

# El uso de modelos teóricos en catálisis heterogénea: por qué usamos ordenadores

Núria López

**Resumen:** Se presenta en este artículo el uso de métodos de simulación teórica basados en la teoría del funcional de la densidad a un grupo de problemas ya clásicos en el ámbito de la catálisis heterogénea. Entre los ejemplos descritos se encuentran la hidrogenación parcial de mezclas entre alquinos y alquenos, la síntesis de cloro y la comparación entre catalizadores homogéneos y heterogéneos basados en oro. De esta manera se pretende realizar una descripción simplificada de la repercusión de estas técnicas teóricas para estudiantes de Química.

**Palabras clave:** Teoría del Funcional de la Densidad, selectividad, actividad, fases, catálisis heterogénea.

**Abstract:** The use of computer simulations based on Density Functional Theory to a group of classical problems in Heterogeneous Catalysis is presented. Suitable examples such as partial hydrogenation of alkyne-alkene mixtures, chlorine synthesis and the comparison between homogeneous and heterogeneous gold catalysts are presented in a simplified way to introduce theoretical techniques to Chemistry students.

**Keywords:** Density functional theory, selectivity, activity, phases, heterogeneous catalysis.

La catálisis heterogénea es la ciencia que se dedica a estudiar los materiales que sirven para acelerar reacciones químicas en fase gas (o en fase líquida) sobre una superficie sólida. Tradicionalmente, la preparación de estos materiales se ha llevado a cabo a través de métodos de ensayo-error, es decir, probando todo lo que era posible en un laboratorio. Quizás uno de estos primeros *high-throughput screening* es el que realizó Haber para encontrar un catalizador para la síntesis de amoníaco.<sup>1</sup> Esa síntesis hizo que Alemania fuera capaz de mantenerse en liza durante los tres últimos años de la I Guerra Mundial proveyéndola de munición. También es una de las responsables del crecimiento de la población mundial a partir de los años 30 al hacer posible la síntesis de fertilizantes que nos procuraron mayor cantidad de alimentos y provocaron el aumento de la población mundial durante el último siglo.

Y, sin embargo, pese a todos los desarrollos de esta técnica, el método ensayo-error es manifiestamente mejorable, ya que en principio parece no contener elementos de diseño racional.<sup>2</sup> En las últimas décadas diversos métodos experimentales y teóricos han hecho posible un mejor conocimiento de los fenómenos catalíticos y nos han permitido determinar los parámetros de control de las reacciones químicas en las

que estamos interesados. La aparición y consolidación de los métodos teóricos, primero como técnicas complementarias para el conocimiento, y luego como técnicas cuantitativamente correctas y predictivas, ha tenido como consecuencia la mejora en los modelos racionales de síntesis.<sup>3</sup>

La catálisis sigue siendo la ciencia de los compromisos, del balance, donde cuando el catalizador es más activo acaba muriendo rápidamente envenenado y donde la inactividad es inasumible desde el punto de vista económico. El principio de Sabatier<sup>4</sup> establece que en el rango medio es donde la capacidad catalítica es más interesante. Por otra parte, las simulaciones teóricas basadas principalmente en fundamentos de la teoría de sólidos desarrollada en Física y el desarrollo de los modelos en Química permiten hacer una aproximación detallada, a veces precisa, y ciertamente importante, al fenómeno catalítico.

## ¿Qué puede hacer Schrödinger por la catálisis heterogénea? Teoría, simulación y diseño

En las facultades de Química los cursos de Química Cuántica suelen encontrarse entre los más abstractos de la carrera, pero no hay nada más sencillo para explicar, por ejemplo, el por qué en las moléculas complejas la banda C=O sale siempre en el mismo rango de frecuencias que emplear una de las muchas aplicaciones existentes en la red para mostrar los modos normales de vibración o cualquiera de las nuevas herramientas que nos enseña como son estos movimientos. Os propongo a modo de ejemplo la visualización de los modos normales de la molécula de agua que se puede encontrar en youtube.<sup>5</sup>

Las teorías cuánticas nos enseñan que la información de un sistema cualquiera, por tanto también de uno químico, se puede conocer si se conoce su función de onda.<sup>6</sup> Este ente abstracto, representado por una  $\Psi$  contiene excesiva información y para emplearlo de manera útil se requiere la interpretación de Copenhague (el cuadrado de la función de onda representa la densidad electrónica en una cierta posición del espacio). En los últimos años, una formulación alternativa, derivada a



N. López

Institut Català d'Investigació Química,  
Avgda. Països Catalans 16, 43007 Tarragona.  
C-e: [nlopez@ICIQ.ES](mailto:nlopez@ICIQ.ES)

Recibido: 25/07/2011. Aceptado: 26/10/2011.

partir de la teoría de Fermi se ha popularizado y nos ha permitido dar un paso de gigante en las simulaciones. Esta teoría se conoce como teoría del funcional de la densidad.<sup>7</sup> En este caso, el estado de un sistema se determina a partir de su densidad electrónica en todos los puntos (que depende únicamente de la posición en 3D y de la variable de spin en lugar de las 4N coordenadas de la función de onda, dónde N representa el número de electrones del sistema). Además, la densidad electrónica tiene la virtud de corresponderse con un observable físico y por tanto podemos comparar directamente las simulaciones con el experimento de difracción. El precio a pagar por este cambio tan sugerente es que se necesitan aproximaciones para escribir cómo se obtiene la energía (el funcional), y es aquí donde aparece la tradicional sopa de letras: LDA, GGA, PW91, B3LYP... que tanto confunde a nuestros colegas experimentales. Desde el punto de vista práctico, cualquiera de las formas funcionales (en una versión simplificada se correspondería con los diferentes modelos para escribir la energía que tienen cada uno de los funcionales) tiene errores asociados pero, en general, se trata de errores sistemáticos y por tanto es posible hacer predicciones de sistemas de interés.<sup>3</sup>

Por tanto, el error de las aproximaciones teóricas, aunque puede suscitar debates en los círculos experimentales, es o bien suficientemente pequeño o bien irrelevante para hacer predicciones, eso sí, siempre que se sepa cómo hacerlas. En la Figura 1 presento la nube de conceptos empleados en mi grupo de Modelización de Catálisis Heterogénea en ICIQ. Los diversos conceptos están íntimamente ligados y se presentarán más adelante. Entre ellos se incluyen tanto reactivos y productos (alquinos, alquenos) como diferentes aproximaciones teóricas (GGA, microcinética) o el problema de las fases activas de un catalizador en condiciones de reacción (hidruros y carburos). La voluntad de la figura consiste en expresar los diferentes tipos de fenómenos físico-químicos implicados en el uso de catalizadores heterogéneos juntamente con la diversidad de técnicas teóricas que son necesarias para el estudio adecuado de esta fenomenología.



**Figura 1.** Nube de conceptos en nuestro grupo de catálisis heterogénea teórica en ICIQ.

Aun así, la teoría representa el estado fundamental a 0 K y sin presiones, ¿cómo se puede representar en estas condiciones cualquier fenómeno físico-químico realmente interesante?<sup>8</sup> La solución aquí es de compromiso. Aunque pudiéramos incrementar la potencia de nuestros ordenadores por diversas potencias ¿tendría sentido hacer simulaciones por ejemplo de un sistema de 2000 átomos de los que sólo unos pocos tienen interés?

Las aproximaciones teóricas son muy finalistas en este sentido. Los problemas en catálisis heterogénea y en otras aéreas se dividen en piezas, a veces pesadas por su contribución, que luego se montan una y otra vez hasta que se obtiene una metodología potente, flexible, útil y que consume los recursos computacionales de la manera más inteligente posible y que provee no únicamente de descripciones cualitativas o cuantitativas sino también de estrategias de análisis y diseño. Y de ahí, que los métodos físico-químicos en casi todas sus versiones sean unos de los mayores/principales consumidores de recursos computacionales de la Red Española de Supercomputación, RES y de su computadora insignia: Mare Nostrum, Figura 2.<sup>9</sup> Se debe recordar aquí que si no dispusiéramos de una capacidad como la que nos provee Mare Nostrum sería desde todo punto de vista imposible competir a nivel internacional.

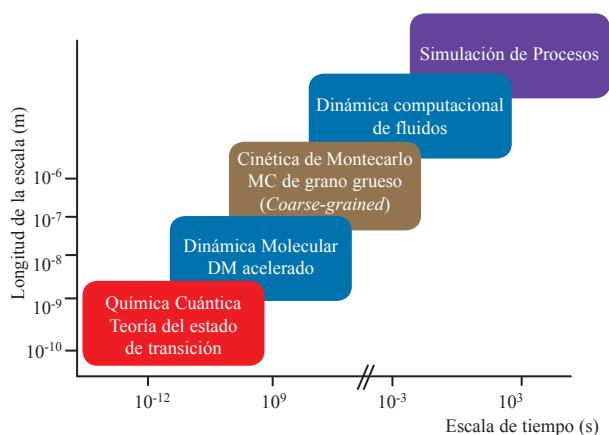


**Figura 2.** La computadora Mare Nostrum que permite realizar las simulaciones teóricas que se describen en este artículo. El detalle muestra las conexiones entre los diversos *blades* que constituyen el *core* computacional.<sup>9</sup>

Así pues, para las simulaciones más complejas se emplean diferentes extensiones a las simulaciones generales. En mi curso de Simulación de Materiales en el programa de doctorado de Química Teórica y Computacional del Master de Química Teórica y Computacional se describían muchas de ellas, vamos a hacer aquí una descripción de las mismas:

Cuando se dota de energía a un sistema (temperatura) esta se puede almacenar en una molécula o en un sólido de muchas maneras: movimiento translacional, rotacional, configuraciones... Tendremos en cuenta algunas de estas maneras cuando se consideren diversos tipos de problemas. La Mecánica Estadística, una gran olvidada en los estudios de grado de Química, nos provee del diccionario de fórmulas para establecer el mapa que conecta el mundo microscópico y el macroscópico.<sup>10</sup> Es de esta manera como las simulaciones sobre un tipo de molécula o una superficie sólida determinada se pueden extender a comportamientos relevantes en condiciones relevantes (bien industrialmente o en los experimentos). Modelos más o menos aproximados nos permitirán describir las diferentes escalas de interés tal y como se muestra en la Figura 3. En la misma se muestra que para describir tiempos muy pequeños y con un gran nivel de detalle se requiere el uso de las conocidas como metodologías a primeros principios, esto es, teoría del funcional de la densidad y también para el estudio de fenómenos cinéticos la teoría del estado de transición. El estudio de escalas de tiempo y de tamaño más grandes requiere el uso de técnicas con potenciales modelo y de Dinámica Molecular con potenciales. El paso siguiente en el incremento de las escalas de tiempo y espacio requiere el uso de técnicas de tipo Monte Carlo cinético (KMC) y de *coarse grain*. El objetivo de estas técnicas es llevarnos hasta regímenes dónde es posible

empezar a emplear el continuo para expandir las variables relevantes en el estudio. En particular una manera en catálisis heterogénea es el uso de ecuaciones de continuidad a través de la dinámica de fluidos que en principio podrían aprovecharse de la información descrita sobre la parte más íntima del fenómeno catalítico. El punto final en la escala de simulación lo constituye la concreción en el diseño de la planta y las diversas unidades que la componen. En general, los equipos como el nuestro que se dedican al estudio teórico del fenómeno catalítico se centran en las escalas de tiempo más pequeñas y por tanto la teoría del funcional de la densidad, la del estado de transición y los diversos tipos de dinámica son los más comunes si bien nuevos desarrollos en el KMC y su integración con la dinámica de fluidos está cada vez más cercana.



**Figura 3.** Escalas de espacio y tiempo en las diversas metodologías de interés en catálisis heterogénea.

### Cómo se describe la actividad de un catalizador sólido

La manera estándar de definir un catalizador sólido consiste en determinar la superficie más estable para ese material. En general los centros activos se sitúan en metales u óxidos de metales y estas caras son conocidas. En el caso de que no existan, se procede a establecer superficies cortadas por los índices de Miller más bajos, de manera que se pueda determinar la energía superficial, esto es la energía que se necesita para formar una superficie a partir del sólido tridimensional (*bulk*). Esta energía es pues definida positiva en caso de que no existan gases en el ambiente.<sup>11</sup> En general, la superficie de mínima energía es aquella que está más representada en la estructura del catalizador.<sup>12</sup> Esta descripción, que se corresponde con el mínimo termodinámico, puede obviarse dependiendo del tipo de preparación, pero siempre hay que tener en cuenta el poder de la termodinámica cuando se trabaja en escalas de tiempo largas y con temperaturas y presiones relativamente elevadas.

Una vez obtenida la superficie más estable se procede a determinar el estado real del sistema en condiciones de reacción. Para ello la estructura más probable necesita ser caracterizada. Mientras que en catálisis homogénea, organometálica y bioquímica el punto de partida es una estructura de rayos X con más o menos precisión, en la química de sólidos la cosa

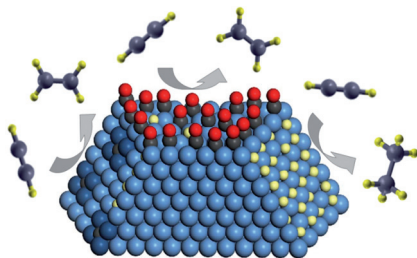
es bastante más compleja. Existen dos tipos de métodos que permiten conocer cosas sobre una superficie catalítica. El primero se corresponde con métodos que pueden trabajar en condiciones de reacción pero que a la vez son bastante invasivos. Las microscopías de transmisión y de barrido dan información de secciones de la superficie pero no toleran bien las presiones medias o altas. De igual manera, la microscopía de efecto túnel, o STM, da mucha información en resolución local de lo que existe en la superficie. Sin embargo, esta técnica tiene un problema fundamental, ya que no tolera altas presiones que son las realmente relevantes. Otros métodos, útiles para identificar la direccionalidad de las capas, y la difracción de rayos X presentan el problema de ser una técnica promedio, lo que dificulta su análisis. Por tanto, ninguna de las técnicas disponibles actualmente es suficientemente adecuada para determinar el estado de la superficie (e incluso de todo el material) en las reacciones relevantes de la superficie.<sup>13</sup>

Pongamos un par de ejemplos de la investigación realizada en nuestro equipo. El primero es la hidrogenación de dobles y triples enlaces.<sup>14</sup> Uno de los catalizadores clásicos para hidrogenación es el Pd. Pero es bien conocido que el Pd sometido a presiones medias o elevadas puede convertirse en hidruro de Pd con una composición más o menos flexible.<sup>15</sup> Dado que las propiedades del catalizador dependen de la composición del mismo, tal y como se ilustra en la Figura 4 ¿cuál es pues el catalizador en condiciones de reacción? Como podemos ver en la Figura 5 si se pudiera controlar la forma y estequiometría de la partícula metálica se podría controlar su actividad y selectividad. Imaginamos que empezamos por una superficie limpia de Pd. En ese caso no se obtiene la selectividad requerida por problemas cinéticos, es igual de fácil hidrogenar el radical vinilo en las dos posiciones, y es imposible obtener 100% selectividad en la hidrogenación de alquinos. Además como sugiere la Figura 5 el gas externo puede cambiar la estructura del metal. De hecho eso es lo que pasa en el Pd, donde se puede formar el hidruro. Para analizar la formación del hidruro la Dra. Mónica García-Mota de mi grupo decidió evaluar la energía ganada al añadir átomos de H en la superficie y en el *bulk* (interior) del material. Con esto es posible simular un modelo clásico de multisorción (BET) con la diferencia



**Figura 4.** Representación esquemática del efecto de interconexión entre las condiciones de reacción sobre el estado del catalizador y la actividad y selectividad del mismo.

de que el número de átomos de H no crece hacia el exterior sino hacia el interior. Pues bien, el resultado es tal que si tenemos una corriente rica en  $H_2$ , tenemos un volumen de H que es mayor que el que se corresponde con una única capa de átomos de hidrógeno en la superficie. Así pues, el hidruro de paladio es la forma del catalizador en condiciones de reacción. Eso es lo que se representa en la superficie de la derecha en la Figura 5, donde el hidruro es la fase dominante. Lo que pasa en este caso está representado por las moléculas en esa zona de la superficie, cuando el alquino interacciona con la superficie del hidruro únicamente se produce el alcano y el catalizador no es selectivo. Por otra parte, en condiciones pobres en hidrogeno lo que puede pasar es que se formen carburos ya que se pueden romper algunos de los hidrocarburos que interaccionan con la superficie, esto se representa en la izquierda en la Figura 5. El problema en esta fase es que es altamente difícil de controlar las condiciones de reacción y aunque sea selectiva, su utilización depende excesivamente de la memoria del material (de las condiciones en las que ha estado) lo que la hace poco atractiva desde el punto de vista industrial. En cambio en la industria a veces se añade CO para mejorar la selectividad del catalizador, en la Figura 5 se representa en la superficie superior. En la figura uno de los papeles del CO queda claro, ya que cuando hay CO no existe la formación del hidruro tridimensional. Por tanto, algo tan sencillo como añadir CO al catalizador nos permite mantener su estado de manera controlada eliminando la historia del catalizador, la potencial formación del hidruro y haciendo que cuando el alquino interacciona con esta superficie, únicamente se genere el alqueno.



**Figura 5.** Estado del catalizador de Pd en diferentes condiciones de reacción, corriente de hidrógeno, y presencia simultánea de hidrógeno y CO. Superficie frontal, Pd, lateral izquierda carburo (selectivo a la reacción de hidrogenación parcial del alquino a alqueno, pero incontrolable desde el punto de vista sintético), lateral derecha hidruro de paladio, no selectiva produce sobre-hidrogenación (alcanos). En la parte superior la solución tecnológica, adición de CO, se presenta indicando que la interacción de alquinos con el catalizador genera alquenos de manera selectiva. El Pd se representa como esferas en azul, el C gris, H en amarillo y oxígeno en rojo. El azul oscuro se reserva a los átomos de paladio próximos a un carbono en subsuperficie (carburo).

El segundo ejemplo proviene de la investigación industrial. El cloro se emplea de manera extensiva en química industrial, ya que cuando está presente en los compuestos químicos permite diferenciar de manera clara la reactividad de los diferentes carbonos en la molécula, permitiendo transformaciones con más selectividad.<sup>16</sup> El  $Cl_2$  se sintetiza de manera habitual a través de métodos electroquímicos que llegan a consumir el 1% de la energía en los países desarrolla-

dos. La electricidad es cada día más cara y además el proceso genera subproductos que finalmente limitan las ganancias en este proceso. Es por tanto deseable encontrar una vía alternativa que permita la síntesis de  $Cl_2$ , quizás desde otro producto inicial, sin que medie la energía eléctrica. Por supuesto la idea no es nueva y se ha explorado desde hace bastantes años. La solución viene de la mano de lo que se conoce como proceso Deacon:  $HCl + O_2 \rightarrow Cl_2 + H_2O$ . Los más curiosos podéis haceros una idea con la decimonónica foto del Sr. Deacon accesible en Wikipedia.<sup>17</sup> Recientemente se han desarrollado nuevas versiones del catalizador que se basan en  $RuO_2$ .<sup>18</sup> Y digo se basan porque hasta hace poco no ha sido posible establecer la estructura más probable para la superficie catalítica en condiciones de reacción.<sup>19</sup> El problema es que la superficie de  $RuO_2$  es extremadamente lábil en condiciones de reacción y por tanto los métodos de determinación que no son *in situ* son de una utilidad relativa (o incluso, inútiles). Para una de estas superficies, y a través de técnicas de simulación que permiten introducir la presión externa y la temperatura empleando los potenciales químicos en lugar de las energías que se obtienen de la resolución de la ecuación de Schrödinger, fue posible determinar que, bajo condiciones Deacon típicas, una pequeña fracción de los átomos de oxígeno en la superficie del  $RuO_2$  se veían substituidos por Cl. Además, esta cloración estaba limitada y el acceso a las capas internas era termodinámicamente poco viable. Esta es la principal razón de la bondad de este catalizador para la síntesis de  $Cl_2$ : que el catalizador sobrevive a las crueles condiciones del proceso Deacon. Así que, no sólo la actividad o la selectividad son parámetros cruciales para obtener un buen catalizador, sino que a veces lo mejor es algo menos activo pero suficientemente estable para que sea económicamente rentable.

## Cómo mejorar la actividad

Aun así, una de las preguntas principales en catálisis es cómo mejorar la actividad de un sistema catalítico. La pregunta puede formularse de diferentes maneras: 1) ¿Es posible saber si un sistema será activo o no? 2) ¿Es posible diseñar *a priori* como se debe preparar y cuál debe ser el material principal?<sup>3</sup> Estas preguntas, que son clave en la obtención de nuevos materiales, se basan en las reglas de estructura actividad omnipresentes en química. Las reglas de estructura actividad nos indican que dada una composición y estructura el comportamiento no es aleatorio sino que está íntimamente regido por éstos. Aunque son un clásico y muchas investigaciones se han dedicado a estos aspectos, el origen y la descripción de estas reglas es bastante oscuro y la formulación matemática asociada puede ser muy diversa. Conceptos complejos como las reglas de Hammett,<sup>20</sup> las relaciones de Brønsted-Evans-Polanyi,<sup>21</sup> o las relaciones de escalado se basan en las pequeñas modificaciones asociadas a lo que se conoce como *Bond Order Conservation Theory*.<sup>22</sup> Esta teoría indica que un átomo en una estructura dispone de una determinada densidad electrónica disponible para formar enlaces covalentes y que por tanto, si una parte de esta densidad está comprometida en otro enlace la interacción con la superficie o con otro fragmento será menor. Entendiendo esta densidad electrónica como el pegamento entre los diferentes núcleos de la molécula parece sencillo entender esta manera

de explicar la reactividad química. Ciertamente, se trata de una aproximación que será menos válida si existe una importante parte de transferencia electrónica (reacciones redox) pero es demasiado sencilla para no ser atractiva para explicar los fenómenos catalíticos clásicos, o al menos para obtener la primera aproximación para su posterior refinamiento.

Dado que es posible realizar una gran serie de cálculos para sistemas metálicos, por ejemplo, es también relativamente sencillo establecer las dependencias entre los parámetros energéticos con otros de diferentes fragmentos o relaciones entre la cinética y la termodinámica para algunas reacciones. A través de ellas es posible determinar la actividad de cualquier sistema en el que el modelo empleado es crucial. Por ejemplo, a través de la teoría del estado de transición acoplada con la Mecánica Estadística es posible obtener de los cálculos a primeros principios los coeficientes (constantes) de reacción. A través de estos y de las condiciones de contorno asociadas es posible establecer modelos microcinéticos que nos permiten determinar cómo evolucionarán los reactivos, productos e intermedios en un momento determinado.<sup>23</sup> Aplicando las relaciones de escalado finalmente es posible obtener la velocidad de una reacción química para una familia de sustratos de manera que existan uno o dos parámetros de control sencillos. Una vez establecido el modelo, extenderlo a un gran número de sistemas es relativamente rápido, ya que únicamente hace falta determinar el parámetro del control para obtener una primera estimación de la bondad del catalizador. Este tipo de técnicas, puestas en marcha en el grupo del Prof. Nørskov primero en la *Technical University*, de Dinamarca, y ahora en Stanford, EE. UU. son altamente atractivas por la enorme simplificación y sistematización que implican y se han aplicado con relativo éxito a la mejora de sistemas catalíticos y electrocatalíticos.<sup>3</sup>

### El nuevo reto: moléculas complejas y reacciones selectivas

El siglo XX ha sido el periodo de entender y mejorar la actividad de los sistemas catalíticos. El nuevo siglo nos ha traído no sólo nuevas demandas para mejorar la actividad y la economía del proceso, sino también las lógicas preocupaciones por el medio ambiente, el uso masivo de solventes orgánicos (poco ecológicos), la reducción del consumo de metales pesados (en particular en la síntesis de productos en contacto con los humanos) y la todavía más importante reducción del consumo energético. Todos estos retos requieren una mejora importante en el proceso de producción de los productos y materiales que nuestra sociedad necesita. Además, el uso de materiales primarios alternativos para evitar la dependencia de un petróleo que cada día será más caro, difícil de conseguir y de peor calidad, hace que los estudios de catálisis deban centrarse más y más en cómo trabajar a presión y temperatura ambiente y cómo obtener procesos más selectivos que requieran de menos pasos después de la síntesis.

La selectividad de un proceso químico puede implicar diversos procesos, emplearemos aquí la descripción realizada por Chorkendorff y Niemansverdriet en su libro *Concepts in Catalysis*.<sup>13</sup> Así, se puede ser selectivo a una reacción química: los ejemplos aquí son oxidaciones e hidrogenaciones parciales; a un reactivo en una mezcla (hidrogenación en

mezclas de alquenos y alquinos); o a un producto de una serie de productos posibles (epoxidación de olefinas). En los casos anteriores los parámetros de control difieren dependiendo del tipo de selectividad requerida. En mi grupo hemos trabajado sobre los diversos tipos de selectividad con los ejemplos indicados y las conclusiones fundamentales son las siguientes. La selectividad de reactivos en mezclas es quizás una de las más sencillas de entender: imaginemos que tenemos un grupo de moléculas A y B que pueden reaccionar en una superficie para formar las correspondientes A' y B'. Existe un caso en que la selectividad de la mezcla es exquisita: si únicamente A se adsorbe en la superficie, seguro que el 0% de B reaccionará, de tal manera que se obtiene una selectividad para la transformación de A en A', lo que se conoce como selectividad termodinámica. La pregunta es ¿existe algún sistema que se comporte de esta manera tan sencilla y extremadamente útil? La respuesta es sí. La hidrogenación de dobles y triples enlaces de carbono en mezclas donde los alquinos son la fracción minoritaria es fundamental en la industria petroquímica ya que se emplea para limpiar las fracciones C2 y C3 que contienen impurezas alquínicas. Recientemente, en colaboración con el grupo del Prof. Pérez-Ramírez (antes en el ICIQ, ahora en el ETH-Zurich) descubrimos que para el caso de nanopartículas de Au los alquinos eran los únicos que se adsorbían (y por tanto reaccionaban) de manera que producían mezclas libres de triples enlaces.<sup>24</sup>

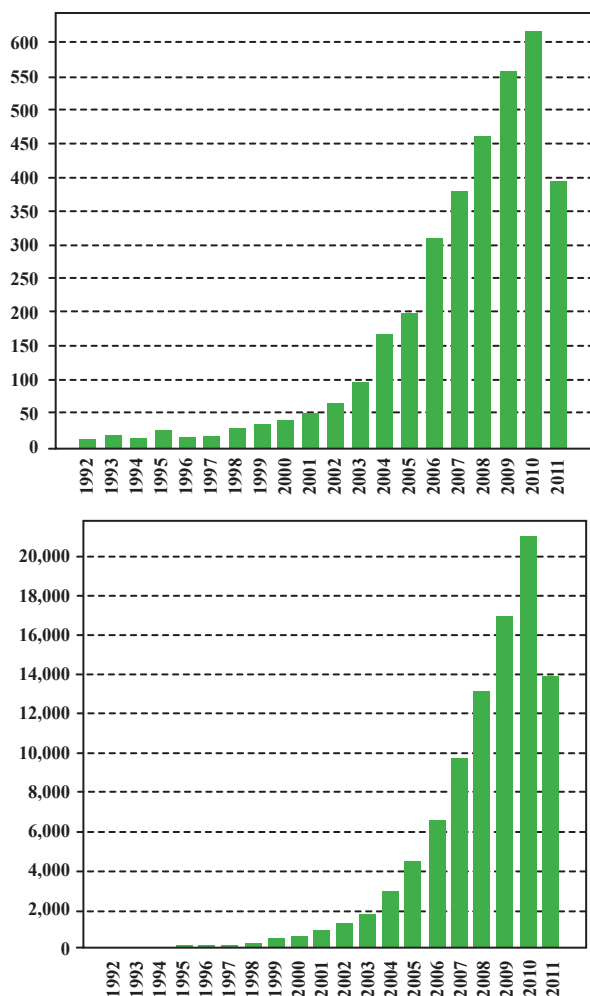
El truco de la selectividad termodinámica es tremendamente atractivo pero lamentablemente no puede obtenerse en todos los casos, entonces se deben realizar consideraciones de orden cinético para desarrollar los modelos teóricos asociados. Aquí empieza el primer problema, puesto que el estudio de la selectividad implica la determinación de muchas reacciones alternativas y, obtener estados de transición en modelos de sólidos requiere una altísima capacidad de cálculo. Gracias a Mare Nostrum, por ejemplo, nos ha sido posible establecer las condiciones en las que los materiales de Pd son selectivos en condiciones muy diversas de gases de mezcla incidentes.<sup>14</sup>

### Los puentes entre diferentes catálisis: homogénea versus heterogénea

Un aspecto final que me gustaría explicar concierne la comparación entre las catálisis homogéneas y heterogéneas. En catálisis homogénea es conocido que a veces el catalizador se desintegra formando agregaciones que pueden quedar suspendidas en el disolvente e incluso precipitar. Usualmente se considera que esta es una vía de degradación del catalizador y que las nanopartículas formadas tienen poca (o nula) capacidad catalítica. En catálisis heterogénea, normalmente se considera que la capacidad catalítica de las nanopartículas es la mayor y que los agregados pequeños que contienen un pequeño número de átomos metálicos (y que son invisibles a los microscopios de transmisión electrónica) son inactivos. Por otra parte, la diferencia entre las comunidades que se dedican a la catálisis homogénea y heterogénea es excesivamente grande: a la primera se dedican químicos (orgánicos, inorgánicos y teóricos) mientras que la segunda es el ámbito de los ingenieros y los físicos (en Estados Unidos y Europa, respectivamente). No existe

un vocabulario común que permita desarrollar conceptos unificados en catálisis, si bien este es uno de los retos del nuevo milenio.<sup>2</sup> A nivel teórico es donde la descripción del fenómeno catalítico puede establecer más rápidamente vínculos que permitan la transferencia de conocimiento en ambos casos.

Lo cierto es que en los últimos años ha tenido lugar el contacto entre las diferentes comunidades. A principios de los 80 se redescubrió y amplió la química del oro a nivel heterogéneo con la descripción de la alta actividad para la oxidación de CO.<sup>25,26</sup> Pues bien, la resonancia en química homogénea empezó hacia finales de los 90 y todavía dura.<sup>27</sup> La gran cantidad de estudios en la química del oro, nos ha llevado a la nueva fiebre, como se puede ver en la Figura 6. La química del oro, es atractiva no sólo por lo excepcional del considerado como el más noble de todos los metales,<sup>28</sup> sino también por el alto grado de selectividad que se obtiene en la mayoría de procesos.<sup>24</sup> De hecho, existen casos para los que el empleo en química homogénea viene precedido del estudio de la reacción en heterogénea o por lo menos eso se propone.



**Figura 6.** Arriba: Número de publicaciones registradas en *Web of Science* con los términos *Gold+Catalysis* y la repercusión en número de citas de los mismos (debajo). Los datos van desde 1992 hasta julio del 2011.

Hace relativamente poco decidimos probar si realmente las razones por las que el Au puede ser catalítico son las mismas en los dos tipos de catálisis. El trabajo realizado con los Profs. Maseras, Echavarren y Pérez-Ramírez (ICIQ) se fundamentaba en descubrir si la preferencia por la alta reactividad de alquinos (conocida como alquinoafinidad en el caso homogéneo) tenía el mismo fundamento para compuestos organometálicos o para nanopartículas. Y sorprendentemente o quizás no, la respuesta es no. Como he indicado anteriormente, la adsorción de alquenos y alquinos en nanopartículas de oro es profundamente diferencial.<sup>29</sup> Mientras que los alquinos se adsorben (y por tanto pueden reaccionar), los alquenos no lo hacen. La razón de la selectividad es pues termodinámica para el caso heterogéneo. En cambio, para todos los compuestos homogéneos que probamos la energía de enlace C=C era mucho más alta que la del alquino correspondiente. La diferencia estriba en que, mientras que en la nanopartícula se pueden usar el HOMO que es degenerado para interactuar con toda la densidad electrónica del metal, en el caso de los sistemas organometálicos sólo uno de los dos orbitales moleculares es compatible con la formación de enlaces y por tanto no hay mucha diferencia si se trata de un C=C o de un C≡C. Así pues, la conclusión es sí, se trata de alquinoafinidad en ambos casos (preferencia por el alquino) pero el origen de ambas es diferente, mientras que en un caso es completamente termodinámico, para los catalizadores homogéneos se trata de un efecto cinético.

La conclusión principal es, pues, que los métodos teóricos nos permiten un único marco de evaluación de sistemas catalíticos que se tratan experimentalmente de manera muy diversa y que, por tanto, los vínculos entre ambos tipos de catálisis son más fáciles de establecer a partir de métodos teóricos.

## Conclusiones y perspectivas

Los métodos teóricos han alcanzado el grado de madurez necesario y los ordenadores la capacidad de cálculo suficiente para que las simulaciones en catálisis heterogénea tengan un verdadero valor predictivo. Además estas herramientas permiten acelerar el conocimiento de los distintos efectos individuales de los diferentes componentes facilitando una estructuración y gran capacidad analítica. Es por eso que recientemente en este campo existe una explosión de trabajo que ha permitido ya sugerir los primeros catalizadores basados en los conocimientos derivados a partir de métodos a primeros principios. En el presente artículo he expuesto también algunos de los retos que quedan en el campo, la introducción del estudio de la selectividad es uno particularmente relevante para reacciones más complejas que la tradicional oxidación del CO. El estudio de la selectividad presenta problemas específicos derivados del gran número de posibles rutas que puede que sea necesario explorar. Otro ámbito importantísimo es el del estado del catalizador en condiciones de reacción, así como su estabilidad en esas condiciones. Estos parámetros son difíciles de evaluar por la dificultad de obtener técnicas experimentales *in situ*, pero pueden comprometer absolutamente la viabilidad del catalizador en condiciones industriales. La implementación de nuevos métodos más precisos (aunque más costosos computacionalmente) y la introducción de mejoras en los algoritmos nos prometen un futuro cercano lleno de oportunidades en este campo.

## Bibliografía

1. V. Smil, *Nature* **1999**, *400*, 415.
2. P. Ball, *Nature* **2006**, *442*, 500–502.
3. J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 37–46.
4. [http://en.wikipedia.org/wiki/Sabatier\\_principle](http://en.wikipedia.org/wiki/Sabatier_principle)
5. <http://www.youtube.com/watch?v=fOTCJxWmdks>
6. A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, **1996**.
7. [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1998/kohn-lecture.pdf](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/kohn-lecture.pdf)
8. P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press Hong Kong, **2010**.
9. [www.bsc.es](http://www.bsc.es)
10. D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Molecular Thermodynamics*, University Science Books, Sausalito, **1991**.
11. Z. Lodziana, N. Y. Topsøe, J. K. Nørskov, *Nature Mat.* **2004**, *3*, 289–293.
12. G. Wulff, *Z. Kristallogr.* **1901**, *34*, 449–530.
13. I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Verlag Weinheim, **2007**.
14. M. García-Mota, B. Bridier, J. Pérez-Ramírez, N. López, *J. Catal.* **2010**, *273*, 92–102.
15. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (2<sup>nd</sup> ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann, **1997**.
16. <http://www.chlorinetree.org/pages/flash.html>
17. [http://en.wikipedia.org/wiki/Deacon\\_process](http://en.wikipedia.org/wiki/Deacon_process)
18. K. Iwanaga, K. Seki, T. Hibi, K. Issoh, T. Suzuta, M. Nakada, Y. Mori, T. Abe, *Sumitomo Kagaku*, **2004**, *1*, 11–21.
19. N. López, J. Gómez-Segura, R. P. Marín, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* **2008**, *255*, 29–39.
20. L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96–103.
21. J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L. B. Hansen, M. Bollinger, H. Benggaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl, C. J. H. Jacobsen, *J. Catal.* **2002**, *209*, 275–278.
22. E. Shustorovich, *Surf. Sci. Rep.* **1986**, *6*, 1–63.
23. G. Novell-Leruth, J. M. Ricart, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *123*, 13554–13562.
24. Y. Segura, N. López, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* **2007**, *247*, 383–386.
25. T. Hayashi, K. Tanaka, and M. Haruta, *J. Catal.* **1998**, *178*, 566–575.
26. M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647–1650.
27. M. Haruta, *Nature* **2005**, *437*, 1098–1099.
28. B. Hammer, J. K. Nørskov, *Nature* **1995**, *376*, 238–240.
29. M. García-Mota, N. Cabello, F. Maseras, A. M. Echavarren, J. Pérez-Ramírez, N. López, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1624–1629.

# 1<sup>st</sup> Biennial Meeting of the Chemical Biology Group (RSEQ)

Santiago de Compostela, March 8-9, 2012

## Plenary Lectures

### Oliver Seitz

Humboldt University of Berlin,  
Germany

### Shankar Balasubramanian

University of Cambridge, UK

### Thomas Carell

Ludwig-Maximilians-University of  
Munich, Germany

### Modesto Orozco

University of Barcelona, Spain

## Invited Speakers

### Niels-Christian Reichardt

CIC-Biomagune, Spain

### María Jesús Vicent

Príncipe Felipe Research Centre,  
Spain

### Ramón Álvarez Puebla

University of Vigo, Spain

The meeting will consist of four plenary and three invited lectures and a number of oral presentations (20 min) and flash communications (10 min), which will be selected from the abstracts submitted. Those abstracts not selected as oral or flash communications can be presented as posters.

#### Registration Fee

RSEQ and QGB group members: 200 €  
RSEQ members: 220 €  
Non members: 250 €  
Students: 150 €  
Prices include meeting dinner

Abstract and Registration deadline: January 21, 2012.

#### Accommodation

The organization has negotiated reduced prices at Hesperia Peregrino Hotel (4\*).  
Single room: 50€ + VAT/day  
Double room: 60€ + VAT/day/room  
Prices include breakfast.



Contact: [2012chembio@gmail.com](mailto:2012chembio@gmail.com)  
<https://sites.google.com/site/quimbiorseq/home>