



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**  
**Dirección de Postgrado**  
**Facultad de Ciencias Químicas**  
**Programa de Magister en Ciencias con Mención en Química**

**EFFECTOS DE SOLVATACIÓN EN LOS PERFILES DE REACCIÓN DE LA  
HIDROGENACIÓN DE NITROBENCENO A ANILINA CATALIZADA POR PALADIO**

**Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de  
Concepción para optar al grado de magister en ciencias con mención en química**

**Por: Javiera del Pilar Herrera Escalona**

**Académicos Guías**

**Dr. Gerard Alonso Benito**

**Dr. Cristian Campos Figueroa**

**Concepción, Chile 2025**

Se autoriza al reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo a la cita bibliográfica del documento.

## AGRADECIMIENTOS

Al momento de terminar esta etapa, me gustaría agradecer a las personas más importantes en mi vida, a mis padres por apoyarme sin condiciones, también a mi hermana que siempre es capaz de sacarme una sonrisa sin importar lo estresada que estoy, a mi pareja, Miguel, por apoyarme y darme consuelo en los momentos difíciles de esta etapa.

También me gustaría agradecer a mis tutores de tesis, Dr. Gerard y Dr. Cristian, por guiarme y acompañarme en este camino, por compartir su conocimiento conmigo, apoyarme y ayudarme a convertirme en una mejor investigadora.

A todas las personas que conocí en la Universidad de Barcelona, por enseñarme no solo de ciencia, sino que también de la importancia de disfrutar la vida.

Al equipo del laboratorio de cohesión, como también al de NANOCAT, por acompañar mis días con un rico café y buena conversación siempre. Estarán siempre en mi corazón.

## Tabla de contenido

|  |    |
|--|----|
| Tabla de contenido.....                                  | 4  |
| Indice de Tablas.....                                    | 6  |
| Índice de figuras.....                                   | 7  |
| Parte 1: Estado del Arte .....                           | 11 |
| 1.1    Introducción .....                                | 11 |
| 1.2.    Hipótesis .....                                  | 17 |
| 1.3.    Objetivos.....                                   | 17 |
| 1.3.1.  Objetivo general .....                           | 17 |
| 1.3.2.  Objetivos específicos .....                      | 18 |
| Parte 2: Metodología.....                                | 19 |
| 2.1    Materiales .....                                  | 19 |
| 2.2    Caracterización del catalizador comercial .....   | 19 |
| 2.2.1  Espectrometría de Plasma Inducido (ICP).....      | 19 |
| 2.2.2  Difracción de rayos X (XRD) .....                 | 20 |
| 2.2.3  Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)..... | 20 |

|                                      |  |    |
|--------------------------------------|--|----|
| 2.3                                  | Actividad catalítica .....                                   | 21 |
| 2.4                                  | Modelo DFT .....   | 24 |
| 2.5                                  | Modelo de solvatación implícito.....                         | 31 |
| 2.6                                  | Mecanismo de reacción.....                                   | 32 |
| Parte 3: Resultados y discusión..... |  | 35 |
| 3.1                                  | Caracterización del catalizador.....                         | 35 |
| 3.2                                  | Actividad catalítica .....                                   | 37 |
| 3.3                                  | Construcción del perfil de reacción DFT.....                 | 42 |
| 3.4                                  | Competitividad de adsorciones de reactantes y solventes..... | 51 |
| 4.                                   | Conclusiones.....  | 55 |
| 5.                                   | Bibliografía .....   | 57 |
| 6.                                   | Anexos .....   | 62 |

## Índice de Tablas

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1 Medidas de TOF en los tres solventes estudiados al 20% de conversión .....                                    | 41 |
| Tabla 2. Energías DFT de reacción y barreras energéticas en los tres solventes de estudio y sin solvente .....        | 45 |
| Tabla 3. Energías libres de reacción y barreras a 30°C y 10 bar en los tres solventes de estudio y sin solvente ..... | 47 |
| Tabla 4. Energía de adsorción de los solventes en el catalizador .....  | 54 |

## Índice de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Fig. 1 Mecanismo de Haber (a) y de Gelder (b) para la hidrogenación de Nitrobenceno. ....  | 13 |
| Fig. 2 Sitios de adsorción en la superficie de Pd (111).....   | 25 |
| Fig. 3 (a) el camino inicial dentro del PES creado mediante el ML-NEB (b) camino de reacción de mínima energía y el TS. ....   | 27 |
| Fig. 4 Predicciones de ML-NEB para la PES (líneas de contorno), camino de mínima energía (puntos rojos) y estado de transición (punto blanco) en iteraciones NEB .....         | 28 |
| Fig. 5 Diagrama del método de solvatación implícito.....   | 32 |
| Fig. 6 Mecanismo de reacción de reducción de nitrobenceno.....   | 34 |
| Fig. 7 Difractograma de Rayos X para el catalizador Pd/C comercial .....   | 35 |
| Fig. 8 (a) Micrografía de TEM para el catalizador comercial Pd/C y (b) Histograma de distribución de tamaños de partícula metálica para el catalizador comercial de Pd/C. .... | 36 |
| Fig. 9 Conversión de nitrobenceno para el catalizador 5% Pd/C a T = 30°C y P = 10 bar de H <sub>2</sub> en diferentes solventes. ....  | 40 |
| Fig. 10 Adsorción en la superficie metálica de (a) nitrobenceno (b) nitrosobenceno (c) N-fenilhidroxilamina (d) anilina. ....  | 43 |
| Fig. 11 Comparación en la adsorción de la especie ph-NH donde (a) corresponde al trabajo de Zhang con una energía de y (b) al trabajo propio. ...                              | 44 |

|  |    |
|--|----|
| Fig. 12 Perfiles de energía libre de reacción a 30°C y 10 bar en los diferentes solventes. ....  | 50 |
| Fig. 13 Proceso de adsorción de Nitrobenceno en la superficie de Pd (111) (esferas azules) considerando la presencia del solvente (esferas naranjas). (a) La superficie metálica está inicialmente cubierta por solvente; (b) se acerca el reactivo a la superficie pero no puede adsorberse por la presencia del solvente; (c) eventualmente un solvente desorbe y puede adsorberse rápidamente el nitrobenceno en el catalizador. .... | 52 |
| Fig. 14 Vista superior y lateral de la adsorción del solvente a la superficie del catalizador: (a) ciclohexano (b) acetato de etilo (c) agua.....  | 53 |

## Resumen

La hidrogenación catalítica del Nitrobenceno para producir Anilina es una reacción modelo que se emplea para evaluar catalizadores que sean eficientes en la producción de anilinas aromáticas de interés en química fina. Esta reacción puede ser catalizada con catalizadores basados en metales nobles como el Pd. Se ha demostrado empíricamente que la selección del disolvente afecta la performance catalítica. Sin embargo, no existe un estudio teórico completo que aclare el papel de los disolventes y su impacto en el mecanismo de reacción. En esta contribución se ha realizado una evaluación teórico-experimental usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y determinaciones cinéticas la hidrogenación del Nitrobenceno a Anilina bajo tres solventes de naturaleza diferente (el ciclohexano no polar, el acetato de etilo aprótico polar y el agua prótica polar). Experimentalmente, se ha llevado a cabo la reacción con un catalizador comercial 5% Pd/C, el cual fue modelado utilizando DFT con una superficie de Pd (111) bajo un modelo de solvatación implícita. Los resultados revelan que los disolventes no muestran un efecto significativo en los caminos de reacción superficial lo que se correlaciona con la pseudo-constante de velocidad observada en cada uno de los solventes, sin embargo, aquellos de naturaleza orgánica muestran competencia en la adsorción en la superficie metálica con Nitrobenceno, lo que produce que se generen tiempos inducción que limitan la velocidad de la reacción.

## Abstract

The catalytic hydrogenation of Nitrobenzene to produce Aniline is a model reaction used to evaluate catalysts that are efficient in the production of aromatic anilines of interest in fine chemistry. This reaction can be catalyzed with noble metal-based catalysts such as Pd. It has been empirically demonstrated that the solvent selection affects the catalytic performance. However, there is no formal theoretical study clarifying the role of solvents and their impact on the reaction pathways. In this contribution, a theoretical-experimental evaluation using density functional theory (DFT) and kinetic determinations of the hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline under three solvents of different nature (non-polar cyclohexane, polar aprotic ethyl acetate and polar protic water) has been reported. Experimentally, the reaction has been carried out with a 5% Pd/C commercial catalyst, which was modeled using DFT with a Pd (111) surface under an implicit solvation model. The results reveal that the solvents do not display a significant effect on the surface reaction paths, which correlates with the pseudo-kinetic constant observed. However, those of an organic nature show competition in the adsorption on the metal surface with the Nitrobenzene, which produces induction times that limit the reaction rate.

## Parte 1: Estado del Arte

### 1.1 Introducción

Las aminas aromáticas son un producto crucial para la industria farmacéutica ya que constituyen *building blocks* importantes para la producción de una amplia gama de fármacos como Loxapina, Procaína o Riboraxaban [1], en la industria textil (colorantes y pigmentos) y agroquímica (fabricación de herbicidas y pesticidas) [2-4]. Los métodos actuales de obtención de aminas aromáticas implican la reducción de un nitroareno utilizando agentes reductores como Fe, Zn o Sn [5, 6]. Sin embargo, la reducción que emplea este tipo de metales (en cantidades estequiométricas o un exceso) no es amigable con el medio ambiente, ya que produce una gran cantidad de residuos e intermedios de difícil disposición. Para remediar esta problemática, han surgido otras estrategias para la producción de anilinas aromáticas, siendo una de las más relevantes la hidrogenación de Nitrobeneno ( $\text{ph-NO}_2$ ) utilizando catalizadores heterogéneos basados en metales nobles soportados. Esta técnica surge como una excelente alternativa para la obtención selectiva de anilinas aromáticas en condiciones de reacción con un impacto ambiental mínimo [7] pues uno de los productos secundarios que se obtiene es  $\text{H}_2\text{O}$  y se emplea  $\text{H}_2$  como agente reductor. Algunos de los catalizadores más relevantes para la hidrogenación de nitroarenos son el Pt, Au o Ru [8-16]. No obstante, los sistemas basados en Pd son catalizadores

de hidrogenación muy eficientes debido a la baja energía de activación para la quimisorción disociativa de  $H_2$  en la superficie del metal y la alta difusión de átomos de hidrógeno en la masa (formación de fases de hidruro de Pd) [7]. Según los datos publicados, hasta el 75% de las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo en presencia de catalizadores de Pd/C [8]. En el caso de la hidrogenación de ph- $NO_2$  se ha reportado que esta fase activa es capaz de favorecer la reducción del grupo  $-NO_2$  para-obtener Anilina (ph- $NH_2$ ) [8, 10, 17, 18].

Para la hidrogenación de ph- $NO_2$ , el mecanismo más aceptado fue el planteado por Haber et al. [19] (Fig. 1a), quienes proponen dos rutas de reacción la ruta directa, que consiste en tres hidrogenaciones sucesivas empezando por el ph- $NO_2$ , pasando por nitrosobenceno (ph- $NO$ ) y N-fenilhidroxilamina (ph- $NHOH$ ), finalizando en ph- $NH_2$ , siendo este último paso el que limita la velocidad de la reacción. Por otro lado, se describe la ruta de condensación la que involucra el acoplamiento entre ph- $NO$  y ph- $NHOH$ , para formar azoxibenceno (ph- $N(O)=N$ -ph) para proseguir con la formación de azobenceno (ph- $N=N$ -ph) e hidrazobenceno (ph- $NH-NH$ -ph) para finalizar con la formación de dos moléculas de ph- $NH_2$ .

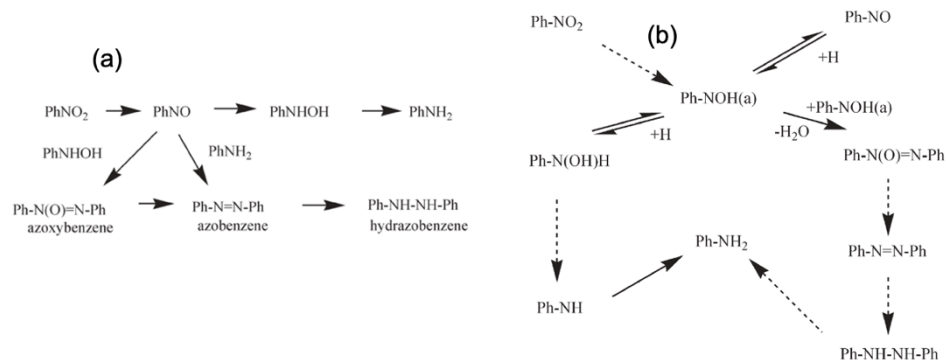


Fig. 1 Mecanismo de Haber (a) y de Gelder (b) para la hidrogenación de Nitrobenzeno.

Este era el único mecanismo aceptado para esta reacción, sin embargo, Gelder et al. [20] (Fig. 1b) observaron que el ph-NO no es un intermediario de la reacción, sino que ph-NOH es el intermediario clave. Por ello propusieron un nuevo mecanismo donde ph-NOH puede ser hidrogenado para formar la ph-NHOH seguida de una deshidroxilación produciendo ph-NH y una hidrogenación final, para formar la ph-NH<sub>2</sub>. Alternativamente, ph-NOH puede reaccionar con otro ph-NOH para producir azoxibenceno, siguiendo la ruta de la condensación.

Las reacciones de hidrogenación de ph-NO<sub>2</sub> se llevan a cabo en su mayoría en fase líquida y el solvente empleado tiene un impacto fundamental en la performance catalítica influyendo en la solubilidad de los reactivos y productos, la difusividad de las especies en el medio, la estabilización de intermedios o estados de transición clave (p.ej., reduciendo la barrera de la etapa limitante), entre otros [21-23].

Las interacciones moleculares que se producen entre el reactivo-catalizador-solvente pueden afectar notablemente la conversión del sustrato [24] por lo que es fundamental comprender la importancia de estas interacciones pues podría permitir disminuir los costos de producción, aumentar la selectividad del producto objetivo y facilitar la separación de la mezcla final [21].

Estos efectos son ampliamente reportados en la literatura [8, 23, 25-32], donde, específicamente Gelder et al., [18] quienes observaron al estudiar la reacción de hidrogenación de nitrobenzono sobre un catalizador de Pd/C había una diferencia notoria en los factores cinéticos, específicamente en el Turn Over Frecuency (TOF) al usar metanol o isopropanol como disolventes. En concreto, reportaron que la reacción realizada metanol era más lenta que la reacción en isopropanol. Además, los autores plantean que el cambio en el TOF se debe a una variación en el mecanismo de la reacción en cada uno de los solventes, lo que también modificaría el paso determinante de la velocidad. Estos resultados están en concordancia con Kochetova et al [33], los cuales llegan a conclusiones similares.

Todos estos efectos son consecuencia directa de las interacciones a nivel molecular entre el catalizador, el solvente, el reactivo, el producto y los intermedios de reacción. Sin embargo, sólo parte de esta información se puede obtener de manera indirecta a través de la experimentación, por ello es

necesario complementar los estudios cinéticos con simulaciones que permitan determinar explícitamente estas interacciones y comprender profundamente el efecto que tienen sobre la termodinámica y cinética de la reacción.

Desde un punto de vista teórico, es posible estudiar el sistema con una mirada atómica mediante cálculos de estructura electrónica. En concreto, es posible construir el perfil de la reacción (energías de reacción y barreras de cada etapa elemental del mecanismo), analizar el proceso de adsorción/desorción de reactivos/productos en la superficie y como éstas varían en función del solvente.

En esta línea, Zhang et al. [34] desarrollaron un estudio de reducción de nitrobenzeno a anilina sobre un catalizador de Paladio (Pd) basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). En este estudio se examina los diferentes productos de la reacción utilizando como reactivo al Nitrobenzeno y al ph-NO sin solvente 323.5 K y 3 bar de H<sub>2</sub>, utilizando PBE-D3. De esto concluyeron que los reactivos se adsorben preferentemente vía el anillo  $\pi$ , donde sigue hidrogenaciones consecutivas formando ph-NOOH  $\rightarrow$  ph-N(OH)<sub>2</sub>  $\rightarrow$  ph-NOH  $\rightarrow$  ph-NHOH  $\rightarrow$  ph-NH  $\rightarrow$  ph-NH<sub>2</sub>, sin contribución de la ruta de la condensación. Este antecedente sirve como una primera aproximación al perfil de la reacción. Sin embargo omite las repercusiones energéticas que pueden tener las interacciones moleculares con el solvente.

Para comprender en profundidad el mecanismo de la reacción y como el solvente lo afecta, en este estudio se ha desarrollado una completa evaluación teórico-experimental de la termodinámica y cinética de la reacción en un catalizador comercial modelo de Pd soportado sobre carbón (5% Pd/C). Experimentalmente, se analizó la actividad del catalizador para la hidrogenación de  $\text{ph-NO}_2$  a  $\text{ph-NH}_2$  en tres solventes de distinta polaridad: agua como solvente polar prótico, acetato de etilo como solvente polar aprótico y ciclohexano como solvente apolar. Para dar explicación a los fenómenos observados experimentalmente se ha analizado la adsorción de reactivos y construido los perfiles de reacción para los tres solventes mediante cálculos de estructura electrónica periódicos con teoría del funcional de la densidad (DFT) bajo un modelo implícito, también conocido como modelo de solvatación continuo (CSM) [35-37].

## 1.2. Hipótesis

Los modelos implícitos de solvatación permitirán dar una explicación a los datos experimentales obtenidos en la reacción de hidrogenación de nitrobenzeno catalizada por paladio en solventes de diferente naturaleza fisicoquímica.

## 1.3. Objetivos

### 1.3.1. *Objetivo general*

Construir el perfil de reacción considerando diferentes solventes para poder correlacionar los datos simulados frente a los experimentales en la hidrogenación de nitrobenzeno.

### 1.3.2. *Objetivos específicos*

1. Construir el perfil de la reacción catalizada mediante cálculos de estructura electrónica.
2. Analizar los efectos de 3 solventes de diferente naturaleza utilizando los modelos implícitos de solvatación para los cálculos computacionales.
3. Evaluar la actividad catalítica de un catalizador comercial de Pd en la hidrogenación de nitrobenceno empleando 3 solventes de diferente naturaleza.
4. Validar experimentalmente los resultados teóricos en la hidrogenación de nitrobenceno.

## Parte 2: Metodología

### 2.1 Materiales

Para este estudio se empleó como catalizador un sistema comercial 5%Pd/C (Sigma-Aldrich®). Los solventes acetato de etilo y ciclohexano fueron calidad de cromatografía gaseosa y fueron provisto por la empresa Merck® y se usaron tal como se recibieron. En el caso del agua se utilizó grado Milli-Q (resistividad de ~18.2 mΩ cm a 25 °C). El gas H<sub>2</sub> fue provisto por la empresa ICONSA S.A. todos con una pureza superior al 99.9%.

### 2.2 Caracterización del catalizador comercial

El catalizador comercial 5%Pd/C se caracterizó para comprobar su naturaleza fisicoquímica empleando diversas técnicas de caracterización.

#### 2.2.1 Espectrometría de Plasma Inducido (ICP)

El contenido de Pd se determinó por espectrometría de Plasma Inducido (ICP por sus siglas en inglés). La cuantificación fue realizada en un equipo ICP-OES Varian 715-ES. Cada muestra (30-50 mg) es disuelta previamente en una mezcla de HNO<sub>3</sub>:HCl:HF=1:1:1 y diluida con agua Mili Q hasta obtener una concentración dentro del rango de detección del instrumento.

### 2.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

La estructura cristalina del Pd se estudió por difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés). El análisis se realiza en un espectrómetro de rayos X, Rigaku 3700 E, utilizando la radiación correspondiente a la línea  $K_{\alpha 1}$  del anticátodo de cobre ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$   $\text{Cu}_{K\alpha}$ ). El sólido se dispuso sobre un porta-muestra por compactación, donde es sometido a un barrido de radiación en el rango  $8^\circ < 2\theta < 80^\circ$  (para ángulos altos) en intervalos de  $2^\circ/\text{min}$ . La identificación de las fases cristalinas se realiza mediante la comparación de las líneas de difracción obtenidas con la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

### 2.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El estudio morfológico del catalizador comercial se realizó empleando microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). Las medidas se realizaron utilizando un microscopio JEOL con sistema JEM-1200 EXII, donde una muestra en polvo del catalizador fue dispersada en una solución alcohólica que se recupera en una grilla de Cu cubierta de celulosa para su posterior medición. Se contaron hasta 300 partículas metálicas individuales para cada catalizador y se calculó el diámetro medio de Pd ponderado por el área de superficie empleando el software ImageJ. Estos valores se utilizaron para calcular la dispersión metálica en acuerdo con reportes previos [38]. Para Pd se tiene que:

$$D = \frac{6 \times (V_m/a_m)}{d_p} \quad \text{Ec. 1}$$

donde D es la dispersión del metal,  $V_m$  es el volumen ocupado por un átomo en el metal,  $a_m$  es el área ocupada por un átomo de la superficie,  $d_p$  es el tamaño promedio de las nanopartículas y el número seis supone nanopartículas hemisféricas. Considerando que  $V_m$  (Pd) =  $1.47 \times 10^{-23}$  cm<sup>3</sup>/at y que  $a_m$  (Pd) = 12.7 at/nm<sup>2</sup> la ecuación queda como:

$$D = \frac{0.9}{d_p(TEM, nm)} \quad \text{Ec. 2}$$

### 2.3 Actividad catalítica

Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un reactor discontinuo tipo Bach tipo Parr® de acero inoxidable, con agitación magnética y sistema de control de temperatura. Las variables operacionales se ajustaron y optimizaron para con el fin de evitar el control difusional durante la evaluación de la actividad catalítica. En todos ellos se trabajaron relaciones moles sustrato/moles metal de 1000 para poder obtener datos cinéticos que permitieron trabajar en un régimen cinético. La temperatura se trabajó a 30°C y el volumen de solvente fue de 50 mL. El avance de la reacción se siguió periódicamente tomando muestras de aproximadamente 300 µL desde el sistema de reacción en un intervalo de tiempo de 240 minutos de reacción. Las muestras con solvente orgánico fueron analizadas por cromatografía de

gases empleando un detector tipo FID (GC-FID) marca Shimadzu Nexis CG-2030 con una columna capilar Rtx5-amino, donde el horno se programa con una curva iniciando a 130°C de forma isotérmica durante 3 min para luego calentar hasta 150°C en una rampa de 4°C/min, para luego avanzar a 10°C/min hasta alcanzar 260°C y se mantuvo isotérmico por 7 min. Todos los posibles productos de reacción fueron inyectados mediante patrones comerciales y se detectaron de acuerdo con los tiempos de retención en acuerdo a estudios previos realizados en el grupo de investigación. La cuantificación se realizó empleando curvas de calibración del reactivo y productos detectados.

Para las muestras que están en un medio acuoso, se empleó la cuantificación mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC de su sigla en inglés) para llevar a cabo el análisis, el cual cuenta con una columna de C18. Como fase móvil se empleó un flujo isocórico de 1.00 mL/min de 60% Agua y 40% Metanol a 30°C para la separación de especies. Además, se fijó la longitud de ondas para la caracterización de nitrobenzeno y anilina en 271 nm y 230 nm, respectivamente. La concentración del sustrato y de los productos se cuantificaron utilizando el porcentaje de conversión de nitrobenzeno para determinar el producto de interés como:

$$X_{ph-NO_2}(\%) = \frac{[ph-NO_2]_i - [ph-NO_2]_t}{[ph-NO_2]_i} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3}$$

donde  $[ph - NO_2]_i$  corresponde la concentración inicial del nitrobenzeno y  $[ph - NO_2]_f$  corresponde a la concentración del nitrobenzeno al tiempo t. La selectividad al producto cinéticamente relevante se calculó como:

$$S_{prod}(\%) = \frac{[ph - X]_t}{[ph - NO_2]_i - [ph - NO_2]_t} \cdot 100 \quad \text{Ec. 4}$$

donde  $[ph - X]_t$  corresponde a la concentración de un producto de la reacción relevante al tiempo t. Para poder comparar los sistemas, se empleó como observable el Turnover Frequency (TOF) como:

$$TOF (min^{-1}) = \frac{[ph - NO_2]_f}{n_{Pd} \times t} \quad \text{Ec. 5}$$

donde,  $[ph - NO_2]_f$  corresponde a los moles de nitrobenzeno convertidos y  $n_{Pd}$  corresponde a los moles de metal que están disponibles en la superficie del catalizador, el cual es determinada mediante TEM con el cual se pudo determinar el contenido de la dispersión metálica. Todos los TOF fueron calculados a 20% de conversión del sustrato.

## 2.4 Modelo DFT

Para describir secuencialmente las etapas que ocurren durante la reducción de nitrobencono a anilina sobre Pd, es necesario construir los perfiles de dicha reacción, caracterizando la energética de todos los puntos estacionarios (mínimos, y estados de transición) de cada etapa elemental del mecanismo de reacción para obtener las energías de reacción y barreras del perfil.

La energía del sistema se ha obtenido mediante cálculos DFT con VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package) [39], el cual modela el catalizador como un sólido periódico usando una base de funciones de ondas planas periódicas, brindando así, una buena aproximación a su distribución de densidad electrónica. Como función de intercambio y correlación se utilizó la aproximación GGA de Perdew–Burke–Ernzerhof con la corrección de dispersión de Grimme (PBE-D3)[40, 41], que según mostrado por Zhang et al [34], corresponde a una buena aproximación para reproducir la hidrogenación de nitrobencono sobre este catalizador.

El catalizador heterogéneo se modeló como una superficie extendida de Pd (111), el cual representa la cara termodinámicamente más estable [42, 43] de un sistema de nanopartículas de gran tamaño con débil efecto de soporte. Este modelo se escogió para ser comparable con el catalizador de 5% Pd/C elegido experimentalmente. Para crear la superficie de Paladio (111) se extrajo la estructura cristalográfica de este metal de la base “Materials Project” [44]. La

celda original corresponde a una FCC con grupo espacial de simetría Fm-3m, la cual se cortó por la cara (111) mediante el programa de visualización y edición VESTA (Visualization for Electronics and STructural Analysis) [45]. La celda se replicó 4 x 3 para tener una superficie expuesta de 16 Å x 14 Å, capaz de alojar una especie orgánica en superficie evitando interacción con sus imágenes periódicas. Se escogió un ancho de 4 capas de Pd para la superficie, donde las 2 capas externas se relajan durante las optimizaciones energéticas y las 2 capas interiores se mantienen fijas a la geometría de la celda unidad para representar un entorno de “bulk”. En esta cara, se pueden observar 4 sitios de adsorción distintos para reactivos, intermedios y productos: (I) top, (II) bridge, (III) fcc y (IV) hcp (ver Fig. 2)

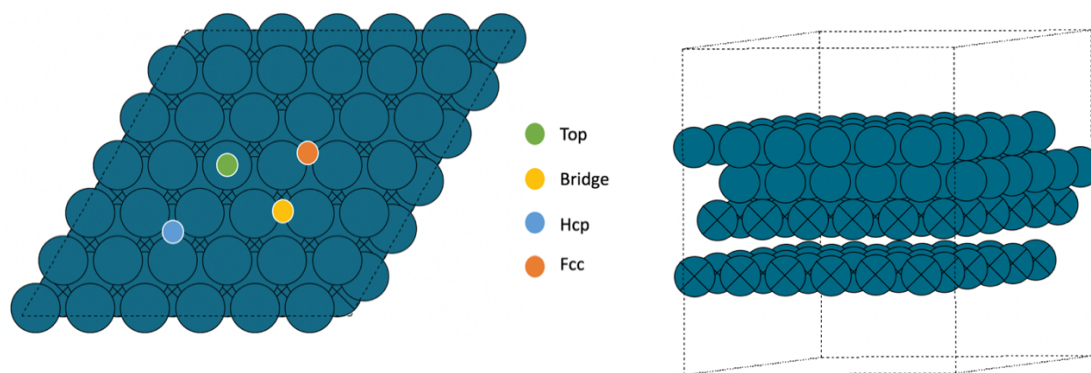


Fig. 2 Sitios de adsorción en la superficie de Pd (111)

La energía de cada reactivo, intermedio y producto de reacción se calculó adsorbiendo la especie sobre la superficie del catalizador, donde las geometrías iniciales son construidas mediante el código ASE (Atomic Simulation

Environment) [46]. Se consideraron 3-4 orientaciones iniciales para cada molécula en cada sitio de adsorción, las cuales se dejan optimizar hasta encontrar la estructura de menor energía. Posteriormente se confirman que son mínimos mediante cálculo de frecuencias. Una vez obtenidas las energías mínimas es posible calcular las energías de adsorción DFT ( $E_{ads}$ ), mediante la siguiente ecuación [33]:

$$E_{ads} = E_{X^*} - E_{gas} - E_{surf} \quad \text{Ec. 6}$$

donde,  $E_{X^*}$ , corresponde a la energía de adsorción del gas en la superficie del sólido,  $E_{surf}$  corresponde a la energía de la superficie y la  $E_{gas}$  es la energía del gas en el vacío. Además, es posible calcular las energías de cada reacción ( $E_{rx}$ ) y su correspondiente barrera energética ( $E^\ddagger$ )

$$E_{rx} = E_{prod} - E_{react} \quad \text{Ec. 7}$$

donde  $E_{prod}$  en la reacción Ec. 7 corresponde a la energía de los productos y  $E_{react}$  es la energía de los reactivos. Todas las energías DFT reportadas en las ecuaciones Ec. 6 y Ec. 7 incluyen la energía de punto cero (ZPE).

Una vez obtenidos los mínimos para cada paso de la reacción, fue posible determinar los estados de transición mediante el Método de Machine Learning Nudged Elastic Band (ML-NEB) [47], implementado en CATLearn con interfase en ASE [46]. El método Nudged Elastic (NEB) es una técnica que permite

encontrar el camino de reacción y la correspondiente energía de la barrera entre el estado inicial y el estado final [48]. En un cálculo de NEB tradicional, se describe el camino de reacción entre el estado inicial y final por  $N$  estados intermedios, (imágenes), unidos por resortes que evitan que estos colapsen en estado inicial o final. Este camino inicial, este es optimizado mediante un proceso iterativo hasta encontrar el camino de mínima energía (proceso representado en Fig. 3) Una vez obtenido este camino, es posible tomar la imagen con mayor energía y, mediante el algoritmo de Climbing Image (CI), hacerla escalar contra gradiente en la dirección de la coordenada de reacción mientras se minimiza en el resto de coordenadas [48-50].

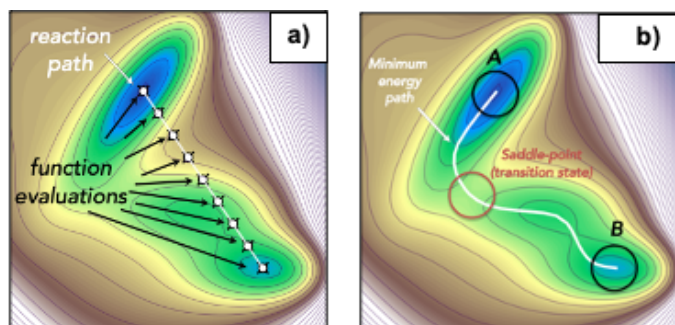


Fig. 3 (a) el camino inicial dentro del PES creado mediante el ML-NEB (b) camino de reacción de mínima energía y el TS.

El ML-NEB combina los principios de una NEB con los métodos de machine learning para lograr un método de optimización significativamente más eficiente, sin perder el rigor de un cálculo NEB convencional. Con esta metodología se inicia un cálculo NEB y se utilizan las energías obtenidas en cada iteración de optimización para entrenar un modelo ML que predice la forma de la superficie

de energía potencial, la posición del camino de mínima energía y del estado de transición (proceso representado en Fig. 4) Cada iteración refina el modelo e incrementa las posibilidades de localizar el punto estacionario. Una vez localizado se confirma mediante cálculo de frecuencias con DFT, donde se obtiene una frecuencia imaginaria en la dirección de la coordenada de reacción optimizada.

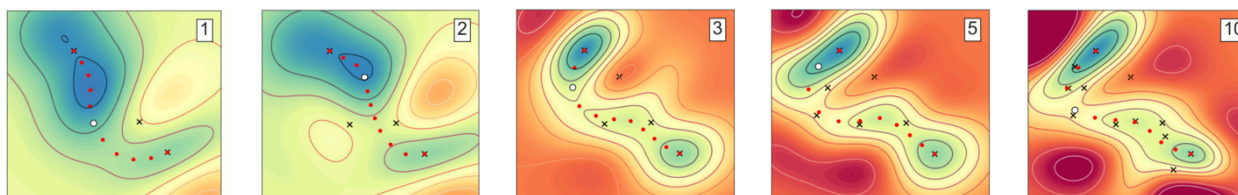


Fig. 4 Predicciones de ML-NEB para la PES (líneas de contorno), camino de mínima energía (puntos rojos) y estado de transición (punto blanco) en iteraciones NEB número: [1], [2], [3], [5] y [10]. Figuras obtenidas de CatLearn Tutorials en: <https://github.com>

Una vez optimizado el camino de mínima energía, el punto estacionario de mayor energía resultante del método corresponde al TS, el que es confirmado mediante cálculo de frecuencias. Posteriormente, es posible conocer la energía de cada barrera energética ( $E^\ddagger$ ) mediante la ecuación Ec. 8, donde  $E_{ts}$  corresponde a la energía DFT del TS, incluyendo ZPE.

$$E^\ddagger = E_{ts} - E_{react} \quad \text{Ec. 8}$$

Considerando las condiciones en las cuales se llevaron a cabo las simulaciones (10 bar de H<sub>2</sub> y 30°C) se calcula la energía de Gibbs de adsorción de los gases se define como:

$$G = E_{ads} + \Delta U + PV - TS \quad \text{Ec. 9}$$

donde,  $\Delta U$  es la variación de energía interna la cual se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta U = Nk_B T^2 \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v \quad \text{Ec. 10}$$

$S$  en la Ec. 9 corresponde a la entropía del sistema, que queda definida por:

$$S = R \ln(Q) + T \left( \frac{\partial \ln(Q)}{\partial T} \right)_v \quad \text{Ec. 11}$$

Para calcular  $S$  y  $\Delta U$  se utiliza la función de partición total ( $Q$ ) que para una molécula no adsorbida se puede factorizar en sus contribuciones traslacionales ( $q_t$ ), rotacionales ( $q_r$ ), vibracionales ( $q_v$ ) y electrónicas ( $q_e$ ):

$$Q = q_t q_r q_v q_e \quad \text{Ec. 12}$$

Los diferentes términos de las funciones de partición de la ecuación Ec. 12 se calculan asumiendo gas ideal, rotor rígido y oscilador armónico. Por otro lado, se usará la aproximación armónica para especies adsorbidas, tal que todas las

translaciones y rotaciones impedidas por la adsorción se tratan como vibraciones de un oscilador armónico.

La contribución electrónica queda definida por la ecuación Ec. 13 y es igual a la degeneración del estado fundamental (usualmente  $q_e \approx 1$ ) cuando los estados excitados se encuentran a una alta energía respecto al estado fundamental ( $\Delta\varepsilon$ ).

$$q_e = \omega_0 e^{-\Delta\varepsilon/k_B T} \approx 1 \quad \text{Ec. 13}$$

La contribución translacional ( $q_t$ ) depende de la masa ( $m$ ) de la molécula, la temperatura ( $T$ ) y la presión ( $P$ ),

$$q_t = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \left( \frac{K_B T}{P} \right) \quad \text{Ec. 14}$$

La contribución rotacional (Ec. 15 para moléculas lineales y Ec. 16 para no lineales) depende del número de simetría ( $\sigma_r$ ), de la temperatura y de la temperatura rotacional de los modos normales de rotación ( $\Theta_r$ ) de la molécula, que a su vez depende del tensor de Inercia ( $I$ ) mediante ( $\Theta_r = h^2/8\pi^2 I k_B$ ).

$$q_r = \frac{1}{\sigma_r} \left( \frac{T}{\Theta_r} \right) \quad \text{Ec. 15}$$

$$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left( \frac{T^{3/2}}{(\Theta_{r,x} \Theta_{r,y} \Theta_{r,z})} \right) \quad \text{Ec. 16}$$

Finalmente, la contribución vibracional depende de la temperatura y la temperatura vibracional de cada modo normal  $k$  de la molécula ( $\Theta_{v,k}$ ). Notar que la contribución de la ZPE (Zero Point Energy) está directamente incluida en la función de partición.

$$q_v = \prod_K \frac{e^{-\Theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{v,K}/T}} \quad \text{Ec. 17}$$

## 2.5 Modelo de solvatación implícito

Existen 3 enfoques distintos para representar el entorno líquido en el cual ocurre la reacción: (i) el modelo implícito, donde el soluto se ubica en una cavidad dentro de un solvente promedio modelado con un medio polarizable continuo caracterizado por una constante dieléctrica (ii) el modelo explícito, donde cada molécula de solvente se modela explícitamente y se integra en el cálculo de estructura electrónica y (iii) el modelo híbrido (o de microsolvatación), en el cual se incluye una cantidad limitada de moléculas de solvente (de 1 a 5) en posiciones estratégicas en función del sistema y se complementa con un medio polarizable. Como primera aproximación se ha propuesto modelar los solventes mediante un modelo de solvatación implícito, implementado mediante la extensión del programa VASPsol [24, 51]. Un esquema gráfico del modelo de solvatación implícito para una molécula arbitraria puede observarse en la Fig. 5

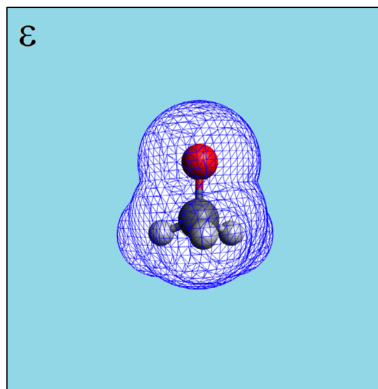


Fig. 5 Diagrama del método de solvatación implícito.

Tanto experimentalmente, como de manera computacional, la reacción fue estudiada utilizando tres solventes de distinta naturaleza, como solvente polar prótico se utilizó el agua, como solvente polar aprótico se usó el acetato de etilo y como solvente apolar se utilizó el ciclohexano, con constantes dieléctricas con valores relativos de 78.3553, 5.9867, 2.0165, respectivamente. Considerando estos valores, se reoptimizaron geoméricamente todos los estados estacionarios previamente caracterizados por DFT para corregir los perfiles de reacción. Las correcciones a perfiles de energía libre se aplicaron de forma equivalente a los perfiles sin solvatar (mediante las Ec. 6-9).

## 2.6 Mecanismo de reacción

La hidrogenación catalítica del grupo nitro ( $-\text{NO}_2$ ) es un proceso complejo que transcurre en múltiples etapas, hasta la fecha, el mecanismo que ha sido

aceptado por más tiempo es el mecanismo de Haber [17], el cual plantea que la reacción puede ocurrir principalmente por dos caminos distintos: (i) la hidrogenación directa y (ii) la ruta de la condensación [20, 22]. El primer camino (i), consiste en hidrogenaciones sucesivas del grupo  $\text{NO}_2$  para llegar a  $\text{NH}_2$ . El mapa de etapas propuestas para esta reacción se muestra en la Figura 1. En el segundo camino (ii), se propone la condensación de una molécula de  $\text{ph-NO}$  con una molécula de  $\text{ph-NHOH}$  formando el  $\text{ph-N(O)=N-ph}$  el cual sigue una ruta de reducciones sucesivas hasta formar anilina ( $\text{ph-NH}_2$ ) [52]. De acuerdo a lo reportado en la literatura, el camino de la condensación es un mecanismo que se presenta con poca frecuencia al utilizar un catalizador de Paladio [22], por esta razón, este mecanismo no será considerado para el desarrollo de este estudio.

El mecanismo de Haber fue el único aceptado para esta reacción, sin embargo el año 2004 Gelder [20] publica un nuevo mecanismo por el cual puede ocurrir la hidrogenación de nitrobenzeno, basándose en resultados experimentales, donde el  $\text{ph-NOH}$  es el intermediario clave, el cual reacciona con un hidrogeno adsorbido en la superficie del metal para formar  $\text{ph-NHOH}$ , para posteriormente seguir reaccionando hasta formar la anilina, esto implica que el nitrosobenceno ( $\text{ph-NO}$ ) es un intermediario que no está presente en este mecanismo a diferencia del de Haber.

Basados en los papers de Haber[19], Gelder [20], Zhang [34] se propone el camino de reacción de la Fig. 6, con todas las etapas elementales necesarias

para convertir nitrobenzeno en anilina mediante la ruta directa. Este camino contempla una primera hidrogenación de ph-NO<sub>2</sub> a ph-NOOH. Seguidamente el camino se bifurca y puede deshidroxilar para producir ph-NO, según el mecanismo de Haber, o hidrogenar de nuevo para producir ph-N(OH)<sub>2</sub> según el mecanismo de Gelder (evitando formación de ph-NO). Cualquiera de las dos especies converge en la formación de ph-NOH, el cuál puede hidrogenar a ph-NHOH o deshidroxilar a ph-N. Ambas especies convergen de nuevo a ph-NH quien hidrogena directamente al producto Anilina. Del mecanismo propuesto, las especies potencialmente detectables durante la reacción son el reactivo ph-NO<sub>2</sub>, el producto ph-NH<sub>2</sub> y los intermedios ph-NO y ph-NHOH.

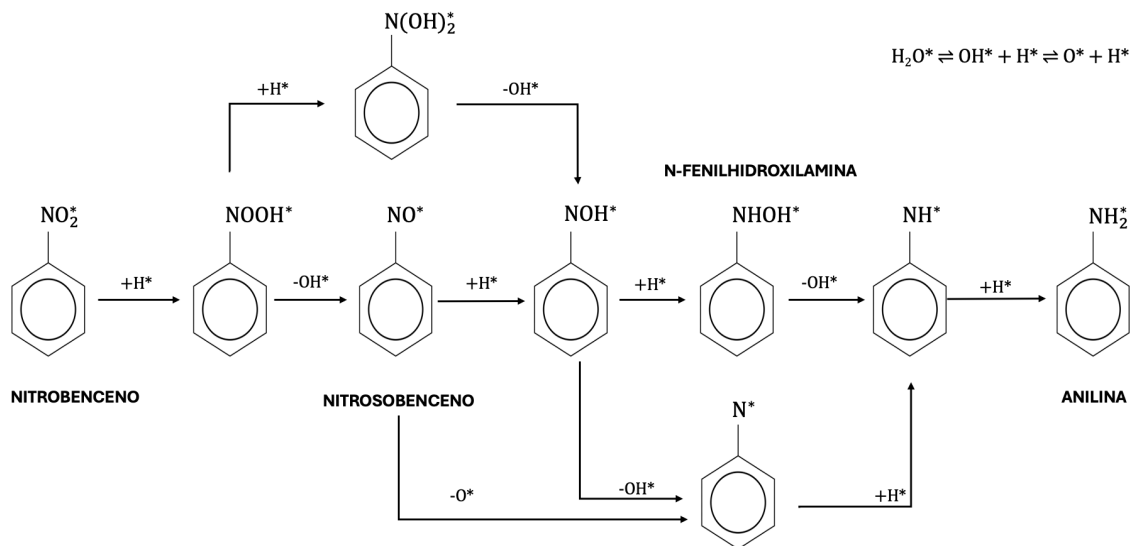


Fig. 6 Mecanismo de reacción de reducción de nitrobenzeno

### Parte 3: Resultados y discusión.

#### 3.1 Caracterización del catalizador.

Para conocer el contenido metálico del catalizador utilizado (5% Pd/C) se realizaron medidas de ICP-OES donde se determinó que la carga metálica del catalizador comercial corresponde a un 4.8% en masa lo que es un valor muy cercano al nominal reportado por el comerciante. Luego, para verificar que el metal mostrara de preferencia la cara elegida para la simulación computacional, se realizó el estudio por DRX tal como se muestra en la Fig. 7.

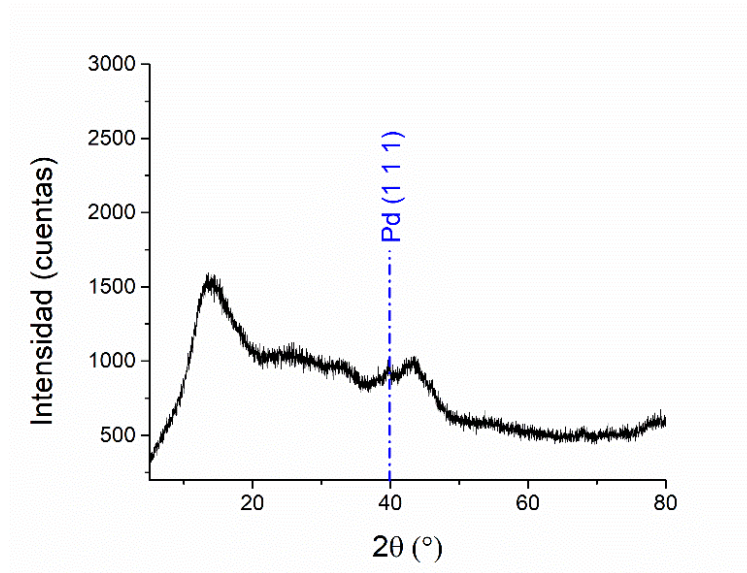


Fig. 7 Difractograma de Rayos X para el catalizador Pd/C comercial

El difractograma muestra un perfil típico para un material carbonoso con señales anchas a ángulos  $2\theta$  de  $25.0^\circ$  y  $43.5^\circ$  típica para el soporte carbón

activado [53]. Para el caso de la fase de Pd solo se observó la señal a ángulo  $2\theta$  de  $40.1^\circ$  se atribuyó al plano (111) de la estructura cúbica centrada en las caras para este metal (número de tarjeta ICDD 046–1043) [54]. Lo anterior se atribuye a que el metal podría estar altamente disperso en la superficie del catalizador o formando nanopartículas que poseen una distribución de tamaño cercana al límite de detección de la técnica ( $> 5.0$  nm). Sin embargo, para el estudio propuesto, la cara que se manifiesta con mayor proporción es la que se eligió para el modelado computacional.

Para determinar el tamaño real del metal y la dispersión metálica se caracterizó el material mediante TEM tal como se muestra en la Fig. 8.

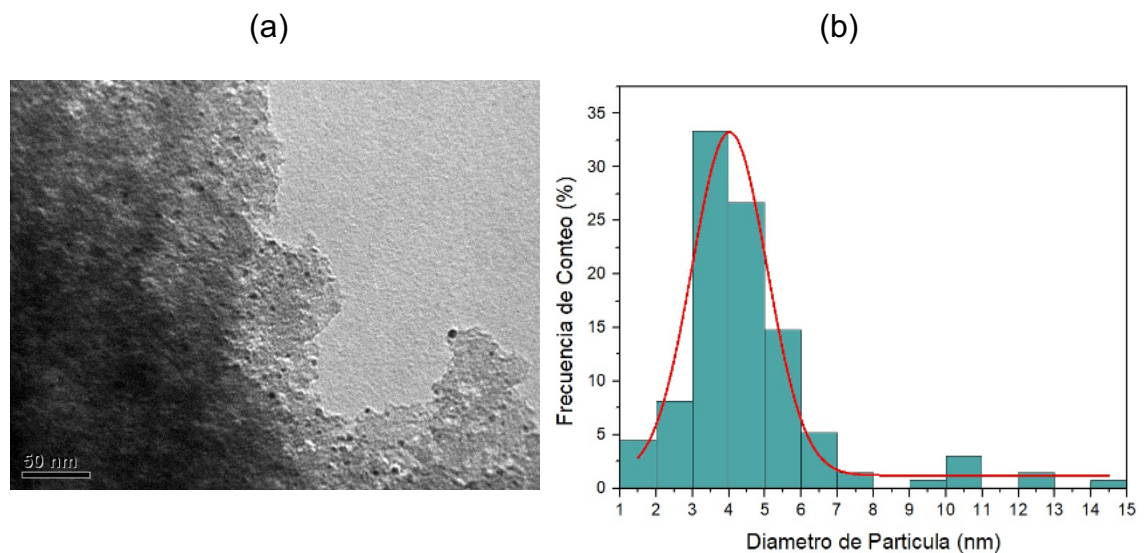


Fig. 8 (a) Micrografía de TEM para el catalizador comercial Pd/C y (b) Histograma de distribución de tamaños de partícula metálica para el catalizador comercial de Pd/C.

En la Fig. 8a muestra una micrografía representativa para el catalizador comercial de Pd/C donde se observa que las partículas metálicas esféricas con tamaños uniformes y bien dispersas en la superficie del soporte. Para poder determinar el tamaño más representativo, se midió el diámetro de partícula y se realizó un histograma con un ajuste del tipo Gaussiano tal como se muestra en la Fig. 8 b. Con esta información se logró determinar que el tamaño promedio corresponde a un valor de  $4.03 \pm 2.4$  nm. Esto permite confirmar la información obtenida por la técnica de DRX pues el tamaño promedio de las partículas se encuentra por debajo del límite de detección. La mayor contribución al perfil observado en la Fig. 7 corresponden a aquellas partículas que poseen tamaños superiores a 5.0 nm. Con esta información también se pudo determinar la dispersión metálica del catalizador, que en este caso se usará la aproximación reportada Borodziński et al., [38] pues considera la participación de aquellos átomos metálicos expuestos en la superficie del metal tal como se simuló desde el punto de vista computacional. En este caso se obtuvo un valor de 0.22 para el catalizador comercial de Pd/C.

### 3.2 Actividad catalítica

Las medidas de actividad catalítica se realizaron en un reactor Batch tipo Parr® donde se tomaron muestras periódicas las que se analizaron por

métodos cromatográficos. Las curvas de actividad catalítica se expresaron en relación con la  $X_{\text{ph-NO}_2}$  en función del tiempo en condiciones optimizadas y empleando una presión de 10 bar de  $\text{H}_2$ . Se decidió emplear una presión elevada para este estudio para asegurar que la cinética de la hidrogenación dependa de  $\text{ph-NO}_2$  y se pueda considerar que la  $P_{\text{H}_2}$  es de orden cero en la ley de velocidad. Es ampliamente sabido que, en condiciones de alta presión de  $\text{H}_2$ , la hidrogenación de  $\text{ph-NO}_2$  es una reacción de pseudo-primer orden respecto del consumo del reactante [17, 55, 56]. Considerando el modelo de reactor empleado y desarrollando la ecuación cinética de la reacción se ajusta a la ecuación de diseño para reactores que operan en régimen batch, se plantea la ley de velocidad para la reacción:

$$v = -\frac{d[\text{ph} - \text{NO}_2]}{dt} = k[\text{ph} - \text{NO}_2]^m * P_{\text{H}_2}^n \quad \text{Ec. 18}$$

donde  $n = 0$  y la presión de este gas pasa a ser parte de la constante de velocidad, por lo que la ecuación anterior queda expresada como:

$$v = -\frac{d[\text{ph} - \text{NO}_2]}{dt} = k' [\text{ph} - \text{NO}_2]^m \quad \text{Ec. 19}$$

Considerando que la cinética es de pseudo-primer orden ( $m = 1$ ) e integrando la Ec. 19, se obtiene la ecuación linealizada de pseudo primer orden:

$$\ln \frac{[\text{ph} - \text{NO}_2]_t}{[\text{ph} - \text{NO}_2]_i} = -k't \quad \text{Ec. 20}$$

donde, la pendiente de la recta correspondiente al valor de la constante de velocidad aparente ( $k'$ ) de pseudo-primer orden con respecto a la desaparición de reactante. Expresando la cinética en función de  $X_{\text{ph}-\text{NO}_2}$  se obtiene:

$$\ln(1 - X_{\text{ph}-\text{NO}_2}) = -k't \quad \text{Ec. 21}$$

La Fig. 9 muestra el ajuste de los datos experimentales utilizando Ec. 20 en términos de  $X_{\text{ph}-\text{NO}_2}$  en función del tiempo y en la Tabla 1 se muestran los valores de parámetros de cinéticos obtenidos en la reacción estudiada en diferentes solventes y el tratamiento de datos se muestra en el Anexo 1. Los perfiles de conversión muestran cinéticas que se ajustan al modelo de pseudo-primer orden propuesto en literatura y que los solventes acetato de etilo y ciclohexano muestran un periodo de inducción de alrededor de 16 y 20 minutos, respectivamente, lo cual afecta directamente en la cinética de la reacción.

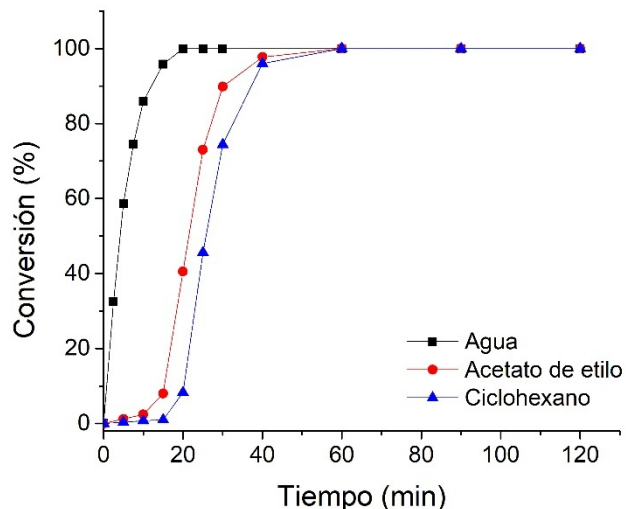


Fig. 9 Conversión de nitrobenceno para el catalizador 5% Pd/C a T = 30°C y P = 10 bar de H<sub>2</sub> en diferentes solventes.

Este tiempo de inducción es un indicio de un comportamiento diferente entre la interacción de la fase líquida y la superficie del metal. A pesar de este tiempo de inducción en los solventes orgánicos, la conversión del 100% durante la reacción a un tiempo cercano a los 30 min. El cálculo del TOF considera en su formulación el tiempo necesario para alcanzar el 20% de conversión tal como se muestra en la Tabla 1. En los solventes orgánicos se consideró para el cálculo el tiempo de inducción con el fin de dar un valor que considere este factor en la velocidad de transformación de ph-NO<sub>2</sub>. Por otro lado, la reacción en agua no muestra este comportamiento y alcanza conversión ~99% a los 15 min de iniciada la reacción. En el caso del empleo de agua como disolvente, al comienzo de la

reacción, se detectaron bajas concentraciones de ph-NHOH en el medio líquido de reacción las cuales se consumieron para forman ph-NH<sub>2</sub> (ver Anexo 2).

Las constantes cinéticas determinadas para la reacción realizada en los 3 solventes muestran valores muy similares, lo que permite sugerir que la reacción sigue una ruta de reacción análoga – en el proceso de hidrogenación – independiente del solvente usado. Lo anterior va de la mano con la selectividad en los solventes empleados pues en todos ellos sólo se detectaron ph-NH<sub>2</sub> como producto de reacción y solo trazas de productos intermedios como ph-NO y ph-NHOH.

Tabla 1 Medidas de TOF en los tres solventes estudiados al 20% de conversión

| Solvente         | k' (min <sup>-1</sup> ) | t <sub>inducción</sub> (min) | TOF (min <sup>-1</sup> ) | S <sub>ph-NH<sub>2</sub></sub> (%) |
|------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| Agua             | 0.188                   | --                           | 142                      | 98%                                |
| Acetato de Etilo | 0.154                   | 16                           | 10                       | 100%                               |
| Ciclohexano      | 0.159                   | 20                           | 7                        | 100%                               |

Con esta información, se obtiene que la naturaleza del solvente muestra que existe un fenómeno fisicoquímico que retarda el inicio de la reacción cuando se trabaja con solventes de naturaleza orgánica en comparación cuando se emplea agua como solvente. No obstante, una de las limitaciones operacionales que se observó fue la baja solubilidad de ph-NH<sub>2</sub> en agua (2.1 g/L a 25°C) en

comparación aquella observada en medio orgánico que es significativamente superior [57].

### 3.3 Construcción del perfil de reacción DFT

En base a lo expresado en el apartado metodológico, se construyó una celda de Pd (111) en la cual se añadieron las moléculas de interés, donde se observó que las especies con un grupo fenil se adsorben con el anillo de manera horizontal a la superficie metálica tal como lo muestra la Fig. 10

La adsorción de las cuatro especies es muy intensa (entre 1.60 y 2.40 eV) por un fuerte solapamiento de la estructura  $\pi$  con la superficie de Pd (111), tal que es capaz de distorsionar la planaridad del anillo aromático. La estructura  $\pi$  se centra sobre un sitio de tipo *bridge*, con los seis carbonos adsorbidos sobre los cuatro *top* de Pd adyacentes. El grupo funcional generalmente se sigue adsorbiendo en *top* (por proximidad al carbono directamente enlazado) pero ligeramente desplazado del centro. El grupo  $-\text{NO}_2$  no interacciona con la superficie y se aleja como se ve en la Fig. 10.a, ya que no tiene electrones libres para enlazarse. Por otro lado, los grupos  $-\text{NO}$ ,  $-\text{NHOH}$  y  $-\text{NH}_2$  pueden utilizar el par libre sobre el N para enlazarse más fuertemente con la superficie formando enlaces N–Pd.

Debido a la intensidad de estas interacciones, es esperado que una vez el nitrobenzeno se adsorba en la superficie, reaccione hasta anilina pasando por cualquier posible intermedio sin posible desorción. Por ello, se predice que los intermedios ph-NO y ph-NHOH solo deberían ser débilmente detectables o no detectarse en absoluto. Esto es soportado por los estudios cinéticos, donde solo se ha detectado temporalmente el intermedio ph-NHOH por un tiempo corto y solo en agua.

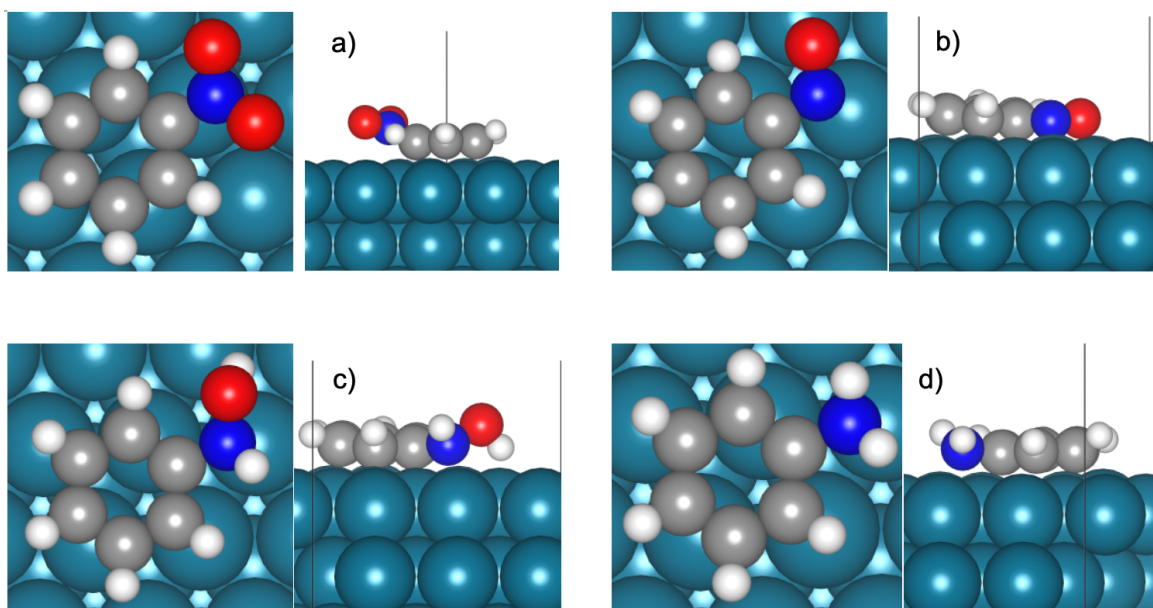


Fig. 10 Adsorción en la superficie metálica de (a) nitrobenzeno (b) nitrosobenzeno (c) N-fenilhidroxilamina (d) anilina.

Los valores de energías de reacción en ausencia de solvente van en concordancia con los valores reportados en el trabajo de Zhang et al [34] sin embargo, hay una diferencia significativa en la forma de adsorción del ph-NH donde para los autores esta molécula se adsorbe con el grupo -NH hacia la

superficie mientras que el grupo fenilo posee un ángulo de  $45^\circ$  con la superficie. En nuestro estudio se ha encontrado un mejor mínimo (0.4 eV menor energía) para ph-NH interactuando de manera completamente horizontal con la superficie. La comparación de ambos mínimos se puede observar en Fig. 11

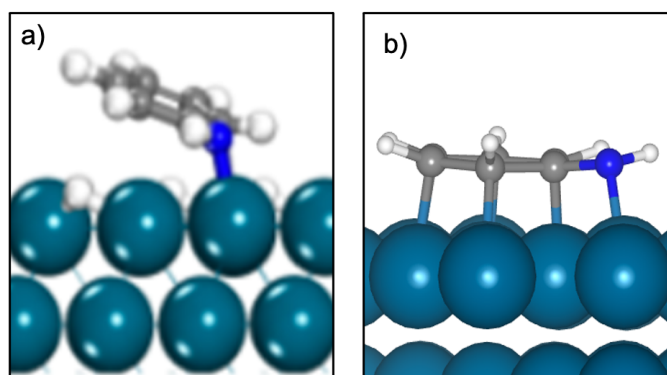


Fig. 11 Comparación en la adsorción de la especie ph-NH donde (a) corresponde al trabajo de Zhang con una energía de y (b) al trabajo propio.

Por último, los valores de energía DFT para las reacciones estudiadas y sus barreras se resumen en la Tabla 2. Considerando que se están comparando los datos DFT con datos experimentales, se hace necesario considerar el efecto de la temperatura y presión, por ende, se calcula la energía de Gibbs para cada reacción con su respectiva barrera, compiladas en la Tabla 3. Una vez obtenidos las estructuras de mínima energía para todas las especies involucradas en la reacción en vacío, se han re-optimizado todas las geometrías bajo los solventes implícitos.

Tabla 2. Energías DFT de reacción y barreras energéticas en los tres solventes de estudio y sin solvente.

| Reacciones  | Sin Solvente |                     | Agua         |                     | Acetato De Etilo |                     | Ciclohexano  |                     |
|---|--------------|---------------------|--------------|---------------------|------------------|---------------------|--------------|---------------------|
|   | $\Delta E_r$ | $\Delta E^\ddagger$ | $\Delta E_r$ | $\Delta E^\ddagger$ | $\Delta E_r$     | $\Delta E^\ddagger$ | $\Delta E_r$ | $\Delta E^\ddagger$ |
| ph-NO <sub>2</sub> (g) + * → ph-NO <sub>2</sub> * | -2.16        |                     | -2.27        |                     | -2.27            |                     | -2.28        |                     |
| H <sub>2</sub> (g) + * → H <sub>2</sub> *         | -0.40        |                     | -0.28        |                     | -0.26            |                     | -0.28        |                     |
| H <sub>2</sub> * + * → 2 H* <sup>[58]</sup>       | -0.80        |                     | -0.80        |                     | -0.84            |                     | -0.82        |                     |
| ph-NO <sub>2</sub> * + H* → ph-NOOH* + *          | 0.31         | 0.84                | 0.46         | 0.75                | 0.44             | 0.46                | 0.43         | 0.75                |
| ph-NOOH* + * → ph-NO* + OH*                       | -1.09        | 0.91                | -1.25        | 0.72                | -1.20            | 0.74                | -1.46        | 0.76                |
| ph-NO* → ph-NO (g) + *                            | 3.14         |                     | 3.20         |                     | 3.22             |                     | 3.53         |                     |
| ph-NO* + H* → ph-NOH* + *                         | -0.01        | 0.77                | 0.35         | 0.70                | -0.11            | 0.85                | 0.44         | 1.13                |
| ph-NOOH* + H* → ph-N(OH) <sub>2</sub> * + *       | -0.06        | 0.49                | 0.04         | 0.37                | 0.08             | 0.38                | 0.09         | 0.39                |
| ph-N(OH) <sub>2</sub> * → ph-NOH* + OH*           | -1.03        | 0.81                | -0.94        | 0.72                | -1.40            | 0.99                | -1.10        | 0.73                |
| ph-NOH* + H* → ph-NHOH* + *                       | 0.08         | 1.38                | -0.14        | 1.02                | 0.43             | 1.56                | 0.21         | 1.32                |
| ph-NHOH* → ph-NHOH (g) + *                        | 2.70         |                     | 2.78         |                     | 2.79             |                     | 2.81         |                     |
| ph-NHOH* + * → ph-NH* + OH*                       | -0.23        | 1.09                | -0.96        | 0.75                | -0.98            | 0.79                | -0.98        | 0.81                |
| ph-NOH* + * → ph-N* + OH*                         | -0.23        | 1.09                | -0.63        | 0.92                | -0.10            | 0.93                | -0.34        | 0.92                |
| ph-N* + H* → ph-NH* + *                           | -0.61        | 1.16                | -0.47        | 1.11                | -0.44            | 1.19                | -0.43        | 1.12                |
| ph-NH* + H* → ph-NH <sub>2</sub> * + *            | -0.27        | 1.02                | -0.38        | 0.94                | -0.60            | 0.95                | -0.15        | 0.95                |
| ph-NH <sub>2</sub> * → ph-NH <sub>2</sub> (g) + * | 2.58         |                     | 2.73         |                     | 3.00             |                     | 2.59         |                     |
| ph-NO* + * → ph-N* + O*                           | -0.12        | 2.17                | -0.17        | 2.24                | -0.16            | 1.99                | 0.12         | 2.34                |
| H <sub>2</sub> O(g) + * → H <sub>2</sub> O*       | -0.49        |                     | -0.54        |                     | -0.37            |                     | -0.41        |                     |
| H <sub>2</sub> O* + * → OH* + H*                  | 0.33         | 1.09                | 0.33         | 1.01                | 0.23             | 0.92                | 0.20         | 0.89                |
| OH* + * → O* + H*                                 | 0.12         | 1.18                | 0.11         | 1.07                | 0.05             | 1.03                | 0.02         | 1.00                |

<sup>[a]</sup> Las energías están en eV e incluyen ZPE. <sup>[58]</sup> reacción sin barrera energética, al igual que las desorciones y adsorciones. Los diferentes caminos paralelos están marcados en gris o amarillo.

Las geometrías de la mayoría de los puntos estacionarios variaron muy levemente respecto a la referencia sin solvente, pero algunas energías fueron

afectadas. Los datos de los puntos reoptimizados se han incluido en sus respectivas Tabla 2 o Tabla 3 para favorecer la comparación.

Al analizar las energías en los tres solventes, es posible afirmar que, sin importar el solvente, el NB se adsorbe a la superficie metálica de manera espontánea para seguir una hidrogenación formando ph-NOOH con una barrera energética de  $\sim 0.5-0.8$  eV para agua, ciclohexano y acetato de etilo. Llegado este punto la reacción puede seguir dos caminos, el de hidrogenarse nuevamente para luego deshidroxilarse o deshidroxilarse para luego hidrogenarse formando finalmente ph-NOH. Donde las barreras para los caminos ph-NOOH  $\rightarrow$  ph-N(OH)<sub>2</sub>  $\rightarrow$  ph-NOH son en general menores (de  $\sim 0.40$  eV para la etapa 1 y  $\sim 0.70$  eV para la etapa 2) en los tres solventes, mientras que el camino de ph-NOOH  $\rightarrow$  ph-NO  $\rightarrow$  ph-NOH presenta barreras mayores (de  $\sim 0.75$  eV para la etapa 1 y  $\sim 0.80$  eV para la etapa 2). Por otro lado, el segundo camino está termodinámicamente más favorecido, pues el intermedio ph-NO se estabiliza mucho más que ph-N(OH)<sub>2</sub> en superficie, por lo que el primer camino está cinéticamente favorecido en los tres solventes, mientras que el segundo lo está termodinámicamente.

Tabla 3. Energías libres de reacción y barreras a 30°C y 10 bar en los tres solventes de estudio y sin solvente.

| Reacciones  | Sin Solvente |                     | Agua         |                     | Acetato De Etilo |                     | Ciclohexano  |                     |
|---|--------------|---------------------|--------------|---------------------|------------------|---------------------|--------------|---------------------|
|   | $\Delta G_r$ | $\Delta G^\ddagger$ | $\Delta G_r$ | $\Delta G^\ddagger$ | $\Delta G_r$     | $\Delta G^\ddagger$ | $\Delta G_r$ | $\Delta G^\ddagger$ |
| ph-NO <sub>2</sub> (g) + * → ph-NO <sub>2</sub> * | -1.56        |                     | -1.62        |                     | -1.62            |                     | -1.62        |                     |
| H <sub>2</sub> (g) + * → H <sub>2</sub> *         | 0.03         |                     | -0.02        |                     | -0.02            |                     | -0.02        |                     |
| H <sub>2</sub> * + * → 2 H* <sup>[58]</sup>       | -0.77        |                     | -0.75        |                     | -0.76            |                     | -0.77        |                     |
| ph-NO <sub>2</sub> * + H* → ph-NOOH* + *          | 0.38         | 0.78                | 0.43         | 0.79                | 0.41             | 0.50                | 0.39         | 0.78                |
| ph-NOOH* + * → ph-NO* + OH*                       | -1.07        | 0.83                | -1.17        | 0.74                | -1.12            | 0.77                | -1.09        | 0.78                |
| ph-NO* → ph-NO (g) + *                            | 2.44         |                     | 2.46         |                     | 2.47             |                     | 2.49         |                     |
| ph-NO* + H* → ph-NOH* + *                         | 0.12         | 0.67                | 0.32         | 0.68                | -0.14            | 0.83                | 0.12         | 0.82                |
| ph-NOOH* + H* → ph-N(OH) <sub>2</sub> * + *       | 0.13         | 0.43                | 0.10         | 0.41                | 0.13             | 0.42                | 0.14         | 0.43                |
| ph-N(OH) <sub>2</sub> * → ph-NOH* + OH*           | -1.08        | 0.71                | -0.94        | 0.69                | -1.40            | 0.70                | -1.10        | 0.71                |
| ph-NOH* + H* → ph-NHOH* + *                       | 0.22         | 1.28                | 0.14         | 0.99                | 0.43             | 1.53                | 0.20         | 1.28                |
| ph-NHOH* → ph-NHOH (g) + *                        | 2.03         |                     | 2.07         |                     | 2.08             |                     | 2.10         |                     |
| ph-NHOH* + * → ph-NH* + OH*                       | -0.98        | 0.84                | -0.96        | 0.76                | -0.98            | 0.81                | -0.98        | 0.83                |
| ph-NOH* + * → ph-N* + OH*                         | -0.33        | 0.93                | -0.63        | 0.66                | -0.11            | 1.17                | -0.35        | 0.91                |
| ph-N* + H* → ph-NH* + *                           | -0.43        | 1.05                | -0.47        | 1.05                | -0.44            | 1.05                | -0.43        | 1.05                |
| ph-NH* + H* → ph-NH <sub>2</sub> * + *            | -0.12        | 0.94                | -0.39        | 0.93                | -0.24            | 0.94                | -0.15        | 0.94                |
| ph-NH <sub>2</sub> * → ph-NH <sub>2</sub> (g) + * | 1.87         |                     | 2.05         |                     | 1.94             |                     | 1.90         |                     |
| ph-NO* + * → ph-N* + O*                           | -0.17        | 2.05                | -0.18        | 2.22                | -0.17            | 1.76                | -0.18        | 2.03                |
| H <sub>2</sub> O(g) + * → H <sub>2</sub> O*       | 0.17         |                     | 0.02         |                     | 0.01             |                     | -0.02        |                     |
| H <sub>2</sub> O* + * → OH* + H*                  | 0.33         | 1.09                | 0.33         | 1.01                | 0.23             | 0.92                | 0.20         | 0.89                |
| OH* + * → O* + H*                                 | 0.12         | 1.18                | 0.11         | 1.07                | 0.05             | 1.03                | 0.02         | 1.00                |

<sup>[a]</sup> Las energías están en eV e incluyen ZPE. <sup>[58]</sup> reacción sin barrera energética, al igual que las desorciones y adsorciones. Los diferentes caminos paralelos están marcados en gris o amarillo.

En base a estos resultados, se cree que la reacción debería seguir ambos caminos, probablemente con una ligera mayor proporción del camino ph-N(OH)<sub>2</sub>

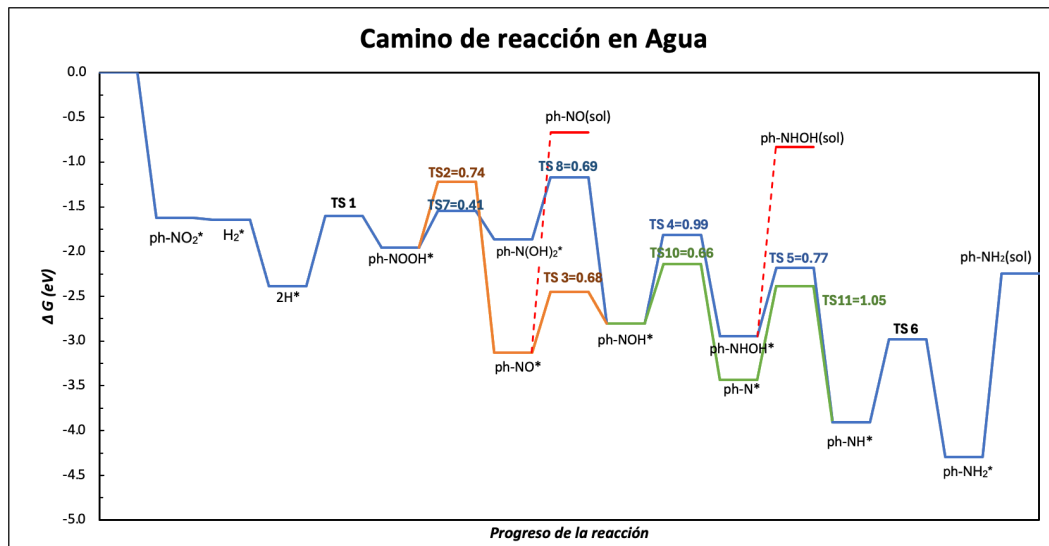
que ph-NO. Aun así, cuando la reacción llega a formar ph-NOH, el paso reverso ( $\text{ph-NO} + \text{H} \leftarrow \text{ph-NOH}$ ) en agua tiene una barrera muy baja (0.32 eV), en comparación con la misma reacción en acetato de etilo (0.97 eV) y ciclohexano (0.70 eV). Por ello, la cantidad de ph-NO en superficie durante la reacción debería ser mayor en agua que en solventes orgánicos, ya sea por formación del paso  $\text{ph-NOOH} \rightarrow \text{ph-NO} + \text{OH}$  como por el paso  $\text{ph-NO} + \text{H} \leftarrow \text{ph-NOH}$ .

Una vez formado el ph-NOH, la reacción nuevamente puede seguir una bifurcación, donde la especie puede hidrogenar y luego dehidroxilar o primero deshidroxilarse y luego hidrogenar. El primer camino ( $\text{ph-NOH} \rightarrow \text{ph-NHOH} \rightarrow \text{ph-NH}$ ) presenta una primera barrera elevada seguida de una segunda más baja, con valores de 0.99 eV (etapa 1) y 0.76 eV (etapa 2) en agua, 1.53 eV y 0.81 eV en acetato de etilo 1.28 eV y 0.83 eV en ciclohexano. Esto hace que el camino del ph-NHOH esté cinéticamente desfavorecido en comparación con el segundo camino ( $\text{ph-NOH} \rightarrow \text{ph-N} \rightarrow \text{ph-NH}$ ) quién tiene una primera barrera menor y una segunda barrera más elevada, con valores de 0.66 eV y 1.05 eV en agua, 1.17 eV y 1.05 eV en acetato de etilo y 0.91 eV y 1.05 eV en ciclohexano.

Si se analiza la barrera del paso limitante en esta bifurcación en cada solvente, se observa que en agua ( $\text{ph-NHOH} = 0.99 \text{ eV} / \text{ph-N} = 1.05 \text{ eV}$ ) ambos caminos tienen barreras prácticamente idénticas y por tanto son posibles. Se cree que el camino ph-N debería ser ligeramente mayoritario porque el intermedio ph-N se estabiliza en superficie mejor que ph-NHOH, siendo el camino

termodinámicamente más favorecido. Por otro lado, en acetato de etilo (ph-NHOH = 1.53 eV / ph-N = 1.05 eV) y en ciclohexano (ph-NHOH = 1.28 eV / ph-N = 1.05 eV) se favorece cinéticamente el camino que forma el intermedio ph-N, sin presencia de ph-NHOH. Esto es consistente con la observación experimental de ph-NHOH detectado brevemente en solución solo en agua, pero no en los solventes orgánicos.

Una vez formado ph-NH, éste se hidrogena una última vez para formar anilina con una barrera de  $\sim 0.9$  eV para los tres solventes, quién desorbe al medio líquido. El perfil de la reacción para de los diferentes solventes se puede visualizar con mayor detalle en la Fig. 12. Finalmente, cabe destacar que la reacción de  $\text{ph-NO} \rightarrow \text{ph-N} + \text{O}$  es un camino muy poco probable, ya que posee una barrera energética de  $\sim 2.0$  eV en todos los solventes, siendo la más alta de todo el perfil de reacción (omitida en Fig. 12).



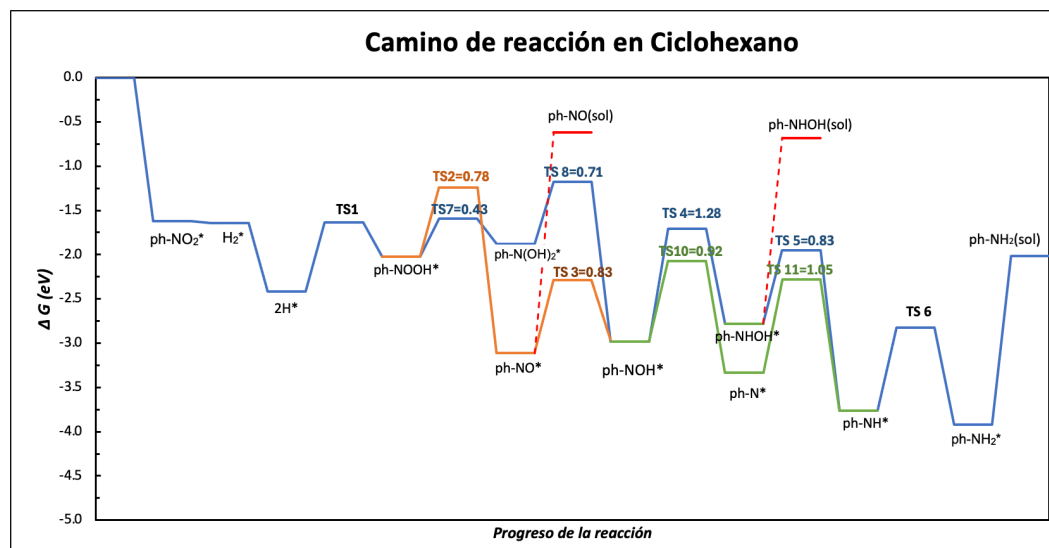
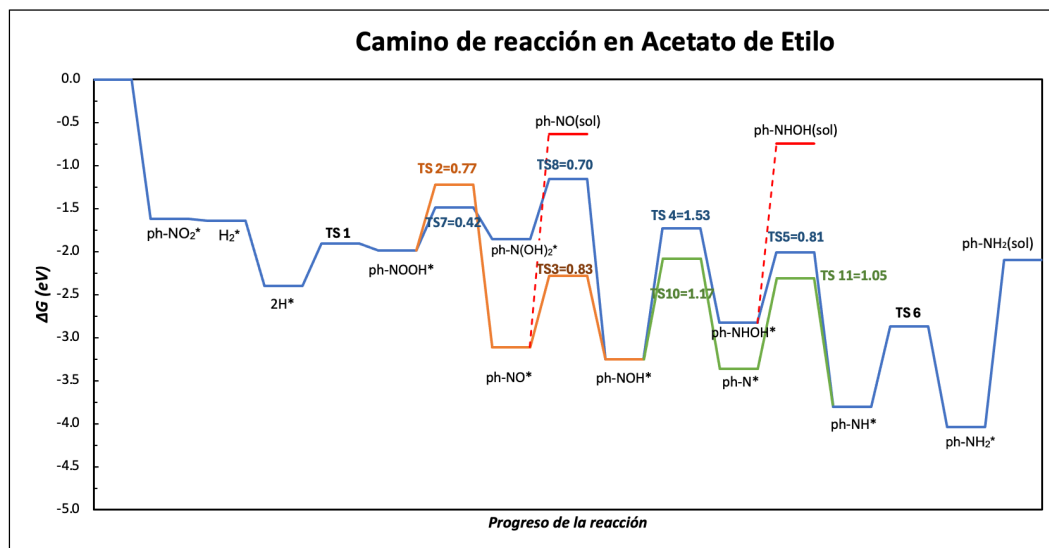


Fig. 12 Perfiles de energía libre de reacción a 30°C y 10 bar en los diferentes solventes.

Sin importar el solvente en el cual se trabaje, se predice de acuerdo a los cálculos de estructura electrónica obtenidos que la etapa limitante de la reacción (RLS) es la formación de ph-NH, todas con una barrera energética de 1.05 eV. Adicionalmente, el agua presenta un camino alternativo (ph-NHOH) que permite

apoyar al camino ph-NH a formar anilina, favoreciendo ligeramente la reacción en este solvente. Con esto se concluye que la velocidad de la reacción debería ser agua  $\geq$  acetato de etilo  $\approx$  ciclohexano, que se correlaciona perfectamente con las constantes cinéticas derivadas en la Tabla 1.

Sin embargo, dependiendo el solvente en el cual se produce la reacción se obtienen TOF y tiempos de inducción diferentes. Estas magnitudes están influenciadas principalmente por la termodinámica del sistema sólido-reactivo-solvente y no se pueden explicar únicamente con los resultados presentados en esta sección.

### 3.4 Competitividad de adsorciones de reactantes y solventes

En base a los perfiles DFT las reacciones deberían tener la misma velocidad y por tanto tiempos de reacción similares, sin embargo, esto no es lo que se observa a nivel experimental, donde se ve un tiempo de inducción en los solventes ciclohexano y acetato de etilo, siendo mayor en el primero, en cambio en el agua, la reacción empieza de manera inmediata.

Considerando que, una vez adsorbido el nitrobenzeno en el catalizador la velocidad de la reacción es parecida en todos los solventes, el tiempo de inducción debe estar producido por otro fenómeno previo a la reacción, como la adsorción.

Dado que la reacción se realizó a bajas concentraciones de Nitrobenceno, es posible asumir que inicialmente, la superficie del catalizador estará exclusivamente cubierta del solvente, por lo que, el sustrato al acercarse a la superficie se enfrenta a una “barrera” de moléculas de solvente, que necesita desorber, para poder adherirse a los sitios activos del catalizador. Por lo tanto, la adsorción será influenciada por la energía de adsorción de nitrobenceno en cada solvente (donde más fuerte implica más rápido) y de la energía de desorción de cada solvente (donde más fuerte implica más lento). Un esquema de este proceso se ejemplifica en la Fig. 13

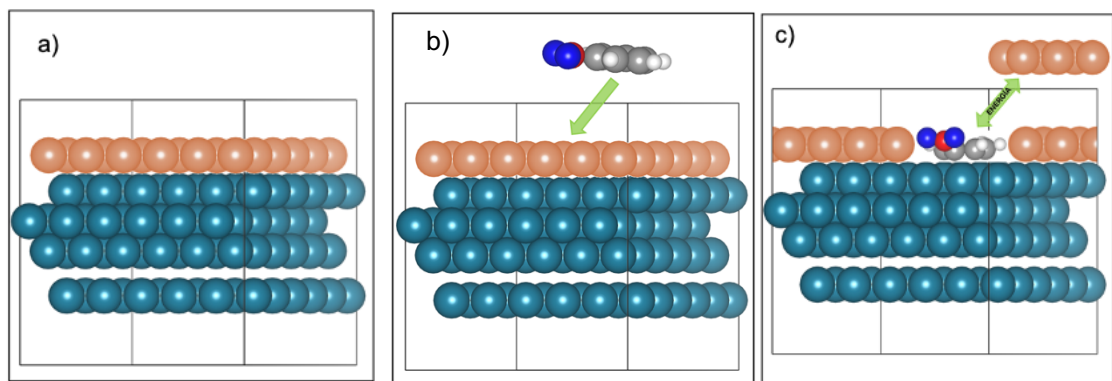


Fig. 13 Proceso de adsorción de Nitrobenceno en la superficie de Pd (111) (esferas azules) considerando la presencia del solvente (esferas naranjas). (a) La superficie metálica está inicialmente cubierta por solvente; (b) se acerca el reactivo a la superficie pero no puede adsorberse por la presencia del solvente; (c) eventualmente un solvente desorbe y puede adsorberse rápidamente el nitrobenceno en el catalizador.

Según los datos de la Tabla 2, no hay diferencia en la energía de adsorción de nitrobeneno en los tres solventes, por lo que el tiempo de inducción debe ser únicamente influenciado por la energía de adsorción de los solventes en Pd (111). Estas energías se han calculado, de acuerdo a la Ec. 6, y dichos resultados se resumen en la Tabla 4, donde más negativo significa interacción más fuerte. Adicionalmente, se muestran los mínimos de adsorción de los tres solventes en la Fig. 14.

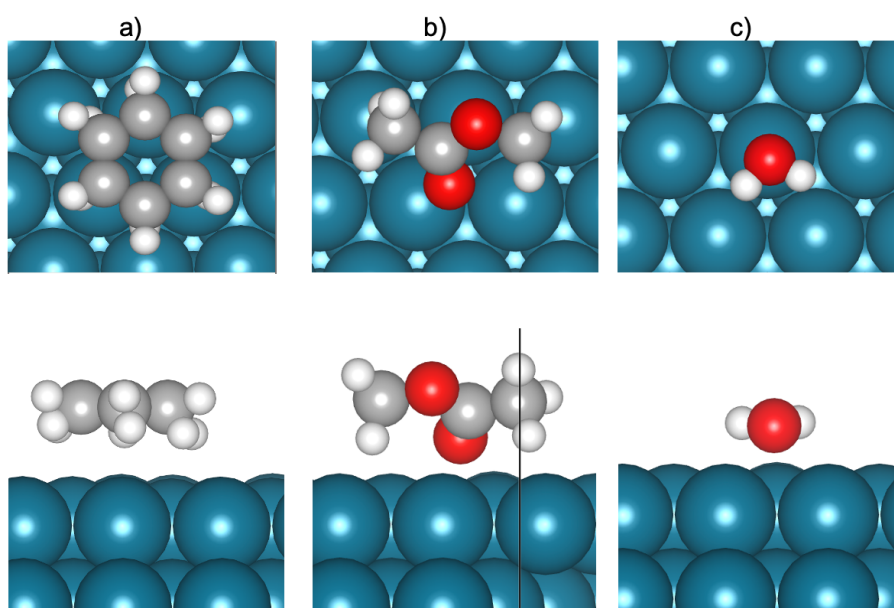


Fig. 14 Vista superior y lateral de la adsorción del solvente a la superficie del catalizador:

(a) ciclohexano (b) acetato de etilo (c) agua.

Tabla 4. Energía de adsorción de los solventes en el catalizador

| Solvente         | $\Delta E_{\text{ads}} / \text{eV}$ |
|------------------|-------------------------------------|
| Agua             | -0.49                               |
| Acetato de Etilo | -0.91                               |
| Ciclohexano      | -2.26                               |

Las energías de adsorción en los tres solventes se ordenan como agua < acetato de etilo < ciclohexano, lo que implica que el proceso de sustitución de agua por nitrobenceno es rápido y explica el bajo tiempo de inducción en este solvente. Por otro lado, la velocidad de intercambio reactivo-solvente se ralentiza al usar acetato de etilo y sobretodo ciclohexano, explicando los mayores tiempos de inducción que presentan experimentalmente.

#### 4. Conclusiones

Se llevó a cabo un estudio teórico-experimental para proporcionar una explicación al efecto del disolvente sobre la reacción de hidrogenación de Nitrobenceno hacia Anilina. La conversión del sustrato fue estudiada utilizando un catalizador comercial de 5% Pd/C, donde se observó que las constantes cinéticas de pseudo-primer orden en los tres solventes son similares, pero hay una diferencia significativa en los TOF, lo cual va ligado a un tiempo de inducción presente en los solventes orgánicos (20 min para ciclohexano y 16 min para acetato de etilo). El comportamiento cinético de este catalizador se pudo corroborar mediante un estudio DFT del mecanismo de reacción, donde fue posible confirmar que las barreras de la reacción (y por consiguiente su constante cinética) son levemente afectadas por el solvente.

El camino de reacción seguido por el nitrobenceno es el siguiente: primero, se siguen los pasos  $\text{ph-NO}_2 \rightarrow \text{ph-NOOH} \rightarrow \text{ph-N(OH)}_2 \rightarrow \text{ph-NOH}$  independientemente del solvente. Una vez alcanzado el  $\text{ph-NOH}$ , en ciclohexano y acetato de etilo se sigue el siguiente camino:  $\text{ph-NOH} \rightarrow \text{ph-N} \rightarrow \text{ph-NH} \rightarrow \text{ph-NH}_2$ , donde la formación de  $\text{ph-NH}$  es el paso limitante de la reacción. Por otro lado, en agua se puede seguir el mismo camino, pero este compite con el camino:  $\text{ph-NOH} \rightarrow \text{ph-NHOH} \rightarrow \text{ph-NH} \rightarrow \text{ph-NH}_2$ , donde el paso limitante de la reacción es la formación de  $\text{ph-NHOH}$ .

Sin importar el solvente, la adsorción de nitrobenceno y la barrera del paso limitante serán similares, por lo que, el paso más crítico de la reacción es el intercambio entre las moléculas de solvente y el Nitrobenceno en la superficie del catalizador. Los cálculos DFT confirman una fuerza de adsorción en orden de Ciclohexano > Acetato de etilo > Agua, donde mayor adsorción implica más dificultad para realizar el intercambio y por ello mayor TOF y tiempo de inducción, dando explicación plausible a las tendencias observadas experimentalmente para estas magnitudes.

## 5. Bibliografía

1. Romero, A.H., *Reduction of Nitroarenes via Catalytic Transfer Hydrogenation Using Formic Acid as Hydrogen Source: A Comprehensive Review*. ChemistrySelect, 2020. **5**(42): p. 13054-13075.
2. Downing, R.S., P.J. Kunkeler, and H. van Bekkum, *Catalytic syntheses of aromatic amines*. Catalysis Today, 1997. **37**(2): p. 121-136.
3. Ono, N., *The nitro group in organic synthesis* organic nitro chemistry series 2001, USA Wiley-VCH. 384.
4. Travis, A.S., *Manufacture and uses of the Anilines: A Vast Array of Processes and Products*, in *The Chemistry of Anilines*. 2007. p. 715-782.
5. Lakshminarayana, B., et al., *Switching of support materials for the hydrogenation of nitroarenes: A review*. Catalysis Reviews, 2024. **66**(1): p. 259-342.
6. Michalke, J., et al., *Mild and Efficient Heterogeneous Hydrogenation of Nitroarenes Facilitated by a Pyrolytically Activated Dinuclear Ni(II)-Ce(III) Diimine Complex*. International Journal of Molecular Sciences, 2022. **23**(15): p. 8742.
7. Bhardwaj, M. and S. Paul, *Palladium nanoparticles onto ethylenediamine functionalized silica–cellulose substrates [Pd(0)-EDA/SCs]: An efficient and sustainable approach for hydrogenation of nitroarenes and carbonyl compounds under mild conditions*. Arabian Journal of Chemistry, 2019. **12**(8): p. 4231-4239.
8. Tuteja, J., S. Nishimura, and K. Ebitani, *Base-free chemoselective transfer hydrogenation of nitroarenes to anilines with formic acid as hydrogen source by a reusable heterogeneous Pd/ZrP catalyst*. RSC Advances, 2014. **4**(72): p. 38241-38249.
9. GÓMEZ, S., et al., *HYDROGENATION OF NITROBENZENE ON Au/ZrO<sub>2</sub> CATALYSTS*. Journal of the Chilean Chemical Society, 2012. **57**: p. 1194-1198.
10. Pietrobon, L., et al., *Pd/C Catalyzed selective hydrogenation of nitrobenzene to cyclohexanone oxime in the presence of NH<sub>2</sub>OH·HCl: Influence of the operative variables and insights on the reaction mechanism*. Applied Catalysis A: General, 2020. **598**: p. 117570.
11. Zhao, F., Y. Ikushima, and M. Arai, *Hydrogenation of nitrobenzene with supported platinum catalysts in supercritical carbon dioxide: effects of pressure, solvent, and metal particle size*. Journal of Catalysis, 2004. **224**(2): p. 479-483.

12. Liu, J., et al., *Well-dispersed bimetallic nanoparticles confined in mesoporous metal oxides and their optimized catalytic activity for nitrobenzene hydrogenation*. *Catalysis Science & Technology*, 2014. **4**(2): p. 441-446.
13. Ding, Y., et al., *Ru Nanoparticles Entrapped in Ordered Mesoporous Carbons: An Efficient and Reusable Catalyst for Liquid-Phase Hydrogenation*. *Catalysis Letters*, 2014. **144**(2): p. 268-277.
14. Chary, K.V.R. and C.S. Srikanth, *Selective Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline over Ru/SBA-15 Catalysts*. *Catalysis Letters*, 2009. **128**(1): p. 164-170.
15. Feng, F., et al., *Size control of Pt nanoparticle catalysts for high-selectivity hydrogenation of nitrobenzene to p-aminophenol*. *Molecular Catalysis*, 2024. **556**: p. 113922.
16. Viswanathan, S., et al., *Selective formation of aniline over nanogold incorporated cobalt loaded SBA 15 catalysts*. *Journal of Porous Materials*, 2014. **21**(3): p. 251-262.
17. Turáková, M., et al., *Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene*. *Applied Catalysis A: General*, 2015. **499**: p. 66-76.
18. Gelder, E.A., S.D. Jackson, and C.M. Lok, *A Study of Nitrobenzene Hydrogenation Over Palladium/Carbon Catalysts*. *Catalysis Letters*, 2002. **84**(3): p. 205-208.
19. Haber, F., *Z. Elektrochem*, 1989. **4**: p. 506.
20. Gelder, E.A., S.D. Jackson, and C.M. Lok, *The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism*. *Chemical Communications*, 2005(4): p. 522-524.
21. Gilbert, L. and C. Mercier, *Solvent effects in heterogeneous catalysis : Application to the synthesis of fine chemicals*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, M. Guisnet, et al., Editors. 1993, Elsevier. p. 51-66.
22. Song, J., et al., *Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018. **227**: p. 386-408.
23. Dyson, P.J. and P.G. Jessop, *Solvent effects in catalysis: rational improvements of catalysts via manipulation of solvent interactions*. *Catalysis Science & Technology*, 2016. **6**(10): p. 3302-3316.
24. Saleheen, M. and A. Heyden, *Liquid-Phase Modeling in Heterogeneous Catalysis*. *ACS Catalysis*, 2018. **8**(3): p. 2188-2194.

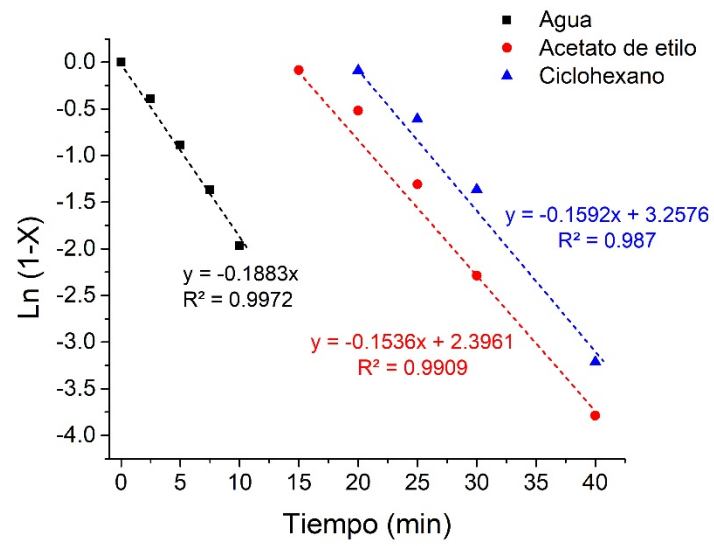
25. Chen, X., et al., *Solvent-Driven Selectivity Control to Either Anilines or Dicyclohexylamines in Hydrogenation of Nitroarenes over a Bifunctional Pd/MIL-101 Catalyst*. ACS Catalysis, 2018. **8**(11): p. 10641-10648.
26. Rajadhyaksha, R.A. and S.L. Karwa, *Solvent effects in catalytic hydrogenation*. Chemical Engineering Science, 1986. **41**(7): p. 1765-1770.
27. Li, G., B. Wang, and D.E. Resasco, *Solvent effects on catalytic reactions and related phenomena at liquid-solid interfaces*. Surface Science Reports, 2021. **76**(4): p. 100541.
28. Li, Y., et al., *Solvent effects on heterogeneous catalysis in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde over a conventional Pd/C catalyst*. Catalysis Science & Technology, 2018. **8**(14): p. 3580-3589.
29. Reichardt, C. and T. Welton, *Solute-Solvent Interactions*, in *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 2010, Wiley VCH. p. 7-64.
30. Ren, B., et al., *Catalytic hydrogenation of 2,4-dinitroethylbenzene to 2,4-diaminoethylbenzene over Ni/HY catalysts: The solvent effect*. Catalysis Communications, 2014. **50**: p. 92-96.
31. Berguerand, C., et al., *Chemoselective Liquid Phase Hydrogenation of 3-Nitrostyrene over Pt Nanoparticles: Synergy with ZnO Support*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015. **54**(35): p. 8659-8669.
32. Yoshida, H., et al., *Solvent effects in heterogeneous selective hydrogenation of acetophenone: differences between Rh/C and Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and the superiority of water as a functional solvent*. Green Chemistry, 2015. **17**(3): p. 1877-1883.
33. Kochetova, L., T. Volkova, and M. Klyuev, *Quantum-chemical simulation of the solvent effect on the reactivity in hydrogenation of nitro compounds and nitrobenzene partial reduction products*. Petroleum Chemistry, 2000. **40**(5): p. 335-340.
34. Zhang, L., et al., *Insights into Different Products of Nitrosobenzene and Nitrobenzene Hydrogenation on Pd(111) under Realistic Reaction Conditions*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(35): p. 20337-20350.
35. Garcia-Ratés, M. and N. López, *Multigrid-Based Methodology for Implicit Solvation Models in Periodic DFT*. J Chem Theory Comput, 2016. **12**(3): p. 1331-41.

36. Chen, B.W.J., L. Xu, and M. Mavrikakis, *Computational Methods in Heterogeneous Catalysis*. Chem Rev, 2021. **121**(2): p. 1007-1048.
37. Pliego Jr, J.R. and J.M. Riveros, *Hybrid discrete-continuum solvation methods*. WIREs Computational Molecular Science, 2020. **10**(2): p. e1440.
38. Borodziński, A. and M. Bonarowska, *Relation between Crystallite Size and Dispersion on Supported Metal Catalysts*. Langmuir, 1997. **13**(21): p. 5613-5620.
39. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical Review B, 1996. **54**(16): p. 11169-11186.
40. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
41. Grimme, S., et al., *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*. The Journal of Chemical Physics, 2010. **132**(15).
42. Duan, Z. and G. Henkelman, *CO Oxidation on the Pd(111) Surface*. ACS Catalysis, 2014. **4**(10): p. 3435-3443.
43. Ngoipala, A., et al., *Computational unravelling of cathodic hydride formation on palladium surfaces*. International Journal of Hydrogen Energy, 2024. **53**: p. 829-839.
44. Jain, A., et al., *Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation*. APL Materials, 2013. **1**(1).
45. Momma, K. and F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. Journal of Applied Crystallography, 2011. **44**: p. 1272-1276.
46. Hjorth Larsen, A., et al., *The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2017. **29**(27): p. 273002.
47. Garrido Torres, J.A., et al., *Low-Scaling Algorithm for Nudged Elastic Band Calculations Using a Surrogate Machine Learning Model*. Physical Review Letters, 2019. **122**(15): p. 156001.
48. Henkelman, G., B.P. Uberuaga, and H. Jónsson, *A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths*. The Journal of Chemical Physics, 2000. **113**(22): p. 9901-9904.

49. Ásgeirsson, V., et al., *Nudged Elastic Band Method for Molecular Reactions Using Energy-Weighted Springs Combined with Eigenvector Following*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2021. **17**(8): p. 4929-4945.
50. Meyer, R., K.S. Schmuck, and A.W. Hauser, *Machine Learning in Computational Chemistry: An Evaluation of Method Performance for Nudged Elastic Band Calculations*. Journal of Chemical Theory and Computation, 2019. **15**(11): p. 6513-6523.
51. Mathew, K., et al., *Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways*. The Journal of Chemical Physics, 2014. **140**(8).
52. Corma, A., P. Concepción, and P. Serna, *A different reaction pathway for the reduction of aromatic nitro compounds on gold catalysts*. Angew Chem Int Ed Engl, 2007. **46**(38): p. 7266-9.
53. Qi, B., et al., *Dry plasma reduction to prepare a high performance Pd/C catalyst at atmospheric pressure for CO oxidation*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(30): p. 11885-11890.
54. Hajdu, V., et al., *Development of magnetic, ferrite supported palladium catalysts for 2,4-dinitrotoluene hydrogenation*. Materials Today Chemistry, 2021. **20**: p. 100470.
55. Blaser, H.-U., H. Steiner, and M. Studer, *Selective Catalytic Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes: An Update*. ChemCatChem, 2009. **1**(2): p. 210-221.
56. Liu, L., P. Concepción, and A. Corma, *Non-noble metal catalysts for hydrogenation: A facile method for preparing Co nanoparticles covered with thin layered carbon*. Journal of Catalysis, 2016. **340**: p. 1-9.
57. Smith, J.C., N.J. Foecking, and W.P. Barber, *Solubility Data for Aniline-Nitrobenzene-Water System*. Industrial & Engineering Chemistry, 1949. **41**(10): p. 2289-2291.
58. Baba, H., et al., *Prediction of self-diffusion coefficients of chemically diverse pure liquids by all-atom molecular dynamics simulations*. Journal of Computational Chemistry, 2022. **43**(28): p. 1892-1900.

## 6. Anexos

Anexo 1. Métodos gráficos determinación de las constantes cinéticas. Se excluye el tiempo de inducción y se considera la pendiente que se ajusta la modelo de pseudo-primer orden.



Anexo 2. Distribución de productos para los solventes estudiados. (a) Agua, (b) Acetato de etilo y (c) Ciclohexano

