **1999**, *15*, 3169.
- [204] D. E. Keller, T. Visser, F. Soulimani, D. C. Koningsberger, B. M. Weckhuysen, *Vibrational Spectroscopy* **2007**, *43*, 140.
- [205] H. Launay, S. Loridant, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. M. M. Millet, *Journal of Catalysis* **2007**, *246*, 390.
- [206] Z. L. Wu, H. S. Kim, P. C. Stair, S. Rugmini, S. D. Jackson, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 2793.
- [207] S. B. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell, *Langmuir* **2000**, *16*, 7162.
- [208] A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648.
- [209] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, *37*, 785.
- [210] J. A. Pople, M. Headgordon, K. Raghavachari, *Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 5968.
-

-
- [211] R. Caballol, O. Castell, F. Illas, P. R. Moreira, J. P. Malrieu, *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 7860.
- [212] D. A. McQuarrie, *Statistical thermodynamics*, Harper & Row, New York, **1973**.
- [213] J. W. Ochterski, *Thermochemistry in Gaussian*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **2000**.
- [214] M. Calatayud, S. Berski, A. Beltran, J. Andres, *Theoretical Chemistry Accounts* **2002**, *108*, 12.
- [215] B. Silvi, A. Savin, J. Y. Kempf, H. G. Vonschnering, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences-Chemistry* **1994**, *42*, 413.
- [216] M. Calatayud, J. Andres, A. Beltran, *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 9760.
- [217] M. Calatayud, B. Silvi, J. Andres, A. Beltran, *Chemical Physics Letters* **2001**, *333*, 493.
- [218] M. J. O. Deegan, P. J. Knowles, *Chemical Physics Letters* **1994**, *1994*, 321.
- [219] C. Hampell, K. A. Peterson, H. J. Werner, *Chemical Physics Letters* **1992**, *190*, 1.
- [220] X. Rozanska, J. Sauer, *International Journal of Quantum Chemistry* **2008**, *108*, 2223.
- [221] M. Pykavy, C. Van Wullen, *Journal of Computational Chemistry* **2007**, *28*, 2252.
- [222] E. M. Sadovskaya, V. B. Goncharov, Y. K. Gulyaeva, G. Y. Popova, T. V. Andrushkevich, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2010**, *316*, 118.
- [223] L. J. Burcham, M. Badlani, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* **2001**, *203*, 104.
- [224] E. L. Lee, I. E. Wachs, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 20418.
- [225] S. Lee, G. W. Zajac, D. W. Goodman, *Topics in Catalysis* **2006**, *38*, 127.
- [226] I. Muylaert, P. Van Der Voort, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 2826.
- [227] E. Ozensoy, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Journal of Catalysis* **2006**, *243*, 149.
- [228] J. A. Rodriguez, D. Stacchiola, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 9557.
- [229] G. A. Olah, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 2636.
- [230] J. K. Norskov, C. H. Christensen, *Science* **2006**, *312*, 1322.
- [231] J. Roithova, D. Schroder, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 1170.
- [232] M. A. Banares, I. E. Wachs, *Journal of Raman Spectroscopy* **2002**, *33*, 359.
- [233] G. Deo, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* **1994**, *146*, 335.
- [234] M. Faraldos, M. A. Banares, J. A. Anderson, H. C. Hu, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, *Journal of Catalysis* **1996**, *160*, 214.
- [235] P. Gonzalez-Navarrete, P. B. Coto, V. Polo, J. Andres, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 7189.
- [236] Y. Romanyshyn, S. Guimond, H. Kuhlenbeck, S. Kaya, R. P. Blum, H. Niehus, S. Shaikhtudinov, V. Simic-Milosevic, N. Nilius, H. J. Freund, M. V. Ganduglia-Pirovano, R. Fortrie, J. Dobler, J. Sauer, *Topics in Catalysis* **2008**, *50*, 106.
- [237] J. N. J. van Lingem, O. L. J. Gijzerman, B. M. Weckhuysen, J. H. van Lenthe, *Journal of Catalysis* **2006**, *239*, 34.
- [238] S. Feyel, L. Scharfenberg, C. Daniel, H. Hartl, D. Schroder, H. Schwarz, *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 3278.
- [239] E. F. Fialko, A. V. Kikhtenko, V. B. Goncharov, *Organometallics* **1998**, *17*, 25.
- [240] G. J. Wang, J. Su, Y. Gong, M. F. Zhou, J. Li, *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 1302.
- [241] A. T. Bell, *Science* **2003**, *299*, 1688.
- [242] M. H. Li, J. Y. Shen, *Journal of Catalysis* **2002**, *205*, 248.
- [243] M. V. Martinez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, M. A. Banares, *Catalysis Today* **2006**, *118*, 279.
- [244] C. L. Zhao, I. E. Wachs, *Catalysis Today* **2006**, *118*, 332.
- [245] G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, *Selective oxidation by heterogeneous catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**.
- [246] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, VCH, Weinheim ; New York, **1997**.
- [247] G. J. Kubas, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 4152.
- [248] S. Nishimura, *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis*, J. Wiley, New York, **2001**.
- [249] H. Berke, *Chemphyschem* **2010**, *11*, 1837.
-

-
- [250] Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, J.-B. Ma, S.-G. He, X.-L. Ding, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *in press*
- [251] H. Wu, L. Wang, *Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 8221.
- [252] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The surface science of metal oxides*, Cambridge University Press, Cambridge ; New York, **1994**.
- [253] U. Diebold, *Surface Science Reports* **2003**, *48*, 53.
- [254] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [255] M. Gratzel, *Nature* **2001**, *414*, 338.
- [256] A. H. Yahaya, M. A. Gondal, A. Hameed, *Chemical Physics Letters* **2004**, *400*, 206.
- [257] I. Salem, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2003**, *45*, 205.
- [258] B. M. Reddy, A. Khan, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2005**, *47*, 257.
- [259] S. K. Dixit, X. J. Zhou, R. D. Schrimpf, D. M. Fleetwood, S. T. Pantelide, R. Choi, G. Bersuker, L. C. Feldman, *Ieee Transactions on Nuclear Science* **2007**, *54*, 1883.
- [260] R. K. Nahar, V. Singh, A. Sharma, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **2007**, *18*, 615.
- [261] S. Chiodo, O. Kondakova, M. D. Micheli, N. Russo, E. Sicilia, A. Irigoras, J. M. Ugalde, *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 1069.
- [262] A. Fiedler, I. Kretschmar, D. Schroder, H. Schwarz, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 9941.
- [263] D. Schroder, A. Fiedler, M. F. Ryan, H. Schwarz, *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 68.
- [264] D. Schroder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. M. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Bohme, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1997**, *161*, 175.
- [265] C. Heinemann, H. H. Cornehl, D. Schroder, M. Dolg, H. Schwarz, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 2463.
- [266] A. Irigoras, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 293.
- [267] A. Irigoras, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 8549.
- [268] M. M. Kappes, R. H. Staley, *Journal of Physical Chemistry* **1981**, *85*, 942.
- [269] M. M. Kappes, R. H. Staley, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 1286.
- [270] J. M. Matxain, J. M. Mercero, A. Irigoras, J. M. Ugalde, *Molecular Physics* **2004**, *102*, 2635.
- [271] M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schroder, H. Schwarz, *Organometallics* **1994**, *13*, 4072.
- [272] M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schroder, H. Schwarz, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 2033.
- [273] M. Calatayud, L. Maldonado, C. Minot, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 16087.
- [274] M. Calatayud, C. Minot, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 12186.
- [275] D. Y. Hwang, A. M. Mebel, *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 520.
- [276] S. Li, D. A. Dixon, *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 6646.
- [277] Y. Matsuda, E. R. Bernstein, *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 314.
- [278] Z. Qu, G. J. Kroes, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 8998.
- [279] R. J. Rollason, J. M. C. Plane, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, *2*, 2335.
- [280] L. N. Zhang, L. M. Shao, M. F. Zhou, *Chemical Physics* **2001**, *272*, 27.
- [281] L. N. Zhang, M. F. Zhou, L. M. Shao, W. N. Wang, K. N. Fan, Q. Z. Qin, *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 6998.
- [282] M. Zhou, L. Zhang, H. Lu, L. Shao, M. Chen, *Journal of Molecular Structure* **2002**, *605*, 249.
- [283] M. F. Zhou, L. N. Zhang, L. M. Shao, W. N. Wang, K. N. Fan, Q. Z. Qin, *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 5801.
- [284] D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theoretica Chimica Acta* **1990**, *77*, 123.
- [285] F. Grein, *Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*.
- [286] D. J. Brugh, R. D. Suenram, W. J. Stevens, *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 3526.
-

-
- [287] G. V. Chertihin, L. Andrews, *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 6356.
- [288] S. D. Gabelnic, G. T. Reedy, M. G. Chasanov, *Journal of Chemical Physics* **1974**, *60*, 1167.
- [289] A. Lesarri, R. D. Suenram, D. Brugh, *Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 9651.
- [290] C. Amiot, M. Cheikh, P. Luc, R. Vetter, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1996**, *179*, 159.
- [291] K.-P. Huber, G. Herzberg, *Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
- [292] R. S. Ram, P. F. Bernath, M. Dulick, L. Wallace, *Astrophysical Journal Supplement Series* **1999**, *122*, 331.
- [293] S. G. Li, D. A. Dixon, *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 2665.
- [294] E. Miliordos, A. Mavridis, *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 8536.
- [295] D. K. W. Mok, E. P. F. Lee, F. T. Chau, J. M. Dyke, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 7270.
- [296] L. M. Shao, L. N. Zhang, M. H. Chen, H. Lu, M. F. Zhou, *Chemical Physics Letters* **2001**, *343*, 178.
- [297] B. Spohn, E. Goll, H. Stoll, D. Figgen, K. A. Peterson, *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 12478.
- [298] T. K. Todorova, I. Infante, L. Gagliardi, J. M. Dyke, *International Journal of Quantum Chemistry* **2009**, *109*, 2068.
- [299] S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 11687.
- [300] Z. J. Wu, W. Guan, J. Meng, Z. M. Su, *Journal of Cluster Science* **2007**, *18*, 444.
- [301] Y. X. Zhao, X. L. Ding, Y. P. Ma, Z. C. Wang, S. G. He, *Theoretical Chemistry Accounts* **2010**, *127*, 449.
- [302] W. J. Zheng, K. H. Bowen, J. Li, I. Dabkowska, M. Gutowski, *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 11521.
- [303] O. Syzgantseva, M. Calatayud, C. Minot, *Chemical Physics Letters* **2011**, *in press*.
- [304] C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 701.
- [305] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher, *Astrophysical Journal* **1990**, *349*, 369.
-



Anexos

En este anexo, se incluyen los artículos que han sido publicados a partir de los resultados de la presente Tesis Doctoral, indicando las referencias completas, así como los artículos que están en fase de redacción, y las revistas a las que se pretende enviar para su publicación.

1) Artículos Aceptados

- “A DFT Study of Methanol Dissociation on Isolated Vanadate Groups”, L. Gracia, **P. González-Navarrete**, M. Calatayud, J. Andrés, *Catalysis Today* **2008**, 139, 214-220.
- “A Theoretical Study on the Thermal Ring Opening Rearrangement of 1H-bicyclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-one: a case of Two State Reactivity”, **P. González-Navarrete**, P. B. Coto, V. Polo, J. Andrés, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, 11, 7189-7196.
- “Density Functional Theory Study of the Oxidation of Methanol to Formaldehyde on a Hydrated Vanadia Cluster”, **P. González-Navarrete**, L. Gracia, M. Calatayud, J. Andrés, *Journal of Computational Chemistry* **2010**, 31, 2493-2501.
- “Unraveling the Mechanisms of the Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde in Vanadia Supported on Titania Catalyst”, **P. González-Navarrete**, L. Gracia, M. Calatayud, J. Andrés, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 6039-6046.

2) Artículos en Preparación

- “Making Hydrogen from Methanol in Reduced Vanadium Oxide Supported on Titania Catalyst. A Density Functional Theory Study”, **P. González-Navarrete**, M. Calatayud, J. Andrés, en Preparación para *Journal of Physical Chemistry C*.
- “Toward an Understanding of the Hydrogenation Reaction of MO₂ Gas Phase Clusters (M = Ti, Zr and Hf)”, **P. González-Navarrete**, M. Calatayud, J. Andrés, en preparación para *Physical Chemistry Chemical Physics*.
- “Spin-Forbidden Chemical Reactions. A General Statement in Chemical Reactivity?”, J. Andrés, **P. González-Navarrete**, M. Calatayud, en preparación para *Chemical Reviews*

7.1 Publicación 1

A DFT Study of Methanol Dissociation on Isolated Vanadate Groups

L. Gracia, P. González-Navarrete, M. Calatayud, J. Andrés

Catalysis Today 2008, 139, 214-220



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Today

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cattod

A DFT study of methanol dissociation on isolated vanadate groups

L. Gracia^a, P. González-Navarrete^a, M. Calatayud^{b,*}, J. Andrés^a^aDepartament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Castelló de La Plana, Spain^bLaboratoire de Chimie Théorique LCT, UMR CNRS 7616, Univ. Paris 06, Case 137, 4, Place Jussieu, 75252 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 21 July 2008

Keywords:

B3LYP
Vanadium oxide
Methanol
Methoxy
Hydroxyl
ELF

ABSTRACT

Molecular and dissociative adsorption processes of methanol on isolated vanadate groups have been studied by means of density functional theory calculation at the B3LYP computing level. The catalyst is represented by an isolated vanadia unit in two environments: hydrated and supported. First, a $\text{OV}(\text{OH})_3$ model considers hydrated conditions and second, a $\text{OV}(\text{OTiO}_2\text{H})_3$ cluster accounts for the titania-supported site. The stationary points on the potential energy surface have been characterized and their geometries, relative energies and also the vibrational spectra have been obtained. In addition, the nature of chemical bonding has been highlighted by means of the analysis of the electron localization function. Our results show that methanol dissociation is a favourable process leading to methoxide groups. The molecular mechanism for dissociation on V–OH or supported V–O–Ti sites is preferred to that involving vanadyl $\text{V}=\text{O}$ groups. Hydrogen bonding plays a key role stabilizing molecular methanol intermediates in hydrated conditions, while electrostatic acid/base interactions prevail in supported systems. Our calculated vibrational spectra confirm the experimental band assignment. An ELF bonding analysis identifies the ionic character of catalyst–methanol interactions. A moderate charge transfer of -0.34 electrons to the methoxy group would result in a blue-shift of the vanadyl band.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Chemical reactions involving methanol are important in many fields including biological processes, fuel cells and catalysis. This molecule is often taken as a probe to map out the catalyst properties on oxide catalyst surfaces [1]. The selective oxidation of methanol to formaldehyde occurring on vanadium oxide supported catalysts is of special interest [2–5]. In these experiments, the molecule first dissociates on the surface and oxidizes to formaldehyde at higher temperatures. Two species, a methanol molecule coordinated to a Lewis metal site, and a dissociated surface methoxy, are found to play a crucial role in supported metal oxide catalyzed reactions. It is estimated that 10% of the surface species are in a molecular form, and 90% of methanol is dissociated as methoxy groups [2,3].

Methanol molecules and methoxy groups are key intermediates that have been detected by different experimental techniques (see ref. [2] and references therein). They are at the origin of the selective oxidation to formaldehyde, but also might lead to undesired products such as dimethyl-ether by recombination. Moreover, the adsorption of methanol on supported metal oxides

might be used for the quantification of active sites on such materials [3]. It is thus of great importance to understand their chemical behaviour at the molecular level in catalytic conditions so as to control the key factors leading to the selected products.

Theoretical studies provide relevant insights into the molecular mechanism for methanol oxidation on vanadium-based systems. In the last years the isolated vanadate species have been modelled as supported on silica, titania and zirconia [6–9]. Also, gas-phase neutral and charged clusters have been proven to bring fundamental understanding on the key intermediates and reaction barriers for methanol transformation in oxidation/reduction products [6,10–13]. However, little attention has been paid to the role of the hydroxyl groups present in the real catalysts. For this reason, the presence of hydroxyl groups will be explicitly included in the present work. In addition, the support effect will be treated by considering a titania-supported catalyst. We hope to contribute to a better understanding of the structure, energetic and bonding properties of vanadium oxide catalysts.

In this paper the molecular mechanism for methanol dissociation will be investigated by means of density functional theory (DFT). Two models are investigated to represent the adsorption process. First, a $\text{OV}(\text{OH})_3$ model explicitly considers hydrated conditions where surface hydroxyl groups are present. Second, a $\text{OV}(\text{OTiO}_2\text{H})_3$ cluster is used to represent titania-supported catalysts. The paths leading to methanol dissociation will be discussed for both

* Corresponding author. Tel.: +33 1 44 27 26 82; fax: +33 1 44 27 41 17.
E-mail address: calatayu@lct.jussieu.fr (M. Calatayud).

situations. The possible intermediates will be characterized at 0 K and 650 K. Calculated vibrational spectra for all the intermediates will be reported and compared to available experimental results. Finally, the nature of the chemical bonding in selected structures will be described by means of the topological analysis of the electron localization function (ELF) [14].

2. Computational details and model system

All calculations were performed using the Gaussian 03 package [15]. DFT in its three-parameter hybrid unrestricted B3LYP functional [16,17] together with the standard all electron 6-311G(2d,p) [18] basis sets were used in the structural optimization for stationary points. This methodology has been successfully applied to calculate the complex molecular mechanisms associated with the reactions of VO_2^+ with saturated and unsaturated hydrocarbons [19–22] providing accurate results for geometrical and energetic values. The computed stationary points (minima and TSs) have been characterized analyzing the vibrational normal modes after diagonalization of the Hessian matrix, and employing the Berny algorithm for the geometry optimizations [23]. The intrinsic reaction coordinate (IRC) procedure [24,25] has been used to describe minimum energy paths from TSs to the corresponding minima along the imaginary mode of vibration using the algorithm developed by González and Schlegel [26] in the mass-weighted internal coordinate system.

Free energy calculations were performed for each intermediate using standard relationships from statistical mechanics [27–30].

These calculations were done at 650 K, the temperature at which the selective oxidation of methanol to formaldehyde was studied experimentally [8]. Calculations show that the processes are endergonic. Free energy calculations at lower temperatures show that the process is reversed. At 650 K, the adsorbed species of the entrance channel lie above the reference systems. However, this fact can be reversed at lower temperature. In this sense, we have carried out preliminary calculations at 298 K and the results show that at room temperature the adsorbed species and the separate fragments have similar ΔG values.

A bonding analysis is carried out in order to elucidate the nature of the chemical bonds present in the intermediates. Ionic and covalent interactions can be unambiguously identified, and charge transfer processes can be quantitatively determined. Such analysis relies upon a gradient field analysis of the ELF function, $\eta(r)$, of Becke and Edgecombe [31], as proposed by Silvi and Savin [14]. This methodology allows a description of the chemical bond from a rigorous mathematical point of view. An exploration of the mathematical properties of the ELF function enables a partition of the molecular position space in basins of attractors, which present a one to one correspondence with chemical local objects such as bonds and lone pairs. These basins are either core basins, $C(X)$, or valence basins, $V(X, \dots)$, belonging to the outermost shell and characterized by their coordination number with core basins, which is called the synaptic order. From a quantitative point of view the method allows the integration of the electron density over the basins to provide the basin populations, N , allowing a quantification of charge transfer phenomena. ELF calculations have

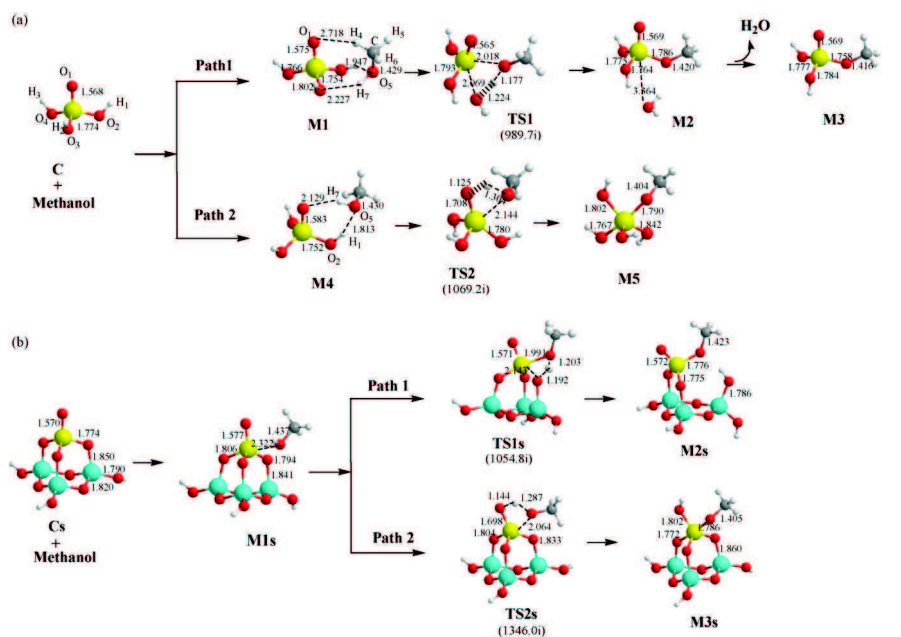


Fig. 1. Structures (distances in Å) of the stationary points found at B3LYP/6-311G(2d,p) level. For TSs, the imaginary vibrational frequencies (cm^{-1}) are shown in parenthesis.

been performed with the TopMod package [32] and isosurfaces have been visualized with the program Amira [33].

Isolated vanadia units show a pyramidal VO_4 structure with a short vanadyl $\text{V}=\text{O}$ and three equivalent $\text{V}-\text{O}_{\text{support}}$ sites. Two models for isolated vanadia catalytic sites are proposed: (i) a hydrated model, $\text{OV}(\text{OH})_3$, where the vanadium oxide contains one terminal mono-oxo $\text{V}=\text{O}$ bond and three terminal hydroxyl groups (representing real catalyst under wet conditions), and (ii) a TiO_2 -supported vanadia model, where the vanadium oxide contains the terminal $\text{V}=\text{O}$ bond and three $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$, each Ti atom connected to a hydroxyl group and to a bridging O atom between two Ti atoms. The vanadium site possesses in these clusters an oxidation state of V, in a tetrahedral environment which is the common situation in dispersed catalysts. Although alternative models have been proposed [34], the pyramid arrangement seems to be the most generally assumed. The catalyst models are depicted in Fig. 1, referred to in the following as (i) hydrated model (C), with $\text{V}=\text{O}$ and $\text{V}-\text{OH}$ distances of 1.568 Å and 1.774 Å, respectively and (ii) supported model (Cs), with $\text{V}=\text{O}$ and $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$ distances of 1.570 Å and 1.774–1.850 Å, respectively.

3. Results and discussion

The main goal of the present work is to study and characterize the first-stages associated to the interaction of methanol with the catalyst to get fundamental insights into the main properties controlling the reactivity. The stationary points on potential energy surface have been characterized and the role of the vanadyl $\text{V}=\text{O}$ and the $\text{V}-\text{OH}/\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$ sites is discussed below.

3.1. Reaction paths

There are two possible reaction pathways depending on the adsorption mode of the methanol molecule to the catalyst: Path 1 involves interaction with the hydroxyl group or $\text{V}-\text{O}-\text{Ti}$ site for the hydrated and supported models, respectively, while in the Path 2 the interaction takes place with the vanadyl group. These two alternatives are displayed in Fig. 1. Figs. 2 and 3 show the total energy and free energy profiles at 650 K for the two pathways for both models.

3.1.1. Methanol adsorption

The first step in the mechanism is the formation of a reaction complex. It is well known that the interaction of one methanol molecule with the catalyst surface is favourable [2,3] and it can be associated to weak electrostatic interactions between the vanadium site (acidic) and the oxygen atom in the methanol molecule (basic).

An analysis of the results shows that for the hydrated model the presence of hydrogen bonds between the methanol and the catalyst hydroxyls is responsible for the stabilization of the adsorption process along Path 1; in this pyramidal model the vanadium site is not accessible and the interaction is mainly via hydrogen bonds (see M1). The formation process of this complex is favourable by 9.6 kcal/mol, and endergonic at 650 K (13.3 kcal/mol). Along Path 2 the adsorption of methanol to the hydrated cluster is stabilized by the formation of two hydrogen bonds between the methanol OH group: one with the vanadyl fragment and a second one with the catalyst hydroxyl group, forming the reactive complex M4. This interaction is more stabilizing than in Path 1 by ~3 kcal/mol for both total and free energy profiles.

In the case of the supported model, the interaction methanol-catalyst takes place by an acid/base electrostatic interaction between the methanol oxygen and the vanadium site ($\text{V}-\text{O}_{\text{methanol}}$ distance of 2.322 Å). The formation process of this complex, M1s, is

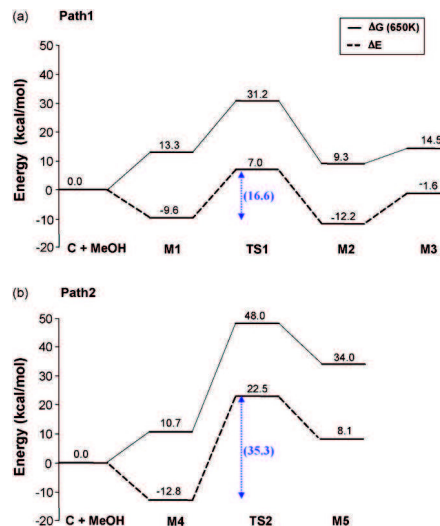


Fig. 2. Total and free energy profiles in kcal/mol, relative to the reactants, at B3LYP/6-311G(2d,p) level for the hydrated model. (a) Path 1, (b) Path 2. In parentheses, the values for the barriers (total energy).

less exothermic compared to M1 (by 0.9 kcal/mol) and M4 (by 3.1 kcal/mol) of the hydrated model; and it is an endergonic stage at 650 K (18.9 kcal/mol). The presence of molecular adsorbed methanol has been reported on supported metal oxide catalysts. In these experiments [3], the samples are exposed to methanol at a temperature of 110 °C. At lower temperatures the methanol forms strongly bound methoxy as well as weakly physisorbed molecules, while at higher temperatures the methoxylated surface species react to form formaldehyde and other products.

Therefore, while in the hydrated model the interaction mainly takes place via hydrogen bonds, in the supported model case the metal site is available favouring Lewis acid–base interactions [35].

3.1.2. Methanol dissociation

Subsequently, methanol dissociates into CH_3O^- and H^+ ; methoxide group binds to the vanadium site and proton is transferred to a catalyst oxygen site. Two alternatives are possible: (i) H^+ transfer to an $\text{V}-\text{OH}$ group giving a water molecule in the hydrated model, and to an $\text{O}-\text{Ti}_{\text{support}}$ site in the supported model (Path 1) or (ii) H^+ transfer to the $\text{V}=\text{O}$ group (Path 2), see Fig. 1.

In Path 1 for the hydrated model the transition state TS1 is associated to both methanol OH group and the $\text{V}-\text{OH}$ bond breaking processes and the formation of $\text{V}-\text{OCH}_3$ and $\text{H}-\text{OH}$ bonds. In this stationary point the vanadium atom is five-fold coordinated with a $\text{V}-\text{OCH}_3$ distance of 2.018 Å, and a $\text{H}-\text{OCH}_3$ distance of 1.117 Å. The total (and free) energy barriers for this process are 16.6 (17.9) kcal/mol. In an analogous way, methanol dissociation along Path 1 in the supported model proceeds via TS1s, associated to a $\text{V}-\text{O}_{\text{support}}$ breaking process and the formation of the $\text{V}-\text{OCH}_3$ and $\text{H}-\text{O}_{\text{support}}$ bonds. As in TS1, the oxygen atom of vanadyl fragment as well as the $\text{V}-\text{OCH}_3$ interaction are strengthened while $\text{V}-\text{O}_{\text{support}}$ bond is weakened to reach a distance value of 2.143 Å

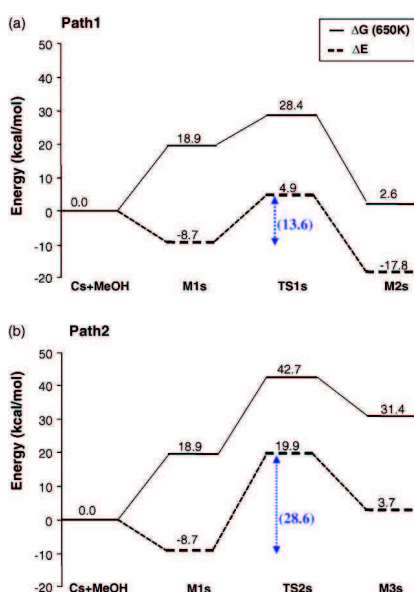


Fig. 3. Total and free energy profiles, relative to the reactants, at B3LYP/6-311G(2d,p) level for the supported model. (a) Path 1, (b) Path 2. In parentheses, the values for the barriers (total energy).

along the proton transfer process. The total (and free) energy barriers for this process are lower than for the hydrated model, 13.6 (10.7) kcal/mol.

For the Path 2, the total (and free) energy barriers are higher than in Path 1 regardless of the catalyst model: 35.3 (37.3) kcal/mol and 28.6 (23.8) kcal/mol, for the hydrated and supported models, respectively. The corresponding transition states TS2 and TS2s involve the cleavage of the short vanadyl V=O bond and the formation of V–OCH₃ and both show longer distances V–OCH₃ (2.144 Å and 2.064 Å, respectively) and H–OCH₃ (1.304 Å and 1.287 Å, respectively) compared to TS1 and TS1s, respectively. The fact that the proton is transferred to the vanadyl group destabilizes the structure compared to TS1 and TS1s, and therefore the mechanism along Path 1 would be preferred to Path 2 for both models.

3.1.3. Methoxy intermediates

From the transition states the methoxy intermediates are reached in which this group is strongly bound to the vanadium site. TS1 leads to the formation of a weakly bound water molecule, while TS1s lead to the break of a V–O_{support} bond by the formation of a HO–Ti_{support} fragment. Along Path 2, both TS2 and TS2s involve the formation of hydroxyl groups.

In the Path 1, the hydrated M2 intermediate is highly stabilized due to the formation of a water molecule that might desorb. The supported M2s structure represents the hydroxylation of the support. In both cases, the vanadium site preserves its initial tetrahedral coordination. The methoxy containing species M2 and M2s, are stabilized by –12.2 kcal/mol and –17.8 kcal/mol, respectively (9.3 kcal/mol and 2.6 kcal/mol at 650 K). This means that the dissociation of methanol is thermodynamically favoured with respect to the molecular interaction. In the hydrated model, the loss of this water molecule to give M3 destabilizes the complex by 10.6 kcal/mol at 0 K (5.2 kcal/mol at 650 K).

Along Path 2 the proton transfer to the vanadyl oxygen leads to the formation of M5 and M3s in the hydrated and supported models, respectively. In these intermediates the vanadium site is five-fold coordinated, which destabilizes the corresponding complexes by 20.9 kcal/mol and 12.4 kcal/mol, respectively (23.3 kcal/mol and 12.5 kcal/mol at 650 K) with regard to the molecular adsorption.

These results show that the methanol interaction with the catalyst is of different nature regarding the hydration conditions: hydrogen bonding is preferred in hydrated catalysts while acid/base interaction takes place in titania-supported systems. Tetrahedral environment is favoured with respect to five-fold coordinated vanadium. The paths involving the vanadyl V=O group are clearly unfavourable as regards methanol dissociation. Titania-supported model exhibit low barriers indicating a strong effect of the support.

3.2. Vibrational spectra

In order to characterize the possible intermediates we have calculated the harmonic vibrational spectra for all the species considered. We will focus on the methanol fragment. The main frequencies and the band assignment are shown in Table 1 for both hydrated and supported models. As it is well known, density-functional based calculations give overestimated frequencies, especially for stretching modes. For this reason we have applied a correction factor of 0.96 to the computed values, otherwise it is specified in the text.

For the hydrated model, the molecular methanol species (systems M1, M4) and for supported model (M1s) show bands assigned to CH₃ stretching modes ν_{CH} in the region of 2966 cm⁻¹ and 2978 cm⁻¹ (asymmetric) to 2887 cm⁻¹ and 2911 cm⁻¹ (symmetric), for M1 and M1s, respectively, in agreement with

Table 1
Calculated and experimental vibrations (in cm⁻¹) for methanol interaction with isolated vanadates

		Molecular				Dissociated				
		Unsupported	Supported M1s	[3]	[2]	Unsupported	Supported M2s	Supported M3s	[3]	[2]
ν_{CH}	Asymmetric	2966	2978	2995–2965	2956–2945	2958	2963	2913	2975	2939–2929
	Symmetric	2887	2911	2965–2953	2850–2833	2885	2895	2860	2935	2850–2833
δ_{CH}	Asymmetric	1446	1435	~1450	1460–1463	1434	1431	1421	1415	1435
	Symmetric	1420	1410	~1430		1414	1412	1399		
δ_{OH}		1359	1351*	1370						
ν_{CO}		1042*	1022*	1124–1065		1085*	1081*	1083*		

The calculated values for the hydrated model correspond to the average of similar structures (M1 and M4 for molecular methanol and M2, M3 and M5 for the dissociated methanol). Experimental results are given for supported catalysts. A correction factor of 0.96 is applied for the computed frequencies with the exception of all the ν_{CO} and one δ_{CH} values labelled as (*).

experimental data on supported oxides (see Table 1). Note that the position of the bands observed experimentally oscillates 20–30 cm^{-1} depending on the support used. The difference between the asymmetric and the symmetric modes is calculated to be of 80 cm^{-1} and is consistent with the experimental shift of 100 cm^{-1} . Bending δ_{CH} modes are calculated to vibrate at values of 1446 cm^{-1} and 1435 cm^{-1} (asymmetric) and 1420 cm^{-1} and 1410 cm^{-1} (symmetric) for hydrated and supported models, respectively. Burcham et al. [3] report values of 1450 cm^{-1} and 1430 cm^{-1} . Bronkema et al. [2] report similar values of 1435–1436 cm^{-1} . The methanol OH bending δ_{OH} is found to vibrate at 1359 cm^{-1} and 1351 cm^{-1} , respectively, in good agreement with the results of Burcham et al. (1370 cm^{-1}). The computed C–O stretching vibration is 1042 cm^{-1} and 1022 cm^{-1} for the hydrated and supported models, respectively. These values are lower than the values reported by Burcham et al. (1065–1124 cm^{-1}). For this reason we have not applied any correction factor to this value.

Dissociated methanol is considered in structures M2, M3 and M5 (hydrated) and M2s M3s (supported). The methoxy fragment shows vibrations $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ lower than the corresponding molecular interaction. Thus, the methyl bending modes are found to be 2958 cm^{-1} (hydrated), 2963–2913 cm^{-1} (supported), consistent with the experimental values of 2975–2935 cm^{-1} [3] and 2939–2833 cm^{-1} [2]. The same behaviour is observed for the bending modes δ_{CH} with a decrease of $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ with respect to the values of the molecularly adsorbed methanol. The C–O stretching band appears in our calculations at 40–60 cm^{-1} higher in energy than the molecular species, which is in the range of the observed peaks reported by Burcham et al. [3].

Burcham et al. [3] and Bronkema et al. [2] report a band at 1612 cm^{-1} and 1640 cm^{-1} , respectively, assigned to the bending

$\delta(\text{H–O–H})$ mode of strongly Lewis-bound water. Our results for model M2, containing a water molecule interacting with the vanadium site, predict a weak band for 1610 cm^{-1} (corrected with the 0.96 factor) thus confirming the nature of the species detected in the experiments. Indeed, the band observed at 1612 cm^{-1} is present on the supported catalysts even at 200 $^{\circ}\text{C}$, indicating a strong interaction, although it is generally displaced by methanol.

A fingerprint of vanadium oxide-based systems is the stretching of the vanadyl V=O group that occurs at 1050 cm^{-1} . In our models this band appears at lower values of wavenumbers for the molecular methanol complexes (1085 cm^{-1} for M1, 1056 cm^{-1} for M4 and 1098 cm^{-1} for M1s) than for the dissociated systems (1131 cm^{-1} for M2, 1126 cm^{-1} for M3 and 1112 cm^{-1} for M2s) indicating an electronic rearrangement induced by the methoxy groups (see below). Structures M5 and M3s do not show this spectral feature as corresponding to the absence of vanadyl group.

In summary, the calculated frequencies are in agreement with the experimental values and allow to confirm the previous assignments on an *ab-initio* basis. The main features of the vibrational spectra can be reproduced and explained with a simple computational model for hydrated and titania-supported catalysts.

3.3. ELF analysis

ELF isosurface diagrams for the reactant complexes and methoxy intermediates for the hydrated model are presented in Fig. 4. From these diagrams the nature of the chemical bond can be visually deduced: the presence of a disynaptic basin (green button labelled $\text{V}(\text{C}, \text{O}_2)$) indicates a pair of electrons in this region, and thus a covalent bond; its absence indicates a mainly electrostatic interaction. For a finer analysis, in Table 2 the topological population

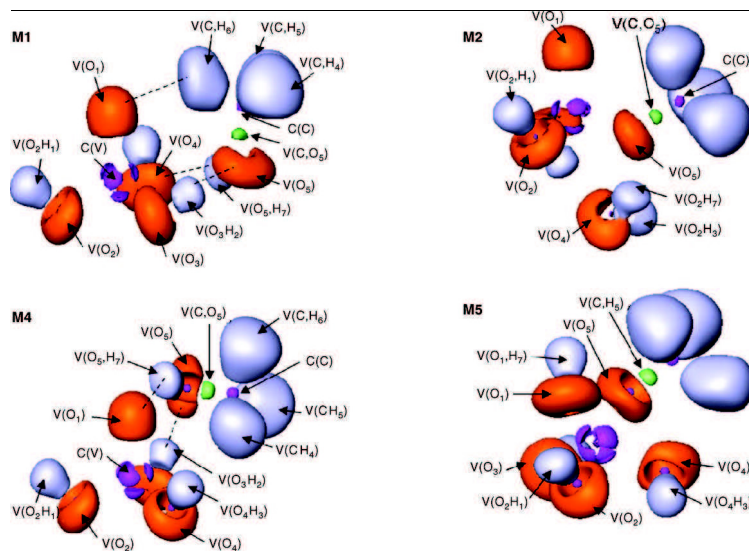


Fig. 4. ELF isosurfaces at $\eta = 0.81$ for M1, M2, M4 and M5.

Table 2
ELF basin populations \bar{N} and charge transfer (δq) from the catalyst toward the methanol fragments in the hydrated model, calculated at the corresponding B3LYP/6-311G(2d,p) optimized geometry

Basin, \bar{N}	M1	M2	M3	M4	M5
C (V)	19.62	19.66	19.87	19.84	19.81
V(O ₁)	7.18	6.97	6.97	7.04	5.86
V(O ₂)	6.01	5.89	5.89	5.87	5.87
V(O ₃)	5.99	5.90	5.90	5.87	5.81
V(O ₄)	5.89	4.52	–	5.84	5.81
V(O ₂ H ₁)	1.68	1.70	1.68	1.68	1.70
V(O ₂ H ₂)	1.70	1.75	1.68	1.68	1.70
V(O ₂ H ₃)	1.69	1.66	–	1.70	1.71
V(CH ₃)	2.03	1.99	2.03	2.03	2.03
V(CH ₂)	2.03	1.99	2.03	2.05	2.03
V(CH ₃)	2.05	2.03	2.04	2.04	2.03
V(O ₃ C)	1.22	1.28	1.27	1.22	1.32
V(O ₃)	4.68	6.18	6.10	4.69	5.97
V(O ₂ H ₂)	1.76	–	–	1.73	–
V(O ₂ H ₃)	–	1.72	–	–	–
V(O ₂ H ₄)	–	–	–	–	1.67
δq	–0.03	–0.37	–0.34	–0.03	–0.41

analysis data is presented, namely, the basin populations \bar{N} , and the net charge transfer (δq) from the catalyst toward the methanol fragments.

On the basis of the topological ELF analysis, all V–O bonds belong to the unshared-electron type dominated by the electrostatic interactions, and the lack of disynaptic V(V,O) basins allows us to consider an ionic interaction of vanadium and oxygen atoms as in previous studies of VO_x systems reported by Calatayud et al. [36] In other words, all the V–O bonds including the vanadyl V=O species are mainly of ionic character. The shorter V=O distance does not correspond to a covalent bond but rather to a stronger ionic bond [37–39]. As can be seen in Table 2, the oxygen atom in the vanadyl group presents higher population, $\sim 7e$, than those in the hydroxyl groups, $\sim 6e$. The methanol molecule presents a covalent bond between C and O (green basin V(C,O₂)) atoms. The C–H or O–H bonds are covalent but no disynaptic basin is found between the two centers. This is due to the absence of core electrons in the hydrogen center.

The molecular interaction of methanol with the vanadate substrate (structures M1 and M4) is weak and of electrostatic character. This can be seen in Fig. 3 by the absence of disynaptic basin between the two moieties (dashed line). There is a small amount of charge density transfer from the catalyst to the methanol (–0.03e) in the initial stage of the adsorption for Path 1 and Path 2. The methoxy species are characterized by a charge density transfer δq of –0.37e (M1), –0.37e (M2) and –0.41e (M5) respectively when the CH₃O– fragment is bonded to the vanadium center. Also, the vanadyl oxygen atoms possess higher density in the molecular systems (7.18e, 7.04e for M1 and M2, respectively) than in the dissociated ones (6.97e for M2, M3 and 5.96e for M5) due to the electron withdrawing effect of the methoxy group. As a consequence the ionic vanadyl bond is shortened and the corresponding vibrational frequencies shift to higher wavenumbers.

Protonation on the vanadyl oxygen O₁ to form M5 implies that the large population of V(O₁) in the previous reaction complexes, i.e. 7.18e, has decreased to 5.86e and 5.95e, respectively, by the appearance of a new protonated valence disynaptic basin V(O₁H₂). A similar behaviour is found in M2 methoxy intermediates, where the large population of V(O₄) decreases with regard to previous reaction complexes to 4.52e and 4.56e, respectively, by the appearance of a new protonated valence disynaptic basin V(O₄H₂).

In all systems the charge of the vanadium atom slightly oscillates between the molecular and dissociated forms. However,

it is observed an increase in the core basin of –0.21 electrons between M2 and M3, due to the release of the water molecule.

4. Conclusions

Methanol interaction with isolated vanadate groups has been modelled by means of hybrid B3LYP calculations. Hydrated and titania-supported vanadate groups are represented by a OV(OH)₃ and OV(OTiO₂H)₃ clusters that account for the tetrahedral coordination and V oxidation state of vanadium in real catalysts. Molecular and dissociative adsorptions have been considered and the intermediates have been characterized as regards geometry, energetics, vibrational spectra and chemical bonding.

Our results show that methanol molecular adsorption depends on hydration: it takes place mainly by hydrogen bonds involving vanadyl groups and hydroxyl species in hydrated conditions, while an acid/base interaction between the vanadium center and the methanol OH group is observed for the supported model. Dissociation is thermodynamically favoured in both cases and takes place via a proton transfer to hydroxyl group or V–O–Ti site forming a V–OCH₃ species, with barriers of 16.6 kcal/mol and 13.6 kcal/mol, respectively. The proton transfer to the vanadyl bond presents a higher barrier of 35.3 kcal/mol and 28.6 kcal/mol, respectively and they can thus be discarded. Neither the barriers nor the relative stability are significantly affected by the temperature.

Harmonic vibrational spectra have been calculated for the molecular and dissociated species and a reasonable agreement with previous experimental results is found. Methoxy groups are found to vibrate 10 cm^{–1} lower than the corresponding molecular species. On the contrary, in the presence of methoxy groups the vanadyl vibrations are shifted to higher frequencies. This is explained by the electron withdrawing effect of the methoxy group: the value of transferred charge from the catalyst to the methanol (methoxy) group is –0.03e (–0.34e).

Acknowledgements

Computational facilities by CCR, IDRIS and CINES are acknowledged. This work was supported by the MEC, DGICYT, CTQ2006-15447-C02-01, Generalitat Valenciana (Projects ACOMP6/122 and GV2007/106). P. GN. is grateful to the HPC program for a research exchange and the MEC for a doctoral fellowship. L.G. thanks to GV for providing a Postdoctoral grant (APOSTD07).

References

- [1] M. Badlani, L.E. Wachs, Catal. Lett. 75 (2001) 137.
- [2] J.L. Bronckema, D.C. Leo, A.T. Bell, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 14530.
- [3] L.J. Burcham, L.E. Briand, L.E. Wachs, Langmuir 17 (2001) 6175.
- [4] L.J. Burcham, G.T. Deo, X.T. Gao, L.E. Wachs, Top. Catal. 11 (2000) 85.
- [5] G. Deo, L.E. Wachs, J. Catal. 146 (1994) 323.
- [6] J. Döbler, M. Pritzsche, J. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 10861.
- [7] A. Goodrow, A.T. Bell, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 14753.
- [8] R.Z. Khalullin, A.T. Bell, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 7832.
- [9] N.U. Zhanpeisov, Res. Chem. Intermed. 30 (2004) 133.
- [10] M. Engesser, D. Schröder, H. Schwarz, Chem. – Eur. J. 17 (2007) 2454.
- [11] D. Schröder, M. Engesser, H. Schwarz, E.C.E. Rosenthal, J. Döbler, J. Sauer, Inorg. Chem. 45 (2006) 6235.
- [12] T. Waters, G.N. Khairallah, S.A.S.Y. Wimala, Y.C. Ang, R.A.J. O'Hair, A.G. Wedd, Chem. Commun. 43 (2006) 4503.
- [13] T. Waters, A.G. Wedd, R.A.J. O'Hair, Chem. – Eur. J. 13 (2007) 8818.
- [14] B. Silvi, A. Savin, Nature 371 (1994) 683.
- [15] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Parkas,

- D.K. Mallick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03 (Revision B.04), Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, 2003.
- [16] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [17] C. Lee, R.G. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [18] J.A. Pople, M. Headgordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 5968.
- [19] L. Gracia, J. Andres, J.R. Sambrano, V.S. Safont, A. Beltrán, *Organometallics* 23 (2004) 730.
- [20] L. Gracia, V. Polo, J.R. Sambrano, J. Andrés, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 1808.
- [21] L. Gracia, J.R. Sambrano, J. Andres, A. Beltran, *Organometallics* 25 (2006) 1643.
- [22] L. Gracia, J.R. Sambrano, V.S. Safont, M. Calatayud, A. Beltran, J. Andres, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 3107.
- [23] H.B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* 3 (1982) 214.
- [24] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 4161.
- [25] C. González, H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 2154.
- [26] C. González, H.B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5523.
- [27] P.W. Atkins, J. De Paula, *Physical Chemistry*, publisher: W.H. Freeman, New York, 2002.
- [28] D. Chandler, *Introduction To Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press, New York, 1987.
- [29] D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, University Science Books, Sausalito, CA, 2000.
- [30] J.W. Ochterski, *Thermochemistry in Gaussian*, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, 2000.
- [31] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- [32] S.N. Noury, X. Krokidis, F. Puster, B. Silvi, *Comput. Chem.* 23 (1999) 597.
- [33] Anira 3.0, *Concepts I-V Indeed - Visual Concepts*, Berlin, 2003.
- [34] J.N.J. van Lingen, O.J.J. Gijzen, B.M. Weckhuysen, J.H. van Lenthe, *J. Catal.* 239 (2006) 34.
- [35] M. Calatayud, C. Minot, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 6411.
- [36] M. Calatayud, S. Berski, A. Beltran, J. Andres, *Theor. Chem. Acc.* 108 (2002) 12.
- [37] B. Silvi, A. Savin, J.Y. Kempf, G. von Schnering, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* 42 (1994) 413.
- [38] M. Calatayud, J. Andrés, A. Beltrán, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 9760.
- [39] M. Calatayud, B. Silvi, J. Andrés, A. Beltrán, *Chem. Phys. Lett.* 333 (2001) 493.

7.2 Publicación 2

A Theoretical Study on the Thermal Ring Opening Rearrangement of
1H-bicyclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-one: a case of Two State Reactivity

P. González-Navarrete, P. B. Coto, V. Polo, J. Andrés

Physical Chemistry Chemical Physics 2009, 11, 7189-7196

A theoretical study on the thermal ring opening rearrangement of 1*H*-bicyclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-one: a case of two state reactivity†

Patricio González-Navarrete,^a Pedro B. Coto,^b Víctor Polo^{c,d} and Juan Andrés^{*a}

Received 31st March 2009, Accepted 14th May 2009

First published as an Advance Article on the web 16th June 2009

DOI: 10.1039/b906404d

The molecular mechanism of the thermal rearrangement of singlet 1*H*-bicyclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-one to give triplet 4-oxocyclohexa-2,5-dienylidene has been investigated using density functional theory (B3LYP and M05-2X functionals) as well as *ab initio* CASSCF and CASPT2 multiconfigurational methods. The reactant has a singlet ground state while the product can be found in three low lying electronic states $P(^2B_1)$, $P(^4B_1)$, and $P(^1A')$. Therefore, the molecular mechanism of this ring opening rearrangement may involve up to three different potential energy surfaces of two spin multiplicities: two singlet (closed shell, CS, and open shell, OS) and one triplet. The stationary points on these surfaces have been characterized and two crossing regions have been found: one intersystem crossing region, ISC, connecting the CS singlet and triplet surfaces and a minimum energy conical intersection, CI, between both CS and OS singlet surfaces. The results point out that the reaction mechanism starts on the CS singlet surface and, after the transition structure is surmounted, the ISC takes place in the vicinity of the CS singlet product leading to the more energetically favourable $P(^2B_1)$ triplet product. A significant value (4.76 cm^{-1}) of the spin orbit coupling term has been calculated at the point of the minimum energy path (MEP) where the ISC can take place. This behaviour indicates that the reaction can proceed through singlet–triplet coupling. The high energy value obtained for the CI allows discarding the participation of the OS singlet state in the thermal process. The reaction mechanism can be rationalized if the aromaticities of the final products are considered. Using NICS indexes it is shown that $P(^2B_1)$ and $P(^4B_1)$ are aromatic while the $P(^1A_1)$ presents a puckered conformation due to its antiaromatic character.

1. Introduction

Many processes in chemistry, ranging from photochemistry to charge transfer or spin-forbidden reactions,^{1–5} involve transitions between electronic states of different and/or same spin multiplicities. The presence of close-lying electronic states characteristic of non-radiative transitions produces a breakdown of the Born–Oppenheimer (BO) approximation. In order to get a full picture of this kind of processes, all the near degenerate BO potential energy surfaces (PES) involved must be considered simultaneously.

The regions of intersection between PESs display characteristics that depend on the spatial symmetries and spin multiplicity of the electronic states involved. Well known examples comprise: (i) many photochemical processes controlled by

conical intersections (CIs)^{6–11} where the PESs of two adiabatic electronic states with the same spin multiplicity cross; their important role has become increasingly recognized and (ii) chemical reactions where there is a net change in the total electronic spin of the system, that is, spin-forbidden reactions^{12–17,13} where an intersystem crossing (ISC) exists. The reaction paths for these processes take place on two or more PESs and they are known to be important in determining the outcome of chemical reactions. In order to elucidate the mechanistic aspects involved in these reactions, finding a region of energetic degeneracy (either a CI or an ISC) where the PESs intersect is a key step.^{1,5} Efficient computational methods for locating ISCs and CIs have been reported in the literature.^{18–21} Moreover, in those cases where a change in spin multiplicity occurs, it is necessary to consider the coupling between the different electronic states involved through the spin–orbit coupling (SOC) interaction, whose magnitude is related to the efficiency of the non-radiative relaxation process.²²

While the rationale behind these processes has been of interest to chemists for a long time (mainly on pure theoretical grounds), the relevance of non-adiabatic processes in chemical reactivity has recently been remarked by Yarkony² and Buchachenko¹⁴ who introduced the term spin chemistry in this context. In particular, the rate of chemical rearrangements that involve a change in the spin state can be limited by the transition structure (TS) of the process or by the crossing rate

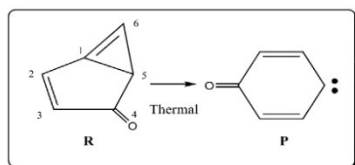
^aDepartament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Apartat 224, 12080, Castellón, Spain. E-mail: andres@qfa.uji.es

^bInstituto de Ciencia Molecular (ICMOL), Universidad de Valencia, 46100, Valencia, Spain

^cDepartamento de Química Orgánica y Química Física, Universidad de Zaragoza, 50009, Zaragoza, Spain

^dInstituto de Biocomputación y Física de los Sistemas Complejos (BIFI), Edificio Cervantes, Corona de Aragón 42, Zaragoza 50009, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: (B3LYP, M05-2X and CASSCF-CASPT2)/ANO-S [4s3p1d/2s1p] optimized geometries and energies for singlet and triplet species (S1)–(S6). See DOI: 10.1039/b906404d



Scheme 1 Thermal ring opening of 1H-bicyclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-one (R) to yield 4-oxocyclohexa-2,5-dienylidene (P).

between surfaces. Therefore, it is necessary not only to locate and to characterize the stationary points on each PESs (minima and TSs) but also to identify the regions where the relevant spin states lie close in energy (the ISCs and/or CIs). The computational methods of theoretical chemistry are nowadays suitable tools for the study of these processes and different authors have addressed this complex and demanding research area.¹¹ Two-state or, in general, multistate reactivity involving transition metals has been acknowledged to play a key role in many reactions ranging from heme enzymes and polyoxometalates¹⁶ to hydrocarbons with vanadium oxides.^{23–26} In the case of organic compounds, these situations have become increasingly important in the rationalization of reactive processes.²²

In this work, we study the thermal rearrangement of singlet 1H-bicyclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-one (R) to give triplet 4-oxocyclohexa-2,5-dienylidene (P) (see Scheme 1) where the presence of possible ISC and/or CI are needed for the correct identification of the intermediate species involved and the outcome of the reaction. Both reactant and product belong to PESs of different spin multiplicities, indicating that we are dealing with a non-adiabatic spin-forbidden event associated to the ring opening reaction where a bond breaking/forming process is taking place (see Scheme 1).

Previous kinetics and computational studies²⁷ have shown that this reaction is exothermic, with an energy gap estimation not larger than 2500 cm⁻¹ and an activation barrier of 2.6 ± 0.2 kcal mol⁻¹. It was also shown that the reaction is characterized by a very low Arrhenius pre-exponential factor, which is an indication of a spin-forbidden process where the ISC step is rate controlling.^{27,28} An early theoretical study carried out by Solé *et al.*²⁹ employing multiconfigurational self-consistent field theory (MCSCF),³⁰ single point multireference perturbation theory calculations,³⁰ and configuration interaction including single and double excitations (CISD)³⁰ with the standard 6-31G(d) basis set analyzed the thermal reactive process and the nature of the low-lying electronic states of the product. The reaction mechanism reported in this work involved the formation of the singlet product in its open-shell form, P(¹B₁), via a transition structure (TS1) lying about 7.7 kcal mol⁻¹ above the reactant R(¹A). After that, the presence of an ISC process towards the more stable triplet state P(³B₁) was proposed. However, and due to computational limitations, the ISC along the minimum energy path (MEP) was not characterized and, as a consequence, the SOC in this region of the PES was not obtained. These calculations are necessary in order to ascertain the possible formation of the P(¹B₁) product during the thermal reactive process.

Below, we present a more comprehensive description of this ring opening reaction not only determining the intermediates and mechanistic aspects but also giving a more chemical description and rationalization of the process in terms of the familiar chemical concept of aromaticity as described using the NICS indexes of Schleyer *et al.*³¹

2. Theoretical methods and computational details

The characteristics of the problem tackled in this work makes it a suitable target for multiconfigurational methodologies. Among the different alternatives, the CASSCF method³⁰ has extensively proven to be efficient in dealing with this kind of situations. However, it is well known that CASSCF accounts mainly for the static correlation effects while lacking a proper description of the dynamic correlation. A first improvement can be achieved through the use of the CASPT2/CASSCF protocol, which has shown to be accurate and reliable in the description of situations where electronic states of very different nature are involved^{32–35} and in those cases where non-adiabatic effects are implicated.^{36,37} To further assess the reliability of this protocol, we have optimized the most significant critical points obtained on the PESs with the CASPT2 method. In all these computations, an active space comprising the full π -like orbitals and eight electrons was used. All the CASSCF/CASPT2 calculations have been carried out with the ANO-S [4s3p1d/2s1p] basis set³⁸ and using the MOLCAS 6³⁹ program.

The performance of DFT methods in the description of chemical reactivity is supported by a large amount of works and, in particular, they are increasingly employed for the characterization of reaction mechanisms involving more than one PES^{1,3,15,16} due to their low computational cost. Although the use of these methods in the description of low spin states of diradicals is sometimes problematic, its ability to properly describe the system investigated here was previously discussed and assessed by Cremer and co-workers^{40,41} using both UB3LYP and ROSS-B3LYP.^{42–44} In particular, good agreement for the singlet-triplet gaps was found using energy-projected UB3LYP and ROSS-B3LYP methods. Though the broken-symmetry UDFT formalism has also been used for calculations of open shell singlet states, it was shown to be reliable when the overlap between the open-shell orbitals is small.⁴¹ This is the situation found in this work and, therefore, we have not used it. On the other hand, the choice of pure or hybrid DFT functionals for the calculation of open shell singlet solutions has also been the subject of controversy.^{45,46} All the DFT calculations were performed using GAUSSIAN 03⁴⁷ and we chose the widely used hybrid B3LYP functional and applied the sum rule to project out the energy of the singlet state in those solutions with severe spin contamination. One has to keep in mind that the UB3LYP results have always been compared to those obtained by CASSCF and CASPT2 methods. Moreover, due to a recently shortcoming on the B3LYP functional^{48,49} which produces an underestimation of both energy barriers and reaction energies in ring opening processes⁵⁰ the M05-2X functional⁵¹ will also be employed in this work. All DFT calculations along this work use the 6-311 + G(2df,2p) basis set.^{52,53}

The nature of the stationary points located on the corresponding PES was determined at the CASSCF, B3LYP and M05-2X theoretical levels. Software limitations and computational cost prevented us from characterizing the stationary points at the CASPT2 level. TSs were connected with their respective minima using the intrinsic reaction coordinate (IRC)⁵⁴ algorithm at the B3LYP and M05-2X theoretical level and with the MEP-search algorithm implemented in MOLCAS at the CASSCF level of theory. Minimum energy crossing points (MECPs) were located at the CASSCF and CASPT2 levels using MOLCAS while Harvey's approach¹⁹ was employed for finding the ISC with both DFT approaches.

In order to analyze the efficiency of the ISC process, spin-orbit computations within the atomic mean field approximation⁵⁵ were carried out by constructing the spin-orbit Hamiltonian in the basis of the CASSCF functions. Dynamic correlation was taken into account using the CASPT2 energies as diagonal elements of the spin-orbit Hamiltonian.⁵⁶

The evaluation of aromaticity has been performed using the NICS index, proposed by Schleyer *et al.*³¹ The NICS index is a magnetic measure of aromaticity based on the π -electron current induced in the system when it is exposed to an external magnetic field. Negative NICS indicate aromatic systems. NICS calculations were computed using the gauge-independent atomic orbital (GIAO) method⁵⁷ for the B3LYP/6-311+G(2df,2p) optimized structures at ring centres defined by the (3, +1) critical point on the electronic density distribution. The NICS index has been calculated on the plane, NICS(0), to evaluate the current in the σ -plane and 1 Å above the plane, NICS(1), which has been postulated to reflect better aromaticity patterns because at this distance the effects of the π -electron current are dominant over the σ -electron system.

3. Results and discussion

In this section we will discuss the most relevant characteristics of the reactive process as obtained with the different theoretical methods employed. Relative energies calculated using both DFT and CASPT2 methods for all structures found on the three potential energy surfaces (CSS, OSS, and triplet) are reported in Table 1. The most significant geometrical parameters are collected in Table 2 (see Scheme 1 for atom numbering). Four stationary points, two minima and two transition structures, have been located on the CSS PES corresponding to the reactant, R(¹A), a transition structure, TS1(¹A), associated to the ring opening process, the non-planar product P(¹A'), and another transition structure of C_{2v} symmetry, TS2(¹A₁), which connects P(¹A') to an equivalent structure by the folding movement of the C1 atom. The landscapes obtained with DFT, CASSCF, and CASPT2 methods for the CSS electronic state differ from early studies carried out using CASSCF but with a smaller basis set and where the P(¹A') structure could not be found.²⁹ The lack of a proper description of the dynamic correlation effects at the CASSCF level and the use of a basis set of inferior quality to the ANO-S basis set used in this work seems to be the origin of this discrepancy. In general, the B3LYP relative energies of the stationary points are slightly lower than

Table 1 Relative electronic energies (to R(¹A), in kcal mol⁻¹) calculated at CASPT2/ANO-S [4s3p1d/2s1p], DFT (B3LYP and M05-2X) and CCSD(T) with the 6-311+G(2df,2p) basis set of the different structures located in the PESs

Surface	Structure	ΔE			
		B3LYP	M05-2X	CASPT2	CCSD(T)
CSS	R(¹ A)	0.00	0.00	0.00	0.00
	TS1(¹ A)	5.47	9.83	6.81	
	P(¹ A')	-6.10	1.44	-5.38	0.07
	TS2(¹ A ₁)	8.39	13.07	11.40	
OSS	P(¹ B ₁)	-17.76	-12.02	-4.45	
		(-13.73) ^a	(-6.37) ^a		
	R(³ A)	35.96	39.57	37.56	
T	TS1(³ A)	39.69	46.34	49.99	
	P(³ B ₁)	-21.88	-17.87	-15.10	
CSS-T	ISC	-6.06	1.52	-4.93 ^b	
CSS-OSS	CI			11.40 ^b	

^a Spin-projected values in parenthesis. ^b Corresponding to the minimum energy crossing points.

the corresponding CASPT2 values, as it can be observed in Table 1. On the other hand, the energies rendered by the M05-2X functional are systematically above those computed using the B3LYP one. Interestingly, B3LYP and CASPT2 yield P(¹A') as the absolute minimum in the CSS surface while M05-2X predicts that R(¹A) is 1.44 kcal mol⁻¹ more stable than P(¹A'). In order to determine more accurately the relative energy of P(1A'), high level *ab initio* CCSD(T)/6-311+G(2df,2p) calculations on CASPT2 optimized structures have been carried out (see Table 1) supporting the M05-2X result. Exploration of the OSS PES yields only one minimum structure, P(¹B₁), with an energy (relative to R(¹A)) of -17.76, -12.02, and -4.45 kcal mol⁻¹ at B3LYP, M05-2X, and CASPT2 methods, respectively. It is worth noting that the DFT solutions of P(¹B₁) are characterized by a severe spin contamination with values of $\langle S^2 \rangle \sim 1$. Assuming that such contamination is essentially produced by the presence of the triplet state, it is possible to obtain a reasonable approximation to the purified singlet state using the spin projection technique. Upon projection, the values of the energy of the P(¹B₁) structure yields -13.73 kcal mol⁻¹ (B3LYP) and -6.37 kcal mol⁻¹ (M05-2X), being the latter in better agreement with the CASPT2 value of -4.45 kcal mol⁻¹. The largest discrepancies between CASPT2 and DFT energies are observed for the P(¹A') and P(¹B₁) structures with CASPT2 rendering P(¹A') slightly more stable than P(¹B₁) (about 1.0 kcal mol⁻¹) while DFT methods display the opposite behaviour, being P(¹A') 7.63 kcal mol⁻¹ (B3LYP) and 7.81 kcal mol⁻¹ (M05-2X) above projected-P(¹B₁), respectively.

The triplet surface presents three stationary points, R(³A), TS1(³A) and P(³B₁). The former two are much higher in energy than their equivalents on the CSS surface while the latter is more stable than its corresponding structure on the CSS or OSS surfaces. This situation indicates that an ISC point between the CSS and triplet surfaces may take place along the reaction path connecting the transition structure to the product. Experimentally it was found that the reaction proceeds from a singlet reactant R(¹A) of CSS nature to give a product with a triplet electronic state P(³B₁), while

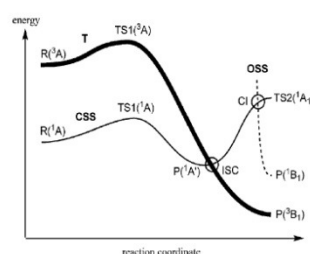
Table 2 Most relevant geometrical parameters for the different structures located on the PESs as computed using DFT (B3LYP and M05-2X) with the 6-311+G(2df,2p) basis set and multiconfigurational (CASSCF and CASPT2) methods employing the ANO-S [4s3p1d/2s1p] basis set

Surface	Structure	d_{C5-C1}	d_{C6-C1}	d_{C2-C3}	d_{C5-C6}	d_{C4-O}	$\alpha_{C6-C1-C2}$	$\alpha_{C5-C6-C1}$	$\tau_{C6-C2-C3-C4}$	$\tau_{C1-C2-C3-C4}$
CSS	R(¹ A)	B3LYP	1.506	1.298	1.344	1.530	1.206	142.4°	64.4°	18.1°
		M05-2X	1.496	1.292	1.337	1.501	1.199	142.3°	64.2°	18.8°
		CASSCF	1.532	1.314	1.348	1.493	1.200	135.8°	65.8°	21.3°
	TS1(¹ A)	CASPT2	1.520	1.322	1.359	1.523	1.218	138.8°	64.1°	19.9°
		B3LYP	1.788	1.306	1.344	1.440	1.215	140.0°	81.0°	13.5°
		M05-2X	1.843	1.307	1.339	1.428	1.211	137.8°	84.6°	12.8°
	P(¹ A')	CASSCF	1.832	1.319	1.345	1.447	1.203	137.2°	82.8°	18.1°
		CASPT2	1.853	1.328	1.355	1.456	1.225	137.3°	83.3°	17.6°
		B3LYP	2.319	1.396	1.367	1.367	1.229	123.1°	114.1°	1.8°
	TS2(¹ A ₁)	M05-2X	2.311	1.402	1.356	1.356	1.217	121.9°	113.8°	2.5°
		CASSCF	2.380	1.408	1.377	1.377	1.228	121.3°	117.3°	1.9°
		CASPT2	2.359	1.393	1.394	1.394	1.260	125.2°	115.6°	1.1°
OSS	P(¹ B ₁)	B3LYP	2.485	1.467	1.345	1.345	1.216	114.4°	124.1°	0.0°
		M05-2X	2.477	1.467	1.337	1.337	1.208	114.6°	123.9°	0.0°
		CASSCF	2.501	1.479	1.350	1.350	1.210	113.4°	124.2°	0.0°
	R(³ A)	CASPT2	2.515	1.479	1.360	1.360	1.232	113.3°	124.5°	0.0°
		B3LYP	2.348	1.380	1.381	1.381	1.256	127.3°	116.4°	0.0°
		M05-2X	2.338	1.377	1.377	1.377	1.250	127.7°	116.1°	0.0°
	TS1(³ A)	CASSCF	2.368	1.382	1.395	1.395	1.262	126.2°	116.9°	0.0°
		CASPT2	2.366	1.386	1.399	1.399	1.269	116.2°	127.4°	0.0°
		B3LYP	1.475	1.511	1.358	1.511	1.209	122.0°	59.6°	24.8°
	P(³ B ₁)	M05-2X	1.473	1.464	1.347	1.504	1.201	118.7°	59.4°	27.5°
		CASSCF	1.532	1.458	1.346	1.503	1.200	119.5°	62.2°	27.4°
		CASPT2	1.519	1.451	1.359	1.537	1.220	120.7°	61.0°	26.2°
Triplet	TS1(³ A)	B3LYP	1.712	1.385	1.401	1.418	1.223	146.2°	75.2°	15.5°
		M05-2X	1.708	1.384	1.395	1.415	1.215	146.8°	75.1°	15.6°
		CASSCF	1.904	1.472	1.353	1.415	1.205	125.8°	82.4°	23.6°
	P(³ B ₁)	CASPT2	1.831	1.452	1.392	1.421	1.229	136.3°	79.1°	18.9°
		B3LYP	2.353	1.385	1.376	1.376	1.249	126.7°	116.8°	0.0°
		M05-2X	2.343	1.384	1.370	1.370	1.241	127.0°	116.5°	0.0°
	ISC	CASSCF	2.383	1.407	1.371	1.371	1.225	124.4°	118.1°	0.0°
		CASPT2	2.375	1.400	1.385	1.385	1.253	126.1°	117.0°	0.0°
		B3LYP	2.315	1.397	1.366	1.366	1.228	122.7°	113.8°	1.7°
	CSS-Triplet	M05-2X	2.306	1.403	1.355	1.355	1.216	121.4°	113.4°	2.2°
		CASSCF	2.386	1.428	1.367	1.367	1.218	116.8°	117.1°	3.0°
		CASPT2	2.347	1.396	1.393	1.393	1.257	123.9°	114.5°	1.5°
CSS-OSS	CI	CASSCF	2.446	1.438	1.365	1.365	1.222	118.4°	121.5°	0.0°
		CASPT2	2.514	1.479	1.360	1.360	1.232	113.4°	124.5°	0.0°

computations indicated that the OSS product P(¹B₁) was the most stable singlet excited state. Therefore, three PESs are involved in this process; the CSS, the OSS, and the triplet and different intersystem crossing schemes may be possible.

3.1 Geometries and energies of crossing points

Identification of the crossing regions between the three surfaces along the reaction path from TS1 to the products was attempted using CASSCF, CASPT2, and DFT methods. While CASSCF and CASPT2 allow for a precise determination of ISC or CI points due to its multiconfigurational character, single reference approaches such as standard DFT may not be able to locate crossing points, particularly in those situations where an OSS wavefunction is involved. As already mentioned, the rigorous treatment of degenerate states by DFT is still controversial⁵⁸ and requires the use of special techniques^{59,60} not available in the state of the art electronic structure codes. However, exploration of the singlet and triplet surfaces searching for regions of ISC using CASPT2 and DFT methods yields a minimum energy ISC point in the neighbourhood of P(¹A') that connects the CSS and the triplet surfaces (see Scheme 2 and Fig. 1a). Consistently with the energetic



Scheme 2 Plot of the potential energy surfaces involved in the reaction (solid line for both CSS and triplet, and dashed line for OSS).

results previously discussed, B3LYP overestimates the stability of the ISC (-6.06 kcal mol⁻¹) while M05-2X shows an underestimation (1.52 kcal mol⁻¹) in comparison to the CASPT2 result (-4.93 kcal mol⁻¹). Geometries obtained using B3LYP are in better agreement with the CASPT2 ones than those rendered by the M05-2X functional, as it can be observed in Fig. 1a. An approximation to a minimum energy CI between CSS and OSS surfaces was also located at the

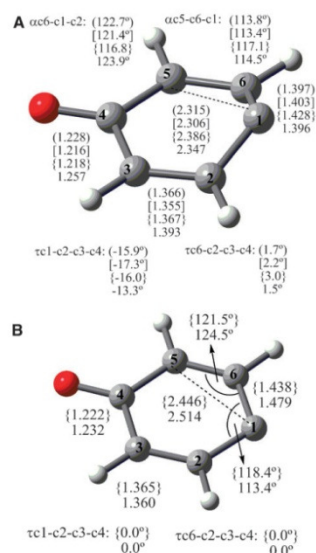


Fig. 1 (A) Geometry of the intersystem crossing (ISC) point calculated at (B3LYP), [M05-2X], (CASSCF) and CASPT2. Bond lengths in Å, angles in degrees. (B) Geometry of the CI point (see text for details) calculated at the (CASSCF) and CASPT2 level using the ANO-S [4s3p1d/2s1p] basis set. Bond lengths in Å, angles in degrees.

CASPT2 level. CASPT2 rendered a value of 11.40 kcal mol⁻¹ above the R(¹A). Interestingly, the energy of the CI structure is higher than the TS1(¹A) (6.81 kcal mol⁻¹) or than the minimum energy ISC point (-4.93 kcal mol⁻¹) and its geometrical parameters are intermediate between TS2(¹A₁) and P(¹B₁) structures at the CASSCF level while they become very similar to those of TS2(¹A₁) at the CASPT2 one (see Table 2). Hence, although transitions between PES through a CI are a relatively fast process, the high energy of the CI point and its geometry far away from the reaction path connecting TS1 to P seems to indicate that the OSS does not participate into the thermal rearrangement of singlet 1*H*-bicyclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-one to triplet 4-oxocyclohexa-2,5-dienylidene under the conditions (low temperature) used in the experiment. This picture of the reactive process is in contradiction to a previous work²⁹ where the participation of the OSS was proposed due to its low energy.

In summary, the overall picture provided by the stationary points and crossing regions calculated is depicted in Scheme 2. The reactant is a CSS electronic state while the product is a carbene which is known to present a triplet ground state and two low lying singlet states. DFT and CASPT2 theoretical levels render one ISC region between the CSS and the triplet states while one CI between the CSS and the OSS surfaces was located.⁶⁵

3.2 Minimum energy path and calculation of the spin-orbit coupling

Theoretical support for the distinction between different possible crossing situations can be obtained through the calculation of the energy of each electronic state along the MEP from the TS1 structure to the product using the CASPT2/CASSCF protocol. The MEP (see Fig. 2) renders a profile fully consistent with the one depicted in Scheme 2. It shows the existence of a region of ISC between TS1(¹A) and P(³B₁). This crossing will control the process under the experimental conditions provided that the SOC coupling in that region is efficient enough. To validate the proposed mechanism, the magnitude of the SOC term responsible for the singlet to triplet transition must be determined. Though only a dynamical treatment can give an accurate description of the reaction, the Landau-Zener^{61,62} model gives qualitative insight on the feasibility of the process. In this approach, the probability of transition at the ISC can be expressed as:

$$P^{\text{ISC}} = 1 - P^{\text{LZ}} = 1 - e^{-\frac{2\pi|\langle\Psi_I|\hat{H}^{\text{SO}}|\Psi_J\rangle|^2}{\hbar\vec{g}_{IJ}\cdot\vec{v}}} \quad (1)$$

where $\langle\Psi_I|\hat{H}^{\text{SO}}|\Psi_J\rangle$ is the SOC coupling term, \vec{g}_{IJ} is the gradient difference vector, that describes the local behaviour of both PES at the region of the ISC, and \vec{v} is a vector formed with the velocities of the vibrational modes of the molecule near the ISC. Upon population of the reaction coordinate with the available energy (the region of ISC is more stable than the reactant), P^{ISC} will mainly depend on the magnitude of the SOC. For this reaction, we have obtained a spin-orbit coupling estimation at the CASPT2/CASSCF theoretical level of 4.76 cm⁻¹. For short organic diradicals the magnitude of the spin-orbit interaction is considered large above 0.1 cm⁻¹ and typical values do not exceed a few cm⁻¹.²² Our results indicate that the spin-orbit interaction at the region of crossing is able to drive the reactive process under the experimental conditions, *i.e.* very low temperatures. Hence, for this process all the methodologies employed are consistent with the mechanism proposed by Sander *et al.*,²⁷ in which the ISC takes place before the formation of the final product of the reaction P(³B₁). The efficiency of the SOC evaluated at the ISC

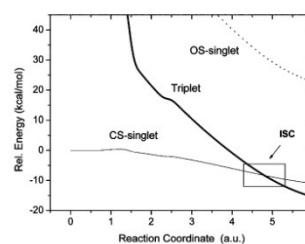


Fig. 2 Plot of the CASPT2/CASSCF single point energy calculations (relative to TS1(A)) computed at each point of the MEP (solid line for both CSS and triplet, and dashed line for OSS). ISC indicates the region of intersystem crossing along the MEP.

region supports a mechanism in which $P(^1B_1)$ is not an intermediate of the thermal rearrangement (indeed, the minimum energy path at the CASSCF ends in $P(^1A')$). It has to be stressed that the vibronic contribution to the SOC will enhance the efficiency of this non-radiative relaxation mechanism.⁶³ Thus, it is unlikely that the infrared (IR) signal experimentally observed corresponds to the $P(^1B_1)$ as it is expected that the relaxation process will be fast compared with the time resolution of the spectroscopic technique used.²⁷

3.3 Analysis of the aromaticity of carbenes in different electronic states

The complexity of the chemical system studied is due to the presence of multiple electronic effects taking place mainly on the last part of the reaction path. In particular, in the products region the carbene moiety is involved along the six membered ring in a planar rearrangement and an unpaired electron located on the p_z orbital (perpendicular to the plane) may interact with the π -systems of the rest of the molecule. The product is not a typical carbene where the two unpaired electrons are located on the same carbon atom. As it was proposed by Dewar and Narayana⁶⁴ using electron spin resonance studies, the mean distance between the unpaired electrons of the triplet ground state is larger than in most other carbenes. In Fig. 3, spin density maps ($\rho^\alpha(r) - \rho^\beta(r)$) are plotted for $P(^3B_1)$ and $P(^1B_1)$ for a visualization of the unpaired electrons. Both $P(^3B_1)$ and $P(^1B_1)$ structures present one unpaired (α) electron on the sp^2 atomic orbital of C1 while the other unpaired electron (α for 3B_1 , β for 1B_1) is delocalized

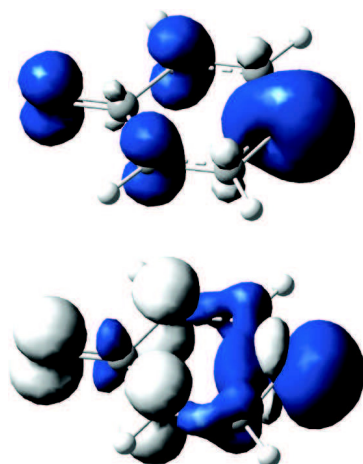


Fig. 3 Spin polarization (dark alpha spin, white beta spin) plots for $P(^3B_1)$ (up) and $P(^1B_1)$ (down) calculated at the B3LYP/6-311+(2df,2p) level. Isocontour value 0.005.

Table 3 Energy differences for the three electronic states of the products calculated at B3LYP/6-311+G(2df,2p) level and magnetic NICS(0) and NICS(1) at the (3, +1) ring point

Carbene	B3LYP		
	ΔE	NICS(0)	NICS(1)
$P(^3B_1)$	0.00	4.46	-5.32
$P(^1B_1)$	7.05	-7.32	-6.99
$TS2(^1A_1)$	30.28	22.05	10.43

over the π ring system (mainly on *meta* positions) and the oxygen atom. This behaviour of the spin density points out the presence of aromaticity in the molecule for the 3B_1 and 1B_1 electronic states of the product. In order to measure the extension of aromaticity for the different electronic (ground and excited) states of the product, an analysis using the NICS index was performed for the products in the ground and excited states. Previous works showed the existence of a certain degree of aromaticity on $P(^3B_1)$ and $P(^1B_1)$ structures while $P(^1A_1)$ should present antiaromatic character. In Table 3 the energetic differences between the three electronic states of the product in a planar rearrangement and the NICS(0) and NICS(1) values calculated for the B3LYP density at its corresponding optimized structure are listed. Negative values of NICS(1) confirm the aromaticity of $^1,^3B_1$ states while positive values for the 1A_1 state explains the presence of a puckered ring conformation in the closed shell singlet surface. Hence, the most stable products in triplet and singlet multiplicities (within C_{2v} symmetry), $P(^3B_1)$ and $P(^1B_1)$, do not correspond to pure carbenes with the two unpaired electrons located on the same carbon atom but to aromatic molecules with an unpaired electron on the s -plane of C1 and the other delocalized mainly on *meta* positions and over the O atom.

4. Conclusions

The reaction pathway of the thermal rearrangement of singlet 1*H*-bicyclo[3.1.0]hexa-3,5-dien-2-one to triplet 4-oxocyclohexa-2,5-dienylidene was investigated using density functional theory (with the B3LYP and M05-2X functionals) and *ab initio* (CASPT2 and CASSCF) multiconfigurational methods. The product can be in three low lying electronic states of different chemical nature $P(^3B_1)$, $P(^1B_1)$, and $P(^1A')$, and accordingly, three different potential energy surfaces have been considered. By taking together all the stationary points and both ISC and CI between these surfaces, we can obtain the following conclusions: (i) The reaction mechanism takes place through both the singlet and triplet surfaces. After surmounting an initial barrier in the CSS state, associated with the ring opening process, the system arrives at a region of energy degeneracy of the CSS and the triplet states where a non-radiative transition can happen induced by the spin-orbit interaction. The ISC takes place in the vicinity of the singlet product towards the more stable triplet product. (ii) The value of the spin orbit coupling term at the region of ISC seems to indicate that the reaction can proceed through singlet-triplet coupling. (iii) The high energy value of the CI between both

singlet states allows us to discard the participation of the $P(^1B_1)$ intermediate in the outcome of the thermal chemical process under the experimental conditions it was carried out. (iv) By using NICS indexes a relationship between the relative stability and aromaticity/antiaromaticity of the three different electronic states of the products is found. (v) The present case can be considered as a clear example of two state reactivity process.

Acknowledgements

This work was supported by the Ministerio de Educación y Ciencia (MEC), CTQ2006-15447-C02-01, Generalitat Valenciana, ACOMP07/108 and GV/2007/206, and the Universitat Jaume I-Fundació Bancaixa, PI-1A2007-12. P. B. C. acknowledges financial support from Generalitat Valenciana GVPRE/2008/059 and MEC CTQ2004-01739 and CTQ2007-61260. P. B. C. and V. P. thank support from the Juan de la Cierva program of MEC. P. G.-N. is grateful to the MEC for his FPI doctoral fellowship. The authors are also grateful to the Servei d'Informàtica, Universitat Jaume I for generous allotment of computer time and to Prof. Luis Serrano-Andrés for valuable discussions.

References

- B. K. Carpenter, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 736.
- D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 18612.
- D. Schröder, S. Shaik and H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.*, 2000, 33, 139.
- R. Poli and J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 32, 1.
- J. N. Harvey, R. Poli and K. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, 238–239, 347.
- G. J. Atchity, S. Xantheas and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, 1991, 95, 1862.
- D. R. Yarkony, in *Modern Electronic Structure Theory, Part I*, ed. D. R. Yarkony, World Scientific Publishing Company, 1995.
- F. Bernardi, M. Olivucci and M. A. Robb, *Chem. Soc. Rev.*, 1996, 25, 321.
- M. A. Robb, M. Olivucci and F. Bernardi, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, ed. P. v. R. Schleyer, Chichester, 1998.
- D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.*, 2001, 114, 2601.
- W. Domcke, D. R. Yarkony and H. Köppel, in *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy*, World Scientific, 2004.
- P. Perez, J. Andres, V. S. Safont and O. Tapia, *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 4178.
- M. Klessinger, *Pure Appl. Chem.*, 1997, 69, 773.
- A. Buchachenko, *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 2243.
- J. N. Harvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9, 331.
- S. Shaik, H. Hirao and D. Kumar, *Acc. Chem. Res.*, 2007, 40, 532.
- H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2004, 237, 75.
- D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.*, 1990, 92, 2457.
- J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz and W. Koch, *Theor. Chem. Acc.*, 1998, 99, 95.
- T. Chachiyo and J. H. Rodriguez, *J. Chem. Phys.*, 2005, 123, 094711.
- J. M. Anglada and J. M. Bofill, *J. Comput. Chem.*, 1997, 18, 992.
- M. Klessinger and J. Michl, in *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers, Inc., 1995.
- L. Gracia, J. R. Sambrano, V. S. Safont, M. Calatayud, A. Beltrán and J. Andrés, *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 3107.
- L. Gracia, J. R. Sambrano, J. Andrés, V. S. Safont and A. Beltrán, *Organometallics*, 2004, 23, 730.
- L. Gracia, J. R. Sambrano, J. Andrés and A. Beltrán, *Organometallics*, 2006, 25, 1643.
- L. Gracia, V. Polo, J. R. Sambrano and J. Andres, *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 1808.
- W. Sander, G. Bucher, F. Reichel and D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 5311.
- M. S. Baird, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 1271.
- A. Solé, S. Olivella, J. M. Bofill and J. M. Anglada, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 5934.
- T. Helgaker, P. Jørgensen and J. Olsen, in *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons Ltd, 2000.
- P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. J. Jiao and N. J. R. V. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 6317.
- P. B. Coto, S. Martí, M. Oliva, M. Olivucci, M. Merchán and J. Andres, *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 7153.
- P. B. Coto, A. Strambi, N. Ferré and M. Olivucci, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, 103, 17154.
- A. Strambi, P. B. Coto, N. Ferré and M. Olivucci, *Theor. Chem. Acc.*, 2007, 118, 185.
- A. Strambi, P. B. Coto, L. M. Frutos, N. Ferré and M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 3382.
- P. B. Coto, A. Sinicropi, L. De Vico, N. Ferré and M. Olivucci, *Mol. Phys.*, 2006, 104, 983.
- P. B. Coto, A. Strambi and M. Olivucci, *Chem. Phys.*, 2008, 347, 483.
- K. Pierloot, B. Dumez, P. O. Widmark and B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta*, 1995, 90, 87.
- G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.*, 2003, 28, 222.
- W. Sander, R. Hübner, E. Kraka, J. Gräfenstein and D. Cremer, *Chem.-Eur. J.*, 2000, 6, 4567.
- J. Gräfenstein, E. Kraka, M. Filatov and D. Cremer, *Int. J. Mol. Sci.*, 2002, 3, 360.
- A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1988, 38, 3098.
- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648.
- C. T. Lee, W. T. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, 37, 785.
- J. Gräfenstein, A. M. Hjerpe, E. Kraka and D. Cremer, *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, 1748.
- P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 4184.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- C. E. Check and T. M. Gilbert, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 9828.
- E. I. Izgorodina, M. L. Coote and L. Radom, *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 7558.
- V. Polo, L. R. Domingo and J. Andres, *J. Org. Chem.*, 2006, 71, 754.
- Y. Zhao, N. E. Schultz and D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, 2, 364.
- M. J. Frisch, J. A. Pople and J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.*, 1984, 80, 3265.
- W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer and J. A. Pople, in *Ab initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley, 1986.
- K. Fukui, *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 4161.

-
- 55 B. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren and O. Gropen, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **251**, 365.
56 P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357**, 230.
57 K. Wolinski, J. F. Hinton and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 8251.
58 I. B. Bersuker, *J. Comput. Chem.*, 1997, **18**, 260.
59 M. Levy, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1982, **26**, 1200.
60 E. H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.*, 1983, **24**, 243.
61 C. Zener, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 1932, **137**, 696.
62 L. D. Landau, *Phys. Z.*, 1932, **2**, 46.
63 J. Tatchen, N. Gilka and C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 5209.
64 M. J. S. Dewar and K. Narayana, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 2422.
65 An attempted search for a low energy crossing region between the OSS and the triplet surfaces was unsuccessful.

7.3 Publicación 3

Density Functional Theory Study of the Oxidation of Methanol to
Formaldehyde on a Hydrated Vanadia Cluster

P. González-Navarrete, L. Gracia, M. Calatayud, J. Andrés

Journal of Computational Chemistry 2010, 31, 2493-2501

Density Functional Theory Study of the Oxidation of Methanol to Formaldehyde on a Hydrated Vanadia Cluster

P. GONZÁLEZ-NAVARRETE,^{1,2,3} L. GRACIA,⁴ M. CALATAYUD,^{2,3} J. ANDRÉS⁴

¹Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Box 224, Castelló 12071, Spain

²Laboratoire de Chimie Théorique, UMR 7616, Univ. P. et M. Curie Paris 06, Paris 75005, France

³Laboratoire de Chimie Théorique, CNRS, UMR 7616, Paris F-75005, France

⁴MALTA Consolider Team, Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Box 2 24, Castelló 12071, Spain

Received 6 January 2010; Accepted 17 February 2010

DOI 10.1002/jcc.21543

Published online 6 May 2010 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

Abstract: Density functional theory was used to study the mechanism for the oxidation of methanol to formaldehyde. A vanadium oxide cluster $\text{O}=\text{V}(\text{OH})_3$ has been utilized to represent the catalytic system under hydrated conditions, i.e., in the presence of $\text{V}-\text{OH}$ hydroxyl groups. Two types of methoxy-intermediates have been considered: a penta-coordinate methoxy-intermediate $(\text{OH})_4\text{V}(\text{OCH}_3)$ and a tetrahedral methoxy-intermediate $(\text{OH})_2\text{VO}(\text{OCH}_3)(\text{H}_2\text{O})$. The most plausible reaction pathway corresponds to the process involving first the formation of the tetrahedral methoxy-intermediate, and a subsequent rate-limiting step where hydrogen is transferred from the methoxy groups toward the oxygen atom of the vanadyl $\text{V}=\text{O}$ site. The reaction mechanism is a typical two-state reactivity process due to a change of the multiplicity (reactive singlet \rightarrow product triplet) along the reaction coordinate accompanied by a reduction of the vanadium center from V^{V} (d^0) to V^{IV} (d^1). Minimum energy crossing points were localized and possible spin inversion processes are discussed by means of the intrinsic reaction coordinate approach to find the most favorable reaction pathways. The hydration effect is found to be mainly the destabilization of the methoxy intermediates. An alternative reaction pathway with a lower apparent barrier is presented.

© 2010 Wiley Periodicals, Inc. J Comput Chem 31: 2493–2501, 2010

Key words: hydration; water; B3LYP; V2O5; open-shell singlet; spin-crossing

Introduction

The understanding of chemical reactivity for compounds containing transition metals is one of the most exciting and intellectually rewarding areas in chemistry. Because of the wide variety of oxidation states of vanadium, its compounds exhibit a large chemical reactivity in oxidation/reduction processes. The investigation of gas-phase cluster reactivity both from experimental and theoretical points of view has proven to bring valuable information on the elementary steps involved. Gas-phase clusters can be easily obtained and analyzed in neutral,¹ cationic,² and anionic forms,^{3–5} and they serve as excellent models for complex catalytic systems.^{6,7} In this work, we use a vanadia cluster to determine the catalytic mechanism of methanol oxidation in hydrated conditions. Hydration is found to dramatically change the molecular structure of the active supported vanadium species.^{8–13} Specifically, hydration enhances polymerization and Brønsted acidity due to the presence of $\text{V}-\text{OH}$ groups. Such groups are also present in gas-phase clusters exposed to water or

methanol.¹⁴ Therefore, a pertinent question regards the structure, stability, and chemical reactivity of metal-oxo units in the presence of water. A number of computational studies address the electronic structure and bonding properties of clean vanadium oxide surfaces and supported vanadium oxide clusters,^{15–24} but few theoretical works deal with the structure or reactivity of vanadium oxides in hydrated conditions.^{25–27}

This work aims at describing the oxidation mechanism of methanol to formaldehyde for a vanadium oxide cluster $\text{O}=\text{V}(\text{OH})_3$ representing hydrated conditions, namely in the

Correspondence to: M. Calatayud; e-mail: calatayu@ict.jussieu.fr

Contract/grant sponsor: Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) project; contract/grant number: CTQ2006-15447-C02-01

Contract/grant sponsor: Spanish MALTA-Consolider Ingenio 2010 Program; contract/grant number: Project CSD2007-00045

Contract/grant sponsor: PROMETEO program (Generalitat Valenciana)

© 2010 Wiley Periodicals, Inc.

presence of V—OH hydroxyl groups. After the formation of a methoxide species, characterized both experimentally^{28–30} and theoretically,³¹ the rate-limiting step corresponds to the C—H bond breaking. Sauer and co-workers³² have showed that C—H bond breaking transition state has a biradicaloid electronic structure, and therefore, an adequate theoretical treatment of this behavior is mandatory. Moreover, the oxidation of methanol on vanadium-based catalysts implies the reduction of the vanadium site undergoing spin-crossing between singlet and triplet potential energy surfaces. For this reason, special attention has been paid to the spin-crossing processes and two-state reactivity (TSR) mechanisms as it was proposed by Shaik and co-workers.³³ TSR mechanisms can provide low energy paths for otherwise difficult processes,^{34–38} and the spin inversion junctions can act as rate bottlenecks and mechanistic distributors in product formation.³⁹ Therefore, it is mandatory the localization of different minimum energy crossing points (MECPs) to find the minimum energy path. Thus, the aim of this article is two-fold: (i) to explore the reaction mechanisms of methoxy species on the formation of formaldehyde on a hydrated catalyst model and (ii) to analyze the potential energy surfaces and their crossing points, clarifying the dominant product channels.

Computational Details

All calculations were performed using Gaussian03⁴⁰ employing the B3LYP^{41–43} functional and 6-311G(2d,p)⁴⁴ basis set for all atoms. The use of an all-electron basis set renders more accurate results regarding energetic and geometry than the use of pseudopotentials.^{45,46} We optimized local minima corresponding to the reactant complex, reaction intermediates, final complex, and other fragment species, and the corresponding frequency and thermodynamic properties have been obtained. We have already applied this level to calculate molecular mechanisms associated to reactions of VO₂⁺ with hydrocarbons^{35,36,38,47} and some water-assisted mechanism processes^{47,48} as well as previous works with complex systems involving vanadium oxide systems^{49–51} yielding satisfactory results. Therefore, we are confident with the data calculated at this computing level for this type of reaction. Vibrational analyses were carried out to ensure that all optimized geometries correspond to a local minimum with no imaginary frequency mode or to a saddle point, transition structure (TS), with one imaginary frequency mode.

Unrestricted Kohn-Sham (UKS) equations were utilized to obtain the TSs involving spin-crossing reaction pathways within broken-symmetry (bs) approach as an approximation for multi-reference treatment. In this approach, the low spin energy, E_{ls} , of the transition states is obtained from the spin-projection formula using the energy of the broken-symmetry energy solution, $E_{(\text{bs})}$, and the triplet solution, (E_t) , from the broken-symmetry structure.^{52,53}

$$E_{\text{ls}} = E_t + 2[E_{\text{bs}} - E_t]/(2 - \langle S^2 \rangle_{\text{bs}}) \quad (1)$$

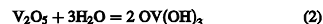
$\langle S^2 \rangle_{\text{bs}}$ is the expectation value of the total-spin operator from the broken-symmetry solution, ranging from 0 for paired valence

electrons to 1 for unpaired ones. Although the broken-symmetry UDFT formalism has been questioned^{54,55} in cases in which $\langle S^2 \rangle_{\text{bs}}$ considerably deviates from one, it has been used for calculations of open-shell singlet states when the overlap between the open-shell orbitals is small.⁵⁵ Despite the fact that the $\langle S^2 \rangle_{\text{bs}}$ values in our study are around 0.5, the single electrons are located at different atomic centers and then broken-symmetry approach might be used. Broken-symmetry has also been used in previous works where oxidation processes have been studied in gas phase models.^{32,56–59} In those studies, the results are in good agreement with the experimental data confirming the appropriate use of such approach applied to catalytic systems.

Coupled cluster calculations were performed with single and double substitutions and perturbative treatment of triple substitutions, CCSD(T)^{60,61} to check the accuracy of B3LYP calculations. The calculations were done as single-point calculations at the closed shell B3LYP structures. The same basis set (6-311G(2d,p)) as that for the DFT calculations was used. The energy of triplet species was calculated by unrestricted CCSD(T) using open-shell HF reference wave function.

The concept of crossing point on the seam line corresponds to the intersection between two potential energy surfaces of different spin multiplicities and it has been used to localize and characterize the MECPs. Starting from the TS closest to the crossing seams, the reaction pathway was traced down to the corresponding minimum. Thereafter, single-point calculations with the other spin multiplicity were carried out on each point along the IRC path. Consequently, we obtain the MECPs as the structures having identical geometry and energy in the singlet and triplet states. This procedure has been used in our previous studies.^{35–38} For the sake of comparison, the mathematical algorithm for MECPs developed by Harvey et al.⁶² has also been used, yielding very similar structures. Therefore, the crossing points obtained can be considered as reasonable approximations of the MECPs between singlet and triplet hypersurfaces.

On the other hand, there is a general agreement in the molecular structure of dehydrated samples: the vanadia sites are pyramidal O=V(OM)₃ where M is a metal from the support. As regards to hydrated conditions, different structures O=V(OH)(OM)₂ and O=V(OH)₂(OM) have been proposed based on IR and Raman spectra.^{8–13} A recent computational study on vanadia/silica surfaces²⁵ shows that all these structures may be stable depending on the external conditions such as temperature and water partial pressure. The common feature of hydrated vanadia species would thus be the presence of V—OH groups coming from the hydroxylation of V—OM bonds with the support. The cluster O=V(OH)₃ used in the calculations represents hydrated conditions, it can be related to V₂O₅ through the equation:



Previous calculations show that such isolated cluster is stabilized in the presence of water molecules.²⁶ This model contains the relevant features of catalytic systems: isolated vanadium site, tetrahedral environment, V^V (d¹) oxidation state, a vanadyl V=O bond, and three V—OH hydroxyl groups.

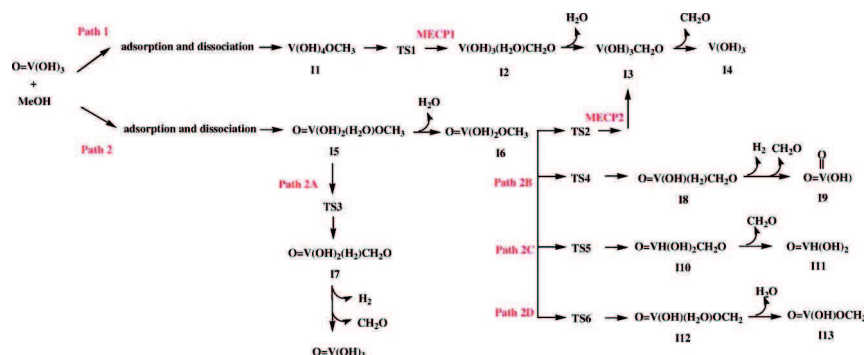


Figure 1. Reaction pathways for the oxidation of methanol on a hydrated vanadium oxide.

Results and Discussion

Figure 1 shows the different reaction routes for the oxidation of methanol on a hydrated vanadium oxide. Figure 2 depicts the hydrated model and the two methoxide intermediates studied. The details of this model and the dissociative adsorption process have been already analyzed in a previous study where we have explored two different arrangements for the methanol adsorption as well as the nature of chemical bonding between methanol and catalyst.³¹ Figure 3 illustrates the energy profiles which involve spin inversion pathways (Path 1 and Path 2). Geometric details of the minimum energy crossing points are presented in Figure 4. Additionally, other reaction pathways have been explored from Path 2, where only closed shell singlet electronic state necessary to obtain formaldehyde. Thus, the latter provides further alternative routes: Path 2a, Path 2b, Path 2c, and Path 2d (see

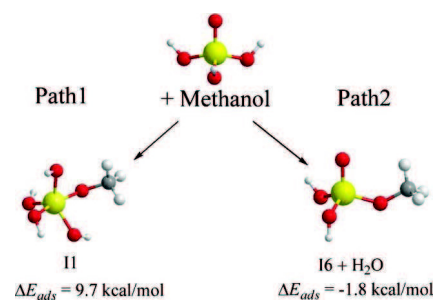


Figure 2. Structures for methanol adsorption. II is obtained by methanol adsorption on the vanadyl bond, whereas I6 corresponds to adsorption on OH group.

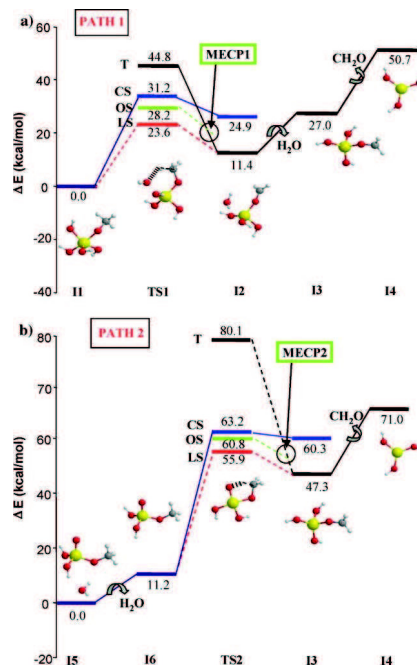


Figure 3. Total energy profiles at B3LYP/6-311G(2d,p) level for: (a) Path 1 relative to II and (b) Path 2 relative to Int5. T: Triplet (black), CS: Closed shell (blue), OS: Open shell (green), and LS: Low spin-projected (red). The ZPE corrected energies are given in Table 1.

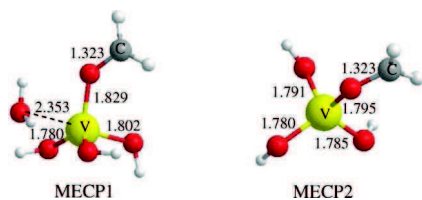


Figure 4. Structures of minimum energy crossing points, MECP1 and MECP2, found at B3LYP/6-311G(2d,p) level. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

Fig. 7. Relative energies for all structures found from the pathways explored are summarized in Table 1.

Pathways via Spin Inversion Processes

Figure 2 shows the interaction energies for the intermediates considered for dissociative adsorption of methanol. The most favorable dissociation step is an exothermic process by OH groups with an adsorption energy of $\Delta E_{\text{ads}} = -1.8$ kcal/mol (I6), whereas the methanol dissociation by the vanadyl oxygen site is an endothermic adsorption process with $\Delta E_{\text{ads}} = 9.7$ kcal/mol (I1). The dissociation by OH groups is clearly energetically favored and it seems to be the most plausible reaction pathway to carry out the oxidation process. In the following, the two intermediates will be studied so as to compare their chemical reactivity.

Formaldehyde formation on Path 1 has as starting point the penta-coordinate $(\text{OH})_4\text{V}(\text{OCH}_3)$ intermediate, I1. After hydrogen transfer from methoxy group toward hydroxyl oxygen atom from catalyst via TS1, the product $\text{V}(\text{OH})_3$ molecule is obtained, with water and formaldehyde ligands at the vanadium atom, $(\text{H}_2\text{O})(\text{OCH}_2)\text{V}(\text{OH})_3$. The calculated barrier is 23.6 kcal/mol.

On Path 2, formaldehyde formation arises from the hydrated vanadyl methoxy-intermediate I5, $\text{O}=\text{V}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)$. Water elimination and subsequent hydrogen transfer from methoxy group to vanadyl oxygen atom via TS2 yields to the primary product $(\text{CH}_2\text{O})\text{V}(\text{OH})_3$. The barrier is here 44.7 kcal/mol. Later, formaldehyde elimination takes place and the product is obtained. Two principal facts occur in the global processes Path 1 and Path 2: (i) a decrease of the oxidation state of vanadium center from V^{V} (d^0) to V^{III} (d^2); (ii) a spin inversion process as reactants have singlet electronic ground state, whereas the products are found in triplet electronic state. Thus, the molecular mechanism of the methanol oxidation on hydrated conditions may involve up to three different potential energy surfaces of two spin multiplicities: two singlets (closed shell, CS, and open-shell, OS) and one triplet.

Along Path 1, the transition state TS1 presents a biradicaloid electronic structure. The energy of the triplet optimized TS1 is 44.8 kcal/mol above I1, whereas open-shell singlet calculation at the TS by means of broken-symmetry approach is considerably lower, 28.2 kcal/mol above I1. The expectation value of the total-spin operator (S^2) is 0.49 and its energy after spin-projection

using eq. (1) is 23.6 kcal/mol above I1. The optimized closed shell singlet transition state yields an energy barrier of 31.2 kcal/mol confirming that closed shell B3LYP calculations are not applicable³² in this case. Subsequent to hydrogen transfer process, the reaction mechanism yields the triplet I2 intermediate (12.2 kcal below projected TS1); therefore, a MECP appears connecting TS1 with the most favorable triplet intermediate to provide a minimum reaction pathway. The MECP1 from Path 1 was localized in the vicinity of I2 (5.8 kcal/mol above I2) between triplet and open-shell surface using the broken-symmetry approach. Formaldehyde and water are weakly bonded to the vanadium atom being the V—O distances of 1.829 Å and 2.353 Å respectively, whereas in I2, these distances are 1.903 Å and 2.338 Å, respectively. The C=O distances of MECP1 and I2 (1.316 Å and 1.272 Å, respectively) are significantly larger than unperturbed formaldehyde (1.198 Å) at the same calculation level. Water elimination from triplet I2 yields I3 which is destabilized 15.6 kcal/mol with respect to I2. These structures show a strong electronic interaction as their HOMO levels correspond to a combination of the d occupied orbital of vanadium and π^* .

Table 1. Electronic Total Energy Values at B3LYP/6-311G(2d,p) level, Zero Point Energy corrections, and CCSD(T) Energy Values.

	E_{el}	E_{ZPE}	$E_{\text{CCSD(T)}}$
a) Relative to I1			
Path 1			
I1(CS)	0.00	0.00	0.00
TS1(CS)	31.2	28.3	22.5
TS1(T)	44.8	41.4	
TS1(OS)	28.2 (23.6)*	24.7 (20.0)*	
I2(CS)	24.9	23.8	
I2(T)	11.4	9.2	11.5
I3(T)	26.0	21.4	
I4(T)	50.7	43.7	
(b) Relative to I5			
Path 2			
I5(CS)	0.00	0.00	0.00
I6(CS)	11.2	8.7	11.4
TS2(CS)	63.2	57.6	51.8
TS2(T)	80.1	73.5	
TS2(OS)	60.8 (55.9)*	54.0 (49.0)*	
I3(CS)	60.3	55.6	
I3(T)	47.3	41.7	58.6
I4(T)	71.0	63.9	
Path 2A			
TS3(CS)	57.4	52.8	
I7(CS)	27.9	20.6	
C(CS)	38.3	27.5	
Path 2B			
TS4(CS)	75.6	68.8	
I8(CS)	64.2	55.8	
I9(CS)	103.1	90.8	
Path 2C			
TS5(CS)	69.0	63.7	
I10(CS)	59.4	53.3	
I11(CS)	67.4	59.8	
Path 2D			
TS6(CS)	60.6	41.9	
I12(CS)	38.5	36.2	
I13(CS)	67.1	62.1	

CS, closed shell, OS: open shell, T: triplet.

*Spin-projected energies in parentheses

orbital from formaldehyde. Our previous study of adsorption/dissociation of methanol by means of ELF (Electron Localization Function) analysis confirms the main noncovalent character of the V—O bonds concluded from the lack of disynaptic V(V, O) basins around vanadium atom.³¹ Finally, formaldehyde elimination generates a destabilization of the final product V(OH)₃, **I4** which is 23.7 kcal/mol above **I3**. The **I4** structure presents three hydroxyl groups coordinated at the vanadium atom with three similar V—OH distances (~1.790 Å). **I4** could participate in the subsequent oxidation and regeneration of the catalyst O=V(OH)₃.

A similar behavior is observed along Path 2. The starting point corresponds to **I5** which after water elimination leads to vanadyl methoxy intermediate **I6**. Water elimination produces a destabilization in 11.2 kcal/mol regarding **I5** and the hydrogen transfer takes place toward the vanadyl oxygen atom via TS2. This transition state also shows a biradicaloid character being necessary UKS calculations and broken-symmetry approach to obtain an accurate electronic description. The broken-symmetry barrier is 49.6 kcal/mol regarding **I6**, whereas triplet optimized transition state yields a significantly higher energy barrier of 68.9 kcal/mol. After spin-projection with eq (1) ($\langle S^2 \rangle = 0.41$) the broken symmetry barrier is reduced in 4.9 kcal/mol, whereas the closed shell energy barrier is higher than that found in open-shell state (52.0 kcal/mol). Once the hydrogen transfer has taken place, MECP2 is found connecting open-shell singlet transition state TS2 with triplet **I3** intermediate (8.6 kcal/mol below projected TS2). MECP2 is found in the vicinity of **I3** and its energy is 3.3 kcal/mol above **I3**. This structure does not present large structural differences regarding **I3** structure. Additionally, the results render that the formaldehyde is also weakly bonded to vanadium. The V—OCH₂ distance is 1.795 Å which is shorter than the equivalent distance found in MECP1. Consequently, C=O distance (1.322 Å) is longer due to a strong interaction between the formaldehyde and the catalyst. Finally, further steps along Path 2 are equivalent to those described above.

An electronic inspection of biradicaloid transition states shows that both highest occupied orbitals correspond to a combination of σ orbital from the C—H bond and a d occupied orbital from vanadium (see Fig. 5). These transition states show an intermediate oxidation state at the vanadium as it has changed its oxidation state from V^V (d^0) to V^{IV} (d^1). Other reported studies of methanol oxidation proceed by protonation of an oxo ligand and 1 e[−] reduction to the metal center, that is, called proton-coupled electron transfer.⁵ The associated transition states exhibit singlet restricted-unrestricted instability and are spin contaminated, suggesting that single determinant approach is inappropriate.

Implications of the Spin-crossing Point in the Kinetics of the Reaction

In both reaction pathways, the MECP has been located after the transition state and then the spin-crossing would not be kinetically relevant, but it would play a thermodynamic role instead, i.e., to explain the distribution of products with different spin multiplicities. Spin-orbit coupling and probability of crossing would be necessary to determine if the spin-crossing is rate limiting.^{63–65} Recently, Goodrow et al.⁶³ have calculated the thermally averaged spin transition probabilities for the nonadiabatic

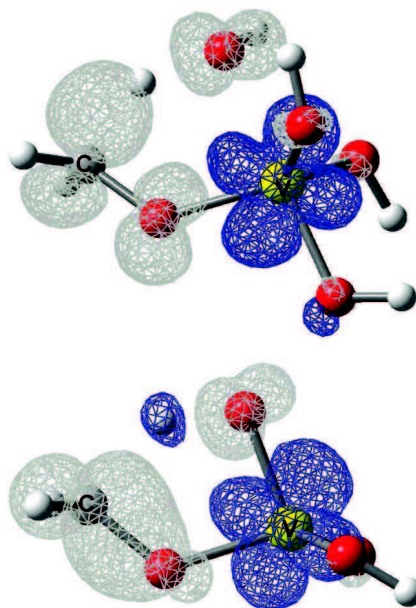


Figure 5. Spin polarization (blue alpha spin, white beta spin) plots TS1 (top) TS2 (bottom) calculated at B3LYP/6-311G(2d,p) level. Isocontour 0.005. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

surface crossing in isolated vanadate species supported on silica and titania for the selective methanol oxidation to formaldehyde. The authors concluded that the rate of spin-surface crossing is much faster than the rate-limiting H-abstraction step and is, therefore, not kinetically relevant. These supported systems react by means of the same oxidation mechanism than our hydrated vanadia cluster; this fact would be in agreement with our results concerning to the spin-crossing effect on the oxidation mechanism.

Comparison of the Two Reaction Pathways

To analyze in detail the feasibility of Path 1 vs. Path 2, the energetic profiles of both routes are shown in Figure 6. An analysis of the results shows that regarding calculated energetic barriers for the H-transfer step, Path 1 presents a considerably lower activation barrier than Path 2 (20.0 vs. 40.3 kcal/mol respectively, see Table 1). This means that if the corresponding intermediate **I1** is achieved, it would rapidly evolve to the products. The species **I1** is thermodynamically less favorable than **I6** (by 11.5 kcal/mol). It is fivefold coordinated and does not possess

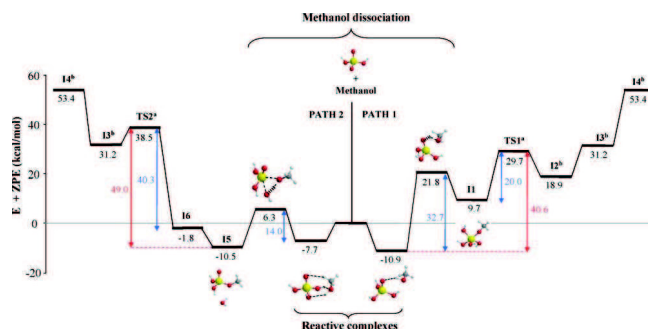


Figure 6. Comparison between Path 1 (right) and Path 2 (left) energy profiles at B3LYP/6-311G(2d,p) level, taking as reference the energy of gas-phase methanol + hydrated vanadia cluster. *Broken-symmetry transition states and projected energies. ^bEnergies of triplet intermediates.

vanadyl V=O groups. However, the corresponding reactive complex is more stable in Path 1 (−10.9 kcal/mol) than in Path 2 (−7.7 kcal/mol). I1 might be formed in the reaction media by migration of adsorbed methoxy species to V—OH containing sites. Its formation from direct dissociation of methanol on V=O groups is not likely (a calculated barrier of 32.7 kcal/mol, see Fig. 6 and Ref. 31). However, even in the unfavorable case of formation from direct dissociation on vanadyl groups, the apparent barrier of Path 1, 29.7 kcal/mol, is smaller than that of Path 2, 38.5 kcal/mol. Thus, according to our results, Path 1 is potentially interesting for catalytic reactivity.

Additionally, fivefold coordinated vanadium species might be formed in the reaction media by hydration. Recently, a fast exchange between the catalyst oxygen sites and water has been reported in isotopic labeling experiments,⁶⁶ the mechanisms likely involve fivefold coordinated vanadium.

Impact of the Method Used

For the stationary points of Path 1 (I1, TS1, and I2) and Path 2 (I6, TS2, and I3), we have performed CCSD(T) calculations to check the accuracy of B3LYP results. The CCSD(T) barriers (using as reference I1 and I6) are 22.5 kcal/mol and 40.4 kcal/mol for Path 1 and Path 2, respectively. These barriers are lower than closed shell barrier even lower than spin-projected barrier, therefore, this fact indicates the overestimation of energy barriers at B3LYP calculation level. This is also found by Sauer and co-workers for the methanol oxidation to formaldehyde using a $\text{O}=\text{V}(\text{CH}_3)_3$ model.³² Note, however, that in previous studies, B3LYP functional is known to yield systematically too low barriers than CCSD(T) for the oxidative dehydrogenation of methane.^{67,69}

Pathways via Alternative Routes

From I5 an alternative route can be followed, Path 2A, involving an oxidative dehydrogenation process, via TS3. This transi-

tion state is associated to hydride transfer from the methoxy group and simultaneous proton dissociation from the water molecule leading to formation of both molecular hydrogen and formaldehyde. From TS3, the I7 intermediate is achieved, where the formaldehyde and molecular hydrogen are weakly bonded to the catalyst. A simultaneous elimination of hydrogen and formaldehyde leads to the hydrated model catalyst. The process through Path 2A has a rate-limiting barrier of 57.4 kcal/mol which is higher respect to the values obtained from spin inversion reaction Path 2 (See Figs. 3b and 7a).

Alternative pathways to yield formaldehyde were also examined from I6 intermediate, Path 2B and Path 2C. With the loss of a dihydrogen molecule, Path 2B proceeds by means of TS4 in a different oxidative dehydrogenation process to form the product complex I8, with a coordinated hydrogen molecule. As in Path 2A, an important barrier of 64.4 kcal/mol is found for TS4. The hydrogen molecule and formaldehyde can be directly obtained from I8 but without regeneration of catalyst and the formation of the product I9 instead. The latter stage implies an extra contribution of 28.5 kcal/mol in energy compared to the catalyst renewal. Path 2C is associated to a hydride transfer process from the methoxy moiety to the vanadium atom, via TS5, to achieve the product complex I10 and overcoming a considerable barrier of 57.8 kcal/mol; finally, from I10, the separated products, formaldehyde and the hydride product I11 are directly obtained.

The last route considered takes place along Path 2D in which from I6 a hydrogen transfer from the methoxy moiety to a hydroxyl group takes place via TS6 to yield the intermediate I12, with a coordinated water molecule. I12 has a particular structure in which the formaldehyde moiety is bonded to the vanadium center from both C and O atoms. This behavior has been previously found in reactivity studies of metavanadate toward alcohols using a similar computational setting.^{4,5} Figure 7 shows a schematic representation of the energy profiles of the studied Path 2A, Path 2B, Path 2C, and Path 2D.

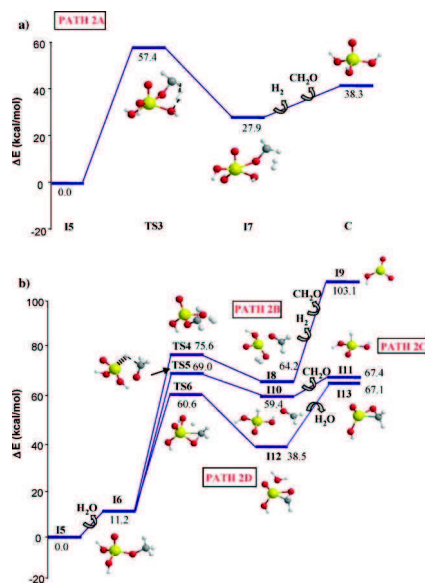


Figure 7. Total energy profiles at B3LYP/6-311G(2d,p) level for alternative routes (a) Path 2A and (b) Path 2B, Path 2C, and Path 2D. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

In conclusion, the pathways not considering spin-crossing processed are predicted higher in energy than those involving different multiplicity states (Path 1 and Path 2).

Hydration Effects

Previous theoretical and experimental works have studied the influence of the support effect on the catalytic activity of the methanol oxidation to formaldehyde in dehydrated conditions, indicating that the support controls the catalyst activity.^{8,9,28,30,32,56,57,68–73} Sauer and co-workers have studied the oxidation of methanol to formaldehyde by means of a $\text{O}=\text{V}(\text{OCH}_3)_3$ model and the corresponding activation energy for the C–H bond breaking process is 35.1 kcal/mol.³² In the case of the oxidation of methane to methanol which involves similar steps, the activation energy of C–H bond breaking is calculated to be of 36.6 kcal/mol with the same $\text{O}=\text{V}(\text{OH})_3$ model cluster.⁵⁹ Both studies present very similar barriers for C–H bond breaking step, while our $\text{O}=\text{V}(\text{OH})_3$ cluster model for the oxidation of methanol to formaldehyde shows a B3LYP activation energy of 40.3 kcal/mol [This value includes zero point correction, See Table 1, therefore, our model renders energetic barriers slightly higher, but in the same range, of previous studies. The implications in observed catalytic activation energies are discussed below.

To get an overview of the hydration effects, we have compared previous calculated kinetic parameters obtained from calculations and experiments with those derived for our model in hydrated conditions. Table 2 shows the calculated parameters for similar reaction pathways (equivalent to Path 2). The data reported for theoretical models correspond to vanadia models supported on silica and titania in dehydrated conditions. Experimental data are obtained for supported catalysts in dehydrated conditions. Our model does not consider the effect of a support but the presence of V–OH arising from hydration. It is found that the values for the methanol adsorption energy ΔE_{ads} are considerably lower in the case of the hydrated model, -1.8 kcal/mol compared to the supported theoretical (-9.5 to -15.7 kcal/mol) and experimental (-13.0 to -14.5 kcal/mol) values. The difference arises from the higher stabilization of the methoxide species on silica/titania supports compared to V–OH groups present in hydrated conditions. Regarding the rate-limiting step barrier, $\Delta E_{\text{rls}}^{\ddagger}$, the hydrated model shows slightly higher

Table 2. Comparison of Adsorption Energies (ads), Rate-Limiting Step Barriers (rls), and Apparent Barriers (app) Among Our Hydrated Model (at B3LYP/6-311G(2d,p) level) and VO_x Isolated Species Supported.

	Path 2 ^b	Theory ^c VO_x/TiO_2	Theory ^d VO_x/SiO_2	Theory ^e VO_x/SiO_2	Experimental VO_x/SiO_2 - VO_x/TiO_2
ΔE_{ads} (kcal/mol)	-1.8	-15.7	-9.5	-15.5	-14.5, ^f -13.0, ^g -13.4 ^h
$\Delta E_{\text{rls}}^{\ddagger}$ (kcal/mol)	40.3	38.5	36.8	39.8	30.5 ⁱ
ΔE_{app} (kcal/mol) ^a	38.5	22.8	27.3	24.3	16 ^j , 15.9 ^k , 21 ± 1 ^l

^a $\Delta E_{\text{app}} = \Delta E_{\text{ads}} + \Delta E_{\text{rls}}^{\ddagger}$.

^bValues obtained for $\text{O}=\text{V}(\text{OH})_3$ model.

^cRef. 57.

^dRef. 32.

^eRef. 56.

^fRef. 70.

^gRef. 29.

^hRef. 28.

ⁱRef. 30.

values than the previous calculated models, 40.3 kcal/mol vs. ~38 kcal/mol. All the calculations overestimate the experimental value of 30.5 kcal/mol. The apparent barrier ΔE_{app} , which corresponds to what can be observed experimentally, is therefore higher for the hydrated model, 38.5 kcal/mol vs. 22–27 kcal/mol (calculated), 16–21 kcal/mol (experiments).

Therefore, according to these results, a decrease in the activity of the hydrated catalysts is expected compared to dehydrated conditions. This decrease corresponds to a destabilization of the methoxide intermediate and not to a significant increase in the rate limiting step barrier.

Conclusions

This work is devoted to the selective methanol oxidation on model systems of hydrated vanadium oxide catalyst. These processes involve several different potential energy surfaces with different spin multiplicities: singlet and triplet. A detailed characterization of the corresponding energy profiles, including characterization of stationary points (minima and TSs) as well as minimal energy crossing points have been carried out. From the obtained results, the following conclusions can be drawn:

- i. The rate-limiting step of the most reliable reaction mechanisms is associated to spin-crossing processes and it is basically equivalent to those found in dehydrated conditions. The corresponding transition state is characterized as biradicaloid structure.
- ii. Two intermediates, a fivefold coordinate and a tetrahedral vanadium, have been considered with C–H bond breaking barriers of 20.0 kcal/mol and 40.3 kcal/mol, respectively. The penta-coordinate species, although it is 11.5 kcal/mol less stable than the tetrahedral one, might be regarded as a potential reactive intermediate.
- iii. The accuracy of B3LYP calculations has been checked with respect to CCSD(T) calculations, whose energy barriers along the two paths considered are lower than closed-shell and spin-projected barriers, verifying the inappropriate applicability of closed shell calculations at the transition state point. The values found are in agreement with previous studies reported in the literature.
- iv. The minimum energy crossing points were localized between triplet and open-shell surfaces, and they were calculated using the broken symmetry approach. The MECPs were localized after their respective transition states, and therefore, the spin-crossing might not be kinetically relevant, but play a thermodynamic role in the distribution of products with different spin multiplicities.
- v. Alternative routes explored to obtain formaldehyde involve formation of hydride intermediates as well as hydrogen molecule as product. They are associated to higher activation energies and are not expected to take place.
- vi. The main effect of hydration can be associated to the destabilization of the methoxy-intermediates and would have an effect in the apparent barrier that would be higher than in supported dehydrated materials.

In summary, the theoretical data obtained may thus provide a helpful tool for the interpretation of the experimental findings of the oxidation of methanol to formaldehyde on a hydrated vanadia cluster. These results can be used as a useful guide for understanding the mechanism of other analogous reactions.

Acknowledgments

The authors are also grateful to the Servei d'Informàtica, Universitat Jaume I, CCRE and GENCI-IDRIS (France) for computational facilities.

References

1. Matsuda, Y.; Bernstein, E. R. *J Phys Chem A* 2005, 109, 314.
2. Bell, R. C.; Zemski, K. A.; Kerns, K. P.; Deng, H. T.; Castleman, A. W. *J Phys Chem A* 1998, 102, 1733.
3. Dinca, A.; Davis, T. P.; Fisher, K. J.; Smith, D. R.; Willett, G. D. *Int J Mass Spectrom* 1999, 183, 73.
4. Waters, T.; Khairallah, G. N.; Wimala, S. A. S. Y.; Ang, Y. C.; O'hair, R. A. J.; Wedd, A. G. *Chem Commun* 2006, 4503.
5. Waters, T.; Wedd, A. G.; O'hair, R. A. *Chem Eur J* 2007, 13, 8818.
6. Mercero, J. M.; Matxain, J. M.; Lopez, X.; York, D. M.; Largo, A.; Eriksson, L. A.; Ugalde, J. M. *Int J Mass Spectrom* 2005, 240, 37.
7. Schwarz, H. *Int J Mass Spectrom* 2004, 237, 75.
8. Gao, X. T.; Bare, S. R.; Weckhuysen, B. M.; Wachs, I. E. *J Phys Chem B* 1998, 102, 10842.
9. Gao, X. T.; Fierro, J. L. G.; Wachs, I. E. *Langmuir* 1999, 15, 3169.
10. Xie, S. B.; Iglesia, E.; Bell, A. T. *Langmuir* 2000, 16, 7162.
11. Wu, Z. L.; Kim, H. S.; Stair, P. C.; Rugmini, S.; Jackson, S. D. *J Phys Chem B* 2005, 109, 2793.
12. Keller, D. E.; Visser, T.; Soulimani, F.; Koningsberger, D. C.; Weckhuysen, B. M. *Vib Spectrosc* 2007, 43, 140.
13. Launay, H.; Lorient, S.; Pigamo, A.; Dubois, J. L.; Millet, J. M. M. *J Catal* 2007, 246, 390.
14. Engesser, M.; Schroder, D.; Schwarz, H. *Eur J Inorg Chem* 2007, 2454.
15. Witko, M.; Tokarz, R.; Haber, R. *Appl Catal A* 1997, 157, 23.
16. Hermann, K.; Witko, M.; Druzinic, R.; Tokarz, R. *Appl Phys A: Mater Sci Process* 2001, 72, 429.
17. Kachurovakaya, N. A.; Mikheeva, E. P.; Zhidomirov, G. M. *J Mol Catal A* 2002, 178, 191.
18. Calatayud, M.; Mguig, B.; Minot, C. *Surf Sci* 2003, 526, 297.
19. Vittadini, A. S. *J Phys Chem B* 2004, 108, 7337.
20. Brazdova, V.; Gandaglia-Pirovano, M. V.; Sauer, J. *Phys Rev B* 2004, 69, 165420.
21. Gandaglia-Pirovano, M. V.; Sauer, J. *Phys Rev B* 2004, 70, 045422.
22. Lambrecht, W.; Djafarzadeh, B.; Vennik, J. *Solid State Commun* 1981, 39, 257.
23. Hermann, K.; Witko, M.; Druzinic, R. *Faraday Discuss* 1999, 114, 53.
24. Redfern, P. C.; Zapol, P.; Sternberg, M.; Zygmunt, S. A.; Curtiss, L. A. *J Phys Chem B* 2006, 110, 8363.
25. Islam, M. M.; Costa, D.; Calatayud, M.; Tielens, F. *J Phys Chem C* 2009, 113, 10740.
26. Calatayud, M.; Mguig, B.; Minot, C. *Surf Sci Rep* 2004, 55, 169.
27. Calatayud, M.; Mguig, B.; Minot, C. *Theor Chem Acc* 2005, 114, 29.
28. Burcham, L. J.; Briand, L. E.; Wachs, I. E. *Langmuir* 2001, 17, 6164.

29. Burcham, L. J.; Badlani, M.; Wachs, I. E. *Langmuir* 2001, 203, 104.
30. Deo, G.; Wachs, I. E. *J Catal* 1994, 146, 323.
31. Gracia, L.; Gonzalez-Navarrete, P.; Calatayud, M.; Andres, J. *Catal Today* 2008, 139, 214.
32. Dobler, J.; Pitzsche, M.; Sauer, J. *J Am Chem Soc* 2005, 127, 10861.
33. Schröder, D.; Shaik, S.; Schwarz, H. *Acc Chem Res* 2000, 33, 139.
34. Shaik, S.; Hirao, H.; Kumar, D. *Acc Chem Res* 2007, 40, 532.
35. Gracia, L.; Sambrano, J. R.; Safont, V. S.; Calatayud, M.; Beltrán, A.; Andrés, J. *J Phys Chem A* 2003, 107, 3107.
36. Gracia, L.; Sambrano, J. R.; Andrés, J.; Safont, V. S.; Beltrán, A. *Organometallics* 2004, 23, 730.
37. Gracia, L.; Sambrano, J. R.; Andrés, J.; Beltrán, A. *Organometallics* 2006, 25, 1643.
38. Gracia, L.; Polo, V.; Sambrano, J. R.; Andres, J. *J Phys Chem A* 2008, 112, 1808.
39. Gonzalez-Navarrete, P.; Coto, P. B.; Polo, V.; Andres, J. *Phys Chem Chem Phys* 2009, 11, 7189.
40. Frisch, R. C.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foreman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
41. Becke, A. D. *Phys Rev A* 1988, 38, 3098.
42. Becke, A. D. *J Chem Phys* 1993, 98, 5648.
43. Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys Rev B* 1988, 37, 785.
44. Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J Chem Phys* 1984, 80, 3265.
45. Jakubikova, E.; Bernstein, E. R. *J Phys Chem A* 2007, 111, 13339.
46. Borowski, T.; Szczepanik, W.; Chruszcz, M.; Broclawik, E. *Int J Quantum Chem* 2004, 99, 864.
47. Gracia, L.; Andres, J.; Beltrán, A.; Sambrano, J. R. *Chem Phys Lett* 2006, 427, 265.
48. Sambrano, J. R.; Andres, J.; Gracia, L.; Safont, V. S.; Beltrán, A. *Chem Phys Lett* 2004, 384, 56.
49. Calatayud, M.; Silvi, B.; Andrés, J.; Beltrán, A. *Chem Phys Lett* 2001, 333, 493.
50. Calatayud, M.; Andrés, J.; Beltrán, A.; Silvi, B. *Theor Chem Acc* 2001, 105, 299.
51. Calatayud, M.; Andrés, J.; Beltrán, A. *J Phys Chem A* 2001, 105, 9760.
52. Noodleman, L. *J Chem Phys* 1981, 74, 5737.
53. Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, P. R.; Malrieu, J. P. *J Phys Chem A* 1997, 101, 7860.
54. Gräfenstein, J.; Hjerpe, A. M.; Kraka, E.; Cremer, D. *J Phys Chem A* 2000, 104, 1748.
55. Gräfenstein, J.; Kraka, E.; Filatov, M.; Cremer, D. *Int J Mol Sci* 2002, 3, 360.
56. Goodrow, A.; Bell, A. T. *J Phys Chem C* 2007, 111, 14753.
57. Goodrow, A.; Bell, A. T. *J Phys Chem C* 2008, 112, 13204.
58. Rozanska, X.; Fortrie, R.; Sauer, J. *J Phys Chem C* 2007, 111, 6041.
59. Rozanaka, X.; Sauer, J. *Int J Quantum Chem* 2008, 108, 2223.
60. Deegan, M. J. O.; Knowles, P. J. *Chem Phys Lett* 1994, 227, 321.
61. Hampel, C.; Peterson, K. A.; Werner, H. J. *Chem Phys Lett* 1992, 190, 1.
62. Harvey, J. N.; Aschi, M.; Schwarz, H.; Koch, W. *Theor Chem Acc* 1998, 99, 95.
63. Goodrow, A.; Bell, A. T.; Head-Gordon, M. *J Phys Chem C* 2009, 113, 19361.
64. Steinfeld, J. I.; Francisco, J. S.; Hase, W. L. *Chemical Kinetics and Dynamics*; Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 1999.
65. Heyden, A.; Peters, B.; Bell, A. T.; Keil, F. J. *J Phys Chem B* 2005, 109, 1857.
66. Sadovskaya, E. M.; Goncharov, V. B.; Gulyaeva, Y. K.; Popova, G. Y.; Andrushkevich, T. V. *J Mol Catal A* 2010, 316, 118.
67. Pykavy, M.; Van Wullen, C. *J Comput Chem* 2007, 28, 2252.
68. Bronkema, J. L.; Bell, A. T. *J Phys Chem C* 2007, 111, 420.
69. Bronkema, J. L.; Bell, A. T. *J Phys Chem C* 2008, 112, 6404.
70. Bronkema, J. L.; Leo, D. C.; Bell, A. T. *J Phys Chem C* 2007, 111, 14530.
71. Burcham, L. J.; Briand, L. E.; Wachs, I. E. *Langmuir* 2001, 17, 6175.
72. Deo, G.; Wachs, I. E. *J Catal* 1994, 146, 335.
73. Khalifullin, R. Z.; Bell, A. T. *J Phys Chem B* 2002, 106, 7832.

7.4 Publicación 4

Unraveling the Mechanisms of the Selective Oxidation of Methanol to
Formaldehyde in Vanadia Supported on Titania Catalyst

P. González-Navarrete, L. Gracia, M. Calatayud, J. Andrés

Journal of Physical Chemistry C 2010, 114, 6039-6046

Unraveling the Mechanisms of the Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde in Vanadia Supported on Titania Catalyst

P. González-Navarrete,^{†,§,||} L. Gracia,[‡] M. Calatayud,^{*,§,||} and J. Andrés[‡]

MALTA Consolider Team and Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Box 224, 12071 Castelló, Spain, and UPMC Univ Paris 06 and CNRS, UMR 7616, Laboratoire de Chimie Théorique, F-75005 Paris, France

Received: December 4, 2009; Revised Manuscript Received: February 22, 2010

A computational study based on B3LYP calculations was carried out to investigate the kinetic and mechanistic aspects of the selective oxidation of methanol to formaldehyde using titania-supported vanadate as a catalyst model. A complete picture of the possible mechanisms to obtain formaldehyde is given. Statistical mechanics as well as transition state theory (TST) were utilized to determine the rate coefficients and equilibrium constants of the most plausible mechanism. A tetrahedral vanadia containing a methoxy species is found to be the most stable intermediate. The rate-limiting step in the most commonly accepted mechanism is the hydrogen transfer from the tetrahedral methoxy intermediate to the catalyst sites V–O–Ti (46.4 kcal/mol) or V=O (41.0 kcal/mol) via a spin-crossing process. The transition states associated to these steps are biradicaloid. The simultaneous formation of H₂ and formaldehyde can be discarded because it proceeds with a higher energetic barrier of 57.0 kcal/mol. The plausibility of a more reactive site involving fivefold coordinated vanadium species along a H-transfer process with an energetic barrier of 20.1 kcal/mol is discussed. Finally, the dependence of the calculated values of energy barriers for the rate-limiting step on the functional used is analyzed.

1. Introduction

Supported vanadium oxides have been employed as active catalysts for the selective oxidation of methanol to formaldehyde. A number of experimental and theoretical investigations have been carried out in order to understand their reactivity and the kinetic aspects for such catalysts.^{1–17} Experimental studies^{1,3} have determined the specific activity of vanadium which is affected by the composition of the support, playing a key role in the equilibrium adsorption of methanol to form methoxy intermediates through the basicity of the bridging V–O–support bond.^{1,3,18}

The mechanistic and kinetic aspects of selective methanol oxidation suggest that the reaction occurs in two steps.^{1,3,8–11,13} First, the reversible adsorption process takes place (methanol dissociates on one of the V–O–M bonds to form V–OCH₃ intermediate and M–OH). Next, the rate-limiting step involves the hydrogen transfer from the methoxy group toward an oxygen atom of the catalyst, usually considered to be the vanadyl (V=O) oxygen site. Therefore, an accurate description of both the methoxy intermediates and the rate-limiting step is needed to fully understand the catalytic behavior. The traditional picture given for the reaction is the formation of a tetrahedral (pyramidal) methoxy intermediate, followed by the transfer of hydrogen to the vanadyl V=O site. In the present work, we consider for the first time alternative scenarios: a fivefold methoxy intermediate as well as H-transfer process to the bridging (V–O–Ti) site or the direct hydride transfer to a surface hydroxyl group to form H₂.

On the other hand, the kinetics of methanol oxidation to formaldehyde indicates that at low conversions the rate of formaldehyde formation is proportional to the partial methanol pressure. The reaction is zero order in the partial pressure of oxygen independent of the support composition. Thus, the apparent rate can be expressed as the product between the equilibrium adsorption constant of methanol and the rate coefficient for the rate-limiting step. Therefore, it is important to provide accurate values for the energetic barrier of the rate-limiting step obtained from calculations in order to compare with experimental results.

Few theoretical studies are reported in the literature concerning methanol selective oxidation to formaldehyde on vanadate species supported on titania. In particular, Bell and co-workers have analyzed the kinetic and mechanistic aspects of this reaction in isolated vanadate species supported on titania.^{7,9,11,13} In these works, the reactive site has been represented by a tetrahedral VO₄ unit attached to a titanium oxide cluster. Geometries and vibrational frequencies for methanol adsorption were found in reasonable agreement with theoretical and experimental studies. Also, the effect of the support has been analyzed in order to explain the difference in activity of VO_x supported on TiO₂ and SiO₂,¹³ suggesting that the significant difference in activity can be attributed to the presence of oxygen atom defects on the surface of TiO₂ in proximity to the active site. Periodic calculations report the stabilization of dissociated methoxy species on V–O–Ti sites.¹⁹ Those species become less stabilized in the presence of alkali dopants. The titania support plays a major role in the chemical reactivity of a V₂O₅ moiety as found from a conceptual DFT-based reactivity analysis.²⁰ Although alternative models have been proposed,^{21–24} the pyramidal arrangement around the vanadium atom seems to be the most generally assumed. The vibrational frequencies and geometric parameters for the methanol adsorption/dissociation on this model have already been studied in a previous

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: calatayu@lct.jussieu.fr.

[†] Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I.

[‡] MALTA Consolider Team, Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I.

[§] UPMC Univ Paris 06

^{||} CNRS.

work²⁵ where they were found to be in good agreement with experimental^{5,6,9} and theoretical studies.⁷ In the present work, the reactivity of such a model on the selective oxidation of methanol to formaldehyde will be studied.

The aim of this work is twofold: first, to provide a complete view of the possible reaction paths not considered in the literature, and second to study the effect of the calculation method in the value of the rate-limiting step energy barrier. We hope to contribute to understanding the selective methanol oxidation to formaldehyde catalyzed by isolated vanadate species supported on titania.

2. Computational Details

All quantum chemical calculations were performed using the GAUSSIAN 03 code.²⁶ Stationary points on the potential energy surfaces (PESs) were calculated using density functional theory (DFT) employing the hybrid B3LYP^{27–29} functional together with the 6-311G(2d,p)³⁰ basis set in all atoms. This methodology has been utilized in previous works concerning the molecular oxidation of hydrocarbons by VO_2^+ with satisfactory results.^{31–34} The B3LYP functional has been utilized because it is known to provide accurate prediction of equilibrium geometries and energies for minima, but it gives a less accurate prediction for transition states. However, B3LYP has been employed in several works concerning supported catalytic systems.^{7,8,11–13,15} In this context, to determine the accuracy of our B3LYP energies, we have explored the use of the BH&HLYP functional which has been reported to yield transition state energies equivalent to those obtained from second-order Møller–Plesset perturbation theory.^{35,36}

Broken symmetry^{37,38} has been used to calculate the energy of the transition states involving a biradicaloid electronic structure. Unrestricted Kohn–Sham (UKS) equations were utilized to carry out broken-symmetry calculations. The low spin energy E_{ls} of the transition state was obtained by spin projection from broken-symmetry calculation, E_{bs} , and from the triplet calculation, E_{t} , according to the following formula:³⁷

$$E_{\text{ls}} = E_{\text{t}} + 2[E_{\text{bs}} - E_{\text{t}}]/[2 - \langle S^2 \rangle_{\text{bs}}] \quad (1)$$

The $\langle S^2 \rangle_{\text{bs}}$ value corresponds to the total spin operator for the broken-symmetry solution, ranging from 0 when the valence electrons are paired to 1 in the ideal case of noninteracting spin in equivalent orbitals. Although the broken-symmetry UDFT formalism has been questioned,^{39,40} in cases in which $\langle S^2 \rangle_{\text{bs}}$ considerably deviates from 1, it has been employed for calculations of open shell singlet states when the overlap between the open shell orbitals is small.⁴⁰ All the calculations include zero-point vibrational energy corrections for the broken-symmetry potential energy surface, and those were added to the spin projected energies.

Thermodynamic properties were obtained for all species involved in the reaction mechanisms. The Gibbs free energy was computed using the standard equation of statistical mechanics.^{41,42} These calculations were performed at 450 K, the temperature at which methanol oxidation was studied experimentally.⁷ Classical transition state theory (TST) was used to obtain the intrinsic rate constant for methanol oxidation. The scale factor 0.96 was utilized to compute the vibrational partition function for all species. For the determination of rate parameters, some assumptions were made for all species involving the catalyst; that is, the catalyst and the adsorbed species were only assumed with vibrational contributions, whereas for the metha-

nol in gas phase vibrational, translational, and rotational degrees of freedom were considered.

Thus, the apparent first-order coefficient can be expressed according to the following formula:

$$k_{\text{app}} = K_{\text{ads}} k_{\text{rls}} \quad (2)$$

where k_{rls} is the rate-limiting-step and K_{ads} is the equilibrium constant for the methanol adsorption. The methanol adsorption and the limiting-step rate constants can be defined as

$$K_{\text{ads}} = \sigma_{\text{ads}} \frac{q_{\text{ads}}}{q_{\text{MeOH}} q_{\text{S}}} \exp\left(\frac{PV}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta E_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (3)$$

$$k_{\text{rls}} = \sigma_{\text{rls}} \frac{k_{\text{B}} T}{h} \frac{q_{\text{rls}}}{q_{\text{ads}}} \exp(-\Delta E_{\text{rls}}^{\ddagger}/RT) \quad (4)$$

In these equations, q_i is the partition function for the species i and σ_i are the symmetry factors for such steps (in both cases, the factor is 3). ΔE_{ads} and $\Delta E_{\text{rls}}^{\ddagger}$ are the values for the methanol adsorption energy and the limiting-step barrier, respectively. The term $\exp(PV/RT)$ accounts for the volume work, assuming the methanol as an ideal gas. Thus, k_{app} can be expressed as

$$k_{\text{app}} = k_{\text{app}}^0 \exp\left(\frac{-\Delta E_{\text{app}}}{RT}\right) \quad (5)$$

being

$$\Delta E_{\text{app}} = \Delta E_{\text{ads}} + \Delta E_{\text{rls}}^{\ddagger} \quad (6)$$

where ΔE_{app} is the apparent barrier of the reaction rate.

3. Results and Discussion

3.1. Adsorption and Dissociation of Methanol. Experimental studies suggest that the first step of the oxidation mechanism corresponds to the dissociative adsorption of methanol which leads to the formation of methoxy groups on the surface. In order to find a suitable representation of the surface, we have chosen a $\text{OV}(\text{OTiO}_2\text{H})_3$ cluster (see Figure 1). The details of this model and the dissociative adsorption process have been already analyzed in a previous study where we have explored the methanol adsorption²⁵ as well as the nature of chemical bonding between methanol and catalyst. Figure 1 shows the dissociative adsorption energies and Gibbs free energies for two possible scenarios, involving two different methoxy intermediates (Int1 and Int4). Int1 involves a penta-coordinated vanadium atom, while Int4 represents a tetrahedral vanadium atom with one vanadyl group. The most favorable dissociation step corresponds to the exergonic process by V–O–Ti sites with an adsorption energy of $\Delta E = -17.1$ kcal/mol (Int4), whereas the formal dissociation of methanol by vanadyl bonds (Int1) is an endergonic adsorption process of $\Delta E = 5.0$ kcal/mol. Considering a temperature of 450 K, the formation of Int4 methoxy species can be assumed as a quasi-equilibrated process with $\Delta G = -3.5$ kcal/mol. The vibrational analysis and geometric parameters for the methoxy intermediates of this model were found to be in good agreement with experimental and theoretical studies.^{5,6,9,13} The barriers for the formation of Int1 and Int4 are 25.2 and 10.7 kcal/mol,

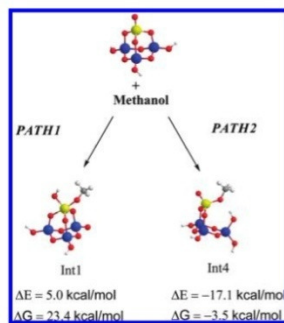


Figure 1. Structures for the methanol adsorption. Int1 is obtained by methanol adsorption on vanadyl bond, whereas Int4 corresponds to adsorption by V–O–Ti site. The ΔG value is calculated at 450 K. Yellow: vanadium atom, blue: titanium atoms, red: oxygen atoms, and white: hydrogen atoms.

respectively (see Figure 6), in favor of the latter as the most stable intermediate.

Thus, the dissociation by V–O–Ti is clearly energetically favored, and it seems to be the most reasonable reaction pathway to carry out the oxidation process. However, despite the lower stability of Int1, where a pentacoordinated vanadium species is considered, we have explored the corresponding oxidation step. It will be shown below that the fivefold coordinated vanadium species lead to less energetic paths in methanol oxidation and might be regarded as a more interesting reactive intermediate.

3.2. Exploration of Reaction Pathways. We have explored four reaction pathways: Path1, Path2, Path2A, and Path2B starting from the methoxy intermediates Int1 for Path1 and Int4 for Path2, Path2A, and Path2B.

Path1 corresponds to the oxidation of the fivefold coordinated intermediate Int1 following a H-transfer process from the methoxy group to the oxygen atom of the V–O–Ti moiety. Path2 represents the methanol oxidation of the tetrahedral species Int4 associated with the hydrogen transfer to the vanadyl oxygen atom, whereas in Path2A the hydrogen transfer is toward

TABLE 1: Relative Energies (in kcal/mol) with respect to Int1 Calculated at the B3LYP Level for Path1 for the Different Structures Located on the PES

structure	OV(OTiO ₃ H) ₃ + methanol	Int1	TS1 ^a	Int2 ^b	Int3 ^b + CH ₂ O
energy	-3.7	0.0	23.9	13.0	18.2
energy + ZPE	-5.0	0.0	20.1	10.5	14.5
ΔG 450 K	-23.4	0.0	21.4	6.5	-4.1

^a Spin-projected energies. ^b Triplet energies.

the O atom of the V–O–Ti site. Finally, we have explored the simultaneous formation of molecular hydrogen and formaldehyde which corresponds to Path2B.

From Path1, the formaldehyde formation takes place through Int1, the pentacoordinated species (see Figure 2). The vanadium atom is bonded to the methoxy group, a hydroxyl group, and three bridging oxygen between vanadium and titanium atoms V–O–Ti. Formaldehyde formation occurs by a hydrogen transfer process from the methoxy group to the bridging coordinated V–O–Ti interface oxygen atom via TS1. The most stable transition state is found on the broken-symmetry surface which indicates the biradicaloid character of this species. The energy barrier is 25.3 kcal/mol, while the expectation value of the total spin operator (S^2) is 0.60. After spin-projection, the barrier is reduced to 20.1 kcal/mol and $\Delta G = 21.4$ kcal/mol (see Table 1), whereas closed shell singlet and triplet barriers were found to be higher in energy: 30.2 and 34.1 kcal/mol, respectively. The most stable product after TS1 corresponds to Int2. It was found in the triplet electronic state, and it was located 10.5 kcal/mol above Int1. Here, the formaldehyde and the hydroxyl group (generated by the hydrogen transfer to the support) interact weakly with the V^{III} (d^2) site. Rather, the hydroxyl group is bonded to one of the titanium atoms of the support. The Ti–OH distance is 1.898 Å, whereas the adjacent bridging oxygen atoms present Ti–OV distances of 1.755 and 1.787 Å, respectively. Finally, formaldehyde desorbs with values of $\Delta E = 4.0$ kcal/mol and $\Delta G = -10.6$ kcal/mol to yield Int3. This final structure represents the reduced catalytic system with two hydroxyl groups on the surface bridging the vanadium and titanium atoms.

To form formaldehyde in Path2, the methoxy group of Int4 (tetrahedral species around vanadium atom) transfers one

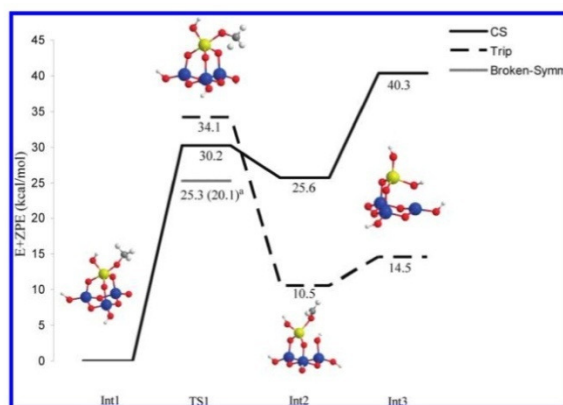


Figure 2. Total energy profiles at the B3LYP/6-311G(2d,p) level for Path1 relative to Int1. ^aSpin-projected energy. CS: closed shell.

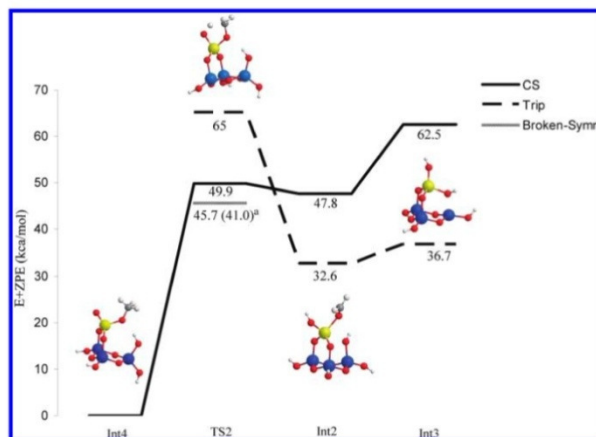


Figure 3. Total energy profiles at the B3LYP/6-311G(2d,p) level for Path2 relative to Int4. ^aSpin-projected energy. CS: closed shell.

TABLE 2: Relative Energies (in kcal/mol) with respect to Int4 Calculated at the B3LYP level for Path2 for the Different Structures Located on the PESs

structure	OV(OTiO ₂ H) ₃ + methanol	Int4	TS2 ^a	Int2 ^b	Int3 ^b + CH ₂ O
energy	17.8	0.0	45.2	34.6	39.7
energy + ZPE	17.1	0.0	41.0	32.6	36.7
ΔG 450 K	3.5	0.0	42.6	33.5	22.9

^a Spin-projected energies. ^b Triplet energies.

hydrogen atom toward the oxygen atom of the vanadyl bond via TS2 (see Figure 3). The most stable transition state is found on the broken-symmetry surface. The energy barrier is 45.7 kcal/mol, while the expectation value of the total spin operator (S^2) is 0.44. After spin-projection, the barrier is reduced to 41.0 kcal/mol and $\Delta G = 42.6$ kcal/mol (see Table 2). The energy barriers on closed shell singlet and triplet states were 49.9 and 65.0 kcal/mol, respectively, which are considerably higher than the broken-symmetry barrier. The formaldehyde elimination and the

reduced catalyst model are achieved in the same way as Path1 via intermediates Int2 and Int3. Both intermediates are found to be 32.6 and 36.7 kcal/mol above Int4, respectively.

Formaldehyde obtained along Path2A (see Figure 4) takes place via hydrogen transfer process from the methoxy group of Int4 to another V—O—Ti interface oxygen atom through TS3. The most stable transition structure is found on the broken-symmetry surface with an energy barrier of 51.2 kcal/mol and an expected value of the total spin operator (S^2) of 0.53. After spin-projection, the barrier is reduced to 46.4 kcal/mol and $\Delta G = 48.3$ kcal/mol (see Table 3), whereas closed shell singlet and triplet barriers are found to be higher in energy (55.6 and 64.9 kcal/mol, respectively). The most stable product after TS3 is found in the triplet electronic state, Int5, and it lies 42.7 kcal/mol above Int4. In Int5, the formaldehyde and the just formed hydroxyl group interact weakly with the V^{III} site, with distances of 1.970 and 2.029 Å, respectively. Finally, formaldehyde desorbs with $\Delta E = 19.1$ kcal/mol and $\Delta G = 3.4$ kcal/mol. This final structure represents the reduced catalytic system with the

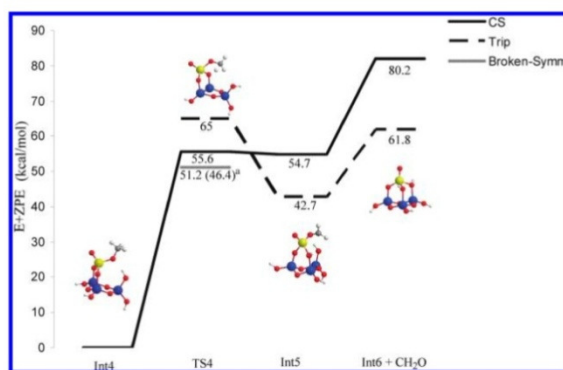


Figure 4. Total energy profiles at the B3LYP/6-311G(2d,p) level for Path2A relative to Int4. ^aSpin-projected energy. CS: closed shell.

Mechanisms of the Selective Oxidation of Methanol

J. Phys. Chem. C, Vol. 114, No. 13, 2010 6043**TABLE 3: Relative Energies (in kcal/mol) with respect to Int4 Calculated at the B3LYP Level for Path2A for the Different Structures Located on the PESs**

structure	OV(O ₂ H) ₃ + methanol	Int4	TS3 ^a	Int5 ^b	Int6 ^b
energy	17.8	0.0	50.7	44.1	64.6
energy + ZPE	17.1	0.0	46.4	42.7	61.8
ΔG 450 K	3.5	0.0	48.3	44.0	47.4

^a Spin-projected energies. ^b Triplet energies.

two hydroxyl groups strongly bonded to the vanadium atom, resembling the pyramidal cluster structure with the vanadyl and the V–O–Ti sites.

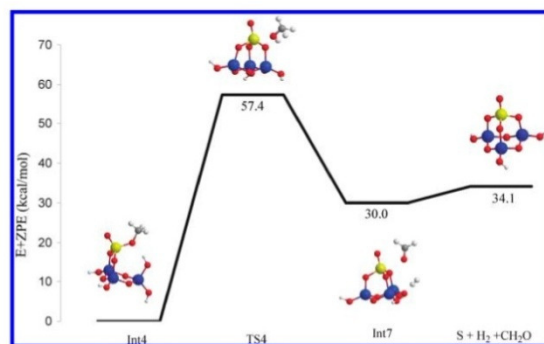
Formaldehyde can be achieved along Path2B in an oxidative dehydrogenation process via TS4 with an energy barrier of 57.4 kcal/mol (see Figure 5). This transition state is associated to a recombination of hydrogen from both methoxy and hydroxyl groups leading to a simultaneous formation of dihydrogen and formaldehyde. TS4 yields to the formation of the Int7 intermediate, which is 30.0 kcal/mol above Int4, where the formaldehyde and molecular hydrogen are weakly bonded to the catalyst. A simultaneous elimination of hydrogen and formaldehyde leads to the supported model catalyst with $\Delta E = 4.1$ and $\Delta G = -16.7$ kcal/mol.

3.3. Comparison among Reaction Pathways. (a) Fivefold or Fourfold Vanadium Intermediate? In order to analyze in detail the feasibility of Path1 versus Path2, the energetic profiles of both routes are shown in Figure 6. In these two paths, the initial step (formation of a reactive complex) and the final step (formaldehyde desorption from intermediate Int2) are identical; the difference arises from the methoxy formation and H-transfer steps. An analysis of the results shows that calculated energetic barriers for the H-transfer step, Path1, present a considerably lower activation barrier than Path2 (20.1 vs 41.0 kcal/mol, respectively; see Tables 1 and 2). This means that if the corresponding intermediate Int1 is achieved, it would rapidly evolve to the products. The species Int1 is thermodynamically less favorable than Int4 (by 22.1 kcal/mol). It is fivefold coordinated (to three O–Ti sites, one OH and one methoxy) and does not possess vanadyl V=O groups. It might be formed in the reaction media by migration of adsorbed methoxy species to V–OH containing sites such as Int2 or Int3. Its formation from direct dissociation of methanol on V=O groups is not likely compared to that of the tetrahedral intermediate (a

calculated barrier of 25.2 kcal/mol for Int1 and 10.7 kcal/mol for Int4; see Figure 6 and ref 25). However, if the Int1 intermediate is formed, even in the unfavorable case of formation from direct dissociation on vanadyl groups, the energy involved in the complete mechanism Path1 would be of $25.1 - (-7.0) = 32.1$ kcal/mol. This value is obtained by subtracting the energy of the lowest point in the path to the highest energy in the path. The value calculated for Path2 is $23.9 - (-17.1) = 41.0$ kcal/mol, which is considerably higher than that for Path1. Moreover, the highest energy to be overcome is very close for Path1 (TS1, 25.2 kcal/mol) and Path2 (TS2, 23.9 kcal/mol). This means that energetically it might be feasible for the system to proceed via two small barriers (Path1) than via a high one (Path2). We conclude that the fivefold coordinated vanadium intermediate is potentially interesting for catalytic reactivity.

(b) Formation of H₂. When considering the oxidation of methanol to formaldehyde in the gas phase, dihydrogen is obtained as the product. The mechanism proceeds via H recombination from the CH₃ and OH groups, and two electrons are thus transferred from the methanol molecule to form H₂. The same reaction occurring on a cluster has been considered in Path2B. The calculated barrier is in this case 57.4 kcal/mol (see Figure 5 and Table 4). The role of the catalyst is here first to dissociate the molecule and second to improve the gas-phase mechanism by stabilizing the transition state, thus reducing the barrier. However, compared to the mechanisms where an electron transfer to the vanadium site takes place, reducing it from V⁵⁺ to V³⁺, this mechanism is not competitive and the production of H₂ should not be observed. Note however that, in the presence of reduced V³⁺ sites, this mechanism might occur since the ability of V³⁺ to withdraw electrons is considerably lower than that for V⁵⁺.

(c) H-Transfer to V=O or to V–O–Ti Groups? Assuming that the most stable intermediate is the tetrahedral species Int4, the subsequent hydrogen transfer to a catalyst oxygen site is the rate-limiting step. The transfer to the vanadyl site V=O costs 41.0 kcal/mol (Path2; see Table 2), while the transfer to the bridging interface V–O–Ti site is 46.4 kcal/mol (Path2A; see Table 3). The difference of ~5 kcal/mol in the rate-limiting step is small, and it might lie within the error of the calculation. In order to check the accuracy of the method used, the functional BH&HLYP has been employed. Besides a decrease of the energy barrier of 10 kcal/mol (see below), the difference of ~5 kcal/mol in favor of the V=O path (Tables 5 and 6) is

**Figure 5.** Total energy profile at the B3LYP/6-311G(2d,p) level for Path2B relative to Int4.

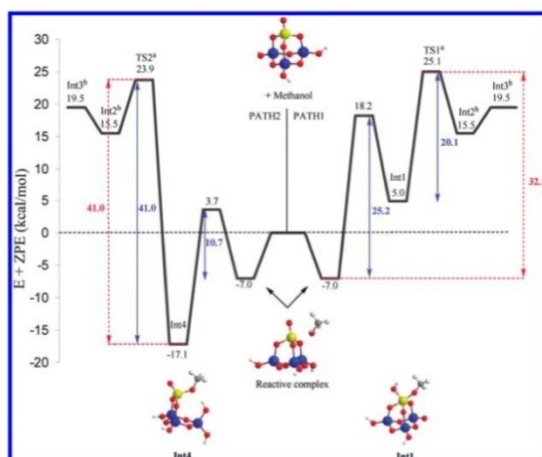


Figure 6. Comparison between Path1 (right) and Path2 (left) energy profiles at the B3LYP/6-311G(2d,p) level, taking as reference the energy of gas-phase methanol + surface model. ^aBroken-symmetry transition states and spin-projected energies. ^bEnergies of triplet intermediates.

TABLE 4: Relative Energies (in kcal/mol) with respect to Int4 Calculated at the B3LYP Level for Path2B for the Different Structures Located on the PESs

structure	OV(OTiO ₂ H) ₃ + methanol	Int4	TS4 ^a	Int7 ^b	S ^c + CH ₂ O + H ₂
energy	17.8	0.0	61.2	36.6	43.8
energy + ZPE	17.1	0.0	57.4	30.0	34.1
ΔG 450 K	3.5	0.0	63.9	27.2	10.5

^a Spin-projected energies. ^b Triplet energies. ^c OV(OTiO₂H)₃ cluster.

TABLE 5: Relative Energies (in kcal/mol) with respect to Int4 Calculated at the BH&HLYP Level for Path2 for the Different Structures Located on the PESs

structure	OV(OTiO ₂ H) ₃ + methanol	Int4	TS2 ^a	Int2 ^b	Int3 ^b + CH ₂ O
energy	18.5	0.0	34.4	29.2	1.9
energy + ZPE	18.0	0.0	30.1	26.5	-1.9
ΔG 450 K	3.6	0.0	32.5	25.4	-16.0

^a Spin-projected energies. ^b Triplet energies.

TABLE 6: Relative Energies (in kcal/mol) with respect to Int4 Calculated at the BH&HLYP Level for Path2A for the Different Structures Located on the PESs

structure	OV(OTiO ₂ H) ₃ + methanol	Int4	TS3 ^a	Int5 ^b	Int6 ^b + CH ₂ O
energy	18.5	0.0	41.3	26.2	31.7
energy + ZPE	18.0	0.0	36.6	24.7	28.3
ΔG 450 K	3.6	0.0	37.8	25.7	13.6

^a Spin-projected energies. ^b Triplet energies.

maintained. Should this difference be significant, the V=O path would be preferred.

(d) **About the Nature of the Transition States.** Finally, let us comment on the electronic structure of TS1, TS2 and TS3. All of them present a biradicaloid character. Sauer et al.⁸ have characterized the biradicaloid species for the first time for vanadium oxides supported on silica. The transition structure

considered, equivalent to TS2, involves the hydrogen transfer toward the vanadyl oxygen site, whereas in TS1 and TS3 it is toward the oxygen atom of the V–O–Ti site. Even though the reaction pathways associated to TS1 and TS3 do not correspond to the most plausible reaction pathways, both were found on the broken-symmetry surface, showing the same biradicaloid nature as TS2. The biradicaloid nature of the transition states is not associated to the presence of vanadyl V=O groups.

3.4. Kinetics and Comparison between the Experimental and Theoretical Results for VO_x/TiO₂ Catalysts. As mentioned previously, the most plausible reaction pathway corresponds to Path2; hence, we have calculated the kinetics data for this route assuming a mechanism which involves a rate-limiting oxidation step preceded by an adsorption equilibrium. Table 7 summarizes all the calculated rate parameters obtained at 450 K, the temperature at which methanol oxidation was studied experimentally,⁹ compared with previous theoretical¹³ and experimental^{1,3,9,43} studies.

Let us first compare the B3LYP results presented in this work and in ref 13. The adsorption energy ΔE_{ads} value for methanol adsorption is -17.1 kcal/mol in this work. Goodrow and Bell¹³ report -15.7 kcal/mol for a similar model without considering surface defects. The small difference in energy with these authors might be due to the change of the basis set. Nevertheless, previous studies^{1,5,9,13,43} have estimated that the most plausible adsorbed species are structures which allow strong H-bonding between the vanadyl bond and the environment. In our model, there is no possibility for such H-bonding interaction, while the model used by Goodrow and Bell¹³ takes into account such interaction. The calculated adsorption energy values predict more exothermic structures than what was observed experimentally (-14.5 and -13.0 kcal/mol; see Table 7).

The corresponding adsorption constant obtained at 450 K was 226 atm⁻¹. Note that all the calculated values underestimate the experimental values for the adsorption constant reported in Table 7, with our values lying between that calculated by

TABLE 7: Comparison of Theoretical and Experimental Results of the Energetics and Rate Parameters for Methanol Oxidation on VO_x/TiO₂ Catalyst

		B3LYP 6-311G(2d,p)	BH&HLYP 6-311G(2d,p)	B3LYP/LANL2DZ (V, Ti) 6-31G* (O, H, C) ^a	exp
adsorption step	ΔE_{ads} (kcal/mol)	-17.1	-18.0	-15.7	-14.5 ^b , -13.0 ^c
	K_{ads}° (atm ⁻¹)	1.00×10^{-6}	4.76×10^{-7}	4.21×10^{-6}	3.36×10^{-3b} , 3.44×10^{-6d}
	K_{ads} (atm ⁻¹)	226	251	178	371 ^b , 301 ^c
rate-limiting step	$\Delta E_{\text{rls}}^{\ddagger}$ (kcal/mol)	41.0	30.1	38.5	30.5 ^b , 30.7 ^d
	k_{rls}° (s ⁻¹)	4.98×10^{12}	2.31×10^{12}	2.63×10^{12}	1.57×10^{11b} , 2.51×10^{12d}
	k_{rls} (s ⁻¹)	6.83×10^{-8}	5.70×10^{-3}	5.26×10^{-7}	2.41×10^{-4b} , 3.10×10^{-3d}
apparent kinetics	ΔE_{app} (kcal/mol)	23.9	12.1	22.8	16 ^b , 15.93 ^c , 21 \pm 1 ^e
	k_{app}° (atm ⁻¹ s ⁻¹)	4.99×10^6	1.10×10^6	1.11×10^7	5.30×10^{6b} , 2.38×10^{6c}
	k_{app} (atm ⁻¹ s ⁻¹)	1.54×10^{-5}	1.43×10^9	9.35×10^{-5}	8.96×10^{-2b} , 4.37×10^{-2c}

^a Reference 13 (not including defect effects). ^b Reference 9. ^c Reference 43. ^d Reference 3. ^e Reference 1.

Goodrow and Bell (178 atm⁻¹)¹³ and the experimental ones by Bronkema et al. (371 atm⁻¹) and Wachs and co-workers (301 atm⁻¹).^{9,43}

As concerns the rate-limiting step, the calculated activation barrier obtained was 41.0 kcal/mol, very close to the value reported by Goodrow and Bell¹³ and clearly overestimating the experimental values around 30.6 kcal/mol. The corresponding kinetic constant k_{rls} strongly underestimates the experimental value. Finally, the apparent energy barrier ΔE_{app} calculated in B3LYP overestimates the experimental values (23.7 kcal/mol in this work, 22.8 kcal/mol in ref 13, and 16–21 kcal/mol in the experiments). However, when the effect of O vacancy is included, the rate parameters improve considerably in comparison with the experimental results.¹³

Since the value of the activation barrier is crucial in the calculation of the kinetic parameters, we have used a different functional in order to obtain more accurate data. The hybrid BH&HLYP functional, which considers different correlation/exchange weights, is found to yield more accurate energetic barriers than those of B3LYP. Indeed, the adsorption energy is more exothermic with BH&HLYP (−18.0 kcal/mol) than with B3LYP (−17.1 kcal/mol), showing that the latter is more appropriate in the description of intermediates. However, the calculated energy barrier with BH&HLYP, 30.1 kcal/mol, is in excellent agreement with the experimental data reported (∼30.6 kcal/mol; see Table 7), improving the values obtained with the B3LYP functional (∼40 kcal/mol). The kinetic parameters derived are in better agreement with the experimental data than those of B3LYP, yielding the same order of magnitude for the kinetic constant k_{rls} but underestimating the apparent energy barrier ΔE_{app} (12.1 kcal/mol vs 16 kcal/mol^{9,43} or 21 kcal/mol¹).

We conclude that the B3LYP results are consistent with previous calculations for similar models, rendering a better description of the stable intermediates, while BH&HLYP leads to more accurate values for energetic barriers.

4. Conclusions

The selective oxidation of methanol on vanadium oxide supported on titania has been studied theoretically in order to give a general overview of this process. The main conclusions obtained are the following.

- Methoxy species are key intermediates in the reaction. The most stable intermediate is a tetrahedral vanadia unit containing a vanadyl group, a methoxy group, and two bridging V–O–Ti sites. A fivefold coordinated vanadia unit is found to be potentially interesting for catalytic reactivity.

- A complete picture of the possible mechanisms has been given. The rate-limiting step in the oxidation mechanisms is found to be the transfer of hydrogen from the methoxy to a catalyst oxygen site V=O (barrier of 41.0 kcal/mol) or to a bridging interface V–O–Ti site (barrier 46.0 kcal/mol). Both paths occur via a spin-crossing process from singlet to triplet potential energy surfaces, involving a two state reactivity (TSR) mechanism,⁴⁴ which is found in several gas-phase reactions described by the DFT approach.^{45–47} Transition states associated with these pathways are biradicaloid and need to be treated by the broken-symmetry approach. The biradicaloid character for the transition structures is not associated with the presence of vanadyl groups.
- The mechanism considering hydrogen recombination yielding H₂ together with formaldehyde presents a barrier of 57.4 kcal/mol. Consequently, H₂ should not be observed when the vanadium site is in its oxidation state +5.
- The kinetic parameters obtained for the most plausible reaction pathways are consistent with those of previous studies. However, the calculation method is found to have a strong impact on the values obtained for the energetic barriers. The BH&HLYP functional considerably improves the treatment of the energetic barrier and yields kinetic parameters in better agreement with the experimental data.

In summary, the theoretical data obtained may provide a helpful tool for the interpretation of the experimental findings of the oxidation of methanol to formaldehyde on a simple supported vanadia cluster model. A greater predictive power in this area will strongly impact as a useful guide for understanding methanol oxidation on catalytic surfaces.

Acknowledgment. This work was supported by the Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) Project CTQ2006-15447-C02-01 and Spanish MALTA-Consolider Ingenio 2010 Program (Project CSD2007-00045). P.G-N is grateful to the MEC for a doctoral FPI fellowship. The authors are also grateful to the Servei d'Informàtica, Universitat Jaume I, CCRE and GENCI-CINES-IDRIS (France) for computational facilities.

Supporting Information Available: Additional file containing all the minimum energies structures and transition states in Cartesian coordinates of the most relevant species involved in all reaction pathways explored. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- (1) Deo, G.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **1994**, *146*, 323–334.
- (2) Deo, G.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **1994**, *146*, 335–345.
- (3) Burcham, L. J.; Wachs, I. E. *Catal. Today* **1999**, *49*, 467–484.
- (4) Wachs, I. E.; Briand, L. E.; Jehng, J. M.; Burcham, L.; Gao, X. T. *Catal. Today* **2000**, *57*, 323–330.
- (5) Burcham, L. J.; Briand, L. E.; Wachs, I. E. *Langmuir* **2001**, *17*, 6164–6174.
- (6) Burcham, L. J.; Briand, L. E.; Wachs, I. E. *Langmuir* **2001**, *17*, 6175–6184.
- (7) Khaliullin, R. Z.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7832–7838.
- (8) Döbler, J.; Pritzsche, M.; Sauer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10861–10868.
- (9) Bronkema, J. L.; Leo, D. C.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14530–14540.
- (10) Bronkema, J. L.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 420–430.
- (11) Goodrow, A.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14753–14761.
- (12) Rozanska, X.; Fortrie, R.; Sauer, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6041–6050.
- (13) Goodrow, A.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13204–13214.
- (14) Romanyshyn, Y.; Guimond, S.; Kühlenbeck, H.; Kaya, S.; Blum, R. P.; Niehus, H.; Shaikhutdinov, S.; Simic-Milosevic, V.; Nilius, N.; Freund, H. J.; Ganduglia-Pirovano, M. V.; Fortrie, R.; Dobler, J.; Sauer, J. *Top. Catal.* **2008**, *50*, 106–115.
- (15) Rozanska, X.; Sauer, J. *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 2223–2229.
- (16) Banares, M. A.; Alemany, L. J.; Jimenez, M. C.; Larrubia, M. A.; Delgado, F.; Granados, V. L.; Martinez-Arias, A.; Blasco, J. M.; Fierro, J. L. G. *J. Solid State Chem.* **1996**, *124*, 69–76.
- (17) Banares, M. A.; Wachs, I. E. *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 359–380.
- (18) Korhonen, S. T.; Banares, M. A.; Fierro, J. L. G.; Krause, A. O. I. *Catal. Today* **2007**, *126*, 235–247.
- (19) Calatayud, M.; Minot, C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6411–6417.
- (20) Calatayud, M.; Tielens, F.; De Proft, F. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *456*, 59–63.
- (21) van Lingen, J. N. J.; Gijzen, O. L. J.; Weckhuysen, B. M.; van Lenthe, J. H. *J. Catal.* **2006**, *239*, 34–41.
- (22) Calatayud, M.; Mguig, B.; Minot, C. *Surf. Sci.* **2003**, *526*, 297–308.
- (23) Calatayud, M.; Minot, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15679–15685.
- (24) Calatayud, M.; Mguig, B.; Minot, C. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 29–37.
- (25) Gracia, L.; González-Navarrete, P.; Calatayud, M.; Andres, J. *Catal. Today* **2008**, *139*, 214–220.
- (26) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (27) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (28) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- (29) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- (30) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- (31) Gracia, L.; Polo, V.; Sambrano, J. R.; Andres, J. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1808–1816.
- (32) Gracia, L.; Sambrano, J. R.; Andrés, J.; Beltrán, A. *Organometallics* **2006**, *25*, 1643.
- (33) Gracia, L.; Sambrano, J. R.; Andrés, J.; Safont, V. S.; Beltrán, A. *Organometallics* **2004**, *23*, 730.
- (34) Gracia, L.; Sambrano, J. R.; Safont, V. S.; Calatayud, M.; Beltrán, A.; Andrés, J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3107.
- (35) Truong, T. N.; Duncan, W. T.; Bell, R. L. In *Chemical applications of density-functional theory*; Laird, B. B., Ross, R. B., Ziegler, T., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1996.
- (36) Ryder, J. A.; Chakraborty, A. K.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6998–7011.
- (37) Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, P. R.; Malrieu, J. P. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7860–7866.
- (38) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737–5743.
- (39) Gräfenstein, J.; Hjerpe, A. M.; Kraka, E.; Cremer, D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1748.
- (40) Gräfenstein, J.; Kraka, E.; Filatov, M.; Cremer, D. *Int. J. Mol. Sci.* **2002**, *3*, 360–394.
- (41) Ochterski, J. W. *Thermochemistry in Gaussian*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2000.
- (42) McQuarrie, D. A. *Statistical thermodynamics*; Harper & Row: New York, 1973.
- (43) Burcham, L. J.; Badlani, M.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **2001**, *203*, 104–121.
- (44) Schröder, D.; Shaik, S.; Schwarz, H. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139–145.
- (45) Poli, R. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4291–4304.
- (46) Poli, R.; Harvey, J. N. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 1–8.
- (47) González-Navarrete, P.; Coto, P. B.; Polo, V.; Andres, J. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7189–7196.

JP911528Q

7.5 Publicación 5

Making Hydrogen from Methanol in Reduced Vanadium Oxide Supported
on Titania Catalyst. A Density Functional Theory Study

P. González-Navarrete, M. Calatayud, J. Andrés

En Preparación para Journal of Physical Chemistry C

Making Hydrogen from Methanol in Reduced Vanadium Oxide Supported on Titania Catalyst. A Density Functional Theory Study

P. González-Navarrete^{1,2,3}, M. Calatayud^{2,3}, J. Andrés¹

¹Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I. Box 224, 12071 Castelló, Spain.

²UPMC Univ Paris 06, UMR 7616, Laboratoire de Chimie Théorique, F-75005, Paris, France

³CNRS, UMR 7616, Laboratoire de Chimie Théorique, F-75005, Paris, France.

Abstract

A density functional theory study has been carried out in order to investigate the mechanistic aspects of the methanol dehydrogenation by reduced vanadium oxide supported on titania. A complete scenario is presented exploring several methanol adsorption sites on the surface. The principal products obtained are H₂ and formaldehyde. The presence of intermediates such as hydrides and methoxides has been considered on the reaction pathways. The methanol adsorption is found to be a process both kinetically and thermodynamically feasible on V-O-Ti and V=O sites. However, methanol adsorption yielding hydride intermediates is found less favorable. The formation of H₂ is associated to the presence of reduced vanadium oxide catalysts.

1. Introduction

Transition metal oxides are widely used both as catalysts and catalytic supports playing an important role in industrial oxidation reactions. In recent years there has been a strong interest in obtaining a fundamental understanding of the behaviour of mixed-metal oxide catalysts.^[1-4] Mixed-metal oxides are active catalysts for the selective hydrogenation and isomerisation of olefins, the water–gas shift reaction, the dehydrogenation of alcohols, the oxidation of CO and alkanes, NO reduction, SO₂ destruction, photolysis of water, etc.^[3, 5]

The dehydrogenation of methanol is of considerable interest from an academic and an industrial viewpoint due to its importance in many practical applications. For example, methanol is generally used in industry as a fuel, solvent, and raw material for producing chemicals and other materials, such as direct methanol fuel cells; in particular, the transformation of methanol to hydrogen by reforming, allows to consider methanol as a renewable alternative to petroleum-based hydrocarbons, thus opening the door for a possible future “methanol economy”.^[6] In addition, methanol has been widely studied and utilized as a smart chemical probe molecule in order to establish the fundamental structure-activity relationships for metal oxide catalysts.^[7-9]

Extensive research efforts have been made both experimentally and theoretically to search for suitable catalysts to enhance the chemical process.^[10, 11] In this respect, gas-phase experiments combined with theoretical works have provided a wealth of information of elementary steps and intermediates for various catalytic reactions.^[12, 13] In general, metal–oxide catalysts are more complex than conventional metal catalysts because they can terminate with multiple surface functionalities and expose cations in multiple oxidation states.^[1, 3, 14-16] Vanadium is an example of such complex behaviour. Several experimental and theoretical investigations have previously been carried out to quantify the number of surface active sites, understanding their structure/reactivity correlations, and also the kinetic aspects of methanol oxidation to formaldehyde.^[17-38] In those previous studies the catalytic system contains a supported vanadium +V species; oxidative dehydrogenation takes place by means of electron transfer from the methanol toward catalyst reducing the vanadium to +III oxidation state. Alternatively, gas-phase cluster studies have been previously carried out both theoretically and experimentally for the same reaction.^[39, 40] It is reported that, VO⁺ clearly prove the operation of a 1,2-elimination to produce formaldehyde and hydrogen without changing the +III oxidation

state of the vanadium site.^[39, 41] However, the influence of formal oxidation state and the reactivity of isolated functional groups that form the active sites are still unexplored on supported vanadium catalysts. In the present study, we explore the chemical reactivity for the dehydrogenation of methanol in reduced vanadium oxides supported on titania catalyst. In addition, we will compare the results with full oxidized supported vanadium catalysts, which highlight the role of electronic and geometric factors on reactivity.

This article is organized as follows. Section 2 is devoted to the computational details and model systems used. Results are presented and discussed in Section 3, whereas the summary and the conclusions are presented in Section 4.

2. Computational Details and Model Systems

All the quantum chemical calculations were performed using the Gaussian 03 code.^[42] Stationary points on the potential energy surfaces (PESs) were calculated using density functional theory (DFT) employing the hybrid B3LYP^[43-45] functional together with the 6-311G(2d,p)^[46] basis set in all atoms. Previous theoretical studies of isolated vanadates supported on titania^[30, 36] have been performed employing the pseudo-potential on metal atoms. However the use of an all-electron basis set renders more accurate results regarding energetic and geometry than the use of pseudo-potentials.^[47, 48] We have already applied this level of theory to calculate molecular mechanisms on selective methanol oxidation to formaldehyde on hydrated and supported isolated vanadates,^[28, 38] therefore we are confident with the data calculated at this computing level for this type of reaction. We optimized local minima corresponding to the reactant complex, reaction intermediates, final complex, other fragment species, and the corresponding frequencies. Thermodynamic properties were obtained for all species involved in the reaction mechanisms. The Gibbs free energy was computed using the standard equations of statistical mechanics.^[49, 50] These calculations were performed at 373 °K, the temperature at which methanol oxidation was studied experimentally.

Gas phase clusters whose bonding and reactivity can be well interpreted by both experimental and theoretical methods are considered to be ideal model systems for local active sites of condensed-phase catalysts.^[12, 51-54] As a result, small transition metal oxides clusters may well be effective models of real surface species or active sites over

the bulk transition metal oxides materials,^[55, 56] providing a conceptual framework for modifying or controlling the chemical properties of mixed-metal oxides and for engineering industrial catalysts.

Based on a similar model to that used to represent isolated vanadate species supported on titania,^[57] our catalytic representation corresponds to a TiO₂-supported vanadium oxide, where vanadium oxide contains a terminal vanadyl bond (V=O), and three bridging oxygen atoms (V–O–Ti sites). Two hydrogen atoms are added to the model (V–OH–Ti sites), see Figure 1. In this model the vanadium site possesses an oxidation state of V³⁺ in a tetrahedral environment, and a triplet electronic ground state. Although alternative models have been proposed on supported isolated vanadate species^[25, 35] the pyramid arrangement seems to be the most generally assumed and therefore we have considered it to carry out our calculations.

3. Results and Discussion

Several reaction pathways have been explored in order to unravel the mechanistic aspects of methanol dehydrogenation on reduced vanadium oxides. The principal products obtained in all reactions mechanisms explored were H₂ and formaldehyde. Thus, in the present work we have considered different methanol adsorption sites as well as the presence of hydride intermediates along the reaction coordinate. In this sense, previous theoretical studies have already been carried out by some of us^[28, 38] where the simultaneous formation of H₂ and formaldehyde has been studied on supported and hydrated isolated vanadates; however those proceeded with a higher energetic cost. Therefore, herein we compare the reactivity of those catalytic systems and we investigate the role of the formal charge on vanadium site (V⁵⁺/V³⁺) on the reaction mechanisms which involve an oxidative dehydrogenation process on a supported model.

3.1 Dissociation and adsorption of Methanol

It is well known that the interaction of one methanol molecule with the catalyst surface is favorable^[19, 21] and it can be associated to weak electrostatic interactions between the vanadium site (acidic) and the oxygen atom of methanol molecule (basic).^[57] Thus, in our model the interaction methanol-surface yields to the formation

of two adduct complexes, M0 and M3, with geometric parameters similar to separated reactants, except for C-O and O-H bonds, since they are slightly elongated compared with free methanol. This interaction methanol-catalyst takes place mainly between the hydroxyl group of methanol and V-O-Ti site for M0 and vanadyl bond for M3 (See Figures 3 and 5, respectively). The formation of these adducts is favorable by 19.0 and 16.3 kcal/mol, respectively. For the activation of O-H bond, proton transfer from hydroxyl group of methanol either toward V-O-Ti site or vanadyl bond takes place, with dissociation barriers of 6.8 and 13.2 kcal/mol, via the transition states TS0 and TS2, respectively. The methanol dissociation yields to the formation of V-OCH₃ species, M1 and M4, with exothermic adsorption energies of -15.2 and -32.5 kcal/mol, respectively (See Figure 2). Considering a temperature of 373 K, the ΔG values for the formation of M1 and M4 are -1.2 and -19.4 kcal/mol, respectively. Previous theoretical studies have reported methanol adsorption energies on isolated vanadates supported on titania which range ~ -16 kcal/mol^[28, 30], whereas in our reduced vanadium catalytic system the adsorption energy ranges between -15.2 and -32.5 kcal/mol depending on the adsorption sites. In addition, the methanol dissociation on V⁺³ catalyst takes place with barriers significantly lower (6.8 – 13.2 kcal/mol) than those found on V⁺⁵ catalyst (10.7 – 25.2 kcal/mol).^[28] Consequently, the methanol adsorption step varies considerably as function of vanadium formal charge. While the adsorption process is both kinetically and thermodynamically favorable by V-O-Ti and V=O sites on V⁺³ catalyst, the methanol dissociation on supported vanadates species is experimentally suggested through V-O-Ti sites.^[23, 37, 58] The methanol adsorption by V=O sites on isolated vanadates has been discarded because it is an endothermic process yielding fivefold coordinated methoxy-intermediates.^[57] Recently, some of us have shown that those fivefold species are found to be potentially interesting for catalytic reactivity.^[28] Therefore, the formation of methoxy intermediates in reduced vanadium catalyst favorable.

Alternatively, another possibility of methanol adsorption has been explored, which consists in the formation of a hydride-methoxy intermediate, M7 (see Figure 9). The formation of this intermediate is carried out by means of proton transfer from hydroxyl group of methanol toward vanadium site. Thus, a hydride group appears formally bonded to the vanadium atom with a distance of 1.633 Å. This process is also thermodynamically favorable with methanol adsorption energy of -20.4 kcal/mol and $\Delta G = -6.7$ kcal/mol at 373 °K (See Figure 2). However, the dissociation barrier of 32.4

kcal/mol associated to the formation of M7 is significantly higher than the previous methanol adsorption steps viewed. In addition, the most stable hydride intermediate has been found in singlet electronic state due to change of the formal charge of vanadium atom $V^{3+} \rightarrow V^{5+}$, being a typical two state reactivity (TSR) scenario.^[59] The triplet hydride structure is calculated to be 33.6 kcal/mol higher than singlet one. In this sense, the formation of hydride-V-OCH₃ regarding V-OCH₃ species is expected to be kinetically less favorable, nevertheless the stability of M1 and M7 are in the same range, being even more stable the hydride intermediate by 5.2 kcal/mol. Thus, hydride-methoxy intermediate may be considered as a potential species in processes of methanol adsorption on reduced vanadium oxides. Recently the presence of hydride intermediates in reactions involving bare metal atoms with methanol has been reported by Zhou et al.^[60] where spontaneous hydrogen production has been achieved at cryogenic temperatures. Also Schwarz and co-workers have studied the gas-phase dehydrogenation of methanol with mononuclear vanadium-oxide cations.^[39]

In consequence, the dissociation of methanol both by V=O bond and V-O-Ti sites is clearly favored, and might be considered as reasonable steps to carry out the methanol dissociation. Even the methanol adsorption by the vanadium atom yielding hydride intermediates could be taken into account as a feasible reaction channel as well.

3.2 Exploration of reaction paths

To understand the whole dehydrogenation process on reduced vanadium oxide cluster supported on titania, we have explored three reaction pathways: Path A, Path B1, and Path B2, starting from the methanol and the catalytic system as reference.

Path A involves two steps: first, methanol adsorption by means V-O-Ti site to yield M1, and a second step which proceeds via H recombination from the CH₃ and OH groups of support. Thus, two electrons are transferred from the methanol molecule to form H₂. In consequence, the vanadium site does not undergo a change in its formal charge and the system remains on triplet electronic state. As a result, the role of the catalyst is first to dissociate the methanol molecule and second to improve the gas phase mechanism by stabilizing the transition state. In this sense, the second step of Path A takes place via TS1 with an activation barrier of 36.4 kcal/mol. TS1 connects to M1 with the product-complex M2. This intermediate is calculated to be 17.2 kcal/mol lower

than TS1. In its structure, H₂ interacts with the oxygen atom of vanadyl bond whereas the interaction of formaldehyde is principally between the oxygen of carbonyl bond and the vanadium atom. The intermediate M2 presents two OH groups around the vanadium atom which are bonded to their respective titanium atoms and one bridging oxygen which connects the support with the vanadyl bond. Finally, formaldehyde and H₂ desorb with values of $\Delta E = 13.0$ kcal/mol and $\Delta G = -7.1$ kcal/mol.

Path B1 contemplates firstly the methanol dissociation by vanadyl bonds to form M4. Later, the formation of H₂ and formaldehyde is reached by means of hydride transfer from the adsorbed methoxy group toward the hydrogen atom of the recently OH group formed by the methanol adsorption on the V=O site, via TS3. This step is associated to an activation barrier of 53.5 kcal/mol. Thus, the combination between OH group and the CH₃ group yield to the H₂ and formaldehyde formation, recuperating the vanadyl bond. Later, TS3 yields to the formation of the product-complex M2 as Path A. M2 is calculated to be 17.0 kcal/mol lower than TS3. However, if one compares the relative energy of TS3 and TS1 regarding separated reactants (see Figure 4 and 6), one can appreciate that those are practically the same even though both the transition states present different structures. Therefore, the simultaneous formation of H₂ and formaldehyde might take place independently both on the Path A and Path B1.

On Path B2, the methanol dissociation takes place as Path B1, however the formation of H₂ and formaldehyde is achieved by means of hydride transfer from the CH₃ group toward one of the OH group from support via TS4 (see Figure 7). This step has associated an activation barrier of 36.0 kcal/mol. TS4 is calculated to be 3.5 kcal/mol lower than separated reactants as shown in Figure 8. As consequence, Path B2 would be both kinetically and thermodynamically favored regarding the others mechanisms. Later, TS4 yields to the product-complex M5 which possesses a formaldehyde molecule interacting weakly with the catalytic system, whereas H₂ molecule is found away from the active sites interacting with the OH group bonded to the titanium atom. This product-complex is calculated to be 25.0 kcal/mol lower than TS4, and its stability is significantly larger than M2 (32.5 kcal/mol more stable) with geometries quite different (see Figure 3 and 7). For example, M5 possesses two bridging oxygen which connect the OH-V moiety to the titanium, nevertheless the vanadyl bonds are not present in the catalytic system. Finally the formaldehyde and H₂ desorb with $\Delta E = 20.2$ kcal/mol and $\Delta G = -15.9$ kcal/mol. This result improves

considerably the energetic cost to obtain simultaneously H_2 and formaldehyde regarding later described mechanisms.

4) Preliminary Conclusions

The present theoretical work adds a new insight into the gas phase mechanisms of the dehydrogenation of methanol on reduced vanadium oxides supported. The results show that the methanol adsorption on V^{3+} systems sites is thermodynamically favourable. The methanol dissociation on these sites yields to stable $V-OCH_3$ intermediates. The methanol adsorption to lead to hydride intermediates is kinetically less favourable although potentially interesting for catalytic reactivity. A reaction path to obtain H_2 and formaldehyde is found to proceed below the reference energy. To confirm our theoretical results, experimental studies are being carried out in collaboration with the Professor Bañares' group (from CSIC, Madrid), where preliminary results show that i) it is possible to obtain H_2 from vanadium oxides catalysts and ii) larger amounts of H_2 are formed in the presence of reduced vanadium compared to oxidized catalysts. Thus, the accomplishment of this work needs further experimental works in order to verify ours hypothesis.

5) Acknowledgments

Financial support from *Ministerio de Ciencia e Innovación* (MICINN) for projects CTQ2006-15447-C02-01 and CTQ2009-14541-C02, and Generalitat Valenciana for *Prometeo/2009/053* project is gratefully acknowledged. P. G-N is grateful to the MEC for a doctoral FPI fellowship. The authors are also grateful to the Servei d'Informàtica, Universitat Jaume I, DSI-CCRE and GENCI-IDRIS (grants x2010082131 and x2010081548) for computational facilities.

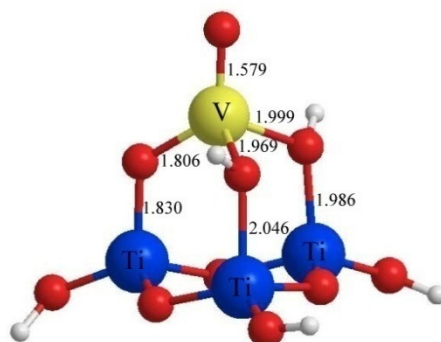


Figure 1. Model for the reduced vanadium oxide species supported on TiO_2 catalyst. Distances in angstrom.

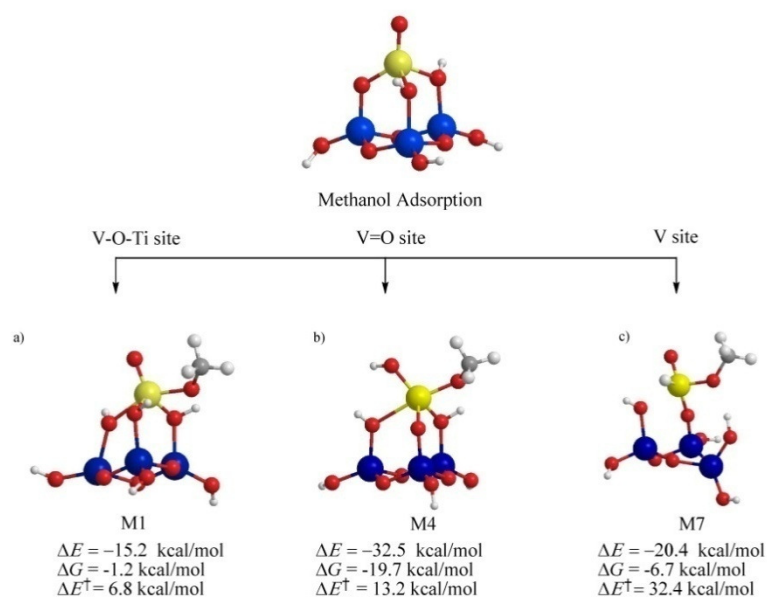


Figure 2. Structures at B3LYP/6-311G(2d,p) level for the methanol adsorption on a) V-O-Ti site b) V=O site c) vanadium site. The ΔG values are calculated at 373 °K.

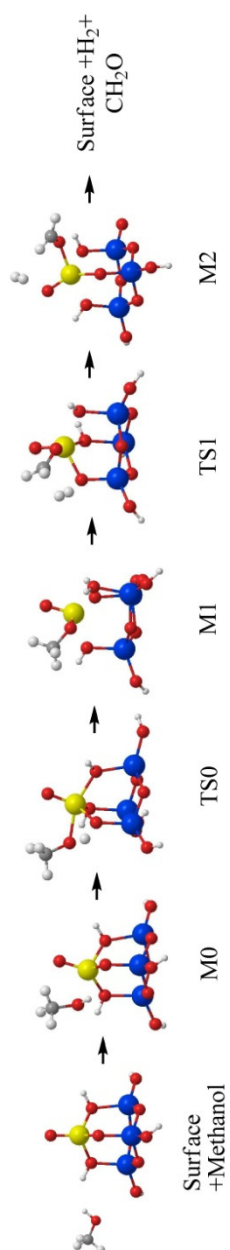


Figure 3 Relevant geometries obtained at B3LYP/6-311G(2d,p) level for Path A

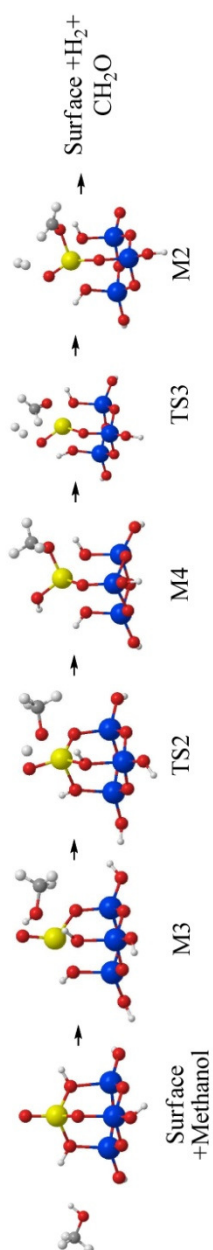


Figure 5 Relevant geometries obtained at B3LYP/6-311G(2d,p) level for Path B1

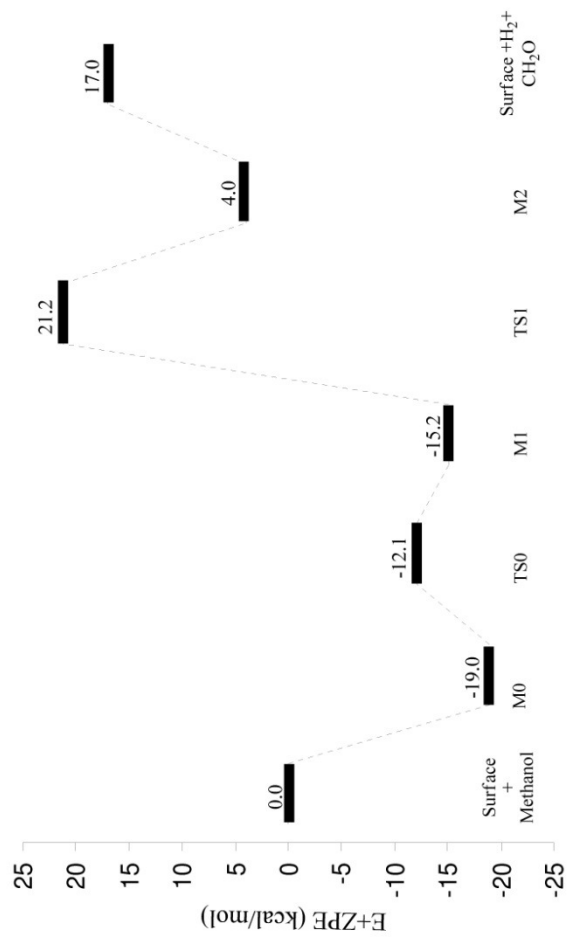


Figure 4. Total energy profiles at the B3LYP/6-311G(2d,p) level for Path A relative to the entrance channel Surface + Methanol.

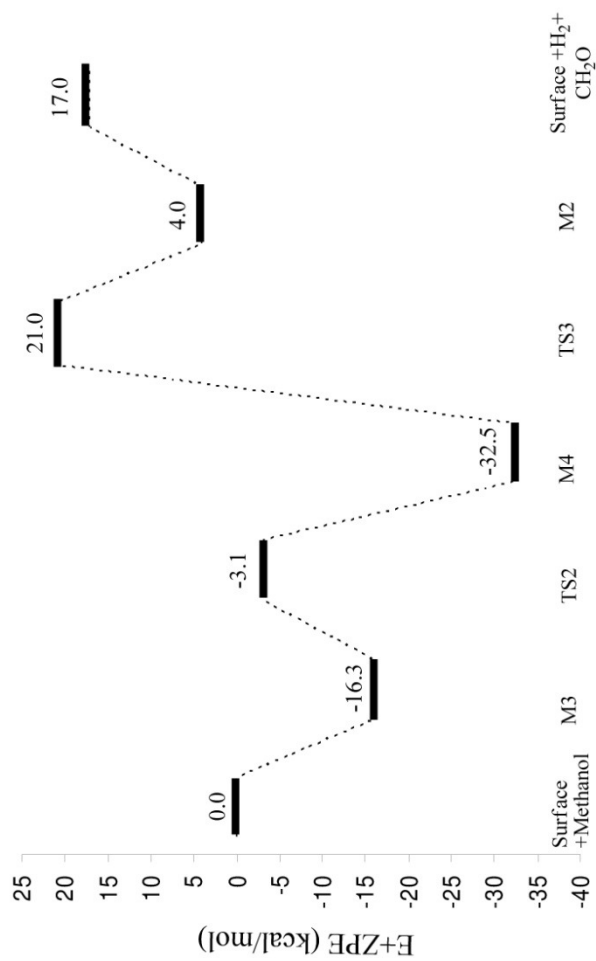


Figure 6. Total energy profiles at the B3LYP/6-311G(2d,p) level for Path B1 relative to the entrance channel Surface + Methanol.

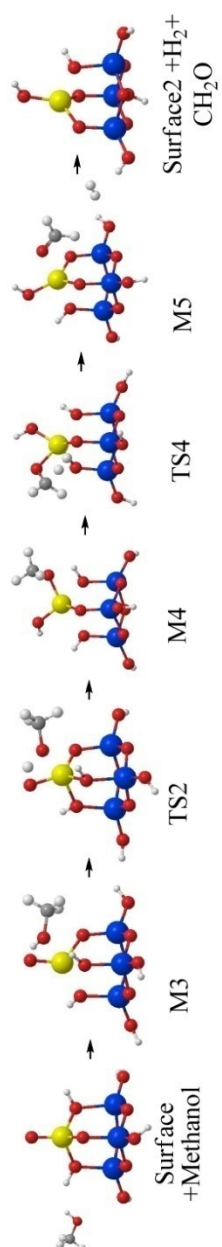


Figure 7 Relevant geometries obtained at B3LYP/6-311G(2d,p) level for Path B2

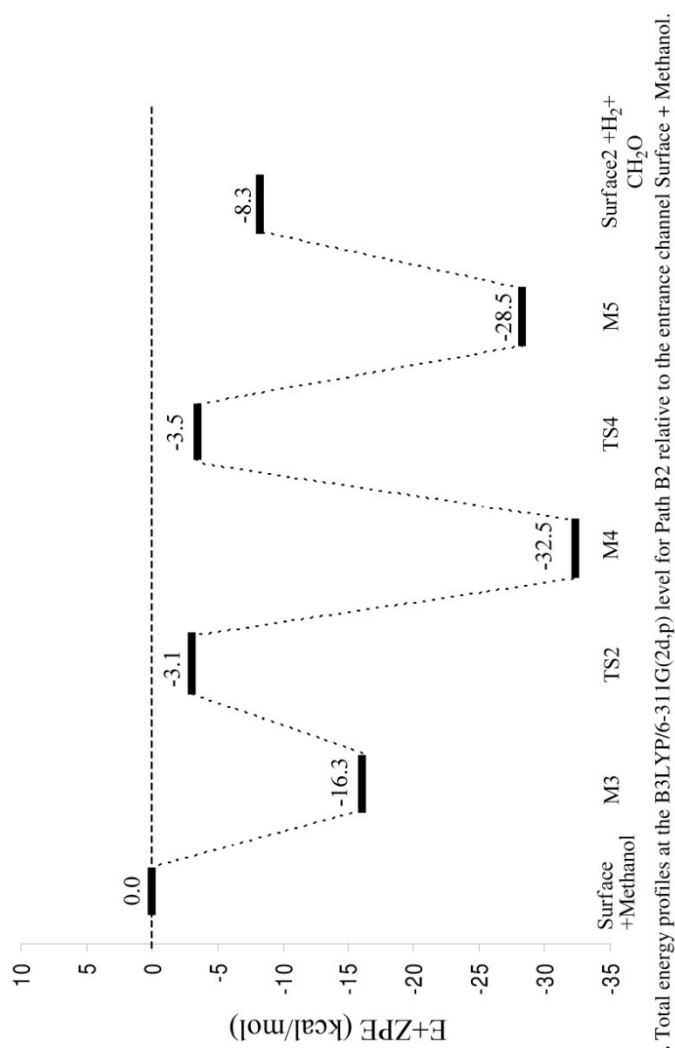


Figure 8. Total energy profiles at the B3LYP/6-311G(2d,p) level for Path B2 relative to the entrance channel Surface + Methanol.

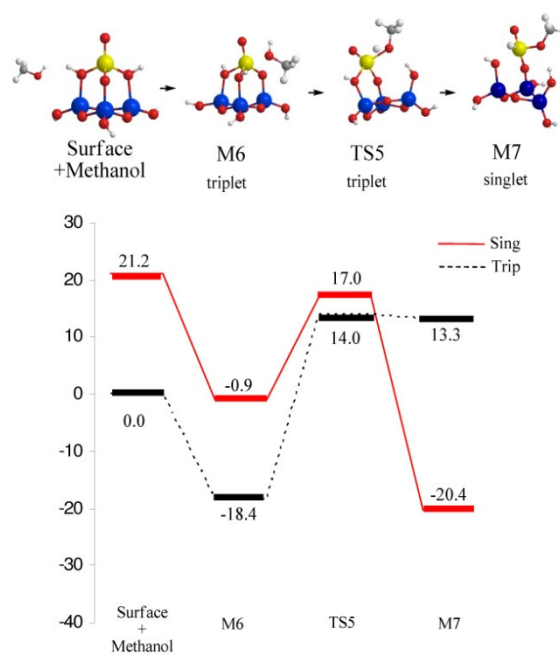


Figure 9. Relevant geometries obtained at B3LYP/6-311G(2d,p) level and energy profile for the methanol adsorption on vanadium site.

6) References

- [1] E. L. Lee, I. E. Wachs, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 20418.
- [2] S. Lee, G. W. Zajac, D. W. Goodman, *Topics in Catalysis* **2006**, *38*, 127.
- [3] I. Muylaert, P. Van Der Voort, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 2826.
- [4] E. Ozensoy, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Journal of Catalysis* **2006**, *243*, 149.
- [5] J. A. Rodriguez, D. Stacchiola, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 9557.
- [6] G. A. Olah, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 2636.
- [7] M. Badlani, I. E. Wachs, *Catalysis Letters* **2001**, *75*, 137.
- [8] G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, *Selective oxidation by heterogeneous catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**.
- [9] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catalysis Today* **2003**, *78*, 25.
- [10] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 37.
- [11] J. K. Nørskov, C. H. Christensen, *Science* **2006**, *312*, 1322.
- [12] D. K. Bohme, H. Schwarz, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 2336.
- [13] J. Roithova, D. Schroder, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 1170.
- [14] S. Agnoli, C. Castellarin-Cudia, M. Sambì, S. Surnev, M. G. Ramsey, G. Granozzi, F. P. Netzer, *Surface Science* **2003**, *546*, 117.
- [15] S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, *Progress in Surface Science* **2003**, *73*, 117.
- [16] I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, *Applied Catalysis a-General* **1997**, *157*, 67.
- [17] M. A. Banares, I. E. Wachs, *Journal of Raman Spectroscopy* **2002**, *33*, 359.
- [18] J. L. Bronkema, A. T. Bell, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 420.
- [19] J. L. Bronkema, D. C. Leo, A. T. Bell, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14530.
- [20] L. J. Burcham, L. E. Briand, I. E. Wachs, *Langmuir* **2001**, *17*, 6164.
- [21] L. J. Burcham, L. E. Briand, I. E. Wachs, *Langmuir* **2001**, *17*, 6175.
- [22] L. J. Burcham, I. E. Wachs, *Catalysis Today* **1999**, *49*, 467.
- [23] G. Deo, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* **1994**, *146*, 323.
- [24] G. Deo, I. E. Wachs, *Journal of Catalysis* **1994**, *146*, 335.
- [25] X. L. Ding, W. Xue, Y. P. Ma, Y. X. Zhao, X. N. Wu, S. G. He, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 3161.
- [26] J. Dobler, M. Pritzsche, J. Sauer, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10861.
- [27] M. Faraldos, M. A. Banares, J. A. Anderson, H. C. Hu, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, *Journal of Catalysis* **1996**, *160*, 214.
- [28] P. Gonzalez-Navarrete, L. Gracia, M. Calatayud, J. Andres, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 6039.
- [29] A. Goodrow, A. T. Bell, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14753.
- [30] A. Goodrow, A. T. Bell, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 13204.
- [31] A. Goodrow, A. T. Bell, M. Head-Gordon, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 19361.
- [32] R. Z. Khaliullin, A. T. Bell, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 7832.
- [33] Y. Romanyshyn, S. Guimond, H. Kühlenbeck, S. Kaya, R. P. Blum, H. Niehus, S. Shaikhutdinov, V. Simic-Milosevic, N. Nilius, H. J. Freund, M. V.

- Ganduglia-Pirovano, R. Fortrie, J. Dobler, J. Sauer, *Topics in Catalysis* **2008**, 50, 106.
- [34] X. Rozanska, J. Sauer, *International Journal of Quantum Chemistry* **2008**, 108, 2223.
- [35] J. N. J. van Lingen, O. L. J. Gijzerman, B. M. Weckhuysen, J. H. van Lenthe, *Journal of Catalysis* **2006**, 239, 34.
- [36] W. C. Vining, A. Goodrow, J. Strunk, A. T. Bell, *Journal of Catalysis* **2010**, 270, 163.
- [37] I. E. Wachs, L. E. Briand, J. M. Jehng, L. Burcham, X. T. Gao, *Catalysis Today* **2000**, 57, 323.
- [38] P. Gonzalez-Navarrete, L. Gracia, M. Calatayud, J. Andres, *Journal of Computational Chemistry* **2010**, 31, 2493.
- [39] M. Engeser, D. Schroder, H. Schwarz, *Chemistry-a European Journal* **2005**, 11, 5975.
- [40] S. Feyel, L. Scharfenberg, C. Daniel, H. Hartl, D. Schroder, H. Schwarz, *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 3278.
- [41] E. F. Fialko, A. V. Kikhtenko, V. B. Goncharov, *Organometallics* **1998**, 17, 25.
- [42] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [43] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, 38, 3098.
- [44] A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 5648.
- [45] C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, 37, 785.
- [46] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *Journal of Chemical Physics* **1984**, 80, 3265.
- [47] T. Borowski, W. Szczepanik, M. Chruszcz, E. Broclawik, *International Journal of Quantum Chemistry* **2004**, 99, 864.
- [48] E. Jakubikova, E. R. Bernstein, *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111, 13339.
- [49] D. A. McQuarrie, *Statistical thermodynamics*, Harper & Row, New York, **1973**.
- [50] J. W. Ochterski, *Thermochemistry in Gaussian*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2000**.
- [51] B. de Bruin, P. H. M. Budzelaar, A. W. Gal, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43, 4142.
- [52] T. Waters, G. N. Khairallah, S. A. S. Y. Wimala, Y. C. Ang, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, *Chemical Communications* **2006**, 4503.
- [53] W. Xue, Z. C. Wang, S. G. He, Y. Xie, E. R. Bernstein, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 15879.

- [54] K. A. Zemski, D. R. Justes, A. W. Castleman, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 6136.
- [55] P. B. Armentrout, *Annual Review of Physical Chemistry* **2001**, *52*, 423.
- [56] R. A. J. O'Hair, G. N. Khairallah, *Journal of Cluster Science* **2004**, *15*, 331.
- [57] L. Gracia, P. Gonzalez-Navarrete, M. Calatayud, J. Andres, *Catalysis Today* **2008**, *139*, 214.
- [58] S. T. Korhonen, M. A. Banares, J. L. G. Fierro, A. O. I. Krause, *Catalysis Today* **2007**, *126*, 235.
- [59] D. Schroder, S. Shaik, H. Schwarz, *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 139.
- [60] G. J. Wang, J. Su, Y. Gong, M. F. Zhou, J. Li, *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 1302.

7.6 Publicación 6

Toward an Understanding of the Hydrogenation Reaction of MO_2 Gas Phase
Clusters ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ and Hf)

P. González-Navarrete, M. Calatayud, J. Andrés

En preparación para Physical Chemistry Chemical Physics

Toward an Understanding of the Hydrogenation Reaction of MO₂ Gas Phase Clusters (M = Ti, Zr and Hf)

P. González-Navarrete^{1,2,3}, M. Calatayud^{2,3*} and J. Andrés¹

¹Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I. Box 224, 12071 Castelló, Spain.

²UPMC Univ Paris 06, UMR 7616, Laboratoire de Chimie Théorique, F-75005, Paris, France

³CNRS, UMR 7616, Laboratoire de Chimie Théorique, F-75005, Paris, France.

Abstract

A theoretical investigation using density functional theory has been carried out in order to understand the molecular mechanism of dihydrogen reaction with transition metal dioxides MO₂ (M = Ti, Zr and Hf), according to the following reaction: MO₂ + H₂ → MO + H₂O. The B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD methodology was employed in this study. The first step of the reaction mechanism is the dihydrogen activation by the M=O bond to yield to metal-oxo hydride intermediate O=MH(OH). The activation of dihydrogen was found to be a spontaneous process. The formation of O=MH(OH) species was found thermodynamically favourable for all metal dioxides. The reaction mechanism splits then into two paths; the first one takes place passing through the M(OH)₂ intermediates to obtain products, the second one corresponds to the direct formation of the product complex OM(H₂O). The mechanisms of the formation of products from O=MH(OH) are found to depend exclusively on the metal centre.

Key words: Metal Oxides, TiO₂, ZrO₂, HfO₂, Hydrogenation reaction, DFT calculations, spin crossing.

1. Introduction

Transition metal oxides are important in chemistry due to their ability to catalyze numerous oxidation reactions as well as their use as support materials^[1-4] for numerous commercially relevant reactions^[5, 6]. In particular, the activation of H₂ by metal centers is a fundamental step in nearly all metal catalytic hydrogenation reactions.^[7-9] The reactions of molecules involving transition metal oxides and H₂ provide well-defined molecular models pertinent to mechanistic understandings of the dihydrogen in some catalytic and biochemical processes.^[10] Gas-phase and theoretical studies can be used as a helpful tool to gain complementary insights into the molecular mechanism and intrinsic reactivity, as well as to provide an ideal field for detailed experiments of the energetic and kinetics of any bond-making and bond-breaking process at molecular level^[11]. In this sense, the theoretical works have provided a deeper insight into the principles governing the reactions of transition metal oxides.

Due to their enormous applications as catalytic materials, the group IV metal oxides have been widely studied both experimentally and theoretically.^[12] For example, TiO₂ is one of the most technologically important oxide materials widely studied as a prototypical transition metal oxide because of its rather simple electronic structure.^[13, 14] Thanks to its photocatalytic properties, TiO₂ has been utilized in the production of hydrogen gas by photoelectrolysis of water^[16, 17] and conversion of CO₂ in aqueous medium to methanol.^[18] Very recently, Castleman et al.^[19] have reported the reactivity of stoichiometric titanium oxide cations towards CO, C₂H₂, C₂H₄ and C₃H₆ oxidation. Although considered less important than TiO₂ for catalysis, ZrO₂, HfO₂, and materials using these oxides are also known for their catalytic activities. For instance, ZrO₂ is a well known solid acid-catalyst^[20] and as a result, the mixture of TiO₂-ZrO₂ oxides has excellent catalytic properties showing interesting acid-base surface properties, high surface area, great thermal stability and strong mechanical strength.^[21] Additionally, HfO₂ has recently been used to replace the SiO₂ gate dielectric due to its high dielectric constant in order to further miniaturize microelectronic components in metal oxides semiconductors.^[22, 23] TiO₂, ZrO₂, and HfO₂ oxides have also been utilized to catalyze the aromatization of C₆₊ alkanes.^[20]

Chemical reactions of the bare transition metal oxide cations with H₂ have received a significant interest^[24-37], while the neutral transition metal oxides have gained much less attention.^[38-50] Very recently Zhou et al.^[51] have carried out a combined

experimental and theoretical study on the hydrogenation reactions by group V metal dioxides using matrix isolation spectroscopy; these results show a thermodynamically favorable reaction for the dihydrogen cleavage process with small barrier for VO_2 , whereas NbO_2 and TaO_2 dioxide molecules react with dihydrogen to give primarily $\text{NbO}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2$ and $\text{TaO}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2$ complexes to yield O=NbH(OH) and O=TaH(OH) molecules, respectively, via photoisomerization in combination with H_2 elimination under UV-visible light excitation.

From a fundamental point of view, the chemical reactivity of transition metal oxides is strongly influenced by the availability of multiple low-lying electronic states in these species.^[31, 52, 53] This means that the reactions involve several electronic states that may also have different spins, namely, it should involve spin-conserving and spin-inversion processes.^[54, 55] To classify these reactions, which involve participation of more than a single spin surface, the two-state reactivity (TSR) paradigm has been introduced.^[56, 57] In particular, the rate of chemical rearrangements that involve a change in the spin state can be limited by the transition state (TS) of the process or by the crossing rate between surfaces. Therefore, it is necessary not only to locate and to characterize the stationary points on each potential energy surfaces (PES) (minima and TSs) but also to identify the regions where the relevant spin states lie close in energy (minimum energy crossing point, MECP). Thus, TSR involving transition metals has been acknowledged to play a key role in many reactions ranging from heme enzymes and polyoxometalates^[56] to hydrocarbons with vanadium oxides.^[58]

The reaction mechanism for the dihydrogen activation by group IV metal (MO_2 , $\text{M} = \text{Ti, Zr, and Hf}$) was investigated according to the following reaction:



The first step is the favorable formation of $\text{MO}_2(\text{H}_2)$ adduct. Then, a cleavage process of dihydrogen takes place involving M=O bonds to yield a metal-oxo hydride intermediate O=MH(OH) . Subsequently, two possibilities have been explored: i) a two-step mechanism passing through MO(OH)_2 intermediates, and then a proton migration yielding the final complex $\text{MO(H}_2\text{O)}$ (Path 1) or ii) direct formation of products by means of proton transfer from metal atom toward the hydroxyl group to render the product complex $\text{MO(H}_2\text{O)}$ (Path 2; see scheme 1). The whole process involves the reduction of the metal from a formal oxidation state of M from (IV) to (II), and, depending on the metal center, a spin-crossing process along the reaction pathway might be involved of controlling the chemical reactivity.

The paper is structured as follows: computational methods are first described; in the next section of results and discussion, firstly, we present the results which focus primarily on the validation of computing method, in the second part, the chemical reactivity (activation of dihydrogen and competition between the alternative mechanisms) described by the different reaction pathways is outlined. A final section of conclusions closes the paper.

2. Computational Methods

All calculations were performed using the Gaussian03 code.^[59] The geometries of the reactants, products, various intermediates, and transition states are optimized using the hybrid density functional theory, i.e., Becke's three-parameter nonlocal exchange functional with the nonlocal correlation functional of Lee–Yang–Parr (B3LYP)^[60, 61]. A frequency analysis has been carried out to determine the nature of the optimized structures as minima or transition states. Connections of the transition states (TSs) between two local minima have been confirmed by intrinsic reaction coordinate.^[62] The 6-311++G(2df,2pd) basis set was used for the H and O atoms, whereas for metal atoms (M = Ti, Zr, and Hf) The Stuttgart pseudopotential^[63] (labelled as SDD in Gaussian 03) has been utilized. The harmonic vibrational frequencies were calculated with analytic second derivatives and the zero-point energies were derived.

The concept of crossing point on the seam line corresponds to the intersection between two PESs of different spin multiplicities; it has been used to localize and characterize the MECP. The mathematical algorithm for MECs developed by Harvey et al.^[64] has been employed to localize the crossing points between singlet and triplet PESs.

3) Results and Discussions

I) Validation of the computational method

In order to check the validity of the computing method, we have calculated the geometries and vibrational frequencies of both dioxide and oxide systems, MO₂ and MO, respectively. The results are compared with experimental data and previous theoretical results. At the ground electronic states (¹A₁), the most stable structures of TiO₂, ZrO₂, and HfO₂ are closed shell with C_{2v} symmetry. The calculated bond lengths M-O, <OMO bond angles, and harmonic vibration frequencies for MO₂ molecules are

listed in Table 1. Consequently, the optimized geometrical parameters of MO_2 molecules are in good agreement with the observed values of M-O distances and <OMO bond angles.

It is well known that density functional based calculations overestimate the values of vibrational frequencies, especially for stretching modes, however no additional scaling factors were applied to calculated frequencies. Thus, for TiO_2 and ZrO_2 molecules, the calculated harmonic B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD frequencies for symmetric stretching ν_1 and asymmetric stretching ν_2 bands are overestimated in the range of 56-33 cm^{-1} and 67-42 cm^{-1} , respectively^[65] (see Table 1). However, HfO_2 molecule shows the stretching bands in the region of 889 cm^{-1} (symmetric) and 829 cm^{-1} (asymmetric) which are in excellent agreement with the experimental values of 883 cm^{-1} and 814 cm^{-1} , respectively, reported by Lesarri et al.^[66] The difference between the asymmetric and symmetric modes for MO_2 molecules is calculated to be of 3-69 cm^{-1} and is consistent with the experimental shift of 20-69 cm^{-1} . The calculated frequency for the bending mode of ZrO_2 of 304 cm^{-1} agrees well with 290 cm^{-1} value determined from the inertial defect.^[67]

On the other hand, the most stable structures of MO are $\text{TiO}(^3\Delta)$, $\text{ZrO}(^1\Sigma^+)$, and $\text{HfO}(^1\Sigma^+)$ in their ground electronic states. The calculated bond lengths, and harmonic vibration frequencies for MO molecules are listed in Table 2. The bond length M-O is predicted to be shorter than experimental reports in 0.008 Å for TiO, whereas for ZrO and HfO the M-O distances are found longer in 0.023 and 0.027 Å, respectively. The frequencies calculated for MO molecules are predicted to be overestimated for TiO, and ZrO, thus, the values obtained are blue shifted by 37.8 and 18 cm^{-1} with respect to the experimental data,^[68-70] respectively; however for HfO the calculated frequencies are predicted to be red shifted in 20 cm^{-1} . Therefore, both calculated M-O distances and vibrational frequencies are in good agreement with experimental values.

Previous theoretical works describing the electronic structure of group IV MO_2 molecules have been reported including advanced *ab initio* methodologies and DFT calculations^[14, 38, 41, 46-48, 50, 51, 71-80]. In spite of the accurate prediction of advanced *ab initio* calculation, DFT has been able to give good results for geometric parameters and vibrational analysis. Therefore, the calculated values obtained by using the present DFT methodology are consistent with previous experimental and theoretical reported data.

II. Activation of dihydrogen

As it was previously mentioned, in a very recent study Zhou et al.^[51] the spontaneous reaction between hydrogen and group V metal oxides is reported to form V O=MH(OH) species. Also, the reaction of dihydrogen with tantalum oxides in different oxidation states at cryogenic temperatures has been studied.^[38] The results indicate that the reactivity of tantalum oxides depends on the oxidation state and it increases as follows: $\text{Ta}^{\text{V}}\text{O}_4 > \text{Ta}^{\text{IV}}\text{O}_2 > \text{Ta}^{\text{III}}\text{O}$. Our results for group IV MO_2 molecules present a similar thermodynamic behavior, however herein the stability of O=MH(OH) species depends on the metal center, although none experimental evidences have been previously reported in order to support our predictions. Thus, all studied reactions mechanisms correspond to the exothermic formation of O=MH(OH) species, where this step takes place firstly on a single PES, specifically in singlet electronic state. The reaction profiles are shown in Figure 1. The reaction proceeds via $\text{MO}_2(^1\text{A}_1) + \text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$ channel with the initial formation of $\text{MO}_2(\text{H}_2)$ adducts without any barrier. These species are thermodynamically favorable in all MO_2 molecules. The formation of $\text{MO}_2(\text{H}_2)$ adducts is predicted to be 10.1, 7.5, and 10.2 kcal/mol more stable with respect to the $\text{MO}_2(^1\text{A}_1) + \text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$ asymptote for Ti, Zr, and Hf, respectively. In agreement with previous results, the reactants form side-on $\text{MO}_2(\text{H}_2)$ complexes^[38, 51] with C_1 symmetry. The selected geometric parameters are depicted in Figure 2. From the $\text{MO}_2(\text{H}_2)$ adducts, a proton transfer process from M center toward one oxygen atom of metal dioxide takes place to yield O=MH(OH) intermediates via TS0. This can be associated to a heterolytic cleavage process for the hydrogen molecule. The energy barriers are calculated to be 6.8, 5.7, and 2.2 kcal/mol for Ti, Zr, and Hf dioxides, respectively. The TS0 transition states correspond to the typical four-center structure and were localized lower in energy than ground state reactants, in contrast to the group V metal dioxides, which in some cases their corresponding transition states require activation energy.^[38, 51] Consequently, the activation of dihydrogen by group IV metal dioxides could have a size dependence of metal center being kinetically more favorable as the bond length M=O increases. The O=MH(OH) species were predicted to be exothermic by 39.4, 42.8, and 54.0 kcal/mol for Ti, Zr, and Hf oxides, respectively. Thus, the exothermicity of the reactions step increases in reverse order as the activation barriers of the dihydrogen cleavage.^[38] Therefore, the lower activation energy and the higher stability of the O=HfH(OH) species implies that the overall $\text{HfO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow$

O=HfH(OH) step is both kinetically and thermodynamically the most favorable compared to the rest of MO₂ molecules.

III Competition between the alternative mechanisms

The formation of products has been considered via two reaction pathways: Path 1 and Path2. The triplet electronic state has been considered on Ti and Zr mechanisms in order to describe and complete the whole mechanisms, Hf proceeds exclusively in singlet. As previously mentioned, the Path1 considers the formation of products passing through the M(OH)₂ species to lead the final product complex O=M(H₂O). The Path 2 corresponds to the direct formation of products from O=MH(OH) species yielding the product complex O=M(H₂O). The energy profiles of all mechanisms studied are depicted in Figure 3. The obtained reaction pathways for each metal oxide are explained as follows:

Ti. The optimized geometric parameters and geometries are depicted in Figure 4. According to the Path1, the singlet-O=TiH(OH) intermediate transfers one proton from the metal center toward the oxygen atom of the Ti=O bond to yield the Ti(OH)₂ intermediate, via TS1. The calculated barrier heights of this process are 39.8 and 0.2 kcal/mol for singlet and triplet surfaces, respectively. In spite of the high activation barrier found for singlet-TS1, it is calculated to be only 0.4 kcal/mol above the reactants asymptote. The proton migration on triplet electronic state takes place quite easily, almost without barrier, consequently the formation of Ti(OH)₂ intermediate could be kinetically more favorable in this state. Nevertheless, triplet-TS1 is predicted to be 22.8 kcal/mol higher in energy than the singlet-TS1. Later, the Ti(OH)₂ intermediate is predicted to have an inverse order of relative stabilities of the singlet and triplet as compared to the reactants. The most stable triplet structure possesses a linear geometry with ³Δ_g ground state. The singlet structure of Ti(OH)₂ is predicted to have a ¹A₁ state with planar C_{2v} symmetry. The triplet and singlet species are exothermic by about 27.0 and 10.3 kcal/mol regarding singlet reactants, respectively (see Figure 3). To reach the triplet intermediate Ti(OH)₂ an intersystem crossing takes place at the minimum energy crossing point, MECP1, and it lies by about 7.5 kcal/mol above the singlet structure of Ti(OH)₂. In the MECP1 crossing region, the reacting system should change its spin multiplicity from the singlet state to the triplet and then move on the triplet PES as the reaction proceeds. MECP1 is very similar to singlet-TS1, as seen in Figures 4 and 5. In

consequence, the MECPI correlates with the relative stabilities of the singlet/triplet- $\text{Ti}(\text{OH})_2$ intermediates, and singlet-TS1. Subsequently, the formation of the product complex $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})$ intermediate occurs by proton migration toward the OH group in the $\text{Ti}(\text{OH})_2$ intermediates, via TS2. The activation barriers are predicted to be 36.3 and 34.7 kcal/mol on triplet and singlet surfaces respectively; however both transition states are localized above the reactants asymptote, being the most stable the triplet structure by only 15.1 kcal/mol. The triplet product complexes $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})$ is calculated to be 3.1 kcal/mol below the singlet reactants, whereas the singlet structure is 8.0 kcal/mol higher than the triplet one. Finally, the water elimination is associated to an endothermic process of 16.5 kcal/mol. Shao et al.^[41] have studied the reaction of titanium oxides with water, and in particular the reaction: ${}^3\text{TiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow {}^3\text{Ti}(\text{OH})_2$. Our results are consistent with these previous calculations, nevertheless the triplet-TS2 barrier was predicted to be significantly lower in energy, due to the use a pseudo-potential basis set for the titanium atom in our calculations.

The formation of the product complex $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})$ from the $\text{O}=\text{TiH}(\text{OH})$ takes place by means of Path2, via TS3. The transition state on singlet surface has an activation barrier of 55.1 kcal/mol and lies 15.7 kcal/mol above the reference. On triplet surface, TS3 is predicted to be 42.1 kcal/mol above the singlet-TS3. Subsequently, after singlet-TS3 is reached, a spin-crossing takes places in order to connect singlet and triplet PESs to yield the most stable triplet- $\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})$ intermediate. The MECP2 was localized in the vicinity of singlet-TS3 by about 14.2 kcal/mol above the reactants asymptote. MECP2 is very similar in structure to singlet-TS3 (as seen in Figures 4 and 5), hence it correlates with the relative stabilities of the adjacent intermediates. Finally, the reaction $\text{TiO}_2({}^1\text{A}_1) + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiO}({}^3\Delta) + \text{H}_2\text{O}$ is predicted to be an endothermic process of 13.4 kcal/mol. The energy singlet $\text{TiO}({}^1\Delta)$ is calculated to be 5.4 kcal/mol above the triplet ground state. This value is underestimated regarding the experimental values of 9.85 ± 0.03 kcal/mol.^[81]

In conclusion, Path 1 is found to be the most plausible mechanism. Nonetheless, no experimental evidence has been found for the formation of the $\text{Ti}(\text{OH})_2$ molecule^[41] which implies discards Path 1 in spite of its favorable quantum-chemical prediction.

Zr. From the Path1, the singlet-TS1 presents an activation barrier of 43.4 kcal/mol, and it is predicted to be 0.6 kcal/mol above the reactants, therefore the formation of the singlet-Zr(OH)₂ intermediate is expected to take place. On triplet surface, TS1 is obtained considerably higher in energy in respect to the singlet state (28.5 kcal/mol). Nonetheless, the barrier height of triplet-TS1 is only 9.8 kcal/mol, being considerably lower than singlet one. The singlet Zr(OH)₂ structures present an inverse order of relative stabilities with respect to triplet states, as compared to the reactants. Our results predict the triplet-Zr(OH)₂ intermediate to be more stable than the singlet one by about 5.5 kcal/mol (see Figure 3) which is in good agreement with the CCSD(T)/cc-pVTZ-DK calculations of Syzgantseva et al.^[82] predicting 6.0 kcal/mol with respect to the singlet. The Zr(OH)₂ molecules are predicted to have C_{2v} symmetry both in singlet (¹A₁) and triplet (³B₁) states. Later, an intersystem crossing has been localized in the vicinity of singlet Zr(OH)₂ structure. The MECPI is localized only 0.2 kcal/mol less stable than Zr(OH)₂. The MECPI structure is predicted to have a quasi-planar geometry with a OZrO angle of 118.2°, intermediate between the singlet and triplet Zr(OH)₂ angle values. The distances of the Zr-OH bond are estimated to be 1.904 and 1.917° Å, for MECPI and singlet-Zr(OH)₂, respectively (see Figure 6 and 7). After Zr(OH)₂ intermediates is reached, the most stable transition state for TS2 is found on triplet surfaces. The energy barriers associated to TS2 are 50.3 and 47.8 kcal/mol, for triplet and singlet states, respectively (see Figure 3). The formation of ZrO(H₂O) complexes is considerably less favorable than Zr(OH)₂ intermediates. The final product ZrO is experimentally found to be a singlet close in energy to a triplet state. DFT methods incorrectly predict triplet although close in energy to the singlet states.^[82] The reason for this is the DFT bias toward 4d¹5s¹ configurations over 4d⁰5s²^[27]. This effect has been discussed by Bauschlicher and Langhoff,^[83, 84] rendering that high levels of theory are required to described correctly the electronic states of ZrO molecules due to the mixed bonding occurring from the dⁿs², dⁿ⁺¹s¹, dⁿ⁺² Zr configurations. Regarding the water complex OZr(H₂O) the C₁ structure on singlet surface is calculated to be the most stable specie, and selected geometrical parameters are depicted in Figure 6. The energy difference between singlet and triplet complexes is only 0.3 kcal/mol (see Figure 3) and the same discussion as for ZrO applies for this intermediate. In consequence, since DFT is not capable to estimate correctly the second singlet-triplet crossing in the exit channel between TS2 and water complex, the following strategy has been followed: the triplet potential surface can be shifted up near the elimination channel by a constant value of

the experimental $^1\Sigma^+-^3\Delta$ separation of 4.3 kcal/mol. This surface shifting is not a rigorous procedure, however it corrects qualitatively the stability problem and may be tolerated because the DFT failure comes from the incorrect description of the zirconium center and does not affect the bonding between the zirconium atom and water molecule. This approach have been previously applied by Filatov et al.^[27] for the same problem of the incorrect stability of the sextet and quartet $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$ complexes. Therefore, employing this qualitative consideration one can expect that the second spin-crossing takes place near of the $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})$ complexes.

As regards Path2, the direct formation of the $\text{OZr}(\text{H}_2\text{O})$ complex is achieved from $\text{O}=\text{ZrH}(\text{OH})$ intermediate via TS3, which has associated an energy barrier of 59.2 kcal/mol in singlet electronic state. This transition state is calculated to be 16.4 kcal/mol above the singlet reactants, and 3.9 and 6.9 kcal/mol lower than triplet- and singlet-TS2, respectively. The triplet TS3 structure is found considerably higher in energy than singlet one (17.7 kcal/mol). Due to the incorrect stability of the $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{O})$ complex, a spin junction is not expected to take place in Path2, therefore if this mechanism were considered to be the most plausible, it should be a single state reactivity (SSR) mechanism.^[57] Finally, the dissociation of water complexes is predicted to be an endothermic process of 15.2 and 17.9 kcal/mol for singlet and triplet electronic states, respectively.

Hf. Concerning the reactivity of the HfO_2 , as previously mentioned, the $\text{O}=\text{HfH}(\text{OH})$ is found to be the most stable of the hydride intermediates among all the metals considered. Herein, the reactivity of the process takes place only on singlet electronic state and triplet is not considered in the reactive process because it is predicted to be considerably higher than singlet state.

According to Path1, the activation barrier associated to TS1 is calculated to be 36.6 kcal/mol and corresponds to the lowest activation barrier of the corresponding TS1 for the other metal oxides. Additionally, TS1 is calculated to be 17.7 kcal/mol below the reactants asymptote, therefore the formation of the intermediate $\text{Hf}(\text{OH})_2$ is expected to be a spontaneous process. The $\text{Hf}(\text{OH})_2$ structure is found 1.3 kcal/mol above the $\text{O}=\text{Hf}(\text{OH})$ intermediate with C_{2v} symmetry. The proton migration process between both OH groups, via TS2, leads to the water complex along an energy barrier of 52.8 kcal/mol. Despite the high value of the activation barrier, TS2 lies 0.1 kcal/mol above the reactants asymptote, therefore, the formation of the $\text{HfO}(\text{H}_2\text{O})$ complex would not

require activation energy, being a barrierless process. The water complex is obtained with C_1 symmetry and is calculated to be 11.5 kcal/mol below the reactants. The Cs geometry as previous $MO(H_2O)$ complexes presents an imaginary frequency value associated to the rotation of water. Concerning Path2, the direct formation of the $HfO(H_2O)$ complex to obtain the hydride intermediate takes place via TS3 which has associated an energy barrier of 56.0 kcal/mol. This barrier is calculated to be 1.9 kcal/mol higher than the barrier associated to TS2 and Path1 and Path2 might be competitive reaction routes. Finally, the water complex formed can dissociate easily to final products due to overall exothermicity of the reaction. Thus, the dissociation is calculated to be 10.5 kcal/mol and the whole process is found to be an exothermic process of $\Delta E = -1.0$ kcal/mol.

In summary, the global view of the hydrogenation process shows that the hydrogen dissociation step is feasible in all MO_2 cases since it is a barrierless process. Thus, the hydrogen activation by HfO_2 is predicted to be the most favorable case with the lowest activation barrier and the largest exothermicity. In all cases, the $O=MH(OH)$ intermediate is found to be more stable than the respective $M(OH)_2$ species. The difference in energies for these species is about ~ 12 kcal/mol for Ti and Zr, whereas for Hf it is only 1.3 kcal/mol. The most stable $M(OH)_2$ molecules are found in triplet state for Ti and Zr, in contrast to $Hf(OH)_2$ which is found in singlet one. The spin-crossings are not expected on hafnium mechanisms because of the spin-orbit coupling is large for heavy atoms. TSR is expected for 3d transition metals, and perhaps also for the 4d block; for 4f, 5d, and 5f elements, the maximum probability of spin inversion (pSI) is assumed, i.e. $pSI = 1$, and therefore the spin-crossings are completely avoided. All the quantum-chemical calculations predict for Path 1 as the most feasible reaction pathway; for titanium it is clearly favoured. However for Zr and Hf mechanisms, Path 2 might be also a competitive route in order to reach products. Finally, the global reaction for Ti and Zr are predicted to be endothermic processes, in contrast to Hf which is expected to be a quasi-equilibrium reaction.

4) Conclusions

We have presented a detailed computational study on the key steps for the reaction mechanism of H₂ oxidation by MO₂ molecules: $\text{MO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MO} + \text{H}_2\text{O}$ (M = Ti, Zr, and Hf). Optimized geometrical parameters and vibrational analysis of MO₂ and MO molecules agree with experimental data allowing to validate the B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD methodology employed in the present study. Important mechanistic insights can be obtained from the calculation of geometries and energies of the species involved along the corresponding reaction pathways. The hydrogen activation by means of MO₂ molecules has a size dependence of metal center being kinetically more favorable as the length bond M=O increases. The exothermicity of the $\text{O}=\text{MH}(\text{OH})$ species increases in reverse order as the activation barriers of the dihydrogen cleavage.

The formation of products on titanium reaction pathways takes place by means of TSR mechanism. Thus, Path 1 is expected to be the most plausible mechanism with a MECPI localized in the vicinity of Ti(OH) intermediates. According to zirconium reactivity, it is expected to occur by means of SSR mechanism in the course of Path 2, although Path 1 might be a competitive mechanism as well. Finally, the reaction by means of Hf dioxides is expected to be the most worthwhile process because of its exothermicity. Path 1 and Path 2 are expected to be competitive mechanisms.

5) Acknowledgments

Financial support from *Ministerio de Ciencia e Innovación* (MICINN) for projects CTQ2006-15447-C02-01 and CTQ2009-14541-C02, and Generalitat Valenciana for *Prometeo/2009/053* project is gratefully acknowledged. P. G-N is grateful to the MEC for a doctoral FPI fellowship. The authors are also grateful to the Servei d'Informàtica, Universitat Jaume I, DSI-CCRE and GENCI-IDRIS (grants x2010082131 and x2010081548) for computational facilities.

Table 1: Calculated (at B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD level) and observed M-O distances (\AA), OMO angles (deg), and vibrational frequencies (cm^{-1}) for transition metal dioxides MO_2 $C_{2v}(\text{A}_1)^a$

molecule	M-O	<OMO	ν_1	ν_2	ν_3	M-O ^{obs} , <OMO ^{obs}	vib freq from matrix $\text{IR}(\text{cm}^{-1})^b$
TiO ₂	1.639	111.5	1.003	347	985	111-115 ^b	946.9(ν_1), 917.1(ν_3)
ZrO ₂	1.787	107.4	918	304	860	1.7710, 108.11 ^c	884.3(ν_1), 818.0(ν_3)
HfO ₂	1.799	107.4	889	292	820	1.7764, 107.51 ^d	883.4(ν_1), 814.0(ν_3)

^a ν_1 symmetric stretching, ν_2 bending and ν_3 asymmetrical stretching

^b Observed values corresponding to TiO₂, ZrO₂ and HfO₂ molecules; Ref. 65

^cRef. 67 ^dRef 66

Table 2: Calculated (at B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD level) and observed M-O distances (\AA), and vibrational frequency (cm^{-1}) for transition metal monoxides MO.

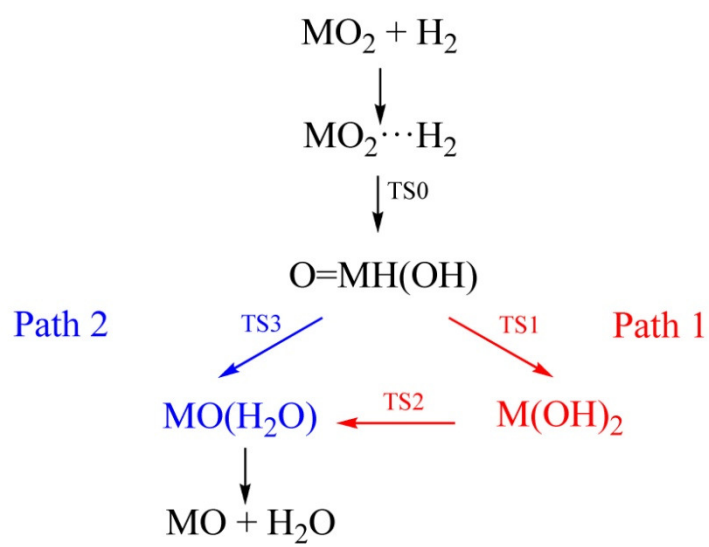
molecule	state	M-O	ν	M-O ^{obs}	$\nu^{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$
TiO	$^3\Delta$	1.612	1047	1.620 ^a	1009.18 ^b
ZrO	$^1\Sigma^+$	1.735	988	1.712 ^c	970 ^c
HfO	$^1\Sigma^+$	1.750	954	1.7231 ^d	974.09 ^d

^aRef 68

^bRef 70

^cRef 67

^dRef 66



Scheme 1

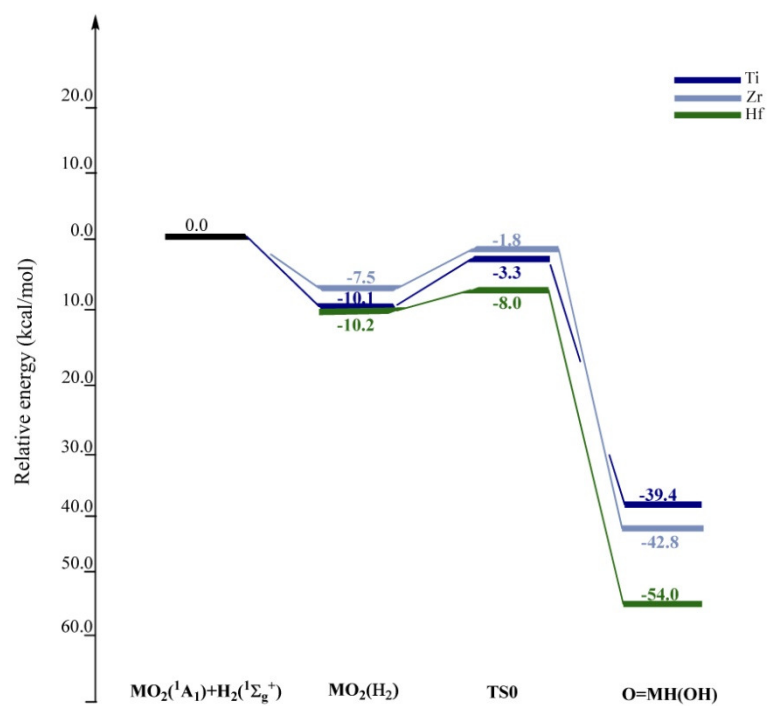


Figure 1. Potential energy profiles for the $\text{MO}_2(^1\text{A}_1) + \text{H}_2 \rightarrow \text{O}=\text{MH}(\text{OH})$ step for calculated at the B3LYP/6-311++G(2df,2dp)/SDD level of theory.

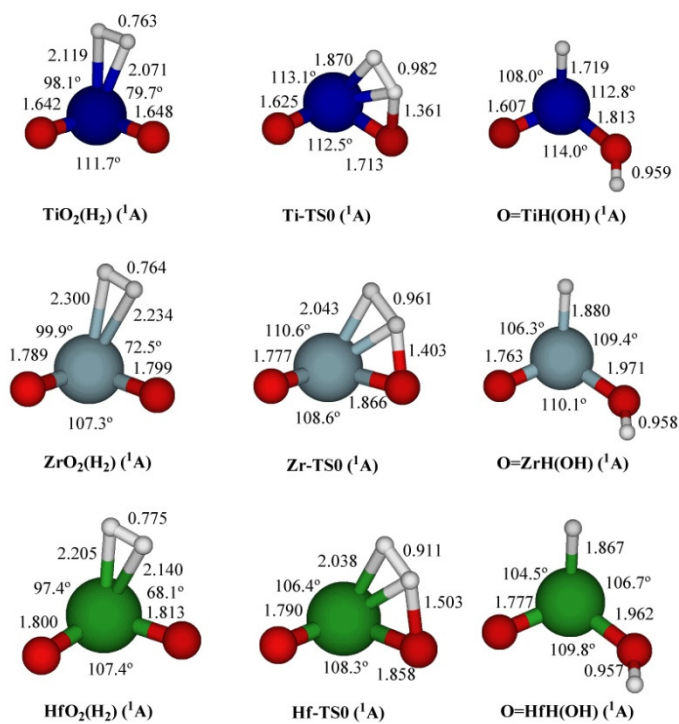


Figure 2. Optimized geometric parameters calculated at the B3LYP/6-311++G(2df,2pd) level of the species involved in the $\text{MO}_2(^1\text{A}_1) + \text{H}_2 \rightarrow \text{O=MH(OH)}$ step. Distances in angstrom and angles in degrees.

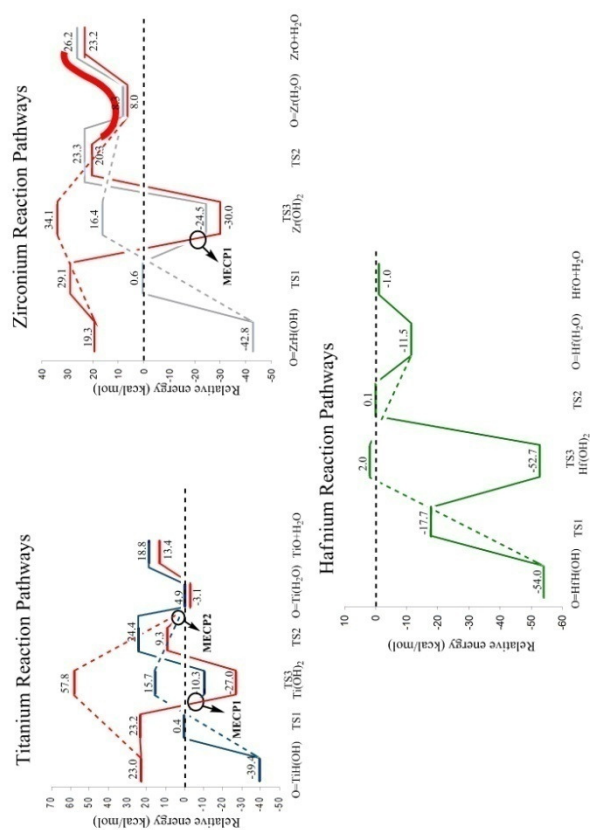


Figure 3. Energy profiles for the $\text{O}=\text{MH}(\text{OH}) \rightarrow \text{MO} + \text{H}_2\text{O}$ step calculated at the B3LYP/6-311++G(2df,2dp)/SDD level, for Path1 and Path2. Energies (in kcal/mol units) are given relative to the singlet reactants. The plane lines correspond to Path1, whereas the dashed lines corresponds to Path2. Red lines correspond to the triplet state respectively. The bold line correspond to the shifted high-spin potential curve (see the text).

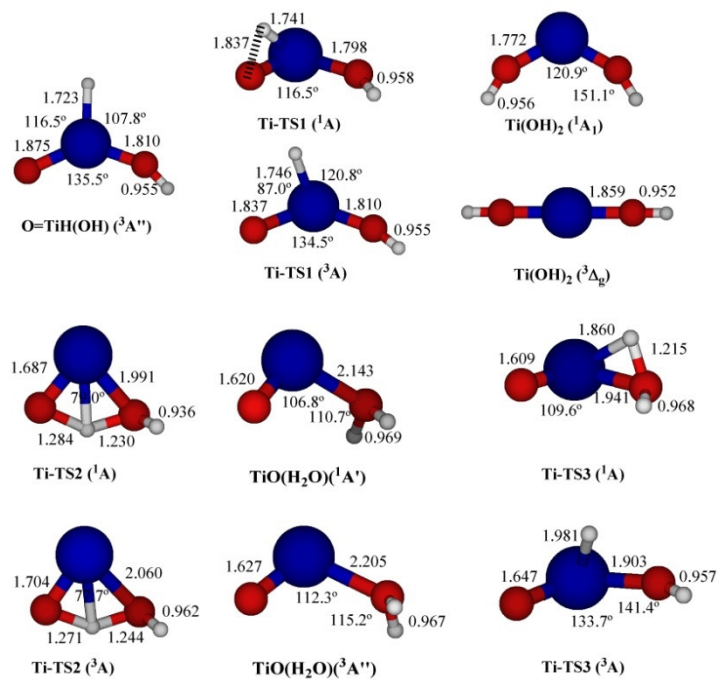


Figure 4. Optimized geometric parameters calculated at the B3LYP/6-311++G(2df,2pd) level of the species involved in the $\text{O}=\text{TiH}(\text{OH}) \rightarrow \text{TiO} + \text{H}_2\text{O}$ step. Distances in angstrom and angles in degrees.

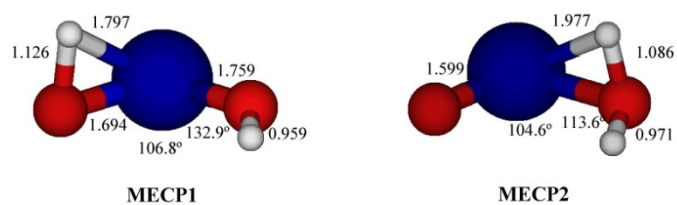


Figure 5. Structures of minimum energy crossing points, MECP1 and MECP2 found at the B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD for titanium oxide mechanisms. Distances in angstroms and angles in degrees.

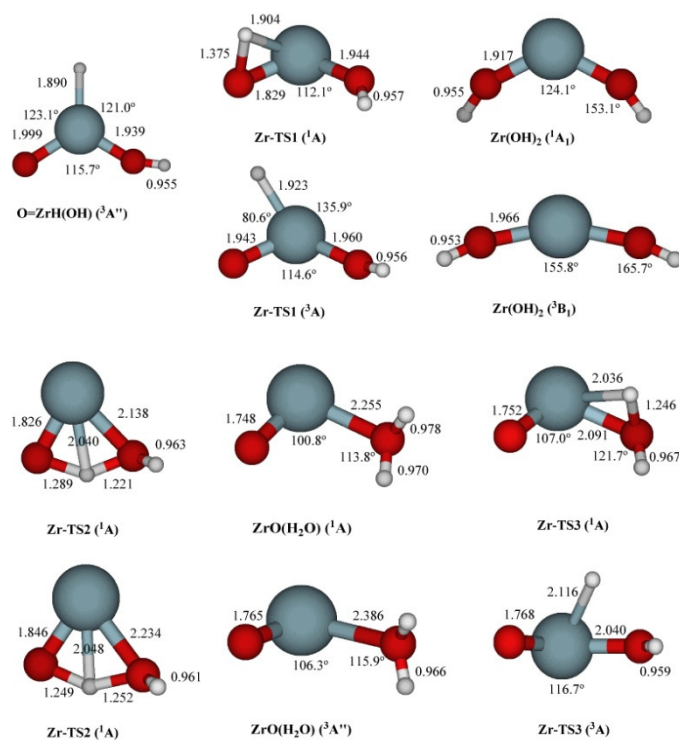


Figure 6. Optimized geometric parameters calculated at the B3LYP/6-311++G(2df,2pd) level of the species involved in the $\text{O}=\text{ZrH}(\text{OH}) \rightarrow \text{ZrO} + \text{H}_2\text{O}$ step. Distances in angstroms and angles in degrees.

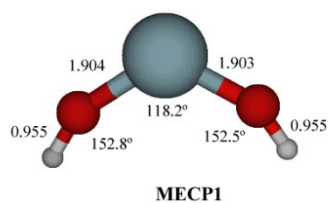


Figure 7. Structure of minimum energy crossing points, MECP1 found at the B3LYP/6-311++G(2df,2pd)/SDD for zirconium oxide mechanisms. Distances in angstroms and angles in degrees.

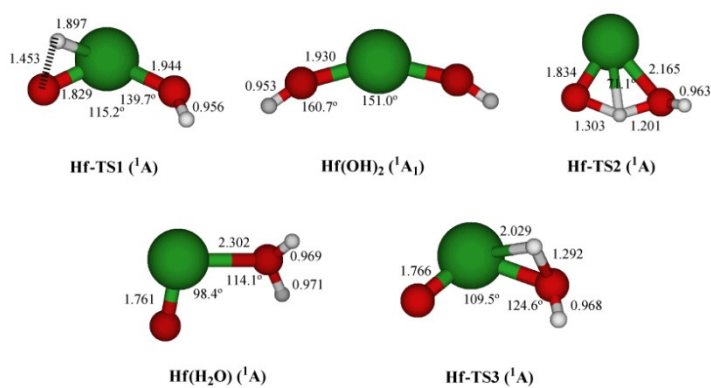


Figure 8 Optimized geometric parameters calculated at the B3LYP/6-311++G(2df,2pd) level of the species involved in the $\text{O}=\text{HfH}(\text{OH}) \rightarrow \text{HfO} + \text{H}_2\text{O}$ step. Distances in angstroms and angles in degrees.

6) References

- [1] A. T. Bell, *Science* **2003**, 299, 1688.
- [2] M. H. Li, J. Y. Shen, *Journal of Catalysis* **2002**, 205, 248.
- [3] M. V. Martinez-Huerta, X. Gao, H. Tian, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, M. A. Banares, *Catalysis Today* **2006**, 118, 279.
- [4] C. L. Zhao, I. E. Wachs, *Catalysis Today* **2006**, 118, 332.
- [5] G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, *Selective oxidation by heterogeneous catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**.
- [6] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, VCH, Weinheim ; New York, **1997**.
- [7] G. J. Kubas, *Chemical Reviews* **2007**, 107, 4152.
- [8] S. Nishimura, *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis*, J. Wiley, New York, **2001**.
- [9] J. G. d. Vries, C. J. Elsevier, *The handbook of homogeneous hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim ; [Great Britain], **2007**.
- [10] H. Berke, *Chemphyschem* **2010**, 11, 1837.
- [11] D. K. Bohme, H. Schwarz, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44, 2336.
- [12] Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, J.-B. Ma, S.-G. He, X.-L. Ding, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**.
- [13] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The surface science of metal oxides*, Cambridge University Press, Cambridge ; New York, **1994**.
- [14] H. Wu, L. Wang, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 8221.
- [15] U. Diebold, *Surface Science Reports* **2003**, 48, 53.
- [16] M. Gratzel, *Nature* **2001**, 414, 338.
- [17] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37.
- [18] A. H. Yahaya, M. A. Gondal, A. Hameed, *Chemical Physics Letters* **2004**, 400, 206.
- [19] E. C. Tyo, M. Noler, R. Mitric, V. Bonacic-Koutecky, A. W. Castleman Jr, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**.
- [20] I. Salem, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2003**, 45, 205.
- [21] B. M. Reddy, A. Khan, *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **2005**, 47, 257.
- [22] R. K. Nahar, V. Singh, A. Sharma, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **2007**, 18, 615.
- [23] S. K. Dixit, X. J. Zhou, R. D. Schrimpf, D. M. Fleetwood, S. T. Pantelide, R. Choi, G. Bersuker, L. C. Feldman, *Ieee Transactions on Nuclear Science* **2007**, 54, 1883.
- [24] S. Chiodo, O. Kondakova, M. D. Michelini, N. Russo, E. Sicilia, A. Irigoras, J. M. Ugalde, *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, 1069.
- [25] J. M. Matxain, J. M. Mercero, A. Irigoras, J. M. Ugalde, *Molecular Physics* **2004**, 102, 2635.
- [26] A. Irigoras, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 8549.
- [27] M. Filatov, S. Shaik, *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, 3835.
- [28] A. Irigoras, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102, 293.

-
- [29] D. Schroder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. M. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Bohme, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1997**, 161, 175.
- [30] A. Fiedler, I. Kretzschmar, D. Schroder, H. Schwarz, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 9941.
- [31] C. Heinemann, H. H. Cornehl, D. Schroder, M. Dolg, H. Schwarz, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 2463.
- [32] A. Irigoras, J. M. Ugalde, X. Lopez, C. Sarasola, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1996**, 74, 1824.
- [33] M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schroder, H. Schwarz, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 2033.
- [34] M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schroder, H. Schwarz, *Organometallics* **1994**, 13, 4072.
- [35] D. Schroder, A. Fiedler, M. F. Ryan, H. Schwarz, *Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 68.
- [36] M. M. Kappes, R. H. Staley, *Journal of Physical Chemistry* **1981**, 85, 942.
- [37] M. M. Kappes, R. H. Staley, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 1286.
- [38] M. F. Zhou, C. X. Wang, Z. H. Li, J. Zhuang, Y. Y. Zhao, X. M. Zheng, K. N. A. Fan, *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, 49, 7757.
- [39] D. Y. Hwang, A. M. Mebel, *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106, 520.
- [40] M. Zhou, L. Zhang, H. Lu, L. Shao, M. Chen, *Journal of Molecular Structure* **2002**, 605, 249.
- [41] L. M. Shao, L. N. Zhang, M. H. Chen, H. Lu, M. F. Zhou, *Chemical Physics Letters* **2001**, 343, 178.
- [42] L. N. Zhang, L. M. Shao, M. F. Zhou, *Chemical Physics* **2001**, 272, 27.
- [43] L. N. Zhang, M. F. Zhou, L. M. Shao, W. N. Wang, K. N. Fan, Q. Z. Qin, *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, 105, 6998.
- [44] M. F. Zhou, L. N. Zhang, L. M. Shao, W. N. Wang, K. N. Fan, Q. Z. Qin, *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, 105, 5801.
- [45] R. J. Rollason, J. M. C. Plane, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, 2, 2335.
- [46] M. Calatayud, L. Maldonado, C. Minot, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 16087.
- [47] M. Calatayud, C. Minot, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 12186.
- [48] S. Li, D. A. Dixon, *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, 6646.
- [49] Y. Matsuda, E. R. Bernstein, *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109, 314.
- [50] Z. Qu, G.-J. Kroes, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8998.
- [51] M. Zhou, C. Wang, J. Zhuang, Y. Zhao, X. Zheng, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, null.
- [52] P. B. Armentrout, *Science* **1991**, 251, 175.
- [53] C. Rue, P. B. Armentrout, I. Kretzschmar, D. Schroder, J. N. Harvey, H. Schwarz, *Journal of Chemical Physics* **1999**, 110, 7858.
- [54] K. Yoshizawa, Y. Shiota, T. Yamabe, *Journal of Chemical Physics* **1999**, 111, 538.
- [55] J. N. Harvey, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 331.
- [56] S. Shaik, H. Hirao, D. Kumar, *Accounts of Chemical Research* **2007**, 40, 532.
- [57] D. Schroder, S. Shaik, H. Schwarz, *Accounts of Chemical Research* **2000**, 33, 139.
-

-
- [58] L. Gracia, J. R. Sambrano, V. S. Safont, M. Calatayud, A. Beltran, J. Andres, *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 3107.
- [59] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [60] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [61] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [62] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161.
- [63] D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theoretica Chimica Acta* **1990**, *77*, 123.
- [64] J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 95.
- [65] G. V. Chertihin, L. Andrews, *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 6356.
- [66] A. Lesarri, R. D. Suenram, D. Brugh, *Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 9651.
- [67] D. J. Brugh, R. D. Suenram, W. J. Stevens, *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 3526.
- [68] C. Amiot, P. Luc, R. Vetter, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2002**, *214*, 196.
- [69] K.-P. Huber, G. Herzberg, *Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
- [70] R. S. Ram, P. F. Bernath, M. Dulick, L. Wallace, *Astrophysical Journal Supplement Series* **1999**, *122*, 331.
- [71] F. Grein, *Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*.
- [72] S. G. Li, D. A. Dixon, *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 2665.
- [73] E. Miliordos, A. Mavridis, *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 8536.
- [74] D. K. W. Mok, E. P. F. Lee, F. T. Chau, J. M. Dyke, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 7270.
- [75] B. Spohn, E. Goll, H. Stoll, D. Figgen, K. A. Peterson, *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 12478.
- [76] T. K. Todorova, I. Infante, L. Gagliardi, J. M. Dyke, *International Journal of Quantum Chemistry* **2009**, *109*, 2068.
- [77] S. G. Wang, W. H. E. Schwarz, *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 11687.
- [78] Z. J. Wu, W. Guan, J. Meng, Z. M. Su, *Journal of Cluster Science* **2007**, *18*, 444.
- [79] Y. X. Zhao, X. L. Ding, Y. P. Ma, Z. C. Wang, S. G. He, *Theoretical Chemistry Accounts* **2010**, *127*, 449.
- [80] W. J. Zheng, K. H. Bowen, J. Li, I. Dabkowska, M. Gutowski, *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 11521.
- [81] C. Amiot, M. Cheikh, P. Luc, R. Vetter, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1996**, *179*, 159.
-

- [82] O. Syzgantseva, M. Calatayud, M. Minot, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *in press*.
- [83] C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 701.
- [84] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher, *Astrophysical Journal* **1990**, *349*, 369.

7.7 Publicación 7

Spin-Forbidden Chemical Reactions. A General Statement in Chemical
Reactivity?

J. Andrés, P. González-Navarrete, M. Calatayud,

En preparación para Chemical Reviews

Spin-Forbidden Chemical Reactions. A General Statement in Chemical Reactivity?

J. Andrés¹, P. González-Navarrete,^{1,2,3} and M. Calatayud^{2,3}

¹ *Departament de Química Física i Analítica. Universitat Jaume I. Box 224, 12071 Castelló, Spain.*

² *Laboratoire de Chimie Théorique UMR 7616 Univ. P. et M. Curie Paris 06, Paris, 75005, France*

³ *CNRS, UMR 7616, Laboratoire de Chimie Théorique, F-75005, Paris, France*

Abstract

In chemical reactions, the conservation of the total electron spin is a fundamental and universal principle, whereas conversion of spin is not required for spin-forbidden reactions. It is well-known that in many cases the spin may play an important role in determining the outcome of the chemical processes, the reaction mechanisms and rate constants. This is a particularly challenging problem involving the description of electronic near degeneracies. In this review we consider the large literature that has been accumulated in the past 10–15 years concerning the chemical reactivity involved in this type of chemical reactions and this article is intended to be a survey of selected current and research works in this area

1. Chemical reactivity, a prelude: elementary chemical reactions and reaction mechanism

The central aim in chemical reactivity is to understand the details of a series of several elementary reaction steps which involve a chemical process. In every elementary step, a transformation takes place from one minimum representing the reactants (R) over an energy maximum (the transition state, TS) to another energy minimum characterized by the product (P)^[1] The sequence of bond making/forming processes by which the chemical process takes place is known as reaction mechanism. This concept plays a major role in chemistry and represents a synthesis of our understanding of the way in which R lead to P. In other words, the reaction mechanism is associated to the way in which different topological changes in the bonding structure of R and P are correlated as the reaction proceeds. At the macroscopic level of description, the reaction mechanism consists of the description of the participating species (R, P, possible intermediate, I, and catalysts if it participated) and the connectivity of these species due to chemical reactions. Obtaining a plausible reaction mechanism consists in four well defined stages: (i) identifying individual chemical species, either by physical or by chemical means, (ii) isolating the species contributing to one elementary reaction step in the system, (iii) determining the stoichiometry of that step, and (iv) determining the kinetics of that step.

On the other hand, a chemical reaction can be also associated with transformations of energy which usually are represented as a one dimensional energy diagram illustrating the progress of R towards P as the reaction proceeds (see Figure 1). This figure depicts the stepwise process, where there are two elementary chemical steps from R towards P via the corresponding I, and two transition states, TS1 and TS2. The activation energies E_1^\ddagger and E_2^\ddagger are usually provided by thermal energy kT , being k the Boltzmann constant, and T the temperature. In order to obtain this representation is necessary: (a) determining the free-energy profile, (b) observing the TSs experimentally or theoretically, and (c) finding TSs models that match the both experimental and theoretical data. However, one step further to reach a deeper insight is the nature of the corresponding reaction mechanism at microscopic level.

In this sense, advances in ultrafast lasers^[2, 3] x-ray^[4] and other spectroscopies as well as in computational chemistry^[5, 6] have made possible the study of most gas-phase and some condensed-phase reactions in molecular detail. Gas-phase chemistry can provide information about the intrinsic reactivity of the molecule or reactive system in question due to it is not affected by effects of solvents or aggregation phenomena and at the same time it allows the experimental chemist to exercise some control over initial and final stages of participating species using modern laser technology.

Sophisticated crossed molecular beam experiments such as at atto and femto-chemistry permit the monitoring of the reacting molecular species on the atto and femto second scale, respectively. The timescale for the motion of atoms associated with chemical transformations is necessarily in the femtosecond

domain. Femtochemistry techniques have been applied to chemical reactions ranging in complexity from bond breaking in diatomic molecules to dynamics in larger organic and biological molecules, providing new insight into the understanding of fundamental chemical processes. Reaction mechanisms can then be inferred from the details of the dynamics as the reaction proceeds from reactants to products. Studies of chemical reactions in real time, with sufficient resolution, are important since they provide a direct approach to the determination of the speed with which elementary chemical reactions proceed. Thereby, the rate-determining steps in a complex process can be found and the overall rate of a chemical reaction predicted. For the past several decades, we have been able to directly probe the motion of atoms that are associated with chemical transformations and which occurs on the femtosecond (10⁻¹⁵ s) timescale. However, studying the inner workings of atoms and molecules on the electronic timescale^[7-10] has become possible only with the recent development of isolated attosecond (10⁻¹⁸ s) laser pulses^[11]. Unlike femtosecond pulses, which can freeze the position of atoms and molecules, attosecond pulses^[12] can freeze the position of the orbiting electrons themselves, and they are capable to see how electric charge redistributes and how it affects the nuclear movement once a molecule is ionised.

Additionally, theoretical and computational chemistry (TCC) has witnessed a great deal of research to study the energetic of chemical reactions^[13] and has found its way into the everyday work of many experimental chemists. The exponential increase in computational processor speed, the development of novel computational architectures, together with the tremendous advances in the methods and techniques of TCC that have emerged over the past two decades have led to unprecedented advances in our ability to probe the fundamental chemistry that occurs on complex chemical reactions.^[14] Current and emerging research areas in electronic structure theory promise to greatly extend the scope and quality of quantum chemical computations, and the past 15 years have seen major advances in electronic structure theory. Together, these advances have made electronic structure theory an increasingly important part of modern scientific research. For example, chemists proposing reaction mechanisms are now generally expected to provide supporting evidence from quantum chemistry computations. Despite tremendous recent progress, there remains ample room for innovation and improvement in electronic structure theory.

A more complete theoretical understanding of the elementary molecular steps, with reasonably accurate prediction of reaction energies in both gas phase and condensed media, including homogeneous, heterogeneous and enzyme catalysis can be achieved.^[14] First principle calculations have provided the possibility of calculating the properties of transition states and reaction intermediates not amenable to experiment^[15] or determining reaction rates by combining quantum chemistry with suitable reaction dynamics methods.^[16] The methods and techniques of TCC offer a unique window of exploration into the nature of the corresponding reaction mechanism, and can be used to interpret structure, bonding and energies in molecules. Thus, contemporary theory offers tremendous opportunities in experimental chemical research.

Before embarking on the details, it is necessary to make a few general observations on experimental studies and theoretical calculations. From an experimental point of view, both thermodynamic and kinetics measurements themselves should not be regarded as a theory but rather a loose-knit collection of ideas, incorporating the main theories of thermodynamics and kinetics, respectively. It occupies an area between, but overlapping with, several branches of chemistry (not just physical). As a quick illustration of its use, thermochemical kinetics can take rate measurements and use them to obtain entropies and enthalpies *via* equilibrium constant values. It may be regarded as being at the interface between “chemical reactivity” and “structure”. This will be also of interest to quantum chemical theoreticians. Theoretical calculations permit also an understanding of the thermodynamic and kinetic of a given chemical reaction, as it will be presented along the next sections. As it has been remarked by Marcus:^[17, 18] “is that experiments are primary, often the source of new theory, and that the interaction of theory and experiment is paramount, each stimulating the other”. This fact has also emphasized Johnson,^[19] discussing how the two sides of physical chemistry have necessarily developed together, and looks at how their synergy dictates the direction of contemporary research.

Theoretical calculations permit also an understanding of the thermodynamic and kinetic of a given chemical reaction, as it will be presented along the next sections. In Figure 2 is depicted the connection among particular concepts which will be introduced in the next sections. First, the Born-Oppenheimer approximation (BOA) that allows to treat the electronic structure of molecules very accurately without worrying too much about the nuclei. Then, the notion of potential energy surface (PES) appears and the localization and characterization of the stationary points on PES allow finding the minima: R, P, possible I, and the saddle point of index one corresponding to transition structure TS. From the minimum energy path connecting these stationary points, the elementary chemical reactions and the reaction mechanism can be displayed as one dimensional energy profile as the reaction proceeds, see Figure 1. The corresponding thermodynamic and kinetic properties as well as the geometries and electronic structures can be calculated, and compared with experimental data if it available.

Alternatively, PESs from quantum chemical calculations can be turned into thermodynamic data and be used to predict equilibria and rates in systems of practical interest. Or again, mechanisms in complex systems can be analysed to ask whether the values of rate constants for individual steps are reasonable, in terms of kinetic theories and what is known about the reaction energetics. This can lead to a focus on a key elementary reaction step where kinetic data are lacking, but for which available energetic quantities (*e.g.* a bond dissociation energy) can lead to a reasonable estimate. Sometimes from such considerations new information emerges about the structure and energetics of intermediates. Thermochemical kinetics tries to paint a broad brush picture, establishing patterns, both in thermodynamic data (entropies, enthalpies of formation) and in kinetic data (*A* factors, activation energies) and seeking useful generalisations, it tries to keep special cases to a minimum. It has been applied to an enormous range of

chemical systems, molecular, free radical, ionic, both in solution and in the gas-phase. Because of the complexities of solvent interactions it works best in the gas-phase. Its strength and merit lies in this broadness since the implication is that patterns do exist.

2. Born-Oppenheimer approximation and potential energy surface

A chemical rearrangement occurs when atoms in a molecule change their specific arrangement. The forces operating on the atoms determine the path of this motion. The time scale of chemistry is therefore the time scale for the motion of atoms.^[20, 21] The vast majority of quantum chemical calculations is done in the framework of the Born–Oppenheimer approximation (BOA)^[20, 22–25] which is based on the observation that the nuclei are much heavier than the electrons and move hence much more slowly, such that the electrons see the nuclei in their instantaneous positions, while the nuclei see the average position of the electrons. The BOA recipe consists in first solving the Schrödinger equation for clamped-nuclei, to arrive at a PES, and then treating the movement of the nuclei on this surface.

The Born-Oppenheimer potential energy surface(s) underlies theoretical and computational chemistry (whether one considers a single or multiply coupled surfaces). The recent progress in representing these surfaces, rigorously obtained from electronic structure calculations is the focus of a very recent perspective article by Bowman et al.^[26]

Thermal reactions of an N-atoms molecule can usually be adequately described in terms of an N-dimensional adiabatic PES, in which a single potential energy can be assigned to every nuclear configuration. The N dimensions consist of 3N-6 nuclear geometry coordinates and one energy coordinate. Elementary chemical reaction steps of an N-atomic system is viewed as semiclassical phenomena, and depending on the chosen BOA Hamiltonian occur on a single adiabatic PES. In other words, the disparate masses of even the lightest nucleus and an electron have led to the widely accepted view that an adequate description of thermal (very low energy) processes can be achieved assuming an effective separation of electronic and nuclear degrees of freedom. This fact is the basis of the BOA, i.e. it is the averaging over the much faster motion of the electrons that specifies the potential energy and hence the forces. Adiabatic surfaces are defined within the BOA by the energy (eigenvalue) of a given solution to the electronic Schrödinger equation at each geometry. Such solutions are obtained by using the full electronic Hamiltonian, that is including kinetic energy, Coulomb, scalar relativistic and spin–orbit terms. The determination of the reaction path from the reactant to the product structure over the transition point on one adiabatic PES is achieved by well documented procedures.^[27] This invites a detailed theoretical analysis of the factors that control reaction paths and corresponding PESs. Such theoretical analysis will not only provide interesting new insights into the intricate relationship between the chemical bonding features, structure, and energies of TSs. In addition, the usual assumption done for the computation of

atomic vibrations is also based in the BOA, i.e. that light electrons can immediately follow the positions of heavy nuclei, making the computational task considerably easier. On the contrary, when electrons are excited to a very short-lived state, atomic nuclei cannot adjust their position within that time. It is only when the electronic excitation state has a lifetime comparable to the atomic vibration period that the nuclei can readjust their positions to achieve a new total energy minimum (relaxation). The Franck-Condon principle applies to a case where light excites an electron from its ground state to a higher energy state with sufficiently long lifetime for a relaxation^[28, 29]. The physical picture for this approximation is that the electrons instantly adjust to the current position of the nuclei so that the equilibrium arrangement of the bonded atoms is determined as a minimum of the electronic energy. In the BO approximation, the system is confined to be in a single stationary electronic state, and if this confinement is strict then there is not electronic time scale that is relevant to chemistry. During a chemical rearrangement, the motion of the atoms can be accompanied by a reorganization of the electronic structure, and recent experimental progress allows for probing this change^[30] in real time. However, it is the motion of the nuclei that sets the time scale because the electronic reorganization exactly tracks the shifts in the positions of the nuclei. As the heavier nuclei move, the light electrons immediately adapt.

The electron dynamics can be analyzed in the field of stationary nuclei and, then it is possible to introduce the concept of an electronic Hamiltonian with its pointwise determined stationary electronic states and from here the associated the concept of PES emerges.^[31] This is based on the BOA or adiabatic approximation, widely used to simplify the very complex many-body problem of electrons in molecules, assuming that electrons equilibrate much faster than the atomic motion of the ionic cores. This approximation can be considered as static representation of the corresponding chemical reactions and without this approximation, most molecular problems become difficult or impossible to solve analytically. Considering the BOA, the reactive systems move from the reactant minimum on the PES through TSs and intermediates to the product minimum. The determination of the ground-state and excited-state PESs and also associated stationary electronic states for a molecular system requires the choice of a set of internal coordinates for the nuclei to estimate energies at intermediate geometries. Each PES exhibits considerable structure for a polynuclear molecular system and often provides attractive pictures with local minima corresponding to stable species and transition states serving as gateways for the system to move between such minima, commonly along minimum-energy paths. Then, the ability to construct such PES is dependent of the BOA, which treats the motions of electrons and nuclei as separable, with the former changing effectively instantaneously in response to the latter. In this context, a visual representation of the chemical rearrangements appears: The reaction pathway is associated to the minimum energy path on PES starting from reactants to products, via the corresponding TS and possible intermediates. Then, during the course of chemical reactions, reactant molecules need to surmount an energy barrier on PES to reach their transformation into products. Knowledge of TS and the family

of configurations through which reactants evolve into products, is the key to molecular level to understand the chemical reactivity.^[32]

Within the broad scope of these investigations, particular interest has been focused on extracting information about the stationary points of the PES. Considering the BOA, minima on the N-dimensional PES for the nuclei can be identified with the classical picture of equilibrium structures of molecules and saddle points can be related to transition states and reaction rates. TCC allows a rigorous mathematical definitions of “critical points” on a PES, and thence assigned to equilibrium complexes or TSs. Within this approach, minima and saddle points have been fully characterized through the first and second derivatives of the energy (gradient and Hessian) over the nuclei positions, however, it has been difficult to attribute too much chemical or physical meaning to these critical points.^[33] Theoretical descriptions of chemical reactivity are based on concepts derived from the corresponding PES. Molecular structures (reactants, products, and possible intermediates) are associated with the minimum positions in the valleys; while the transition structure (TS) is a saddle point of index one on the PES. The energetics aspects of the reaction can be obtained from the energies of these stationary points, that is, the thermodynamic and kinetic parameters can be derived from the relative values of energy between them.^[34] Therefore, the standard description of chemical reactivity tends to rely on calculation of the geometries and energies of these stationary points lying on the reaction pathway of a given chemical rearrangement. Energetics and thermodynamics can give information on whether a reaction may take place or not, but cannot without further model assumptions yield information about its rate. Such model assumptions can, in many cases, be supplied, for instance, by transition-state theory (TST),^[35, 36] provided that the relevant PES is known in sufficient detail.

In summary, understanding chemical reaction mechanisms involves: i) calculating the relative energies and electronic structure of the stationary points on PES, ii) examining the intervening species along the reaction progress. This implies detailed knowledge of the reaction mechanism and how the reaction barrier can be changed to improve stereoselectivity, increase product yield, or suppress undesirable side reactions. Although stationary points on PES are useful mathematical features for analyzing the reaction path, their chemical or physical meaning remains uncertain^[33, 37]. Reorganization of bonding is the principal feature of any chemical reaction.^[38, 39, 40] Thus, revealing of its nature for both specific processes and their types is undoubtedly an important task. In terms of TCC, the reorganization of bonding is most commonly represented by electron density.^[41] Alternatively, a chemical reaction can be studied from the redistribution of the electron density along the reaction path connecting the stationary points. It is possible to understand the bond breaking/forming processes in a reaction. Bader and co-workers pioneered the study of the structural change based in the electron density using the Thom’s theory of elementary catastrophes^[42] Another representation of the electronic wavefunction is the electron localization function or ‘ELF’.^[43, 44] Then, the reaction mechanism is determined by the topological changes of the ELF gradient field along a series

of structural stability domains. From this analysis, concepts such as bond breaking/forming processes, formation/annihilation of lone pairs and other electron pair rearrangements arise naturally along the reaction progress simply in terms of the different ways of pairing up the electrons. This strategy has been applied to different elementary reactions as proton transfers^[45, 46], isomerisations,^[47] electron transfers,^[47, 48] and studies on two-state reactivity^[49-51]. A systematic investigation of the mechanism of important organic reactions such as the Diels-Alder,^[52, 53] the 1,3-dipolar reaction between fulminic acid and acetylene,^[54] the molecular mechanism of the Bergman cyclization,^[55] the trimerization of acetylene,^[56] the “chameleonic vs centauric” mechanisms of the Cope rearrangement of 1,5 hexadiene and its cyano derivatives,^[57] the Nazarov cyclization,^[58] and the S_N2 reaction.^[59]

One of the most exciting developments in TCC is the ability to predict the rate coefficients of chemical reactions. Since Eyring and Wigner formulated transition state theory (TST),^[35, 36] theorists have been challenged by classical and quantum TST for a few decades.^[60, 61] More recently, Miller *et al.* have developed a more accurate and less *ad hoc* quantum version of TST which they referred to as the *quantum instanton* model, and this model has been applied to several one- and two-dimensional model problems, and to a variety of simple benchmark collinear atom-diatom reactions and three-dimensional D+H₂ reaction.^[60, 62, 63]

For relatively small gas-phase species, mostly reactions involving three or four atoms only, it is possible to calculate a full-dimensional PES and solve the scattering problem exactly using time independent or time-dependent (wave-packet) methods.^[64] These methods can also be extended to systems with more atoms, either by treating some ‘spectator’ degrees of freedom in a more approximate way,^[65] or by using sophisticated interpolation methods for PES and the multi-configurational time-dependent Hartree-product method to propagate wavepackets.^[66] In all these cases provided the electronic structure calculations on the PESs are accurate enough (e.g. barrier heights within better than 1 kcal mol⁻¹) then rate coefficients can be determined with an accuracy approaching or indeed exceeding that of experiment. For larger systems, especially those in which it is not straightforward to separate ‘active’ and ‘spectator’ degrees of freedom, this type of approach remains impossible, but very accurate results can be obtained using modern versions of Transition State Theory (TST), including such effects as tunneling and variational optimization of the position of the TS. These methods even yield good results for very challenging problems such as calculating rate coefficients^[67] and isotope effects^[68] for enzymatic reactions. In fact, for many reactions, even the simplest form of TST gives reasonably good results (rate coefficients within one order of magnitude of experiment), provided that care is taken to calculate the barrier height accurately.^[69] Despite extensive debate on the applicability of TST due to effects such as non-ergodicity, barrier recrossing or solvent friction,^[70, 71] dynamic effects,^[72-75] nonadiabatic recrossing^[70, 71, 76-78]

Perhaps an even more important contribution of TST is that it provides a fundamental framework in which to think about the rate coefficients of chemical reactions. The activation enthalpy is a quantity that is readily understood in terms of the same criteria of bonding and steric effects that are commonly used by chemists when designing new compounds. This means that for two similar reactions, chemists will often be able to predict the difference in activation enthalpy from rough knowledge of the geometry and bonding character of the TS. The activation entropy is perhaps less well understood, but can likewise be rationalised and predicted based on the ‘looser’ or ‘tighter’ nature of the TS, and on the number of translational and rotational degrees of freedom. This fact has been recently point out by Harvey.^[79]

In this way, when computational chemists locate a transition state, or experimental chemists propose a transition state structure, this in itself is often used to rationalise reactivity by an implicit reference to TST.^[80-82] Given this paradigmatic role of TST in understanding chemical reactivity, it is perhaps not surprising that chemists become much less confident when discussing processes to which TST cannot be directly applied. However, it is important to recognize that TST has been criticized since their initial formulations. As an example, we can select the comment by Smith^[83] in 1969:

“I believe that calculations based on a single-potential energy surface will be of very limited usefulness in the real world of chemically reacting systems, and that electronic transitions between a multiplicity of states are likely to play a very large role in such events.”^[84-86] Even where adiabatic calculations with a single potential surface are valid, it is desirable to demonstrate their validity, and this can only be done in the framework of a theory which takes proper account of all the couplings between states that may exist, so that they can be evaluated and proved to be small. If these couplings are strong, quantum effects associated with such nonadiabatic behavior may prove to be one of the most important features of many chemical reaction processes. Probably such quantum effects will turn out to be more important than the quantum effects associated with barrier leakage and vibrational zero-point energy that are often discussed in connection with the movement of systems over adiabatic surfaces.”

This sentence is now particularly interesting because it is evident from the analysis of the current bibliography that a deeper understanding of chemical reactivity it is mandatory taking into account the crossing between two or more PES of different spin multiplicities. The discussion of reaction mechanisms and pathways is usually based on a single PES: starting from the reactant minimum the reactive system moves through a TS and proceeds further to intermediates and/or product minima. In a classical representation of chemical reaction involving (closed-shell) ground states of reactants and products, the electron spin is a negligible quantity, influencing neither the efficiency or the selectivity of a transformation. Although this concept represents only one aspect of chemical reactivity, it has proven to be a useful tool in rationalizing the greater part of

reactions. The success of this concept and its justification, especially organic chemistry, lies in the fact that organic species generally possess low-spin ground states, and their reactions proceed on a single energy surface (single-state reactivity). However, the number of exceptions is, however, constantly increasing and calls the former general statement into question. This topic is gaining some traction, slowly, as experimental data and theory-based models have provided grounds for reconsideration. Spin multiplicity play an important role in determining the reaction mechanisms and rate constants have a more important role in Chemistry than was previously recognized and finding unambiguous evidence for rationalizing chemical reactivity. Then, the concept of spin-forbidden reactions can be changed to spin-drive reactions in some cases

In 2000 and 2002, Buchachenko et al^[87, 88] has been reviewed the great success in controlling chemical reactivity by spin manipulation, many remarkable spin and magnetic phenomena. Among those discoveries, the most chemically important highlights are magnetic isotope effect, spin catalysis, and single-spin tunneling spectroscopy. It seems plausible that the involvement of excited states in thermal chemistry might be more prevalent than has been recognised to date.

Two-state (or more general multi-state) reactivity^[89] is a governing factor in many reactions when the adjacency of excited-state surfaces makes it necessary to expand the single-surface representation. The transition probability between the surfaces of different multiplicities is of the same fundamental importance as are transition structures, their entropic requirements, and the associated barrier heights in the classical kinetic model. Then, the changes in bonding that drive chemical reactions can occur either through the adiabatic variation of the electronic wavefunction with nuclear configuration or through nonadiabatic changes in electronic state.

Computational and theoretical approaches have now become indispensable in various fields of chemical research and development and have entered the main stream of chemical reactivity. Working in the area of TCC, we have, in the past decade, focused on the application of modern computational techniques, that is, quantum chemical calculations, to studies of structure, bonding, and chemical reactivity. The present review aims at providing a comprehensive overview of the efforts over the last decade towards chemical reactions for which intersection regions between different PESs can play critical roles. This review, in contrast to a traditional one that discusses a particular topic developed over time, illustrates some of the achievements that have been obtained. First, the purpose of this review is to examine the literature on thermal nonadiabatic reactions, to look for common physical phenomena that link seemingly disparate reactions, and thereby to assess the likelihood that there could be more thermal reactions involving nonadiabatic events than has been recognized heretofore. The concepts and examples presented in this review are intended for nonspecialists, mainly experimentalists. We thus presented an overview on chemical reactivity, in which the concepts of elementary chemical reaction, reaction mechanism within BOA and PES are emphasized. This review is organized as follows. First, in the next section, we introduce the fundamental outlines involved in the approach of PESs

of different spin multiplicities. This behaviour appears even to a well-known textbook chemical reaction. Then, the spin-forbidden reactions will be revisited, and they are classified in five different types (organic, inorganic, organometallic, enzymatic and heterogeneous catalysis)

3. Beyond BO approximation. Approaching potential energy surfaces

Although the foundation of modern quantum chemistry is based on the BOA, according to which nuclei move on a single adiabatic PES. As we have previously emphasized the vast majority of quantum chemical calculations is done in the framework of the BOA, solving the Schrödinger equation for clamped-nuclei, to arrive at a PES, and then treating the movement of the nuclei on this surface. As it is pointed very recently by Bader: *“The electron density provides a physical model of matter, one in which point-like nuclei are embedded in a relatively diffuse spatial distribution of negative charge – the density of electronic charge – a distribution that is static for a system in a stationary state and one that changes in a continuous manner during any adiabatic change, i.e., one that does not involve a change in the electronic state of the system. In the spirit of the Born–Oppenheimer approximation to the vibronic wave function, the electron density is assumed to adjust instantaneously to any and all motions of the nuclei”*.^[90] There are situations where this concept breaks down, and nonadiabatic processes are ubiquitous. In these cases, the approximation frequently fails in the vicinity of nuclear configurations at which two or more electronic states become degenerate, i.e the corresponding PES touch and many important reactions occur on several PESs, comprising a variety of cases, which still require formidable theoretical and computational efforts^[27, 91, 92, 93] {Bearpark, 1994 #51, 94-113} These regions provide crucial conduits by which products in their electronic ground states can be formed from reactants in excited states. The field is in fact so broad and there are just some of the reasons that it would be mandatory to provide an adequate overview within a single article.

As is well known, states of the same symmetry cannot cross over but rather repel each other and a descending curve of interaction of a high state will approach an ascending curve of a lower one only to repel each other before they meet. This phenomenon is known as an “avoided crossing”,^[114] quantitatively formulated the non-crossing rule in 1929 proving a theorem initially proposed by Hund.^[115] Non-adiabatic transitions between potential energy curves have applications in physics, chemistry, biology and even social sciences.^[116] In this respect, Pacheco-Sánchez and Novaro^[117] have recently generalized the Landau–Zener formula^[118, 119] Zener C (1932) to the interaction between tetrahedral molecules and metal atoms

One can distinguish two basic types of crossing points between PES: conical intersection (CI) if the crossing is between states with the same spin symmetry, giving rise to internal conversion (IC) processes, or singlet- triplet crossing (STC), for instance, if the states have different spin symmetry, and this leads to intersystem crossing (ISC). The work developed by the groups of Yarkony,^[120] Ruedenberg et al,^[121] and Robb et al.,^[122, 123] has shown that CI and

STC are a very common feature of PES. As a result of that, presently, one can use techniques and algorithms that permit the determination of those geometries for which CI and STC appear for in vacuo systems. The representation of PESs and their interstate interactions has long been a goal of TCC.^[124-133] In the last years, the study and characterization of nonadiabatic processes (processes that imply more than one PES)^[93] has received much attention. Most theoretical studies performed to date on nonadiabatic processes have addressed the study of conical intersections (CI),^[134, 135] and intersystem crossing (ISC) in gas phase conditions using both semiempirical^[120, 122, 123, 136-139] and recently the interest has been shifted to the study of processes in solution^[140-142] or taking into account the environment^[143, 144]

4. Spin-forbidden reactions

Chemical interactions are governed by various selection rules, among which the ones due to Wigner formulate the constraint of overall spin-conservation. Chemical reactions can be strongly affected by spin-crossover, since, due to its nature, the spin is not always properly preserved. Spin-crossover mixes states with different multiplicity and consequently may lead to a change of the total electron spin during the reaction, as it happens at energetic surface crossing points. Such a spin-changing is usually called as “forbidden”, even if this term is not always the most appropriate one, since the spin-forbiddenness becomes less forbidden when the electrons responsible of this change are mainly localized in heavy elements present in reactants or products.^[145] Spin-forbidden reactions are an important class of non-adiabatic reaction. Such processes are fairly common in photochemistry but also in thermal chemistry. It is useful to have a general model to rationalize reactivity in such cases. Thermal reactions that include more than one spin PES are becoming the topic of increasing interest.^[145, 146] The spin- forbidden reactions that involve a change in the spin state and thus occur on two or more PESs are known to be important in determining the outcome of chemical processes.^[147, 148] Along the spin-forbidden reactions, a change of spin state occurs. These reactions are said to be non-adiabatic, in the sense that they occur on more than one PES, with transformation of reactants to products requiring the system to ‘hop’ from the PES corresponding to the initial spin state onto that corresponding to the product state for reaction to occur. In fact, in some cases, reactions may require more than one hop, for example if the mechanism involves an intermediate with a different spin state to that of both the reactants and the products. This means that a reaction can be spin-forbidden even if reactants and products have the same spin state if more than one spin change occurs.

It is well known that gas-phase reactions are controlled by a spin-conservation rule,^[149] which is an extension of the Wigner–Witmer rule for the dissociation of diatomics. In a theory in which the Hamiltonian does not contain spin operators, the rate of a chemical reaction is zero if the spin of the electronic wave function of the products differs from that of the reactants. The presence of the spin-orbit coupling term in the Hamiltonian leads to a violation of this

“selection rule” and the rate of reactions in which the electronic spin is change is not zero; however, because the spin-orbit coupling energy is smaller than the other energies in the Hamiltonian, the rate of a reaction in which the spin state changes is small (rather than zero). With few exceptions,^[150, 151] this spin-conservation rule has been ignored in computations using density functional theory (DFT) to study reactions of interest to surface science. One reason for this neglect is the inability of DFT to provide a rigorous definition of the spin state of the many-body electronic wave function.

Spin nonconserving route to reaction plays an important role in most of the chemical reactions. This spin-forbidden process involves dynamics on coupled electronic states. The electronic states of different spin angular momenta cross during the course of the reaction. This process, particularly, is more significant in chemical reactions involving biradicals^[152] and radical pair intermediates^[153] In chemical reactions of polyatomic molecules comprised exclusively of light atoms, electron spin intersystem crossing (ISC) can be quite efficient despite the necessarily small spin-orbit coupling (SOC) constant values (less than 100 cm⁻¹). Simulation of nonadiabatic dynamics is daunting as one has to first determine multiple surfaces and their couplings, and then to find a suitable dynamical method describing the nuclear motion subject to these coupled surfaces. For a system with many degrees of freedom, the conventional way of first generating analytical PESs and coupling surfaces^[154, 155] is a cumbersome task and has not, so far, been done.

In the case of transition metal cations it is particularly interesting to explorer two-state reactivity (TSR) phenomenon^[146, 156-165], which involves the crossing between low- and high-spin potential-energy surfaces has been suggested to influence the reaction products distribution, and some- times play an important role in the reactions^[157, 161, 164] Among other interesting aspects, these reactions can constitute simple models for analyzing some of the electronic factors which could be relevant in the competition among reaction paths leading to different products.

4.1 Minimum Energy Crossing Points

According to perturbation theory, the amplitude of mixing between singlet and triplet state wave functions due to the spin-orbit coupling is given by^[166-169]
[170, 171]

$$C_{ST} = C / E_S - E_T$$

where C is the spin-orbit coupling matrix element and E_S and E_T the energy of the singlet and triplet states, respectively. If E_S and E_T approach each other, e.g., due to a weaker singlet-triplet splitting, the mixing amplitude becomes significant and the probability of intersystem crossing gets enhanced, which is known as the “energy gap law” for nonradiative energy relaxation^[166, 169, 170]

Energy surface crossings play important roles in understanding the mechanisms and dynamics of many nonadiabatic chemical and bio-chemical processes^[136, 145, 172, 173] and, in particular, when a process involves a change in the total electronic spin. Determining the lowest crossing point, at which two energy surfaces corresponding to different spin states intersect with minimum energy, is important because it serves as the most likely place where the transition occurs^[102, 136, 174]

To elucidate the mechanisms associated with spin-forbidden processes one can use a simple and yet powerful concept, namely, the minimum-energy crossing point (MECP) on the seam line at which two adiabatic surfaces intersect. Therefore, it is important to compute MECPs in order to understand and quantify the physical interactions which are active at the crossing point, such as spin-orbit coupling (SOC), which facilitate or “catalyze” spin-forbidden processes. Therefore, it is crucial to develop algorithms for finding MECPs without having to compute entire potential-energy surfaces since this is, in general, prohibitive. However, most electronic structure packages presently compute with good efficiency stationary points on single potential-energy surfaces e.g., energy minima, saddle points, but because these are not stationary points on either of the two intersecting spin surfaces.^[145]

For an N-atom molecular system, the MECP corresponds to a set of 3N nuclear coordinates, for which the energies of two spin states are equal and often represents a key bottleneck along the pathway of spin-forbidden processes.^[174] Although in principle existing electronic structure methods can calculate independently two different adiabatic surfaces and indirectly to find their crossing points by superposition, this is in practice impossible for large transition metal-containing complexes such as coordination compounds and metal centers in proteins. Therefore, it is crucial to develop algorithms for finding MECPs without having to compute entire potential-energy surfaces since this is, in general, prohibitive. However, most electronic structure packages presently compute with good efficiency stationary points on single potential-energy surfaces e.g., energy minima, saddle points but typically do not compute MECPs because these are not stationary points on either of the two intersecting spin surfaces.^[145] This is particularly true for computations on large metal-containing systems. Previous investigators have made significant advances towards the direct calculation of MECPs^[175] [94, 96, 97, 120]

5. Examples

As we previously mentioned, quantum chemical calculations raised a powerful tool to provide new insights into elementary steps, type of intermediates, reactivity patterns, and determination of electronic structure along the possible reactive channels.^[113, 176-198] Accurate theoretical computations provide an alternative source of information, allowing a very helpful interplay between theory and experiment in this area of research, as has been recently pointed out by Schwarz and coworkers.^[146] Also, Mercero et al.^[199] and Russo and coworkers^[161, 200-203] have stressed the importance of widely used quantum chemical

calculations to illustrate spin-forbidden processes in gas-phase ion-molecule reactions, while Harvey^[204] in a recent paper shed light on the kinetics of spin-forbidden chemical reactions.

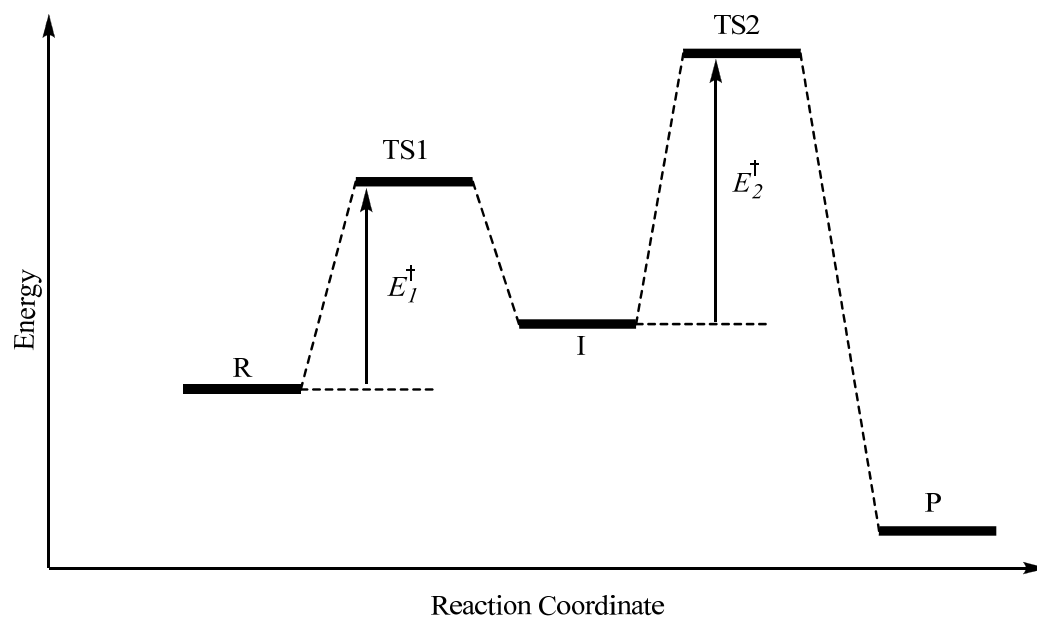
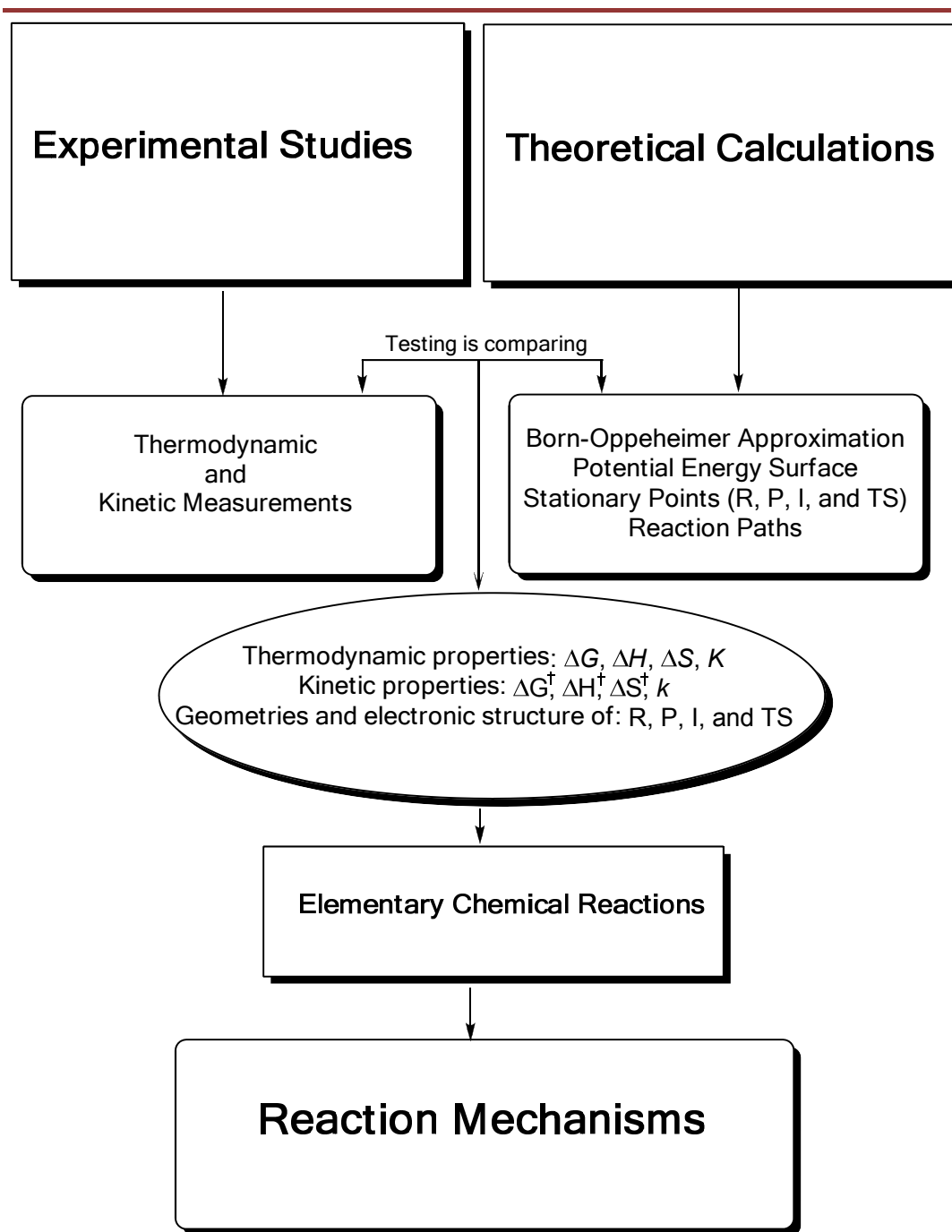


Figure 1

**Figure 2**

References

- [1] R. Jordan, *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, Oxford University Press, Oxford, **1991**.
- [2] G. R. Fleming, P. G. Wolynes, *Physics Today* **1990**, *43*, 36.
- [3] D. P. Zhong, A. H. Zewail, *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 4031.
- [4] B. Perman, V. Srajer, Z. Ren, T. Y. Teng, C. Pradervand, T. Ursby, D. Bourgeois, F. Schotte, M. Wulff, R. Kort, K. Hellingwerf, K. Moffat, *Science* **1998**, *279*, 1946.
- [5] D. C. Clary, *Science* **1998**, *279*, 1879.
- [6] P. J. Rossky, J. D. Simon, *Nature* **1994**, *370*, 263.
- [7] P. B. Corkum, F. Krausz, *Nature Physics* **2007**, *3*, 381.
- [8] H. Kapteyn, O. Cohen, I. Christov, M. Murnane, *Science* **2007**, *317*, 775.
- [9] M. F. Kling, M. J. J. Vrakking, *Annual Review of Physical Chemistry* **2008**, *59*, 463.
- [10] F. Krausz, M. Ivanov, *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81*, 163.
- [11] M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, *Nature* **2001**, *414*, 509.
- [12] G. Sansone, F. Kelkensberg, J. F. Perez-Torres, F. Morales, M. F. Kling, W. Siu, O. Ghafur, P. Johnsson, M. Swoboda, E. Benedetti, F. Ferrari, F. Lepine, J. L. Sanz-Vicario, S. Zherebtsov, I. Znakovskaya, A. L'Huillier, M. Y. Ivanov, M. Nisoli, F. Martin, M. J. J. Vrakking, *Nature* **2010**, *465*, 763.
- [13] R. Hoffmann, S. Shaik, P. C. Hiberty, *Accounts of Chemical Research* **2003**, *36*, 750.
- [14] D. G. Truhlar, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 16824.
- [15] P. v. R. Schleyer, *Encyclopedia of computational chemistry*, New York : J. Wiley, Chichester ;, **1998**.
- [16] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical kinetics and dynamics*, 2nd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., **1999**.
- [17] R. A. Marcus, *Faraday Discussions*, *145*, 9.
- [18] R. A. Marcus, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 14598.
- [19] M. A. Johnson, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 8.
- [20] M. Born, K. u. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Clarendon Press, Oxford,, **1954**.
- [21] H. Hellmann, J. K. Syrkin, *Acta Physicochim. URSS* **2** **1935**, 433.
- [22] M. Born, *Göttinger Nachr. Acad. Wiss. Math. Nat. Kl. I* **1951**.
- [23] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457.
- [24] N. C. Handy, A. M. Lee, *Chemical Physics Letters* **1996**, *252*, 425.
- [25] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* **1927**, *44*, 455.
- [26] J. M. Bowman, B. J. Braams, S. Carter, C. Chen, G. Czako, B. Fu, X. Huang, E. Kamarchik, A. R. Sharma, B. C. Shepler, Y. Wang, Z. Xie, *Journal of Physical Chemistry Letters*, *1*, 1866.

-
- [27] H. B. Schlegel, in *In Modern Electronic Structure Theory, Vol. 1* (Ed.: D. R. Yarkony), World Scientific, Singapore, **1995**, p. 459.
- [28] A. H. Zewail, *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 5660.
- [29] A. H. Zewail, R. B. Bernstein, *Chemical & Engineering News* **1988**, *66*, 24.
- [30] O. Gessner, A. M. D. Lee, J. P. Shaffer, H. Reisler, S. V. Levchenko, A. I. Krylov, J. G. Underwood, H. Shi, A. L. L. East, D. M. Wardlaw, E. T. Chrysostom, C. C. Hayden, A. Stolow, *Science* **2006**, *311*, 219.
- [31] B. T. Sutcliffe, *Molecular Physics* **2006**, *104*, 715.
- [32] R. Breslow, *Accounts of Chemical Research* **2004**, *37*, 471.
- [33] S. Shaik, A. Ioffe, A. C. Reddy, A. Pross, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 262.
- [34] E. Kraka, D. Cremer, *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 591.
- [35] H. Eyring, *Journal of Chemical Physics* **1935**, *3*, 107.
- [36] E. Wigner, *Transactions of the Faraday Society* **1938**, *34*, 0029.
- [37] K. Fukui, *Accounts of Chemical Research* **1981**, *14*, 363.
- [38] J. March, *Advanced organic chemistry : reactions, mechanisms, and structure*, 3rd ed., Wiley, New York, **1985**.
- [39] F. A. Carroll, *Perspectives on structure and mechanism in organic chemistry*, Brooks/Cole Pub. Co., Pacific Grove, **1998**.
- [40] C. Ingold, *Structure and mechanism in organic chemistry*, Cornell University Press, Ithaca,, **1953**.
- [41] R. McWeeny, D. P. Craig, *Methods of molecular quantum mechanics*, 2nd ed., Academic, **1989**.
- [42] R. F. W. Bader, *Atoms in molecules : a quantum theory*, Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford New York, **1990**.
- [43] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. Vonschnering, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1992**, *31*, 187.
- [44] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 5397.
- [45] S. Berski, Z. Latajka, *Chemical Physics Letters* **2006**, *426*, 273.
- [46] X. Krokidis, R. Vuilleumier, D. Borgis, B. Silvi, *Molecular Physics* **1999**, *96*, 265.
- [47] X. Krokidis, B. Silvi, M. E. Alikhani, *Chemical Physics Letters* **1998**, *292*, 35.
- [48] X. Krokidis, B. Silvi, C. Dezarnaud-Dandine, A. Sevin, *New Journal of Chemistry* **1998**, *22*, 1341.
- [49] M. D. Michelini, N. Russo, M. E. Alikhani, B. Silvi, *Journal of Computational Chemistry* **2005**, *26*, 1284.
- [50] M. D. Michelini, N. Russo, M. E. Alikhani, B. Silvi, *Journal of Computational Chemistry* **2004**, *25*, 1647.
- [51] M. D. Michelini, E. Sicilia, N. Russo, M. E. Alikhani, B. Silvi, *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 4862.
-

-
- [52] S. Berski, J. Andres, B. Silvi, L. R. Domingo, *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 13939.
- [53] S. Berski, J. Andres, B. Silvi, L. R. Domingo, *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 6014.
- [54] V. Polo, J. Andres, R. Castillo, S. Berski, B. Silvi, *Chemistry-a European Journal* **2004**, *10*, 5165.
- [55] J. C. Santos, J. Andres, A. Aizman, P. Fuentealba, V. Polo, *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 3687.
- [56] J. C. Santos, V. Polo, J. Andres, *Chemical Physics Letters* **2005**, *406*, 393.
- [57] V. Polo, J. Andres, *Journal of Computational Chemistry* **2005**, *26*, 1427.
- [58] V. Polo, J. Andres, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2007**, *3*, 816.
- [59] V. Polo, P. Gonzalez-Navarrete, B. Silvi, J. Andres, *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, *120*, 341.
- [60] W. H. Miller, Y. Zhao, M. Ceotto, S. Yang, *Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 1329.
- [61] E. Pollak, J. L. Liao, *Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*, 2733.
- [62] M. Ceotto, W. H. Miller, *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 6356.
- [63] T. Yamamoto, W. H. Miller, *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 3086.
- [64] S. C. Althorpe, D. C. Clary, *Annual Review of Physical Chemistry* **2003**, *54*, 493.
- [65] P. Pechukas, *Annual Review of Physical Chemistry* **1981**, *32*, 159.
- [66] R. E. Wyatt, J. Z. H. Zhang, *Dynamics of molecules and chemical reactions*, Marcel Dekker, New York, **1996**.
- [67] F. Claeysens, J. N. Harvey, F. R. Manby, R. A. Mata, A. J. Mulholland, K. E. Ranaghan, M. Schutz, S. Thiel, W. Thiel, H. J. Werner, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 6856.
- [68] L. Masgrau, A. Roujeinikova, L. O. Johannissen, P. Hothi, J. Basran, K. E. Ranaghan, A. J. Mulholland, M. J. Sutcliffe, N. S. Scrutton, D. Leys, *Science* **2006**, *312*, 237.
- [69] P. J. Lewis, K. A. Bennett, J. N. Harvey, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 1643.
- [70] B. K. Carpenter, *Annual Review of Physical Chemistry* **2005**, *56*, 57.
- [71] P. Hanggi, P. Talkner, M. Borkovec, *Reviews of Modern Physics* **1990**, *62*, 251.
- [72] D. R. Glowacki, S. P. Marsden, M. J. Pilling, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 13896.
- [73] Y. Oyola, D. A. Singleton, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3130.
- [74] Z. H. Wang, J. S. Hirschi, D. A. Singleton, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, *48*, 9156.
- [75] J. J. Zheng, E. Papajak, D. G. Truhlar, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 15754.
- [76] P. W. Kash, G. C. G. Waschewsky, R. E. Morss, L. J. Butler, M. M. Francl, *Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 3463.
-

-
- [77] G. C. G. Waschewsky, P. W. Kash, T. L. Myers, D. C. Kitchen, L. J. Butler, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1994**, *90*, 1581.
- [78] A. E. Litovitz, I. Keresztes, B. K. Carpenter, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12085.
- [79] J. N. Harvey, *Faraday Discussions* **2010**, *145*, 487.
- [80] J. A. Barnes, J. Wilkie, I. H. Williams, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1994**, *90*, 1709.
- [81] S. Marti, J. Andres, V. Moliner, E. Silla, I. Tunon, J. Bertran, *Chemistry-a European Journal* **2003**, *9*, 984.
- [82] I. H. Williams, *Chemical Society Reviews* **1993**, *22*, 277.
- [83] F. T. Smith, *Phys. Rev.* **1969**, *179*, 111.
- [84] J. L. Magee, *Journal of Chemical Physics* **1940**, *8*, 687.
- [85] J. Ross, *Molecular beams*, Interscience, New York,, **1966**.
- [86] B. A. Thrush, *Annual Review of Physical Chemistry* **1968**, *19*, 371.
- [87] A. L. Buchachenko, *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*, 2243.
- [88] A. L. Buchachenko, V. L. Berdinsky, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 603.
- [89] S. Shaik, H. Hirao, D. Kumar, *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 532.
- [90] R. F. W. Bader, *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2010**, *943*, 2.
- [91] in *Advances in Chemical Physics Vol. 67* (Ed.: K. P. Lawley), **1987**, p. 250.
- [92] D. R. Yarkony, *Reviews of Modern Physics* **1996**, *68*, 985.
- [93] W. Domcke, D. Yarkony, H. Köppel, World Scientific, Singapore ; River Edge, NJ, **2004**, p. 42.
- [94] T. Chachiyo, J. H. Rodriguez, *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*.
- [95] Q. Cui, K. Morokuma, *Chemical Physics Letters* **1997**, *272*, 319.
- [96] J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch, *Theoretical Chemistry Accounts* **1998**, *99*, 95.
- [97] N. Koga, K. Morokuma, *Chemical Physics Letters* **1985**, *119*, 371.
- [98] J. C. Lorquet, *International Journal of Mass Spectrometry* **2000**, *200*, 43.
- [99] W. H. Miller, N. C. Handy, J. E. Adams, *Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 99.
- [100] E. L. Oiestad, J. N. Harvey, E. Uggerud, *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 8382.
- [101] P. E. M. Siegbahn, M. Lundberg, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2005**, *4*, 1035.
- [102] D. R. Yarkony, *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 4407.
- [103] D. R. Yarkony, in *In Modern Electronic Structure Theory, Vol. 1* (Ed.: D. R. Yarkony), World Scientific, Singapore **1995**, p. 642.
- [104] J. M. Anglada, J. M. Bofill, *Journal of Computational Chemistry* **1997**, *18*, 992.
- [105] M. Baer, *Electronic Nonadiabatic Coupling Terms and Wiley-VCH, Weinheim*, **2006**.
- [106] M. Barbatti, M. Ruckebauer, H. Lischka, *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*.
-

-
- [107] L. De Vico, M. Olivucci, R. Lindh, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2005**, *1*, 1029.
- [108] A. Farazdel, M. Dupuis, *Journal of Computational Chemistry* **1991**, *12*, 276.
- [109] G. Granucci, M. Persico, A. Toniolo, *Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 10608.
- [110] F. Jensen, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 1596.
- [111] F. Jensen, *Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 8804.
- [112] J. C. Schoneboom, S. Cohen, H. Lin, S. Shaik, W. Thiel, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4017.
- [113] H. Schwarz, *International Journal of Mass Spectrometry* **2004**, *237*, 75.
- [114] J. von Neumann, E. Wigner, *Physikalische Zeitschrift* **1929**, *30*, 467.
- [115] F. Hund, *Zeitschrift Fur Physik* **1927**, *40*, 742.
- [116] L. Pichl, H. Nakamura, J. Horacek, *Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 906.
- [117] J. H. Pacheco-Sanchez, O. Novaro, *International Journal of Quantum Chemistry* **2008**, *108*, 1645.
- [118] L. Landau, *Physik. Z. Sowjetunion* **1932**, *2*, 26.
- [119] C. Zener, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1932**, *137*, 696.
- [120] D. R. Yarkony, *Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 2457.
- [121] G. J. Atchity, S. S. Xantheas, K. Ruedenberg, *Journal of Chemical Physics* **1991**, *95*, 1862.
- [122] M. Reguero, M. Olivucci, F. Bernardi, M. A. Robb, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 2103.
- [123] I. N. Ragazos, M. A. Robb, F. Bernardi, M. Olivucci, *Chemical Physics Letters* **1992**, *197*, 217.
- [124] G. J. Atchity, K. Ruedenberg, *Theoretical Chemistry Accounts* **1997**, *97*, 47.
- [125] H. Nakamura, D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 5576.
- [126] H. Nakamura, D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 6816.
- [127] H. Köppel, in *Adv. Ser. Phys. Chem, Vol. 15*, **2004**, p. 175.
- [128] L. S. Cederbaum, in *Adv. Ser. Phys. Chem, Vol. 15*, **2004**, p. 3.
- [129] X. Yang, K. Liu, in *Advanced series in physical chemistry Vol. 14*, World Scientific, Singapore ; River Edge, NJ, **2004**, p. 329.
- [130] C. R. Evenhuis, X. Lin, D. H. Zhang, D. Yarkony, M. A. Collins, *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*.
- [131] O. Godsi, C. R. Evenhuis, M. A. Collins, *Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*.
- [132] S. Nangia, D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Physics* **2006**, *124*.
- [133] A. Viel, W. Eisfeld, C. R. Evenhuis, U. Manthe, *Chemical Physics* **2008**, *347*, 331.
- [134] I. B. Bersuker, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1067.
- [135] R. T. Pack, Hirschfeld, *Journal of Chemical Physics* **1970**, *52*, 521.
-

-
- [136] M. J. Bearpark, M. A. Robb, H. B. Schlegel, *Chemical Physics Letters* **1994**, 223, 269.
- [137] C. Ciminelli, G. Granucci, M. Persico, *Chemistry-a European Journal* **2004**, 10, 2327.
- [138] M. E. Martin, F. Negri, M. Olivucci, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 5452.
- [139] A. Toniolo, M. Ben-Nun, T. J. Martinez, *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106, 4679.
- [140] I. Burghardt, L. S. Cederbaum, J. T. Hynes, *Faraday Discussions* **2004**, 127, 395.
- [141] R. Spezia, I. Burghardt, J. T. Hynes, *Molecular Physics* **2006**, 104, 903.
- [142] S. Yamazaki, S. Kato, *Journal of Chemical Physics* **2005**, 123.
- [143] P. B. Coto, S. Marti, M. Oliva, M. Olivucci, M. Merchan, J. Andres, *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112, 7153.
- [144] P. B. Coto, D. Roca-Sanjuan, L. Serrano-Andres, A. Martin-Pendas, S. Marti, J. Andres, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, 5, 3032.
- [145] R. Poli, J. N. Harvey, *Chemical Society Reviews* **2003**, 32, 1.
- [146] D. Schroder, S. Shaik, H. Schwarz, *Accounts of Chemical Research* **2000**, 33, 139.
- [147] P. B. Armentrout, *Science* **1991**, 251, 175.
- [148] D. R. Yarkony, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 18612.
- [149] K. E. Shuler, *Journal of Chemical Physics* **1953**, 21, 624.
- [150] J. Behler, B. Delley, K. Reuter, M. Scheffler, *Physical Review B* **2007**, 75.
- [151] X. Rozanska, R. Fortrie, J. Sauer, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, 6041.
- [152] W. Hu, G. Lendvay, B. Maiti, G. C. Schatz, *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, 2093.
- [153] M. A. Anderson, Y. P. Xu, C. B. Grissom, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 6720.
- [154] B. Maiti, G. C. Schatz, *Journal of Chemical Physics* **2003**, 119, 12360.
- [155] B. Maiti, G. C. Schatz, G. Lendvay, *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, 8772.
- [156] V. Gandon, N. Agenet, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 3007.
- [157] Z. Guo, Z. F. Ke, D. L. Phillips, C. Y. Zhao, *Organometallics* **2008**, 27, 181.
- [158] L. Gracia, V. Polo, J. R. Sambrano, J. Andres, *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, 1808.
- [159] L. M. Zhao, Y. Wang, W. Y. Guo, H. H. Shan, X. Q. Lu, T. Yang, *Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, 5676.
- [160] J. H. Zhang, Y. C. Wang, Z. Y. Geng, H. W. Liu, X. X. Chen, *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2008**, 869, 89.
- [161] S. Di Tommaso, T. Marino, F. Rondinelli, N. Russo, M. Toscano, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2007**, 3, 811.
- [162] Y. Shiota, K. Suzuki, K. Yoshizawa, *Organometallics* **2005**, 24, 3532.
-

-
- [163] W. S. Taylor, J. C. May, A. S. Lasater, *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 2209.
- [164] A. Irigoras, O. Elizalde, I. Silanes, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 114.
- [165] M. Filatov, S. Shaik, *Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 3835.
- [166] M. Bixon, J. Jortner, *Journal of Chemical Physics* **1968**, *48*, 715.
- [167] S. K. Lower, M. A. Elsayed, *Chemical Reviews* **1966**, *66*, 199.
- [168] D. S. McClure, *Journal of Chemical Physics* **1952**, *20*, 682.
- [169] R. Englman, J. Jortner, *Journal of Luminiscence* **1970**, *1,2*, 134.
- [170] N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry*, University Science Books, Sausalito, Calif., **1991**.
- [171] C. A. Masmanidis, H. H. Jaffe, R. L. Ellis, *Journal of Physical Chemistry* **1975**, *79*, 2052.
- [172] M. A. Robb, M. Garavelli, M. Olivucci, F. Bernardi, *Reviews in Computational Chemistry, Vol 15* **2000**, *15*, 87.
- [173] T. J. Martinez, *Chemical Physics Letters* **1997**, *272*, 139.
- [174] D. R. Yarkony, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 5406.
- [175] M. J. Bearpark, M. A. Robb, F. Bernardi, M. Olivucci, *Chemical Physics Letters* **1994**, *217*, 513.
- [176] K. R. Asmis, G. Meijer, M. Brummer, C. Kaposta, G. Santambrogio, L. Woste, J. Sauer, *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 6461.
- [177] M. Calatayud, J. Andres, A. Beltran, *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 9760.
- [178] M. Calatayud, J. Andres, A. Beltran, B. Silvi, *Theoretical Chemistry Accounts* **2001**, *105*, 299.
- [179] M. Calatayud, S. Berski, A. Beltran, J. Andres, *Theoretical Chemistry Accounts* **2002**, *108*, 12.
- [180] M. Calatayud, B. Silvi, J. Andres, A. Beltran, *Chemical Physics Letters* **2001**, *333*, 493.
- [181] M. Engeser, D. Schroder, H. Schwarz, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2007**, 2454.
- [182] S. Feyel, J. Dobler, D. Schroder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 4681.
- [183] S. Feyel, D. Schroder, X. Rozanska, J. Sauer, H. Schwarz, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 4677.
- [184] S. Feyel, H. Schwarz, D. Schroder, C. Daniel, H. Hartl, J. Dobler, J. Sauer, G. Santambrogio, L. Woste, K. R. Asmis, *Chemphyschem* **2007**, *8*, 1640.
- [185] N. Jiang, D. J. Zhang, *Chemical Physics Letters* **2002**, *366*, 253.
- [186] S. F. Vyboishchikov, J. Sauer, *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 10913.
- [187] S. F. Vyboishchikov, J. Sauer, *Journal of Physical Chemistry A* **2001**, *105*, 8588.
- [188] W. G. Wang, Z. C. Wang, S. Yin, S. G. He, M. F. Ge, *Chinese Journal of Chemical Physics* **2007**, *20*, 412.
-

-
- [189] D. J. Zhang, C. B. Liu, W. S. Bian, *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 8955.
- [190] M. Alcamí, A. Luna, O. Mo, M. Yanez, J. Tortajada, *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 8367.
- [191] S. Feyel, L. Scharfenberg, C. Daniel, H. Hartl, D. Schroder, H. Schwarz, *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 3278.
- [192] K. S. Molek, T. D. Jaeger, M. A. Duncan, *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*.
- [193] M. Pykavy, C. van Wullen, *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 5566.
- [194] S. F. Vyboishchikov, *Journal of Molecular Structure-Theochem* **2005**, *723*, 53.
- [195] T. Waters, A. G. Wedd, R. A. J. O'Hair, *Chemistry-a European Journal* **2007**, *13*, 8818.
- [196] D. J. Zhang, C. B. Liu, S. W. Bi, S. L. Yuan, *Chemistry-a European Journal* **2003**, *9*, 484.
- [197] L. M. Zhao, W. Y. Guo, R. R. Zhang, S. J. Wu, X. Q. Lu, *Chemphyschem* **2006**, *7*, 1345.
- [198] L. M. Zhao, R. R. Zhang, W. Y. Guo, S. J. Wu, X. Q. Lu, *Chemical Physics Letters* **2005**, *414*, 28.
- [199] J. M. Mercero, J. M. Matxain, X. Lopez, D. M. York, A. Largo, L. A. Eriksson, J. M. Ugalde, *International Journal of Mass Spectrometry* **2005**, *240*, 37.
- [200] M. Leopoldini, T. Marino, M. D. Michelini, I. Rivalta, N. Russo, E. Sicilia, M. Toscano, *Theoretical Chemistry Accounts* **2007**, *117*, 765.
- [201] M. D. Michelini, N. Russo, E. Sicilia, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 4229.
- [202] I. Rivalta, N. Russo, E. Sicilia, *Journal of Computational Chemistry* **2006**, *27*, 174.
- [203] F. Rondinelli, N. Russo, M. Toscano, *Theoretical Chemistry Accounts* **2006**, *115*, 434.
- [204] J. N. Harvey, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 331.
-

