

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS NATURALES Y
AGRIMENSURA

TESIS DOCTORAL EN CIENCIAS QUÍMICAS

*“Estudio de intermediarios carbocatiónicos, en
reacciones catalizadas de hidrocarburos, mediante el
análisis topológico de la densidad de carga.”*

Ing. Qca. María Fernanda Zalazar

Director

Dra. Nélide Peruchena

Año 2009

PREFACIO

“Esta tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctora en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional del Nordeste y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (FACENA- UNNE- CONICET), durante el período comprendido entre abril de 2005 y diciembre de 2009, bajo la dirección de la Dra. Nélide Peruchena y con financiamiento del CONICET”.

Agradecimientos

Durante el tiempo de trabajo de esta tesis muchas personas han contribuido de una forma u otra en su elaboración. A éstas quisiera manifestarles mis más sinceros agradecimientos.

Agradecer especialmente a mi esposo por su apoyo desde el primer día en que empecé la tesis, sin su ayuda no hubiera podido alcanzar este logro. A mi directora de tesis, Nérida Peruchena, por su predisposición, trabajo y su dedicación en la dirección de ésta tesis. Por las cosas positivas que he aprendido de ella, por los disgustos que he podido darle y por haberme ayudado cuando se presentaron debates.

Agradecer a mis compañeros del Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades: Darío, Margarita y Emilio. A Elisa por prestarme siempre sus consejos. A mi familia y amigos por haber estado siempre ahí. También quiero agradecer a Esther Chamorro y a Alfredo Sequeira con quienes me iniciara en el mundo de la investigación.

Finalmente, al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por la beca concedida para la realización de mi tesis doctoral.

RESUMEN

Originariamente, se ha sostenido que los mecanismos de reacción sobre zeolitas ácidas son similares a los mecanismos que ocurren en fase gaseosa o en medio líquido superácido, y que los iones carbenio y los iones carbonio “libres” son las especies intermediarias formadas por la interacción de las moléculas de hidrocarburo con el sitio ácido de Brønsted en la zeolita (Jacobs, 1977; Olah y col., 1985). Sin embargo, el desarrollo de nuevas técnicas experimentales que permiten estudiar reacciones sobre sólidos “in situ”, han posibilitado la observación directa de los sitios ácidos de Brønsted y su interacción con moléculas adsorbidas. De ésta forma se ha demostrado que, generalmente, los iones carbenio no son especies estables dentro de los canales zeolíticos (Haw y col., 1989; Datema y col., 1991), y que por el contrario los alcóxidos covalentes, con el grupo alquílico unido a los oxígenos de la red, son intermediarios de “vida larga”, por ejemplo en las reacciones de propileno sobre zeolitas (H-ZSM-5 y H-mordenita) (Geobaldo y col., 1997). En cambio, en las reacciones de isobutileno sobre zeolitas HY y H-ZSM-5, no se ha encontrado evidencia experimental sobre la existencia de la especie iónica tert-butil carbenio ó del alcóxido covalente, tert-butóxido (Lazo y col., 1991). En este tipo de reacciones debido a la ocurrencia de reacciones secundarias muy rápidas, se dificulta la observación experimental de los intermediarios primarios (Karge y col., 1994; Geobaldo y col., 1997; Stepanov y col., 1998; Ishikawa, 1999; Wang y Hunger, 2008).

La propiedad más importante desde el punto de vista de la reactividad química es sin duda la distribución electrónica, siendo la inhomogeneidad y la polarizabilidad de esta distribución la causa de las transferencias electrónicas ulteriores que conducen al fenómeno catalítico. En este sentido, la química computacional permite estudiar aspectos de la catálisis heterogénea que son difíciles o no se pueden abordar directamente por técnicas experimentales como por ejemplo las propiedades de los centros activos, la estructura y la naturaleza (covalente o iónica) de los intermediarios y estados de transición de las reacciones catalizadas, como así también las energías implicadas en cada una de las etapas o pasos elementales que forman el mecanismo de una determinada reacción. Respecto al proceso catalítico de olefinas sobre zeolitas existen amplios estudios teóricos que buscan entender la naturaleza de las interacciones

y enlaces intervinientes, así como el mecanismo de las reacciones que se presentan entre el catalizador y el alqueno. Estos trabajos se basan generalmente en el análisis de cargas de Mulliken y en parámetros estructurales y energéticos (Viruela y col., 1993; Sauer y col., 1994; Rigby y col., 1997b; O'Malley y Farnworth, 1998; Kazansky, 1999; Limtrakul y col., 2001; Boronat y col., 2001b; Kasuriya y col., 2003; Benco y col., 2003; Rozanska y col., 2003; Bhan y col., 2003; Svelle y col., 2004; Boronat y col., 2004; Nieminen y col., 2005; Pantu y col., 2007).

Los resultados tanto experimentales como teóricos evidencian que la naturaleza de los intermediarios de reacción en reacciones de olefinas en zeolitas, no se encuentra dilucidada aún y que el "rol" de los iones carbenio en reacciones de hidrocarburos catalizadas por zeolitas constituye una cuestión de debate abierto.

Con el objeto de realizar una contribución interesante al tema, en esta tesis se estudia exhaustivamente la distribución de la densidad de carga electrónica utilizando la teoría cuántica de Átomos en Moléculas (Bader, 1990; Popelier, 2000; Matta y Boyd, 2007) en reacciones de olefinas catalizadas por zeolitas ácidas. Cabe destacar que el tema no reviste solo importancia académica sino también con relación a la industria petroquímica y a la fecha se han encontrado en la bibliografía muy pocos estudios teóricos en la química de las zeolita basados en el análisis de la densidad electrónica como el que se realiza en esta tesis. En este caso particular es aún más significativo el aporte que la química cuántica puede brindar dado que el análisis experimental de la densidad electrónica en estos sistemas es difícil de resolver, más aún cuando se trata de analizar intermediarios de vida corta. Resulta así extremadamente importante el aporte que los cálculos teóricos de la densidad electrónica pueden hacer en relación a la estructura y estabilidad de estas especies de vida corta, como así también al estudio de las interacciones entre éstas especies iónicas y el sitio activo del catalizador. Ésta información contribuirá a lograr una comprensión más profunda del complejo proceso catalítico y de los mecanismos por los que transcurren las reacciones de olefinas en zeolitas.

En objetivo fundamental de la presente tesis es el análisis mecanocuántico de las densidades electrónicas, en las especies involucradas en las reacciones de olefinas sobre zeolitas ácidas. El estudio se orienta hacia la comprensión de los mecanismos subyacentes en las reacciones previamente indicadas, estudiando en forma teórica la distribución de la densidad de carga electrónica para explicar los hechos estructurales, electrónicos y energéticos involucrados y comprender así los factores fundamentales

que controlan el funcionamiento catalítico. Se enfatiza en el análisis de la distribución electrónica, en reactivos, estados de transición, intermediarios carbocatiónicos, y productos, con el fin de *identificar* y *caracterizar* las interacciones interatómicas predominantes entre la especie orgánica y el sitio activo del catalizador. Mediante un análisis exhaustivo y profundo de la distribución de la densidad de carga electrónica y su Laplaciano, como el subyacente en la teoría Átomos en Moléculas se estudian las interacciones intra e inter fragmentos que estabilizan a los estados de transición e intermediarios de reacción, como así también las transferencias de carga, entre otras cuestiones.

La tesis se ha organizado de la siguiente manera:

A manera de introducción en el **Capítulo 1** se presentan las consideraciones generales respecto a las zeolitas, sus propiedades, estructura y aplicaciones, su uso como catalizadores sólidos; una breve descripción de los carbocationes, de las reacciones de hidrocarburos en zeolitas y los carbocationes como intermediarios en las reacciones catalizadas por zeolitas. Se incluye también un punto sobre las aproximaciones teóricas utilizadas en estudio de reacciones catalizadas por zeolitas, siguiendo con el estudio teórico de la distribución de la densidad de carga electrónica. Sobre el final de este capítulo se definen los objetivos y alcances de la tesis.

En el **Capítulo 2** se describen brevemente los fundamentos y la metodología empleada en la presente tesis, ambos necesarios para la comprensión de los resultados discutidos en los capítulos siguientes. Se presentan en primer lugar los fundamentos de la mecánica cuántica, los métodos de estructura electrónica. Finalmente se presentan brevemente los fundamentos de la teoría de Átomos en Moléculas (AIM) en la que se fundamenta el estudio de gran parte de esta tesis.

En el **Capítulo 3** se presentan los resultados correspondientes al estudio de la reacción de protonación de etileno. Se explican los hechos estructurales y electrónicos involucrados en ésta reacción catalizada por zeolitas ácidas. Se realiza un análisis profundo de la distribución de la densidad de carga electrónica para los puntos estacionarios de la reacción, como así también de los cambios que operan a lo largo de la coordenada de reacción. Mediante la caracterización topológica de los puntos críticos de la distribución de la densidad de carga electrónica se analizan las distintas interacciones puestas en juego en el transcurso de la reacción. Mediante el análisis de las propiedades atómicas integradas se estudian las contribuciones atómicas a los cambios más importantes que se producen durante ésta reacción química. La

deslocalización de densidad de carga electrónica es la principal característica de la reacción, la cual se esparce sobre los núcleos localizados principalmente en la fracción ($O_4 \cdots H_a \cdots C_a - C_b \cdots O_2$). Las propiedades atómicas integradas muestran claramente los cambios que experimentan estos átomos en el curso de la reacción. En el estado de transición, los parámetros topológicos muestran que el protón que se transfiere desde el sitio ácido de la zeolita, está conectado al átomo de carbono de la olefina por un enlace covalente con cierto carácter de interacción electrostática y al átomo de oxígeno de la zeolita por una interacción de capa cerrada con cierta contribución de carácter covalente. En conclusión, en el estado de transición las interacciones dominantes son *parcialmente electrostáticas y parcialmente covalentes* en naturaleza. La contribución covalente aumenta a medida que la concentración y acumulación de carga aumenta a lo largo del camino de enlace entre los núcleos enlazados. Finalmente, se comprueba que se obtiene una mejor comprensión sobre la reacción de protonación de eteno cuando las propiedades topológicas (locales e integradas) del sitio bifuncional de la zeolita y del fragmento orgánico se analizan en conjunto (Zalazar y Peruchena, 2007).

En el **Capítulo 4** se estudia la adsorción de alquenos en zeolitas. Se presentan los resultados de parámetros geométricos, energéticos y electrónicos, (análisis de la transferencia de carga y propiedades topológicas de la densidad y su Laplaciano) de los complejos adsorbidos sobre zeolitas ácidas. En el proceso de adsorción del alqueno en la superficie del catalizador -etapa previa a la reacción de protonación- estudiando las interacciones $O-H \cdots \pi$ entre los diferentes alquenos y la zeolita, se encontró que la misma exhibe ciertas particularidades dadas por su mayor fortaleza frente a otros enlaces de hidrógeno $O-H \cdots \pi$ convencionales. Esto nos motivó a estudiar dicha interacción en forma más profunda, analizando las propiedades electrónicas del centro activo del catalizador y como estas varían al formarse el complejo. Se aplican criterios topológicos basados en la densidad electrónica, para caracterizar en forma completa la interacción $O-H \cdots \pi$ entre el sitio ácido de la zeolita y la olefina. Se encontró que la disminución de la concentración de carga sobre el hidrógeno ácido de la zeolita al formarse el complejo, *es un importante indicador de la fortaleza del enlace de hidrógeno en el complejo adsorbido*. La principal contribución a la energía de adsorción está directamente relacionada a la estabilidad de este complejo y a la capacidad de los átomos del alqueno de transferir densidad electrónica hacia la zeolita. Se describe un nuevo parámetro, basado totalmente en propiedades AIM para estimar la fortaleza

relativa de la adsorción. La energía de adsorción sigue la misma tendencia que la carga total transferida desde el alqueno al catalizador, esto es: isobuteno > 2-buteno, \cong 1-buteno, \cong propeno > eteno (Zalazar y col., 2009).

En el **Capítulo 5** se estudia la estabilidad de una serie de intermediarios alcóxido formados en reacciones de protonación de olefinas por zeolitas ácidas. Se estudian las características topológicas más importantes tomando como referencia los resultados obtenidos en el capítulo 3. Se efectúa un estudio comparativo en función de la naturaleza del átomo de carbono involucrado en el enlace entre la olefina y el oxígeno básico del agregado zeolítico. Se hace también un estudio comparativo a lo largo de la coordenada de reacción. Se encontró que la estabilidad relativa de los intermediarios alcóxidos en reacciones de alquenos sobre zeolitas ácidas puede explicarse en base a la caracterización topológica del enlace C–O formado entre el catalizador y el alqueno. Se demostró que la estabilidad del intermediario alcóxido tiene relación con la naturaleza del carbono involucrado en dicho enlace. La energía de reacción correlaciona con diferentes parámetros topológicos como la densidad electrónica, las densidades locales de energía potencial y electrónica evaluados en el enlace C–O, como así también con propiedades electrónicas evaluadas en la cuenca del átomo de carbono involucrado en el enlace C–O. Asimismo se encontró una relación entre la energía de reacción y las características topológicas de la función Laplaciana en los puntos críticos enlazantes en la capa de valencia de los átomos de carbono y de oxígeno involucrados en dicho enlace. Todos los parámetros topológicos indican que la estabilidad de los intermediarios alcóxidos está relacionada con la estabilidad del enlace C–O según el orden $C_{\text{primario}}\text{--O} > C_{\text{secundario}}\text{--O} > C_{\text{terciario}}\text{--O}$.

En el **Capítulo 6** se estudian las reacciones de dimerización de eteno y de propeno en zeolitas ácidas. Se calculan los perfiles energéticos de la reacción y se obtienen los puntos estacionarios correspondientes. Se comparan las propiedades de la distribución densidad electrónica y su Laplaciano, para las especies involucradas en la formación de los estados de transición de los dos mecanismos propuestos (concertado y en etapas) en cada una de las reacciones. Se estudian las características de las interacciones presentes en los estados de transición en relación con la facilidad/dificultad de romper/formar un determinado enlace, con el fin de comprender los aspectos electrónicos involucrados en ambos mecanismos de reacción. El análisis topológico de los estados de transición, revela la existencia varias interacciones entre los alquenos y el fragmento zeolítico,

mostrando una alta delocalización de la densidad electrónica y redistribución de cargas. En ambos mecanismos los oxígenos de la red de zeolita desempeñan un papel importante dado que la distribución de la densidad electrónica sobre los mismos permite la orientación relativa de las dos olefinas de manera que puedan interaccionar los carbonos de ambas especies según los distintos mecanismos y a su vez son capaces de estabilizar al carbocatión resultante. Finalmente, se demuestra que el análisis topológico de la densidad electrónica permite cuantificar la propensión a la formación/ruptura de un determinado enlace en el transcurso de la reacción y constituye un importante complemento para evaluar la estabilidad/inestabilidad de las diferentes especies involucradas en el mecanismo de reacción.

Si bien al final de cada capítulo se van resumiendo las conclusiones, en el **Capítulo 7** se detallan las conclusiones generales del trabajo de tesis.

Finalmente en el **Capítulo 8** se indican las referencias.

INDICE

1. Introducción y Objetivos.

1.1. Introducción sobre catálisis y zeolitas	2
1.2. Reacciones de iones carbenio	5
1.2.1. Concepto general de carbocatión.....	5
1.2.2. Carbocationes como intermediarios en reacciones de hidrocarburos catalizadas por zeolitas	6
1.3. Aproximaciones teóricas usadas en catálisis heterogénea	8
1.4. Estudios teóricos de la distribución de la densidad electrónica.....	9
1.5. Objetivos y alcance de la tesis	10

2. Fundamentos y Metodología.

2.1. Métodos teóricos	13
2.1.1. Métodos de estructura electrónica	13
2.2. Teoría de Átomos en Moléculas	14
2.2.1. Propiedades topológicas de la distribución densidad de carga.....	16
2.2.2. Significado químico de los puntos críticos. Elementos de estructura molecular	19
2.2.3. Mecánica de un átomo y de la densidad de carga.....	24
2.2.4. Propiedades del Laplaciano de la densidad de carga.....	30
2.2.5. Clasificación de interacciones atómicas	33

3. Reacción de Protonación de Etileno sobre un Agregado de Zeolita.

3.1. Introducción	36
3.2. Metodología.....	38
3.3. Resultados y Discusión	39
3.3.1. Análisis de los parámetros geométricos.	40
3.3.2. Análisis de las propiedades topológicas locales	43
3.3.3. Análisis de las propiedades del Laplaciano de $\rho(r)$	53
3.3.4. Propiedades atómicas integradas sobre la cuenca atómica.....	59
3.3.5. Análisis de los orbitales naturales de enlace. NBO	62
3.3.6. Evolución de las propiedades locales de $\rho(r)$ durante la reacción de protonación.	63
3.3.7. Evolución de las propiedades atómicas durante la reacción de protonación.....	66
3.4. Conclusiones y perspectivas	68

4. Adsorción de Olefinas sobre Zeolitas Ácidas. Estudio Topológico de la Interacción con el Sitio Ácido de Brønsted de un Agregado Zeolítico.

4.1. Introducción	71
4.2. Metodología	73
4.3. Resultados y Discusión	74

4.3.1.	Caracterización de la interacción O–H··· π .	74
4.3.2.	Distribución de la densidad de carga en los enlaces C–C y O–H	84
4.3.3.	Laplaciano de la densidad de carga electrónica en el átomo de hidrógeno H _a .	92
4.3.4.	Análisis energético desde el análisis de las propiedades topológicas de la densidad electrónica. Estimación de la energía de contacto total, E_{CT} .	94
4.3.5.	Relación entre la energía de adsorción y la carga transferida (por análisis de densidad de carga)	97
4.4.	Conclusiones	100

5. Estabilidad Relativa de Intermediarios Alcóxido en Reacciones de Olefinas sobre Zeolitas Ácidas en Base a la Caracterización Topológica del Enlace C-O.

5.1.	Introducción	103
5.2.	Metodología	105
5.3.	Resultados y Discusión	106
5.3.1.	Geometrías y energía	106
5.3.2.	Análisis topológico de la densidad electrónica	110
5.3.3.	Análisis de la función Laplaciana de la densidad electrónica	117
5.3.4.	Propiedades atómicas integradas sobre la cuenca atómica	122
5.3.5.	Variación de las propiedades topológicas locales y atómicas con la coordenada de reacción	125
5.4.	Conclusiones	128

6. Análisis de la Densidad Electrónica en la Reacción de Dimerización de Olefinas Sobre Zeolitas Ácidas

6.1.	Introducción	132
6.2.	Metodología	133
6.3.	Resultados y discusión	135
6.3.1.	Análisis de la densidad electrónica para las especies intervinientes en la dimerización de etileno	139
6.3.2.	Análisis de las propiedades atómicas integradas sobre la cuenca atómica	150
6.3.3.	Análisis de las propiedades del Laplaciano de $\rho(r)$	155
6.3.4.	Reacción de Dimerización de propeno	163
6.4.	Conclusiones	166

7. Conclusiones 170

8. REFERENCIAS 175

CONVENCIONES ADOPTADAS EN ESTA TESIS

Mapas de Contorno

Para la densidad electrónica los contornos mas externos son iguales a 0,001 u.a. los siguientes contornos presentan valores de 0,002; 0,004; 0,008; 0,02; 0,04; 0,08; 0,2; 0,4; 0,8; 2,0; 4,0; 8,0; 20,0; 40,0 y 80,0 u.a. respectivamente

Para el Laplaciano de la densidad, se representa el negativo de la función $-\nabla^2\rho(r)$, los contornos de color negro definen regiones de concentración de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(r) < 0$ y los contornos de color verde definen regiones de disminución de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(r) > 0$. Los contornos del Laplaciano aumentan y disminuyen desde un contorno cero, siguiendo en 0,001 u.a., continuando en pasos de $\pm 2 \times 10^{-n}$, $\pm 4 \times 10^{-n}$, $\pm 8 \times 10^{-n}$, con n desde 3 e incrementándose por unidad.

Propiedades atómicas integradas y volumen molecular, $v(\Omega)$.

Todos los volúmenes integrados se calculan a un valor externo de densidad de $\rho = 0,001$ u.a. este valor de densidad representa la superficie de van der Waals en fase gaseosa y usualmente engloba mas del 99% de la población electrónica del sistema.



CAPÍTULO 1

Introducción y Objetivos

CAPÍTULO 1

Introducción y Objetivos

1.1. Introducción sobre catálisis y zeolitas

Catálisis se define como el fenómeno de modificar la velocidad o selectividad de una reacción química deseada, involucrando una especie conocida como catalizador. De ésta manera un producto específico puede ser obtenido con mayor rendimiento espacio-tiempo, la selectividad de una reacción ramificada puede ser alterada, o la ocurrencia de una reacción puede ser suprimida. Esta tecnología representa una gran porción del presente químico, petroquímico e industrial y es una de las áreas que ha logrado mayor avance tecnológico durante los últimos años. Este proceso es el responsable de la dirección y reorientación de programas destinados a producir combustibles con características muy específicas y sobre todo, que no dañen al medio ambiente. Su campo de aplicación es amplio: más del 90% de los combustibles utilizados en automóviles se obtienen a través de -por lo menos- una etapa catalítica y más del 80% de los materiales que emplea el hombre han pasado por procesos catalíticos. Por otro lado, los catalizadores no solo se utilizan en la modificación de los procesos químicos, sino que también desempeñan un papel clave en la protección del medio ambiente. Además de favorecer al ahorro de energía y materias primas, permiten la fabricación de productos menos contaminantes, eliminan los residuos tóxicos de los procesos industriales y contribuyen a la destrucción de contaminantes que afectan el aire, el agua y el suelo.

En el área de catálisis heterogénea, la capacidad para diseñar nuevos catalizadores activos y selectivos requiere comprender los procesos de difusión, adsorción y las reacciones superficiales que componen el complejo mecanismo catalítico. Actualmente, debido al desarrollo de sofisticadas técnicas experimentales utilizadas en estudios de ciencia de superficies, puede obtenerse amplia información sobre el mecanismo de los procesos heterogéneos catalíticos. A pesar de ello, todavía es difícil y en ciertos casos imposible, obtener un cuadro exacto del mecanismo de la reacción y los fenómenos implicados en él, a nivel molecular, sin apoyo de los métodos teóricos químico cuánticos (Nascimento, 2002).

Para tender un puente sobre este vacío conceptual, es importante la descripción de los fenómenos involucrados en la catálisis en términos de la química física. El fundamento de la catálisis aplicada e industrial en química física básica continúa siendo, sin embargo, relativamente débil, debido fundamentalmente a la enorme complejidad de sistemas prácticos aún “sencillos”.

La catálisis heterogénea, un área con profundas raíces en la industria química moderna, posee una importancia tecnológica y económica fuera de toda duda, conformando la columna vertebral de prácticamente toda la industria química y petroquímica. Por esta razón, entender más sobre los fundamentos fisicoquímicos del proceso catalítico, constituye uno de los objetivos de investigación de numerosos laboratorios, tanto académicos como industriales, siendo un campo de gran actividad en la actualidad. La complejidad de los sistemas catalíticos ha propiciado que los procedimientos básicos para el diseño de nuevos catalizadores se basen en el método de prueba y error. Aún cuando esta aproximación ha conseguido muchos logros y proporcionado catalizadores más eficientes, no permite obtener un conocimiento profundo de la naturaleza química de los procesos catalíticos.

Por otra parte, el estudio de *reacciones* dentro del área de catálisis heterogénea es también un área en continuo desarrollo. Si bien los grandes avances que han ocurrido en la espectroscopia durante la década pasada, actualmente posibilitan la resolución de intermediarios moleculares sobre superficies durante el curso de la reacción (van Santen y Neurock, 2006), igualmente la información disponible está lejos de ser completa debido a la complejidad intrínseca de los sistemas y a las diferentes interpretaciones de los resultados obtenidos, tanto experimentales como teóricos. Básicamente, la catálisis involucra sitios activos responsable de ruptura y formación de enlaces químicos, por ello para explicar o aún para predecir fenómenos catalíticos es imprescindible describirlos utilizando conceptos teóricos rigurosos, evitando el lenguaje cualitativo, esto implica conocer el sistema a nivel molecular (Westmoreland, 2002). Esto requiere determinar las especies involucradas en la reacción, los intermediarios y los estados de transición; estudiar su estabilidad y reactividad, como así también explorar la naturaleza de las interacciones presentes entre las especies en cuestión ó bien explorar nuevos tipos de interacciones posibles.

Desde inicios de 1960, el campo industrial de reacciones orgánicas ha sufrido cambios importantes debido a la invención de nuevos catalizadores denominados zeolitas (Plank y col., 1964). Las zeolitas son silicoaluminatos cristalinos cuya red está construida a

partir de unidades tetrahédricas TO_4 que se interconectan por sus vértices formando puentes T–O–T, donde T puede ser Si o Al. Su estructura microporosa provee una gran superficie interna donde ocurren importantes efectos de selectividad, relacionados tanto con la difusión de reactivos y productos dentro del sistema de poros, como a las restricciones estéricas sobre los intermediarios de reacción y estados de transición; las cavidades del sólido pueden funcionar como verdaderos micro reactores. En particular podemos mencionar las zeolitas ácidas cuyo uso como catalizadores se debe a su alta selectividad, reactividad, estabilidad térmica y a la presencia de sitios ácidos de Brønsted. En la Figura 1.1 se muestra (a) la estructura de una zeolita donde se puede observar la red de canales microporosos, (b) la vista de un canal de una zeolita ácida donde se esquematiza el sitio ácido de Brønsted.

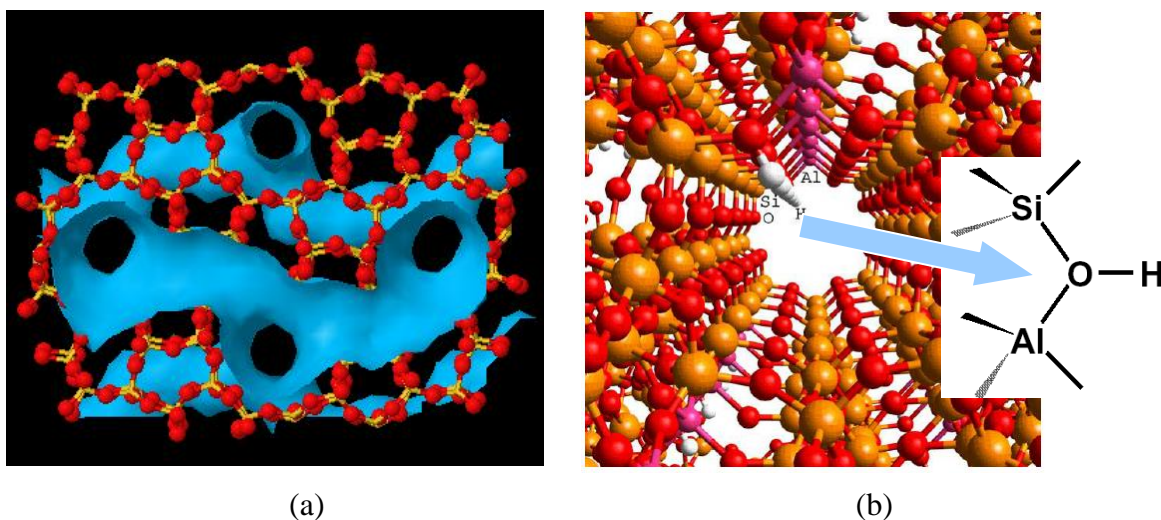


Figura 1. 1: (a) Estructura de una zeolita donde se observan las cavidades moleculares (b) Vista de un canal en una zeolita protonada, donde se esquematiza el sitio ácido de Brønsted (adaptado de ref: Lo and Trout, 2004).

Los sitios ácidos de Brønsted presentes en zeolitas, son sitios muy activos en procesos que requieren una etapa inicial de protonación como los habitualmente usados en la industria petroquímica (Corma, 1995). Por ello, actualmente estos catalizadores presentan un importante número de aplicaciones comerciales en la industria petroquímica y en la química fina (Corma, 2003). El origen de su acidez se encuentra en la descompensación de carga que se produce por la sustitución isomórfica del silicio tetravalente por el aluminio trivalente, resultando así una carga negativa en toda la red que debe ser compensado para lograr una estructura neutra. Cuando la carga se

compensa con un protón se genera un sitio ácido de Brønsted que presenta características ácidas únicas. Los mecanismos para las reacciones de hidrocarburos sobre zeolitas ácidas involucran la transferencia de protones y la formación de estados de transición carbocatiónicos, e intermediarios altamente reactivos. Su naturaleza aún hoy sigue siendo cuestión de debate.

Por ello, es necesario comprender la naturaleza de los enlaces químicos dentro de la zeolita y entre la zeolita y las moléculas adsorbidas para proporcionar un cuadro más comprensivo de los aspectos moleculares que controlan el complejo fenómeno catalítico (van Santen y Neurock, 2006).

1.2. Reacciones de iones carbenio

1.2.1. Concepto general de carbocatión

Como se mencionó anteriormente la actividad de las zeolitas ácidas se debe a los sitios ácidos de Brønsted y su habilidad para donar un protón a un hidrocarburo, transformándolo en un carbocatión (Corma, 1995). El término carbocatión fue sugerido por Olah, incluye varios grupos de compuestos de diferentes estructuras con un átomo de carbono cargado positivamente (Olah, 1972). Los dos tipos principales de carbocationes son los iones carbenio y los iones carbonio. La protonación de un enlace π en un alqueno o una molécula aromática genera un ión carbenio que tiene una estructura plana, y en la cual el átomo de carbono presenta un orbital p vacío y un sexteto electrónico. Por otra parte, la protonación de un enlace σ_{C-C} ó σ_{C-H} en un alcano origina un ión carbonio, en el cual se forma un enlace de tres centros y dos electrones, $3c-2e$, conservando el octeto electrónico del átomo de carbono (Olah, 1973; Olah y col., 1987).

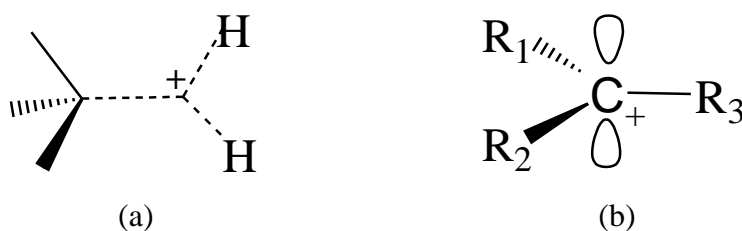


Figura 1.2: (a) Estructura ión carbonio, se observa un enlace tres centros-dos electrones (b) Estructura ión carbenio trivalente.

Está ampliamente aceptado que los iones carbonio juegan un rol dominante en el cracking de parafinas puesto que son los iniciadores del craqueo de la cadena a través de complejos mecanismos iónicos. Por otra parte los iones alquil carbenio están involucrados en las reacciones de olefinas, como ser la propagación de la cadena, la isomerización del doble enlace y las reacciones de alquilación y oligomerización (Kiricsi, 1999). El ejemplo mas simple de iones carbonio es el ion metonio (CH_5^+) considerado como el modelo de carbocationes y especies de carbono hipercoordinada (Tal'roze y col., 1952; Olah, 1972). No obstante, en los últimos años se ha registrado un intenso debate sobre su estructura (Okulik y col., 2006 y referencias allí citadas). Dentro del grupo de los iones carbenio, donde la carga positiva se encuentra en un átomo de carbono tricoordinado, se incluyen los iones alquil carbenio formados por ejemplo de la interacción de alquenos con protones, así como los iones alqueniil carbenio formados por interacción de protones y dienos conjugados, o por sustracción de iones hidruro de olefinas mediante ácidos de Lewis.

1.2.2. Carbocationes como intermediarios en reacciones de hidrocarburos catalizadas por zeolitas

Originalmente el mecanismo involucrando iones carbenio de reacciones orgánicas fue formulado y desarrollado para catálisis homogénea utilizando líquidos superácidos. Luego estas ideas fueron transferidas a catálisis ácida heterogénea utilizando zeolitas, sosteniendo que los mecanismos de reacción sobre zeolitas ácidas son similares a los mecanismos que ocurren en fase gaseosa o en medio líquido superácido, y que los iones carbenio y los iones carbonio “libres” son las especies intermediarias formadas por la interacción de las moléculas de hidrocarburo con el sitio ácido de Brønsted en la zeolita (Jacobs, 1977; Olah y col., 1985). Sin embargo este mecanismo no explica por qué los iones carbenio reaccionan de diferentes maneras al adsorberse sobre catalizadores sólidos. Kazansky y colaboradores fueron los primeros en proponer un nuevo mecanismo donde la interacción de los iones carbenio adsorbidos con la superficie resulta en intermediarios activos que son mucho menos iónicos que lo que usualmente se cree (Kazansky, 1991).

El desarrollo de técnicas experimentales que permiten estudiar reacciones sobre sólidos “*in situ*”, han hecho posible la observación directa de los sitios ácidos de Brønsted y su interacción con moléculas adsorbidas (Farneth y Gorte, 1995; Haw y col., 1996).

Actualmente se acepta que los carbocationes involucrados en las reacciones catalizadas por zeolitas, en contraste con las reacciones de catálisis homogénea en medios superácidos, *no constituyen intermediarios estables sino que son parte de estados de transición que se estabilizan por interacción con los sitios ácidos y básicos de la red zeolítica*. Sin embargo, Boronat y colaboradores advirtieron que a diferencia del mecanismo encontrado en la protonación de eteno y propeno, (mecanismo “concertado” clásico mediante el cual las olefinas adsorbidas son convertidas en intermediarios alcóxidos covalentes estables, mediante un “TS similar a ión carbenio”), el mecanismo de protonación de iso-butileno transcurre por un mecanismo diferente señalando como “verdadero intermediario” al ión t-butil carbenio libre (Boronat y col., 2004). Esto sugiere que el ión carbenio libre podría estar estabilizado por deslocalización de la carga a través de los enlaces sigma -interacciones intramoleculares- y que éstas no han sido aún estudiados en profundidad.

Otra característica importante de la catálisis ácida heterogénea es el concepto de mecanismo concertado con coordenadas de reacción muy complicadas. Esto causa caminos de reacción con energías de activación bajas debido a la compensación casi completa de la energía requerida para la ruptura de los enlaces químicos que reaccionan en los compuestos iniciales, con la energía liberada por la formación de nuevos enlaces en los productos finales. Actualmente, aún con los avances tecnológicos dentro del área, la teoría existente no logra describir adecuadamente los mecanismos de reacción involucrados en reacciones de olefinas en zeolitas, dado que aún trabajando a bajas temperaturas las olefinas polimerizan y oligomerizan (Ishikawa y col., 1999; Villegas y col., 2007). Recientemente, Svelle y colaboradores utilizando métodos de la química cuántica propusieron un nuevo mecanismo para la reacción de dimerización de olefinas en adición al mecanismo en etapas, sin embargo no pudieron discernir cual mecanismo prevalece para dicha reacción (Svelle y col., 2004).

Los resultados presentados, ponen en evidencia que la naturaleza de los intermediarios de reacción en reacciones de alquenos con zeolitas, no se encuentra dilucidada aún y que el rol de los iones carbenios en reacciones de hidrocarburos catalizadas por zeolitas constituye una cuestión de debate abierto (Boronat y col., 2001a; Boronat y col., 2004; Svelle y col., 2004; Boronat y Corma, 2008).

1.3. Aproximaciones teóricas usadas en catálisis heterogénea

Debido a la infinita dimensión del catalizador, uno de los modelos ampliamente utilizado en estudios teóricos de catálisis heterogénea, es el denominado modelo de agregados atómicos o “modelo de *cluster*” (Sauer, 1989; Gale, 1996; Frash y van Santen, 1999). Consiste en simular el sólido o parte del sólido que nos interesa, mediante un número limitado de átomos. Esta aproximación ha demostrado ser efectiva para describir fenómenos locales, tales como las interacciones de moléculas con el sitio activo o procesos de formación y ruptura de enlaces (fenómenos de corto alcance), dado que permite la aplicación de métodos correlacionados (van Santen y Kramer, 1995; Zygmunt y col., 2000). Sin embargo se reconoce que los efectos específicos de la estructura, así como los efectos causados por el campo electrostático presente en los microporos de la zeolita no se describen apropiadamente utilizando un modelo de este tipo (Sauer y col., 1994; Gleeson, 2008). No obstante, los alcances de ésta tesis involucran solo las interacciones de las moléculas orgánicas con el sitio activo bifuncional.

El modelo de agregados permite cálculos a nivel *ab initio*, así como utilizar conjuntos de funciones base de gran calidad. Numerosos estudios a nivel *ab initio* de este tipo de sistemas demostraron que la teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT, (Hohenberg y Kohn, 1964; Parr y Yang, 1989) es efectiva para el cálculo con agregados que simulan zeolitas (Sinclair y Catlow, 1997; van Santen, 1997; Blaszkowski y van Santen, 1997; Frash y col, 1997; Boronat y col., 1998). Los cálculos químico-cuántico con modelos de agregados se han utilizado ampliamente para el estudio de geometrías, energías, analizar caminos de reacción, estudiar estados de transición y sus propiedades. A modo de ejemplo, el agregado T5 (utilizado en esta tesis) o agregados similares han sido usados por varios colaboradores para modelar reacciones como las que se describen a continuación: protonación de alquenos (Kazansky y col., 1996; Boronat y col., 2001a; Correa y Mota, 2002), interacción de metanol con zeolitas ácidas (Zicovich-Wilson y col., 1995), interacción de metano (Okulik y col, 2001) y etano con zeolitas ácidas (Okulik y col., 2004), reacción de deshidrogenación de isobutano (Milas y Nascimento, 2001), metilación de alquenos (Svelle y col., 2003a), metilbencenos (Arstad y col., 2002) y halometanos con metanol (Svelle y col., 2003b). También se estudiaron las reacciones de dimerización de alquenos en zeolitas (Svelle y col., 2004); isomerización

de óxidos de propeno en zeolitas (Namuangruk y col.; 2006b) ó interacción de etanotiol con zeolitas (Soscun, 2007), entre otras.

1.4. Estudios teóricos de la distribución de la densidad electrónica

La propiedad más importante desde el punto de vista de la reactividad química es sin duda la distribución electrónica, siendo la inhomogeneidad y la polarizabilidad de ésta distribución la causa de las transferencias electrónicas ulteriores que conducen al fenómeno catalítico. El análisis de la distribución densidad electrónica experimental, es uno de los campos de investigación donde técnicas de alta velocidad y alta resolución, para el estudio de reacciones en este tipo de sistemas, no están disponibles aún. La densidad electrónica es una propiedad real del sistema, de acuerdo al teorema de Hohenberg-Kohn, la energía de un sistema electrónico químico-cuántico se relaciona con su distribución de carga electrónica (Hohenberg y Kohn, 1964). Por ello, las principales propiedades electrónicas, así como información cuantitativa sobre las propiedades atómicas y de enlace, interacciones no enlazantes, estabilidad, y la reactividad se pueden deducir a partir del estudio de la densidad electrónica (Koritsanszky y Coppens, 2001).

La densidad electrónica teórica puede obtenerse mediante cálculos mecanocuánticos rigurosos que incluyen los efectos de la correlación electrónica. Resulta extremadamente importante la contribución que los cálculos teóricos pueden hacer para responder a los interrogantes planteados en la catálisis ácida sobre zeolitas.

En las últimas décadas se ha desarrollado la teoría cuántica denominada “átomos en moléculas” (*Atoms in Molecules*, AIM) desarrollada por Bader y colaboradores (Bader, 1990). Esta teoría permite obtener información acerca del sistema en estudio a partir de las propiedades de la densidad de carga electrónica molecular (o su Laplaciana) y la caracterización topológica de sus puntos críticos. En el marco de esta teoría es posible determinar si una estructura es topológicamente estable con respecto a la formación o ruptura de los enlaces químicos y en caso de inestabilidad, predecir los posibles cambios estructurales.

Okulik en su estudio de reacciones que involucran la activación de alcanos sobre zeolitas ácidas mediante la aplicación de la teoría AIM, concluye que con ésta metodología se pueden analizar detalladamente los posibles mecanismos de interacción

de hidrocarburos con los sitios activos de las zeolitas (Okulik, 2002a). Por otra parte, en alcanos de cadena corta, un estudio basado en la topología de la distribución de la densidad de carga electrónica sobre especies protonadas indica que la estabilidad de los carbocationes está relacionada con la deslocalización de la densidad electrónica, a través de los enlaces sigma de la molécula (Lobayan y col., 2004). En líquidos superácidos como en catalizadores sólidos, cuando un alcano se protona lo hace sobre un enlace $\sigma(\text{C}-\text{C})$ ó $\sigma(\text{C}-\text{H})$, siguiendo la escala de basicidad de los enlaces sigma descrita por Olah (Olah y col., 1987) y revisada por Esteves (Esteves y col., 1999), para dar el característico enlace de “tres centros-dos electrones”. Mientras que en las reacciones de alquenos sobre zeolitas ácidas, la mayor basicidad de los enlaces π frente a los σ hace que la interacción se produzca entre el enlace $\pi(\text{CC})$ y el H ácido del cluster, por lo que resulta interesante un estudio de la distribución electrónica en sistemas de alquenos sobre zeolitas, con el fin de aumentar la comprensión de los fenómenos químicos que se presentan.

Con el objeto de realizar una contribución al área de catálisis en esta tesis se pretende ahondar en el conocimiento de la distribución de la densidad de carga electrónica para estos sistemas. Teniendo en cuenta que la actividad de un centro catalítico está determinada por *la inhomogeneidad de la distribución electrónica y por la polarización de dichas distribuciones electrónicas frente a un determinado reactivo*, un estudio basado en la densidad electrónica puede brindar valiosa información difícil de obtener por otros medios, especialmente en reacciones donde las especies intermediarias son de vida corta (Okulik y col., 2002b).

1.5. Objetivos y alcance de la tesis

En objetivo fundamental de la presente tesis es el análisis mecanocúantico de las densidades electrónicas en las distintas especies involucradas en *reacciones de olefinas catalizadas por zeolitas ácidas*, procesos en los que intervienen alcóxidos covalentes e intermediarios carbocatiónicos -adsorbidos o libres-.

El estudio se orienta hacia la comprensión de los mecanismos subyacentes en las reacciones previamente indicadas, estudiando en forma teórica la distribución de la densidad de carga electrónica para explicar los hechos estructurales, electrónicos y energéticos involucrados en dichas reacciones y comprender así los factores

fundamentales que controlan el funcionamiento catalítico. Se hace énfasis en el análisis de la distribución electrónica en especies adsorbidas, intermediarios carbocatiónicos, estados de transición, reactivos y productos, con el fin de *identificar y caracterizar* las interacciones interatómicas predominantes entre la especie orgánica y el sitio activo del catalizador. Mediante un análisis exhaustivo y profundo de la distribución de la densidad de carga electrónica, como el subyacente en la teoría AIM, puede abordarse el estudio de las interacciones intra e inter fragmentos que estabilizan a los intermediarios de reacción. Con esta metodología puede conocerse el papel que juegan estas interacciones en los estados de transición y extraerse con ella valiosa información.

El tema no reviste solo importancia académica sino también con relación a la industria petroquímica y a la fecha se han encontrado en la bibliografía muy pocos estudios teóricos basados en el análisis de densidad electrónica del tipo que se realiza en esta tesis (Okulik y col., 2001; Okulik y col., 2003; Okulik y col., 2004; Pidko y col., 2008).

Las características acerca de las interacciones involucradas se analizan utilizando distintas técnicas, como el estudio teórico de la distribución densidad electrónica, y su Laplaciana usando la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) (Bader, 1990; Popelier, 2000; Matta y Boyd, 2007) y el análisis de transferencia de carga electrónica entre orbitales mediante el análisis poblacional de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO) de Weinhold (Reed y col., 1988).



CAPÍTULO 2

Fundamentos y Metodología

CAPITULO 2

Fundamentos y Metodología

2.1. Métodos teóricos

La química computacional es una disciplina basada en todas o en parte de las leyes fundamentales de la mecánica cuántica. Permite simular numéricamente estructuras y reacciones químicas, se pueden estudiar así los fenómenos físicos y químicos, resolver problemas químicos que serían intratables o muy complicados desde el punto de vista experimental. Algunos métodos pueden ser usados para modelar no solo moléculas estables, sino también intermediarios inestables, de vida muy corta, así como estados de transición. La metodología actual puede hacer frente a problemas en química ambiental e industrial.

A continuación se describen brevemente los métodos computacionales utilizados durante el desarrollo del trabajo de la presente tesis. Para un tratamiento más extenso se puede consultar la bibliografía general (Cook, 1998; Jensen, 1999; Szabo y Ostlund, 1989).

2.1.1. Métodos de estructura electrónica

Los sistemas microscópicos obedecen las leyes de la mecánica cuántica. Éstas fueron descubiertas por Schrödinger en 1926. Usando la mecánica cuántica es posible la interpretación y predicción de estructuras y propiedades moleculares, así como de la reactividad química. Los sistemas moleculares están definidos por una función de onda, en la que la energía y otras propiedades relacionadas de una molécula pueden ser obtenidas resolviendo la ecuación de Schrödinger.:

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

La solución analítica exacta de esta ecuación se desconoce incluso para átomos o moléculas muy sencillas por lo que es necesario recurrir a métodos aproximados para su resolución. Los métodos utilizados en el cálculo de estructura electrónica, se

caracterizan por las diferentes aproximaciones matemáticas usadas en la resolución de la ecuación (2.1). Cuando se encuentra la solución a ésta ecuación sin usar ningún dato empírico, los métodos usados se denominan *ab initio* (del latín, *desde el principio*). Sin embargo, siempre es necesario hacer aproximaciones para simplificar los cálculos, lo que deriva en diferentes métodos teóricos útiles para tratar sistemas moleculares.

Los métodos *ab initio*, pueden en principio, aplicarse a cualquier geometría molecular del estado fundamental y de los estados excitados, su limitación se debe a alto costo computacional.

El desarrollo de la Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT) (Parr y Yang, 1989) creó una alternativa a los métodos *ab initio* a un menor costo computacional. Los métodos basados en DFT introducen los efectos de correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger obteniendo de esta forma resultados satisfactorios. Estos dos motivos han producido que, en los últimos años, los métodos basados en DFT estén siendo tan utilizados en química computacional.

2.2. Teoría de Átomos en Moléculas

La Teoría de Átomos en Moléculas (*Atoms in Molecules*, AIM) (Bader, 1990; Popelier, 2000) se fundamenta en los rigurosos principios de la mecánica cuántica y hereda de ésta, su poder predictivo. Es una teoría en la que no se emplean modelos, ni está sujeta a suposiciones arbitrarias. Proporciona el sustento teórico de la hipótesis de estructura molecular, en la que se reconoce a una molécula como a un conjunto de átomos unidos por una red de enlaces.

AIM es una teoría interpretativa que ayuda a recobrar conceptos químicos a través de un estudio topológico y riguroso de la densidad electrónica. La teoría no es dependiente de ningún método de cálculo, ni experimental, y como punto de partida sólo necesita la densidad electrónica del sistema, que puede obtenerse por cálculos químico cuánticos o por técnicas experimentales. A través de los años la teoría AIM ha evolucionado hacia un programa que establece un puente entre las modernas funciones de onda *ab initio* y el conocimiento químico.

En toda esta tesis se ha utilizado la teoría AIM para caracterizar los sistemas en estudio. Introduciremos a continuación los conceptos esenciales de la teoría AIM.

La definición del átomo topológico se basa en la estructura física que exhibe la distribución de carga electrónica, la cual es una manifestación de las fuerzas que actúan dentro del sistema. Las propiedades atómicas se describen por las mismas ecuaciones de movimiento y teoremas asociados a la mecánica cuántica aplicadas al sistema como un todo.

El estudio de las propiedades topológicas de la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ se ve facilitado a través del estudio del campo del vector gradiente asociado $\nabla\rho(\mathbf{r})$ (Bader, 1990; Runtz y col., 1977). Las propiedades de este campo proporcionan una definición de los elementos de estructura molecular, de estabilidad estructural y permiten delinear los mecanismos de los cambios estructurales (Bader y col., 1981a; Nguyen-Dang y Bader, 1982).

La teoría de estructura molecular identifica el conjunto de interacciones interatómicas presentes en una molécula. Estas interacciones atómicas pueden caracterizarse mediante el estudio de las propiedades del campo escalar derivado de la densidad de carga, su distribución Laplaciana $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. El Laplaciano es una propiedad extremadamente importante de un campo escalar, ya que permite determinar en forma directa las regiones en donde el campo está concentrado (Morse y Feshbach, 1953). Además, el estudio del Laplaciano de la densidad de carga es de particular importancia ya que es el lazo de unión entre la forma de $\rho(\mathbf{r})$ y sus propiedades mecánicas.

La mecánica de la densidad de carga está determinada por el tensor cuántico de estrés, una cantidad introducida en la mecánica cuántica por Pauli (Pauli, 1980), quien demostró que como una consecuencia de las propiedades del tensor de estrés, el signo del Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ determina las magnitudes relativas de los valores locales de las densidades de energías cinética y potencial. Obteniendo un mapa de aquellas regiones en donde $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$, es decir, regiones donde la carga electrónica está concentrada, muestra las regiones donde la densidad de energía potencial contribuye en forma predominante en la disminución de la energía del sistema.

El signo del Laplaciano está determinado por el signo y la magnitud relativa de las tres curvaturas locales de $\rho(\mathbf{r})$, autovalores de la matriz hessiana de $\rho(\mathbf{r})$. Así, existe una íntima unión entre las propiedades topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ y su Laplaciano, y a través de las propiedades del Laplaciano se puede establecer una relación entre la forma de la distribución de carga y la mecánica que la gobierna.

2.2.1. Propiedades topológicas de la distribución densidad de carga

El valor local de la distribución de carga, la densidad de carga electrónica $\rho(\mathbf{r})$, para un sistema de N electrones y para una configuración nuclear \mathbf{X} fija, se define como:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{X}) = N \sum_{\text{espines}} \int \left\{ \prod_{j \neq i} d\mathbf{r}_j \right\} \psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \psi(\mathbf{x}, \mathbf{X}) \quad (2.2)$$

Donde ψ es una solución antisimetrizada de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, \mathbf{x} representa el conjunto de coordenadas electrónicas espaciales y de espín y \mathbf{r} las coordenadas espaciales de un electrón.

La densidad $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{X})$, en adelante llamada $\rho(\mathbf{r})$, es una descripción de la distribución de carga de un electrón promediada sobre el movimiento de los electrones restantes.

Si Ψ es aproximada mediante un único determinante de Slater (una suma antisimetrizada de productos de espines-orbitales monoeléctricos ϕ_i), la expresión de la densidad viene dada por la sumatoria sobre los productos de los estados monoeléctricos:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

Si la función de estado se determina más allá de la aproximación monoeléctrica a través de alguna forma de interacción de configuraciones, la expresión correspondiente a la ec. (2.3) se obtiene reemplazando a los espines-orbitales por el conjunto de funciones electrónicas que diagonalizan la matriz densidad monoeléctrica (los llamados orbitales naturales, η_i):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \lambda_i \eta_i^*(\mathbf{r}) \eta_i(\mathbf{r}) = \sum_i \lambda_i |\eta_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.4)$$

donde los números de ocupación (λ_i) poseen valores entre cero y uno (Lowdin, 1955).

En la teoría de Átomos en Moléculas las propiedades de un sistema se describen sobre la base de una función de distribución en el espacio real, la densidad de carga, y mediante ellas, una base para la definición de estructura en ese espacio (Bader, 1990).

Las propiedades topológicas de una distribución de carga electrónica asociada con una configuración nuclear \mathbf{X} , se resumen por el número y tipo de puntos críticos de $\rho(\mathbf{r})$, puntos donde el vector gradiente asociado $\nabla\rho(\mathbf{r})$ se anula (Collard y Hall, 1977), $\nabla\rho(\mathbf{r})$ se define como:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{i}\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial z} \quad (2.5)$$

Un punto crítico se clasifica en base a su rango y signatura (w, σ). El rango w de un punto crítico en \mathbf{r}_c (donde \mathbf{r}_c se representa al vector posición del punto crítico) es igual al número de autovalores no nulos de la matriz Hessiana Λ :

$$\Lambda_{ij} = \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial r_i \partial r_j} \right]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_c} \quad (2.6)$$

la signatura σ es la suma algebraica de los signos de los autovalores.

Aquellos puntos críticos con rango $w = 3$, son puntos críticos no degenerados, y se encuentran en $\rho(\mathbf{r})$ para todos los \mathbf{X} que pertenecen a un subconjunto denso del espacio de configuración nuclear. Los elementos de una estructura se definen en términos de las propiedades de estos puntos críticos (Bader, 1990).

Existen cuatro tipos diferentes de puntos críticos, PC, de rango tres: $(3, -3)$, $(3, -1)$, $(3, +3)$ y $(3, +1)$. Los términos autovalores o curvaturas, y autovectores o trayectorias de gradiente, se utilizan indistintamente.

- **Punto Crítico $(3, -3)$** posee las tres curvaturas negativas y $\rho(\mathbf{r})$ es un máximo local en \mathbf{r}_c , coincide habitualmente con la posición del núcleo, se denomina atractor nuclear.
- **Punto Crítico $(3, -1)$** posee dos curvaturas negativas y $\rho(\mathbf{r})$ es un máximo en \mathbf{r}_c en el plano definido por los ejes correspondientes. $\rho(\mathbf{r})$ es un mínimo en \mathbf{r}_c a lo largo del tercer eje perpendicular a este plano (es mínimo en la dirección de la línea que une los núcleos atómicos entre los que se encuentra y máximo en las dos direcciones perpendiculares a esta). Es un punto de silla y se identifica con un punto de enlace.

- **Punto Crítico (3, +1)** posee dos curvaturas positivas y $\rho(r)$ es un mínimo en \mathbf{r}_c en el plano definido por los ejes correspondientes. $\rho(r)$ es un máximo en \mathbf{r}_c a lo largo del tercer eje perpendicular a este plano. La presencia de este punto crítico se asocia con el concepto estructural de anillo.
- **Punto crítico (3, +3)** posee las tres curvaturas positivas y $\rho(r)$ es un mínimo local en \mathbf{r}_c , sus autovalores definen un volumen de líneas de gradiente que nacen desde este punto, está asociado a la idea estructural de caja.

En la Figura 2.1 se muestra la distribución espacial de la densidad electrónica en el plano conteniendo los dos núcleos de carbonos y los cuatro núcleos de hidrógenos de la molécula de eteno. La densidad electrónica es un máximo en la posición de cada núcleo y decae rápidamente a medida que nos alejamos de esas posiciones.

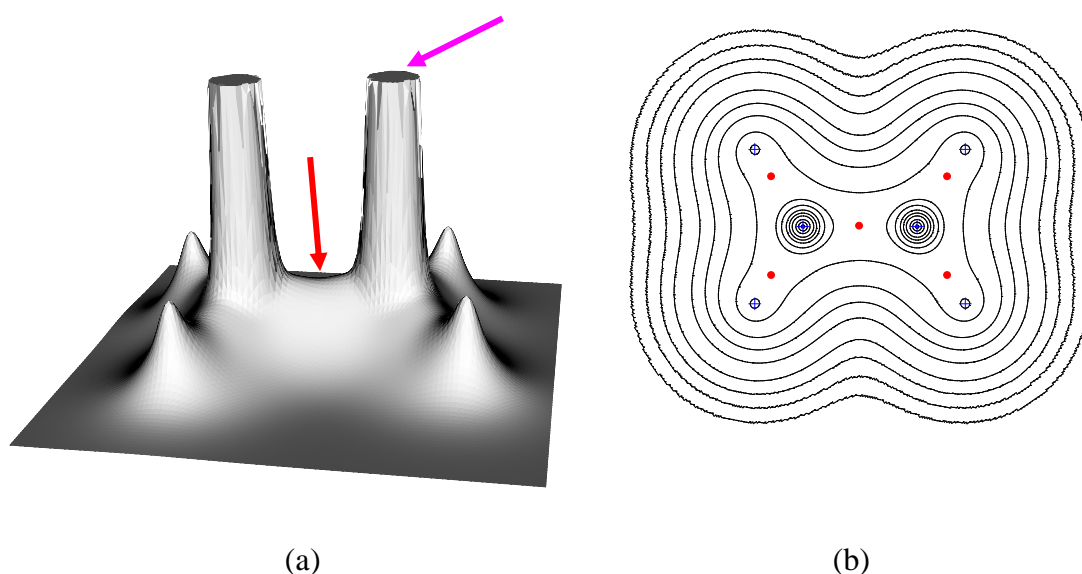


Figura 2.1: (a) Mapa de relieve y (b) Mapa de contorno de la densidad electrónica para la molécula de eteno, en el plano que contiene a los dos núcleos de carbono y a los núcleos de hidrógeno. En (a) la flecha rosa señala el PC(3, -3) correspondiente a uno de los núcleos de carbono, la flecha roja señala el PC(3, -1). En (b) los puntos rojos denotan la posición de los PC(3, -1), y las cruces azules la posición de los PC(3, -3).

La función $\nabla\rho(r)$ define un campo de trayectorias o vectores dirigidos en cada punto, a lo largo del gradiente de la densidad de carga. Los vectores o trayectorias de gradiente se originan en puntos críticos con curvatura positiva, y terminan en puntos críticos con curvatura negativa.

Cuando los tres autovalores tienen el mismo signo, $+3$, o -3 , es posible construir un conjunto infinito de tres trayectorias de gradiente mutuamente ortogonales que se originan o terminan respectivamente, en el punto crítico. Así, un punto crítico $(3, +3)$ es un mínimo en la densidad de carga. Esta aumenta a medida que nos movemos en cualquier dirección alejándonos del punto crítico. Un punto crítico $(3, -3)$ es un máximo en $\nabla\rho(\mathbf{r})$. La densidad de carga disminuye a medida que nos movemos en cualquier dirección alejándonos del punto crítico. El conjunto de trayectorias de gradiente que terminan en un punto crítico en $\rho(\mathbf{r})$ definen un espacio de volumen en un sistema molecular.

Dos autovalores del mismo signo, signatura $+1$ ó -1 , generan infinitos conjuntos de pares de trayectorias mutuamente ortogonales que se originan o terminan, respectivamente en el punto crítico y definen una superficie perpendicular al eje definido por la trayectoria de gradiente asociada al autovalor de distinto signo. Si el autovalor de distinto signo es positivo, punto crítico $(3, -1)$, se originan dos trayectorias de gradiente de sentidos opuestos que definen un eje único en el espacio a lo largo del cual $\rho(\mathbf{r})$ aumenta a medida que nos alejamos del punto crítico. Si el autovalor de distinto signo es negativo, punto crítico $(3, +1)$, $\rho(\mathbf{r})$ disminuye a lo largo del eje definido por este autovalor, a medida que nos alejamos del punto crítico.

2.2.2. Significado químico de los puntos críticos. Elementos de estructura molecular

Existe una región abierta del espacio que rodea a un punto crítico $(3, -3)$ tal que todas las trayectorias de gradiente que se originan en este espacio, terminan sobre el punto crítico. Así, un punto crítico $(3, -3)$ se comporta como un atractor del campo del vector gradiente, $\nabla\rho(\mathbf{r})$. La mayor región del espacio en la que se verifique esta observación y que además resulte invariante al flujo de $\nabla\rho(\mathbf{r})$. se denomina *cuenca* del atractor.

Como en general, los máximos de la distribución de carga coinciden con las posiciones nucleares, los núcleos actúan como atractores de la misma. El resultado de esta identificación es tal que el espacio de una distribución de carga molecular es particionado en regiones disjuntas denominadas *cuencas*, cada una de las cuales contiene un punto atractor o núcleo. Un átomo (libre ó unido) se define entonces como la unión del atractor y su cuenca asociada. Para un átomo aislado, la cuenca cubre

enteramente el espacio tridimensional, \mathbb{R}^3 . Para un átomo en una molécula, la cuenca es un subconjunto abierto de \mathbb{R}^3 y los átomos vecinos están separados por superficies interatómicas. La existencia de una superficie interatómica indica la presencia de un punto crítico $(3, -1)$ entre dos núcleos vecinos. En la Figura 2.2 se puede observar el mapa del campo vector del gradiente de la densidad electrónica donde se observan los elementos de estructura molecular.

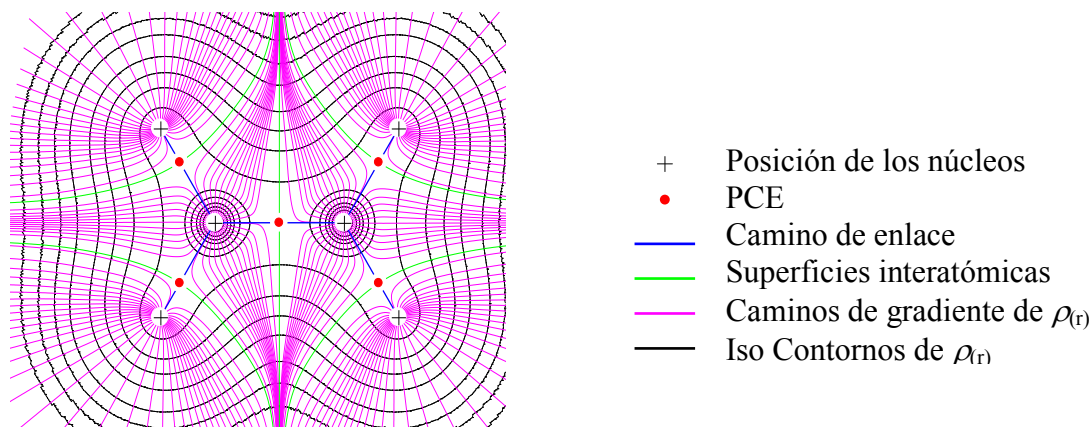


Figura 2.2: Mapa del campo vector del gradiente de la densidad electrónica para el plano que contiene los núcleos de C e H de la molécula de eteno, superpuesto con un mapa de contorno de la densidad.

Debido a las propiedades topológicas de un punto crítico $(3, -1)$, las superficies interatómicas, $S(\mathbf{r})$, tienen un carácter único: son las únicas superficies continuas y cerradas que satisfacen la condición de flujo cero:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \quad \forall \mathbf{r} \in S(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

donde $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ es el vector normal a la superficie S en \mathbf{r} . Esta condición equivale a decir que todas las trayectorias generadas en las cercanías de un dado núcleo, terminan sobre este núcleo y ninguna atraviesa la cuenca de un átomo vecino (ver Figura 2.2).

Los pares de caminos de gradiente que se originan en cada punto crítico $(3, -1)$ terminan sobre los núcleos vecinos definiendo una línea a lo largo de la cual, la densidad de carga es máxima con respecto a cualquier línea vecina, esta línea es llamada *línea de interacción atómica*. La acumulación de carga a lo largo de esta línea de interacción, es una condición necesaria para asegurar la unión entre dos átomos. También es una condición suficiente cuando las fuerzas entre los núcleos están

balanceadas y el sistema posee una energía mínima a la separación internuclear de equilibrio. En este caso la línea de máxima densidad de carga entre los núcleos es llamada *línea de enlace o camino de enlace*, CE, y el punto crítico (3, -1) es llamado *punto crítico de enlace*, PCE. La red de caminos de enlaces que unen a núcleos vecinos se denomina *grafo molecular*. Se ha observado que los grafos moleculares que se obtienen de esta forma, coinciden con los que se obtendrían uniendo aquellos pares de átomos que en base a argumentos químicos se consideran enlazados.

Asociado a cada punto crítico existe una serie de trayectorias que comienzan en el infinito y terminan en el punto crítico. Ellas definen una superficie interatómica, una superficie que separa las cuencas de los átomos vecinos. Existe un único par de trayectorias que se originan y terminan en cada punto crítico, cada uno en núcleo vecino. Estos definen una línea a través del espacio a lo largo del cual la densidad electrónica es máxima. Los dos conjuntos de trayectorias asociadas con dicho punto crítico, *punto crítico de enlace*, el conjunto que termina en el punto crítico y define la superficie interatómica y el par que se origina allí y define la línea de máxima densidad, se muestra en la Figura 2.3.

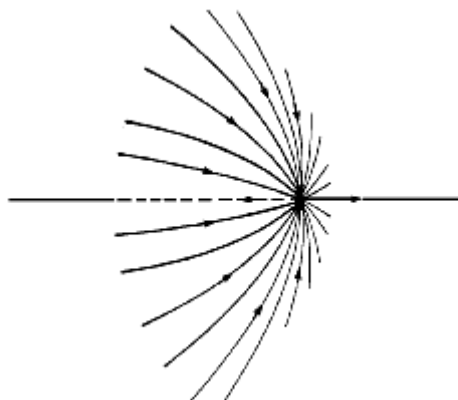


Figura 2.3: Una vista tridimensional del conjunto de trayectorias de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ que terminan en un punto crítico de enlace y definen una superficie interatómica y del único par de trayectorias que se originan en el mismo punto crítico y definen un camino de enlace (tomado de Bader, 1990).

En una geometría en equilibrio, la línea de máxima densidad es denominada camino de enlace debido a que el conjunto de caminos de enlaces para una molécula dada, el grafo molecular, recupera fielmente la red de enlaces químicos que son asignados en la base de consideraciones químicas. Así, un par de átomos enlazados están unidos por una línea a lo largo de la cual la densidad electrónica, está máximamente concentrada.

El número de caminos de enlaces es igual al número de uniones químicas y no al número supuesto de enlaces por pares de electrones cuando esta descripción asigna enlaces múltiples a pares de átomos enlazados. Como ha sido señalado por Coulson, la densidad de un orbital π no está separada espacialmente de la de un orbital σ (Coulson y col., 1952). Así, todos los enlaces, incluyendo los enlaces múltiples son topológicamente equivalentes y exhiben un único punto crítico $(3, -1)$ con un máximo de ρ en \mathbf{r}_c , sobre la superficie atómica. Una propiedad importante de un enlace es su elipticidad que se define como:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (2.8)$$

donde λ_1 y λ_2 son las dos curvaturas negativas de un punto crítico $(3, -1)$. En un enlace con simetría cilíndrica, estas dos curvaturas son de igual magnitud y la elipticidad es cero. Sin embargo, cuando la carga electrónica está acumulada en un determinado plano, a lo largo del camino de enlace (como por ejemplo, en un enlace π), la velocidad de disminución de ρ a lo largo del eje que yace en este plano es menor que a lo largo de un eje perpendicular al mismo y la magnitud de la correspondiente curvatura de ρ es menor. La elipticidad en este caso es mayor que cero. La elipticidad se puede explicar observando Figura 2.4

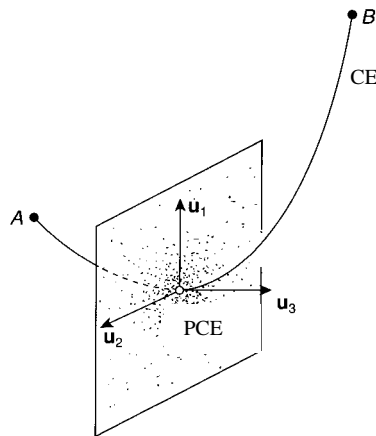


Figura 2.4: Se muestra el plano perpendicular al camino de enlace (CE) entre los átomos A y B, definido por los dos autovectores \mathbf{u}_1 y \mathbf{u}_2 (los correspondientes autovalores son λ_1 y λ_2). El vector \mathbf{u}_3 es tangente al PCE, y está asociado con el autovalor λ_3 . La relación $[\lambda_1/\lambda_2]$ mide cuánto el enlace se elonga en la dirección \mathbf{u}_1 en

comparación a la dirección \mathbf{u}_2 . Cuando esta relación es grande se tiene una estructura elíptica que indica un carácter π del enlace. Cuando $\lambda_1 = \lambda_2$ el enlace es más cilíndrico.

Los otros dos puntos críticos de rango tres, aparecen como consecuencia de arreglos geométricos particulares de los caminos de enlaces y definen los dos elementos restantes de una estructura molecular -*anillos* y *cajas*.

Los puntos críticos (3, +1) se localizan en el centro de los anillos formados por tres o más núcleos. El eje único, a lo largo del cual $\rho(r)$ disminuye si nos alejamos del punto crítico es perpendicular al plano del anillo y constituye la línea de frontera a lo largo de la cual, se intersectan las superficies de los fragmentos atómicos que forman el anillo. La superficie asociada a este punto, es el plano del anillo.

Cuando los caminos de enlace se ordenan de manera tal que encierran el interior de una molécula con superficies de anillos, se encuentra un punto crítico (3, +3) en el interior de la caja resultante. La densidad de carga es un mínimo local en un punto crítico de caja.

El número y tipo de puntos críticos que pueden coexistir en un sistema con un número finito de núcleos, está gobernado por la relación de Poincaré-Hopf (Collard y Hall, 1977). Teniendo en cuenta la asociación dada anteriormente de cada tipo de punto crítico con un elemento de estructura molecular, esta relación establece que:

$$n - b + r - c = 1 \quad (2.9)$$

donde n es el número de núcleos, b es el número de caminos de enlaces (o líneas de interacciones atómicas), r es el número de anillos y c es el número de cajas. La serie de números (n, b, r, c) es llamada *conjunto característico* de la molécula.

Algunas propiedades de un sistema, tales como las energías total, cinética y potencial, están determinadas por la matriz densidad monoelectrónica y no por la densidad de carga, al menos no en forma operacional. La matriz densidad monoelectrónica o matriz densidad de primer orden, $\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ se define como:

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N \int d\tau' \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi(\mathbf{x}_1', \mathbf{x}_2', \dots, \mathbf{x}_N'), \quad (2.10)$$

donde la función está normalizada a N . La presencia de los dos índices, el segundo primado, permite distinguir las dos funciones bajo el signo integral y marca la

diferencia con respecto a la función densidad. Expresada en función de los orbitales naturales, tenemos:

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_i \lambda_i \eta_i^*(\mathbf{r}) \eta_i(\mathbf{r}'). \quad (2.11)$$

Cuando $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, la ec. (2.11) es idéntica a la ec. (2.4), por lo que $\rho(\mathbf{r})$ es el elemento diagonal de $\Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

El valor promedio de una propiedad que dependa de las coordenadas de dos electrones, puede expresarse en función de los elementos diagonales de la matriz densidad de segundo orden, $\Gamma^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, que se define (asumiendo la sumatoria sobre los espines electrónicos) por:

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \{N(N-1)/2\} \int d\tau_3 \int d\tau_4 \dots \int d\tau_N \psi^* \psi \quad (2.12)$$

donde la función está normalizada al número de pares distintos, $N(N-1)/2$, de esta forma, así como el elemento diagonal de $\Gamma^{(1)} = \rho(\mathbf{r})$, da la densidad total de electrones en \mathbf{r} , $\Gamma^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ da la densidad total de pares en \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 . La expresión de $\Gamma^{(2)}$ obtenida a partir de una función de onda monodeterminantal, expresada en función de los espines orbitales ϕ_i viene dada por:

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1/2 \sum_i \sum_j \left\{ \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) - \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) \right\} \quad (2.13)$$

2.2.3. Mecánica de un átomo y de la densidad de carga

Cuando se impone la ley equivalente a la definición topológica de un átomo, como una restricción variacional sobre el principio de acción estacionaria, se obtiene una definición de las propiedades de un átomo en una molécula (Bader y Nguyen-Dang, 1981b). En particular, se obtiene la derivada variacional de la ecuación de movimiento de Heisenberg para el valor promedio de la propiedad A de un átomo Ω :

$$\frac{dA(\Omega)}{dt} = \frac{1}{2} \left\{ (i/\hbar) \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle_{\Omega} + c.c. \right\} + \int dS \left[(\partial \mathcal{S} / \partial \mathbf{a}) \rho_A - \mathbf{J}_A \cdot \mathbf{n} + c.c. \right] \quad (2.14)$$

donde *c.c.* es el complejo conjugado y \mathbf{J}_A es la densidad de corriente para el observable \hat{A} definida como:

$$\mathbf{J}_A = (\hbar / 2mi) \{ \psi^* \nabla (\hat{A} \psi) - (\nabla \psi^*) \hat{A} \psi \}, \quad (2.15)$$

y ρ_A es la densidad efectiva monopartícula para la propiedad A .

$$\rho_A = (N / 2) \int d\tau' \{ \psi^* \hat{A} + (\hat{A} \psi)^* \psi \}. \quad (2.16)$$

La densidad Lagrangiana multipartícula $L(\psi, \nabla \psi, \dot{\psi}, t)$ y su correspondiente densidad monopartícula $L(r)$, están dadas por:

$$\begin{aligned} L(r) &= \int d\tau' L(\psi, \nabla \psi, \dot{\psi}, t) \\ &= \int d\tau' \left\{ (i\hbar / 2) (\psi^* \dot{\psi} - \dot{\psi}^* \psi) - (\hbar^2 / 2m) \sum_i \nabla_i \psi^* \cdot \nabla_i \psi - V \psi^* \psi \right\}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Cuando ψ satisface la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, la ecuación (2.17) se reduce a:

$$L(r) = -(\hbar^2 / 4m) \nabla^2 \rho(r), \quad (2.18)$$

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad de carga. La ecuación de movimiento para $\hat{A}(\Omega)$, derivada desde el principio de acción estacionaria, es única para una región del espacio real Ω cuyo lagrangiano:

$$L(\Omega) = \int_{\Omega} dr L(r) = (-\hbar^2 / 4m) \oint dS(\Omega; r) \nabla \rho(r) \cdot n(r), \quad (2.19)$$

es nulo como consecuencia del flujo nulo en $\nabla \rho$ en cada punto de la superficie $S(\Omega; \mathbf{r})$ que delimita la región Ω :

$$\nabla \rho(r) \cdot n(r) = 0 \quad \forall r \in S(\Omega; r). \quad (2.20)$$

La ecuación (2.20) es equivalente a la definición topológica de un átomo como la unión de un atractor y su cuenca. Recordemos que las cuencas de átomos vecinos están separadas por superficies interatómicas y sus núcleos están unidos a través de líneas de interacción atómicas a lo largo de las cuales, la densidad de carga es máxima con respecto a cualquier línea vecina. La red de líneas de interacción define la estructura de un sistema. En general, una dada estructura persiste sobre una región abierta del espacio de configuraciones nucleares (Bader, 1982).

Incorporada en la definición de estructura, está la idea de relacionar las propiedades de una molécula con un conjunto de interacciones de a pares que dominan y caracterizan la mecánica que gobierna a dicha estructura. Las interacciones pueden ser atractivas o repulsivas y la definición de estructura en términos de las interacciones atómicas dominantes es esencial para comprender una u otra situación.

Las interacciones atómicas determinadas por esta definición de estructura molecular caen en dos amplias clases generales, cada una caracterizada por un conjunto particular de propiedades mecánicas (Bader y Essen, 1984). Las interacciones entre átomos de capa cerrada, como las que se encuentran en los estados repulsivos de los gases nobles, en enlaces iónicos, en enlaces de hidrógeno y en moléculas de Van der Waals están gobernadas por una contracción de la densidad de carga hacia cada uno de los núcleos intervinientes. La mecánica de tales interacciones está dominada por un valor relativamente grande de la energía cinética, particularmente por la componente paralela a la línea de interacción que une a los núcleos. En las interacciones de capa cerrada, las regiones de baja energía potencial están localizadas separadamente dentro de la frontera de cada uno de los átomos o moléculas que intervienen en la interacción.

Las interacciones de carga compartida como en los enlaces covalentes ó polares, están gobernadas por una contracción de la densidad de carga hacia la línea de interacción que une a los núcleos. La mecánica de tales interacciones está gobernada por un valor relativamente grande de la energía potencial en la región internuclear. Esta región de baja energía potencial es contigua sobre las cuencas de ambos átomos. Estas son clasificaciones límites, pero existen interacciones con propiedades intermedias entre estos límites.

A continuación se describen las relaciones mecanocuánticas que fundamentan la descripción topológica de las interacciones atómicas. Cuando el operador \hat{A} en la ecuación de movimiento de Heisenberg (ec. 2.14) se iguala al momento de un electrón,

se obtiene la expresión atómica de la fuerza de Ehrenfest (Ehrenfest, 1927) que actúa sobre la cuenca del átomo Ω :

$$\mathbf{F}(\Omega) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int d\tau' \left\{ \psi^* (-\nabla \hat{V}) \psi \right\} = m \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left(\partial \mathbf{J}(r) / \partial t \right) - \oint dS(\Omega; r) \vec{\sigma}(r) \cdot \mathbf{n}(r). \quad (2.21)$$

En la ecuación (2.21), \hat{V} es el operador de energía potencial total, \mathbf{J} es la densidad de corriente, y $\vec{\sigma}$ el tensor de estrés, este último puede expresarse en términos de la matriz densidad de primer orden como:

$$\vec{\sigma}(\mathbf{r}) = (\hbar^2 / 4m) \{ (\nabla \nabla + \nabla' \nabla') - (\nabla \nabla' + \nabla' \nabla) \} \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}. \quad (2.22)$$

Como la densidad de corriente también puede expresarse en términos de $\Gamma^{(1)}$, la ecuación (2.21) relaciona todas las fuerzas (de uno y dos cuerpos) que actúan sobre la carga electrónica de un átomo, con el gradiente de $\Gamma^{(1)}$.

En un estado estacionario, como el que interesa aquí, la fuerza que actúa sobre cada elemento dS de la superficie de un átomo, está dada por la integral de la fuerza $\vec{\sigma} dS$ ejercida por sus átomos vecinos. Una superficie atómica $S(\Omega)$ en general, está compuesta de un cierto número de superficies interatómicas $S(\Omega, \Omega')$ y por lo tanto la ec. (2.21) puede expresarse como:

$$\mathbf{F}(\Omega) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \nabla \cdot \vec{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\Omega=\Omega'} \oint dS(\Omega, \Omega'; \mathbf{r}) \vec{\sigma}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

La suma en la ecuación (2.23) abarca a los átomos vecinos al átomo Ω , unidos a él por una línea de interacción. Por lo que ésta ecuación proporciona la base física para un modelo en el cual, una molécula es vista como un conjunto de átomos interactuantes. A través de la definición de estructura, la ecuación 2.23 delimita al conjunto de interacciones atómicas que determina la fuerza que actúa sobre cada átomo en una molécula para una dada configuración nuclear.

Cuando el operador \hat{A} de la ec. de Heisenberg se iguala al operador del virial, $\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ de un electrón, se obtiene el teorema del virial para un átomo en una molécula. Para un estado estacionario este teorema viene dado por:

$$V(\Omega) + 2T(\Omega) = -L(\Omega) = (\hbar^2 / 4m) \int_{\Omega} d\mathbf{r} \nabla^2 \rho(r), \quad (2.24)$$

donde $V(\Omega)$ es el virial de las fuerzas que actúan sobre la cuenca y la superficie del átomo, y $T(\Omega)$ es su energía cinética promedio. Como el lagrangiano, $L(\Omega)$, (ec. 2.19) es cero tanto para un átomo en una molécula, como para un sistema aislado, la ec.(2.24) se reduce a la expresión usual del teorema del virial:

$$V(\Omega) + 2T(\Omega) = 0. \quad (2.25)$$

Esto muestra que un único teorema se aplica, a un átomo en una molécula, a un grupo de átomos unidos en una molécula o a un sistema total aislado. La energía cinética $T(\Omega)$ se define alternativamente como:

$$T(\Omega) = \int_{\Omega} K(r) dr = -(\hbar^2 / 2m) \int_{\Omega} dr \left\{ \nabla^2 \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} \right\}, \quad (2.26)$$

o bien

$$T(\Omega) = \int_{\Omega} G(r) dr = (\hbar^2 / 2m) \int_{\Omega} dr \left\{ \nabla \cdot \nabla' \Gamma^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} \right\}, \quad (2.27)$$

y el virial $V(\Omega)$ como:

$$\begin{aligned} V(\Omega) &= \int_{\Omega} dr \left\{ -r \cdot \nabla \cdot \vec{\sigma}(r) + \nabla \cdot (r \cdot \vec{\sigma}) \right\} \\ &= \int_{\Omega} dr \left\{ -r \cdot \nabla \cdot \vec{\sigma}(r) \right\} + \oint dS(r) r \cdot \vec{\sigma}(r) \cdot \mathbf{n}(r). \end{aligned} \quad (2.28)$$

Los dos términos de la última ecuación determinan, respectivamente, el virial de las fuerzas que actúan sobre la cuenca y sobre la superficie del átomo. Como $V(\Omega)$ es igual al virial de las fuerzas ejercidas sobre los electrones en un átomo Ω , o en la molécula entera ($\Omega =$ al espacio total del sistema) ella es, por definición, la energía potencial promedio de los electrones en el átomo Ω o en la molécula entera, respectivamente.

El lagrangiano del campo de Schrödinger usado para definir la densidad lagrangiana en la ec. (2.17) permite definir el tensor momento-energía para dicho campo. La componentes espaciales de este tensor satisfacen un conjunto de ecuaciones de

divergencia, que al ser integradas sobre las coordenadas de todos los electrones menos uno, dan la expresión diferencial de la ley de fuerza de Ehrenfest. La fuerza que actúa sobre un elemento de carga electrónica localizada en r es,

$$N \int d\tau \psi^* (-\nabla \hat{V}) \psi = \mathbf{F}(r, t) = m \mathbf{a}(r) / \mathcal{A} - \nabla \cdot \vec{\sigma}(r). \quad (2.29)$$

La integración de la ec. (2.29) sobre una cuenca atómica da directamente la ley de fuerza integrada, ec. (2.21). La densidad de fuerza $\mathbf{F}(r, t)$ es la fuerza instantánea total, ejercida sobre el electrón en la posición r_i :

$$-\nabla_i \hat{V} = \sum_a Z_a \nabla_i (|r - \mathbf{X}_a|)^{-1} - \sum_{i \neq j} \nabla_i (|r_i - r_j|)^{-1}, \quad (2.30)$$

que promediada sobre los movimientos de los electrones restantes da:

$$\mathbf{F}(r, t) = \left[\sum_\alpha Z_\alpha \nabla (|r - \mathbf{X}_\alpha|)^{-1} \right] \rho(r) - 2 \int dr' \nabla (|r - r'|)^{-1} \Gamma^{(2)}(r, r'), \quad (2.31)$$

donde $\Gamma^{(2)}$ es el elemento diagonal de la matriz densidad de segundo orden normalizada a $N(N-1)/2$. La densidad de fuerza $\mathbf{F}(r, t)$ puede interpretarse como la fuerza total ejercida sobre el elemento de carga localizada en r que obedece la ecuación de movimiento en el espacio tridimensional, ec.(2.29).

Para un estado estacionario, la densidad de fuerza está determinada por la divergencia del tensor de estrés y es igual al gradiente del potencial electrostático $\Phi(\mathbf{r})$ multiplicado por $\rho(r)$, más una contribución no conservativa que surge del movimiento correlacionado de los electrones:

$$\Phi(\mathbf{r}) = -\sum_a Z_a \left(|r - \mathbf{X}_a| \right)^{-1} + \int dr' \rho(r') (|r - r'|)^{-1}. \quad (2.32)$$

El virial de la densidad de fuerza para un estado estacionario, da la expresión local del teorema del virial:

$$(\hbar^2 / 4m) \nabla^2 \rho(r) = -r \nabla \cdot \vec{\sigma}(r) + \nabla \cdot (r \cdot \vec{\sigma}(r)) + 2G(r), \quad (2.33)$$

una expresión que integrada, da término a término, la expresión del teorema del virial atómico ec.(2.24). En virtud de esta correspondencia, la ec. (2.33) puede reescribirse como:

$$-L(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + 2G(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

donde $L(\mathbf{r})$ es la densidad lagrangiana y $G(\mathbf{r})$ es la densidad de energía cinética de la ec.(2.24). Como la integración de $V(\mathbf{r})$ da V (energía potencial promedio de los electrones), $V(\mathbf{r})$ es la densidad de energía potencial electrónica.

En la ec. (2.34), la suma de las contribuciones de las densidades de energía cinética y potencial al teorema del virial, está relacionada a una propiedad de la densidad de carga, su Laplaciano $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$.

La densidad de energía cinética $G(\mathbf{r})$ es, por definición, siempre positiva y $V(\mathbf{r})$ igual a $Tr\vec{\sigma}(\mathbf{r})$, es siempre negativa. Así el signo del Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ determina cual de las dos contribuciones al teorema del virial, y por lo tanto a la energía total del sistema, es dominante en una región particular del espacio. En adición, el Laplaciano de una función escalar, tiene la propiedad de ser negativo en aquellas regiones en donde dicha función está concentrada. De esta manera, la ec. (2.34) identifica las regiones espaciales de una molécula donde la contribución estabilizante de la energía potencial es dominante y al mismo tiempo identifica a estas regiones como aquellas en las que la carga electrónica está localmente concentrada.

La determinación de las regiones donde un campo escalar está concentrado en todo el espacio tridimensional, no es un problema trivial. La respuesta viene dada por las propiedades del Laplaciano de la distribución, en términos de sus tres curvaturas competitivas en cada punto del espacio.

2.2.4. Propiedades del Laplaciano de la densidad de carga

En una dimensión, la curvatura de $\rho(\mathbf{r})$ es una medida de la diferencia entre su valor promedio en puntos vecinos a \mathbf{r} y su valor en \mathbf{r} . El análogo tridimensional es el Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$. Un valor negativo para el Laplaciano en algún punto significa que la carga electrónica tiende a concentrarse en este punto. Además de cuantificar en sentido

absoluto las regiones en donde la carga está concentrada y reducida, el Laplaciano de la densidad de carga juega un importante papel teórico en el estudio de la densidad de carga: determina la densidad lagrangiana monopartícula de un sistema mecanocuántico.

Si bien, la integración sobre todo el espacio del Laplaciano de cualquier función de buen comportamiento da cero, en el caso de la función $\rho(r)$ este hecho tiene una implicación física importante: la integral de acción y el lagrangiano se anulan para un sistema cuántico aislado. Para ciertos subsistemas (átomos) de un sistema aislado se observa la misma propiedad de $\rho(r)$ y, debido a esta propiedad común, se aplica un único principio de acción estacionaria a toda la molécula y a los átomos dentro de ella.

El Laplaciano de $\rho(r)$ a través de las magnitudes relativas de sus tres curvaturas determina, el desequilibrio en las contribuciones de las energías cinética y potencial al virial de un sistema, ec. (2.34). Esta propiedad de relacionar las regiones de concentración y de reducción de carga con regiones en donde dominan la disminución de energía potencial y aumento de la energía cinética respectivamente, lo que constituye la base para la clasificación de las interacciones atómicas.

Distribución Laplaciana de átomos

Si bien los máximos en una distribución de carga aparecen sólo en las posiciones nucleares, ello no implica que la contracción de $\rho(r)$ hacia los núcleos sea dominante a todas las distancias desde los núcleos, debido a que la integral atómica de $\nabla^2\rho(r)$ debe ser cero. De forma que en adición a las regiones en donde la contracción de $\rho(r)$ a lo largo de la línea radial hacia los núcleos es dominante y $\nabla^2\rho(r) > 0$, debe existir una región o regiones donde la magnitud de las curvaturas de $\rho(r)$ perpendiculares a esta línea radial sea dominante, dando valores negativos para el Laplaciano de $\rho(r)$. Así, $\nabla^2\rho(r)$ exhibe nodos esféricos en un átomo y el número de nodos está relacionado a su estructura de capa. Para cada capa cuántica principal existen pares de regiones, negativas y una positivas, siendo la región más interna, un máximo local.

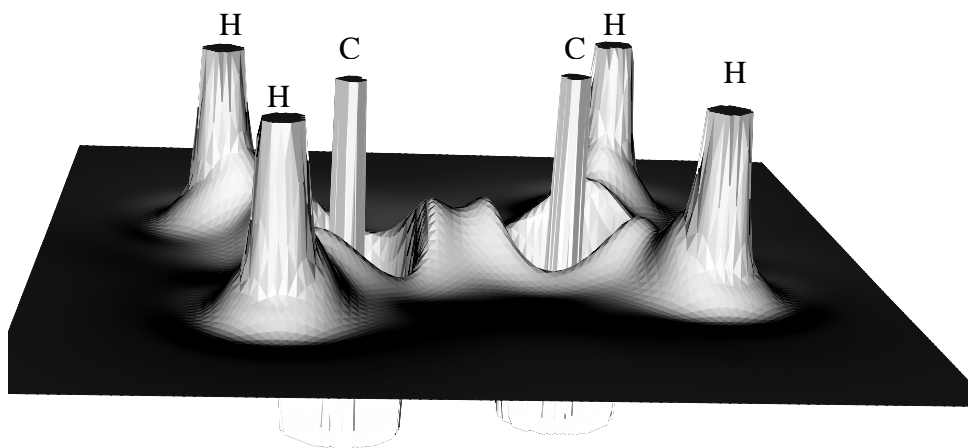


Figura 2. 5: Mapa de relieve del Laplaciano de la densidad de carga para la molécula de eteno en el plano que contiene a los seis núcleos.

En la Figura 2. 5 se muestran el mapa de relieve del Laplaciano de la densidad de carga electrónica de la molécula de eteno. Se puede observar que el átomo de carbono exhibe dos capas de concentración de carga.

Distribución Laplaciana en moléculas

La interacción entre dos átomos conduce a la formación de un punto crítico (3,-1) y las curvaturas de $\rho(\mathbf{r})$, compiten en la determinación del signo del Laplaciano. Los autovectores asociados con los dos autovalores negativos, generan el conjunto de trayectorias de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ que terminan en el punto crítico (el punto crítico se comporta como un atractor en dos dimensiones) y definen la superficie interatómica. La densidad $\rho(\mathbf{r})$ es un máximo local sobre la superficie interatómica en la posición del punto crítico, punto en el cual, las curvaturas negativas alcanzan su máximo valor. El autovector asociado con el único autovalor positivo del hessiano de $\rho(\mathbf{r})$ en \mathbf{r}_c , define el par de trayectorias de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ que se originan en el punto crítico y terminan en los núcleos vecinos. En ese caso $\rho(\mathbf{r})$ es un mínimo en \mathbf{r}_c a lo largo de la línea de interacción atómica.

Una superficie interatómica puede verse como la cuenca de un atractor bidimensional situada en la posición del punto crítico interatómico. Este atractor se forma como resultado de la interacción entre las cuencas de dos atractores tridimensionales. Las dos curvaturas de $\rho(\mathbf{r})$ en \mathbf{r}_c miden el grado de contracción de la densidad en la superficie

interatómica, perpendicular a la línea de interacción hacia este pseudo-atractor. La curvatura positiva mide el grado de contracción de $\rho(\mathbf{r})$ paralelo a la línea de interacción desde este pseudo-atractor hacia cada uno de los núcleos vecinos.

Si las curvaturas negativas dominan, la carga electrónica está localmente concentrada en la región del punto crítico (en la región internuclear) y la energía potencial en esta región tiene un valor relativamente grande. Generalmente su magnitud excede en 2 a la contribución de la energía cinética en esta misma región y la interacción está dominada por la baja energía potencial resultante de la formación del punto crítico (3,-1) interatómico.

Sí, por otra parte, la curvatura positiva es dominante, $\rho(\mathbf{r})$ se concentra separadamente en cada una de las cuencas atómicas y la interacción está dominada por la contribución positiva relativamente grande de la energía cinética al sistema.

2.2.5. Clasificación de interacciones atómicas

El valor del Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ en \mathbf{r}_c es negativo para interacciones que usualmente se describen como covalentes o polares. La distribución de carga en estas interacciones, está dominada por las curvaturas negativas de $\rho(\mathbf{r})$. La carga electrónica está concentrada en la región internuclear como resultado de la contracción perpendicular de $\rho(\mathbf{r})$ hacia la línea de interacción o camino de enlace. Esta concentración de carga se refleja en un valor relativamente grande de $\rho(\mathbf{r})$, y en una relación $|\lambda_1|/\lambda_3$ mayor que la unidad. La región del espacio en el cual el Laplaciano es negativo, contiene al punto crítico y es contigua sobre las regiones de valencia de ambos átomos. Estos comparten la densidad electrónica de valencia con lo que se origina una única región de energía potencial relativamente baja que se extiende sobre la cuenca de ambos átomos.

El segundo tipo límite de interacción atómica es el que se observa entre sistemas de capa cerrada. Estas interacciones están dominadas por el principio de exclusión de Pauli. La densidad de carga electrónica, $\rho(\mathbf{r})$ toma valores relativamente bajos, la relación $|\lambda_1|/\lambda_3$ es menor que la unidad y el valor de $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ es positivo. El signo del Laplaciano en estos casos, está determinado por la curvatura positiva de $\rho(\mathbf{r})$ a lo largo de la línea de interacción, mientras que el principio de exclusión conduce a una reducción de carga en la superficie interatómica. Estas interacciones están dominadas por la contracción de carga desde la superficie interatómica hacia cada uno de los

núcleos. El Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$ es positivo sobre toda la región de interacción y la contribución de la energía cinética en esta región es mayor que la contribución de la energía potencial.

Para una interacción covalente, $G_{\perp}(\mathbf{r}_c) > G_{\parallel}(\mathbf{r}_c)$, mientras que lo opuesto se observa en las interacciones de capa cerrada. La relación $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ (energía cinética por densidad de carga electrónica) es menor que la unidad para una interacción covalente y mayor que la unidad en una de capa cerrada. Así, cuando la curvatura positiva de $\rho(\mathbf{r})$ es grande y dominante como resultado de la contracción de $\rho(\mathbf{r})$ hacia los núcleos, la energía cinética por electrón es grande y el valor de su componente paralela excede al valor de la componente perpendicular.

En las interacciones covalentes, la acumulación de carga en la región internuclear conduce a un debilitamiento de los gradientes de $\rho(\mathbf{r})$ y de su curvatura correspondiente a lo largo de la línea de interacción. Debido a la concentración de carga y el valor negativo concomitante del Laplaciano sobre esta misma región, la energía potencial es dominante, y la energía cinética por electrón es pequeña.

En los dos tipos de interacciones límites consideradas, el punto crítico interatómico está situado relativamente lejos de una superficie nodal del Laplaciano y las interacciones se caracterizan por el comportamiento de $\rho(\mathbf{r})$ en \mathbf{r}_c . Sin embargo, en algunas interacciones, el punto crítico se localiza cerca de un plano nodal en $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. En estos casos, las cuencas atómicas vecinas, en la superficie interatómica exhiben un comportamiento opuesto con respecto al signo del Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$. Estas interacciones presentan propiedades que están comprendidas entre las que corresponden a las covalentes y las que corresponden a las de capa cerrada (Bader y Essen, 1984).



CAPÍTULO 3

**Reacción de Protonación de Etileno sobre un
Agregado de Zeolita**

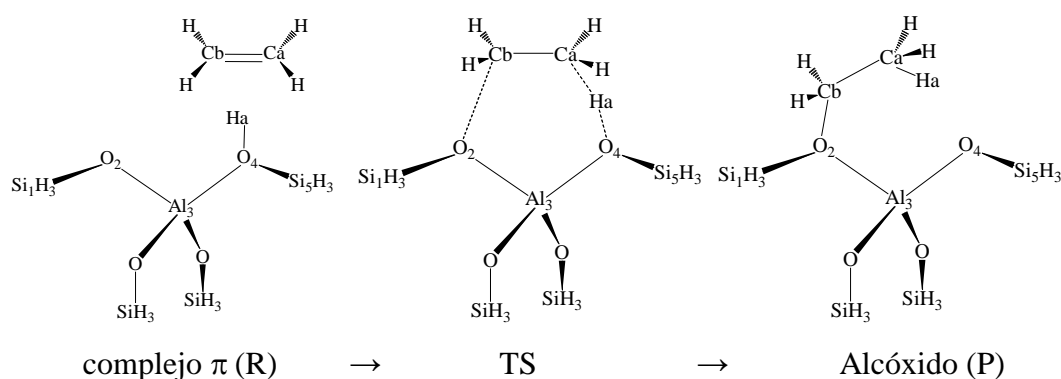
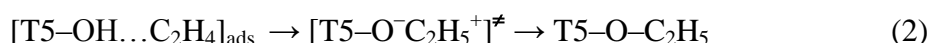
CAPITULO 3

Reacción de Protonación de Etileno sobre un Agregado de Zeolita

3.1. Introducción

Las reacciones de protonación de olefinas sobre zeolitas ácidas constituyen la primera etapa elemental en numerosos mecanismos de reacción en transformaciones de hidrocarburos catalizadas por zeolitas (dimerización y oligomerización de olefinas, isomerización del doble enlace, etc) (Spoto y col., 1994; Corma, 1995). Un conocimiento profundo de la estructura electrónica de las especies carbocatiónicas involucradas es esencial en orden de comprender el mecanismo que ocurre durante el proceso catalítico.

Previo a la reacción de protonación se realiza la adsorción de la alqueno sobre la zeolita (1), donde la interacción dominante es del tipo O-H... π , luego el alqueno adsorbido se constituye en reactivo para la reacción de protonación de alquenos (2) como se ilustra en el esquema 3. 1.



Esquema 3. 1: Esquema del mecanismo de la reacción de protonación de etileno sobre el sitio ácido de un agregado de zeolita

Según este mecanismo propuesto originalmente por Kazansky, el reactivo o complejo π , (**R**), evoluciona a través de la coordenada de reacción para formar un estado de transición, TS, similar a ión carbenio, donde el protón H_a se transfiere desde el átomo de oxígeno de la red a un átomo de carbono, C_a , del etileno, generándose una redistribución de carga en el fragmento etilénico. Esta reacción transcurre por un mecanismo concertado; al mismo tiempo que el H_a se transfiere de la zeolita al carbono C_a , el enlace C_a-C_b se alarga, quedando el carbono adyacente, C_b , deficiente en electrones por lo que interacciona con otro átomo de oxígeno de la red, O_2 , (que actúa como centro básico) formando el enlace C_b-O_2 considerado “*covalente*” para dar finalmente el producto de esta reacción, un alcóxido (Kazansky y Senchenya, 1991). Sin embargo, la *naturaleza* de las interacciones involucradas no se encuentra dilucidada aún y constituye una cuestión de debate abierto. Respecto al tema existen amplios estudios teóricos que buscan entender la naturaleza de los enlaces intervinientes en el proceso catalítico de olefinas sobre zeolitas y el mecanismo de las reacciones que se presentan entre el catalizador y el alqueno. Estos se basan generalmente en el análisis de cargas de Mulliken y en parámetros estructurales y energéticos (Rigby y col., 1997b; Kazansky, 1999; Boronat y col., 2004; Svelle y col., 2004).

Con el objeto de explicar los hechos estructurales y electrónicos involucrados en estas reacciones catalizadas sobre zeolitas ácidas, un conocimiento profundo de la distribución de la densidad de carga electrónica en los cambios que operan durante el proceso de reacción puede obtenerse a través de la caracterización topológica de los puntos críticos de la distribución de la densidad de carga electrónica y pueden analizarse las distintas interacciones en juego en el transcurso de la reacción. Los cálculos de cualquier parámetro derivado de cálculos topológicos a lo largo del camino de reacción nos permiten una clara visión del mecanismo de la reacción y racionalización de las propiedades estructura/energía de los extremos de la superficie de energía potencial (reactivos, estados de transición y productos).

En este capítulo se estudian las características topológicas de la distribución densidad electrónica en el curso de la reacción de protonación de etileno en zeolitas, con el fin de comprender la naturaleza de los enlaces involucrados en la formación del estado de transición y el producto alcóxido.

3.2. Metodología

Para modelar el sitio ácido del catalizador zeolítico se empleó el modelo de “cluster” o agregado formado por cinco átomos tetraédricos (T5) constituido por 4 átomos de Si y un átomo de Al, a los efectos de generar el sitio ácido de Brønsted, $\text{H}_3\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}(\text{OSiH}_3)_3$ al cual se lo denomina T5-OH. En concordancia con otros autores, los átomos de Si se saturaron con átomos de hidrógeno para evitar los enlaces colgantes (Corma y col., 1997). Este modelo de cluster no muestra diferencias significativas con los utilizados por otros investigadores para describir sitios ácidos de Brønsted en zeolitas y han demostrado proveer una buena descripción local del sitio activo bifuncional de las zeolitas y contempla -dentro de lo posible- los efectos electrostáticos de corto y mediano alcance (Boronat y col., 2001a).

Las optimizaciones geométricas se realizaron empleando la Teoría del Funcional de la Densidad, sin ninguna restricción geométrica. Se utilizó el funcional híbrido triparamétrico de Becke el cual tiene en cuenta los efectos de correlación local y correcciones por el gradiente, B3LYP (Lee y Yang, 1988; Becke, 1993). Se utilizaron funciones base doble zeta con funciones de polarización sobre todos los átomos, 6-31G(d,p) que puede considerarse una solución de compromiso aceptable entre fiabilidad y coste computacional para describir las geometrías de estos sistemas. Para todos los puntos estacionarios encontrados sobre la coordenada de reacción, se calculó el espectro vibracional para caracterizar rigurosamente los mínimos energéticos y las estructuras de transición. Los mínimos encontrados fueron caracterizados por la ausencia de frecuencias vibracionales imaginarias. El estado de transición, TS, se caracterizó como punto de ensilladura de primer orden por la presencia de una frecuencia vibracional armónica imaginaria. Además, el modo normal correspondiente a la frecuencia imaginaria fue visualizado para confirmar su correspondencia con el movimiento esperado de los átomos. La corrección a la energía vibracional del punto cero (ZPE) se adicionó a las energías totales.

Para corroborar que el TS obtenido conectara los dos mínimos encontrados se trazó el camino de reacción intrínseca, mediante el método de Coordenada de Reacción Interna, IRC, usando el procedimiento estándar implementado dentro de Gaussian03. El cálculo se inicia con la geometría del TS avanzando en la dirección de reactivos y productos con tamaño de pasos de $0.01 \text{ amu}^{-1/2} \text{ bohr}$. (Gonzalez y Schlegel, 1989; Gonzalez y Schlegel, 1990). Se seleccionaron algunas estructuras sobre el camino de reacción para

realizar el análisis topológico sobre la coordenada IRC. Todos los cálculos se realizaron empleando el programa Gaussian03 (Frisch y col., Gaussian03 versión D01).

El análisis topológico de la distribución de la densidad de carga electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, se realizó en el contexto de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, QTAIM (Bader, 1990; Popelier, 2000). Las densidades electrónicas se obtuvieron a nivel B3LYP con una base con funciones difusas, 6-31++G(d,p), sobre las geometrías optimizadas anteriormente.

Las propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica correspondientes a las distintas especies fueron obtenidas con el programa Aim2000 (Blioger-König y Schönbohn, AIM2000 versión 2.0).

Las cargas atómicas naturales se obtuvieron por el análisis poblacional natural, NPA, (Glendening y col., NBO versión 3.1) implementado en el programa Gaussian03.

3.3. Resultados y Discusión

En la Figura 3.1 se muestra el perfil energético para la reacción de protonación de etileno sobre un agregado de zeolita T5–OH, se indican la energía de adsorción, E_{ads} , la energía de activación, E_{a} , y la energía correspondiente a la reacción de protonación, E_{reac} , expresadas en kcal/mol. La energía de adsorción, E_{ads} , calculada como la diferencia entre la energía total del complejo y la suma de las energías correspondientes al agregado zeolítico y a la olefina aislada, al nivel de cálculo indicado previamente, arroja un valor de $-7,08$ kcal/mol, este valor es comparable con los informados en la bibliografía por Boronat y colaboradores a otros niveles de cálculo sobre un cluster T3 (Boronat y col., 2001a); y con el valor experimental de -9.01 kcal/mol determinado por Cant y Hall (Cant y Hall, 1972).

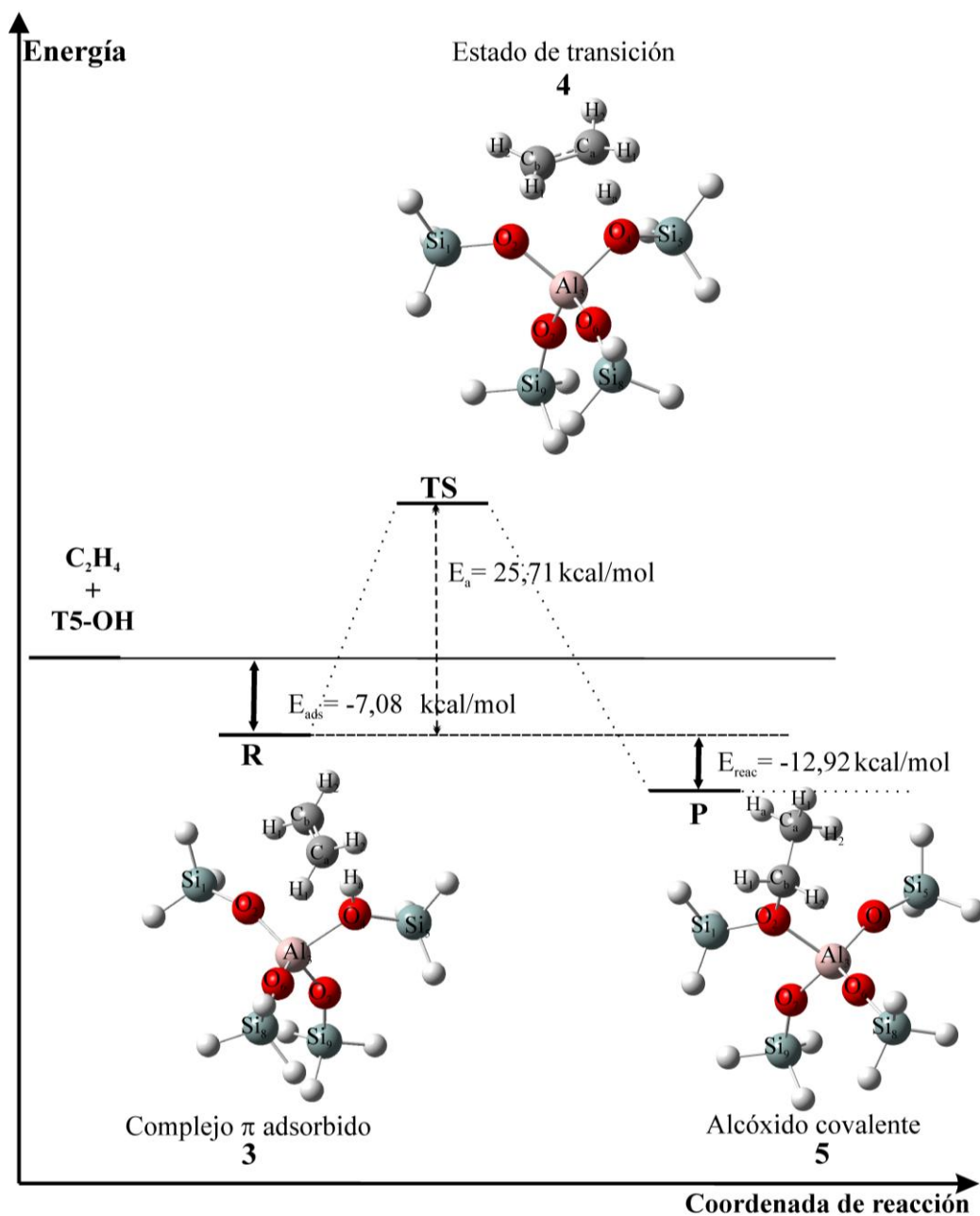


Figura 3.1: Perfil energético para la reacción de protonación de etileno calculado a nivel B3LYP/6-31G(d,p) (kcal/mol).

3.3.1. Análisis de los parámetros geométricos.

Los valores optimizados de los parámetros geométricos más importantes se muestran en la Tabla 3.1. Los oxígenos correspondientes al sitio ácido y básico se distinguen con O₄ y O₂ respectivamente. Las geometrías optimizadas de las especies **1**, **2**, **3**, **4** y **5** corresponden respectivamente a etileno, al agregado T5–OH, al complejo π o alqueno

adsorbido (**R**), al estado de transición (**TS**) y al producto alcóxido (**P**) de la reacción de protonación de etileno. Los parámetros geométricos involucrados en la reacción de protonación de etileno ya han sido estudiados en numerosos trabajos previos (Boronat y col., 2001a; Boronat y col., 2004), los parámetros geométricos calculados en la presente tesis en general concuerdan con estos trabajos y solo serán discutidos brevemente.

En el complejo π (especie **3**), el hidrógeno del grupo hidróxilo de la zeolita se encuentra localizado prácticamente a la misma distancia de los dos átomos de carbono del doble enlace, con distancias $H_a \cdots C_{(a,b)}$ de 2,243 Å y 2,232 Å respectivamente. Al formarse el complejo, la distancia C_a-C_b se incrementa ligeramente en 0,007 Å (de 1,330 Å en **1** a 1,337 Å en la especie **3**). Por otra parte, la distancia O_4-H_a se alarga 0,011 Å respecto al cluster aislado. El ángulo $Si_1O_2Al_3$ de la zeolita aumenta de 153,3° a 156,6° mientras que el ángulo $Si_5O_4Al_3$ aumenta desde 122,3° a 123,2°; al mismo tiempo los ángulos $O_4Al_3O_2$ y $H_aO_4Al_3$ aumentan de 94,0° a 103,2° y de 105,9° a 116,9° respectivamente.

En el estado de transición ó TS (especie **4**) se observa que el H_a que se transfiere de la zeolita al carbono del etileno, se encuentra a una distancia media entre el carbono (aceptor) y el oxígeno (dador), al mismo tiempo el fragmento etilénico se reordena acercándose al oxígeno básico, con una distancia de separación $C_b \cdots O_2$ de 2,121 Å. Al formarse el estado de transición la distancia C_a-C_b aumenta, reflejando el cambio de hibridación de los átomos de carbono.

Para el producto alcóxido (especie **5**), se observa en la Tabla 3.1 que el valor de la distancia para $C_b \cdots O_2$ disminuye desde 2,121 Å en la especie **4** a 1,469 Å en **5** evidenciando la formación del enlace C–O. Por otra parte el alargamiento del enlace C_a-C_b así como los valores del ángulo diedro $H_1C_aH_2C_b$ muestran el cambio de hibridación de los carbonos del doble enlace. Este ángulo de torsión impropio varía a lo largo de la coordenada de reacción de 180° en el reactivo (etileno) hasta 120,7° en el producto. La formación del enlace C_b-O_2 en el alcóxido resulta en un importante acortamiento de ambos enlaces Si_5-O_4 y O_4-Al_3 , así como en un alargamiento de los enlaces Si_1-O_2 y O_2-Al_3 comparado a los valores que presentan en la zeolita aislada. El acortamiento en el valor de distancia del enlace C_a-H_a de 1,296 Å en **4** a 1,094 Å en **5** también hace evidente la transferencia del protón de la zeolita a la olefina. Los ángulos $Si_1O_2Al_3$ y $Si_5O_4Al_3$ disminuyen y aumentan respectivamente al pasar desde la especie **3** al alcóxido **5**.

Tabla 3.1: Parámetros geométricos seleccionados optimizados a nivel B3LYP/6-31G(d,p) en las especies 1-5. ^{a)}

	1	2	3	4	5
Distancias de enlace (Å)					
Si ₁ -O ₂		1,642	1,637	1,671	1,734
Al ₃ -O ₂		1,727	1,722	1,804	1,921
Al ₃ -O ₄		1,946	1,917	1,819	1,718
Si ₅ -O ₄		1,734	1,725	1,678	1,636
Al ₃ -O ₆		1,708	1,719	1,722	1,718
Al ₃ -O ₇		1,729	1,733	1,723	1,736
O ₄ -H _a		0,970	0,981	1,330	4,115
Si ₈ -O ₆		1,635	1,635	1,634	1,636
Si ₉ -O ₇		1,644	1,643	1,636	1,646
C _a -C _b	1,330		1,337	1,400	1,516
C _a -H ₁	1,087		1,087	1,090	1,095
C _a -H ₂	1,087		1,087	1,090	1,092
C _b -H ₁	1,087		1,087	1,083	1,092
C _b -H ₂	1,087		1,087	1,083	1,093
C _b ⋯O ₂			3,720	2,121	1,469
C _a ⋯H _a			2,243	1,296	1,094
C _b ⋯H _a			2,232		
(C _a)H ₁ ⋯O ₆			2,974		
(C _b)H ₁ ⋯O ₂			2,854		
(C _a)H ₂ ⋯O ₄					2,794
Ángulos de enlace (°)					
H _a O ₄ Al ₃		105,9	116,9	104,1	
O ₄ Al ₃ O ₂		94,0	103,2	98,3	105,1
C _b O ₂ Al ₃				114,9	119,4
Si ₁ O ₂ Al ₃		153,3	156,6	127,0	118,0
Si ₅ O ₄ Al ₃		122,3	123,2	133,6	161,1
C _a H _a O ₄			152,9	173,9	
C _b H _a O ₄			153,0	135,7	
Angulo diedro (°)					
H ₁ C _a H ₂ C _b		180,0	-179,1	-140,9	-120,7

^{a)} Ver Figura 3.1 para la identificación de los átomos.

3.3.2. Análisis de las propiedades topológicas locales

En la Figura 3.2 se muestran los grafos moleculares para las especies involucradas en el mecanismo de protonación de etileno. En la topología de la distribución de densidad electrónica, la formación de un enlace entre dos átomos se visualiza por medio de una línea de máxima densidad electrónica uniendo los núcleos de dos átomos. Esta línea está formada por dos trayectorias que se originan en los puntos críticos de enlace, PCE, y cada una de las cuales termina en el núcleo de cada uno de los átomos vecinos. Los caminos de enlace se indican con líneas llenas de color rosa y los PCE con pequeños círculos rojos. El análisis topológico de los grafos moleculares revela la existencia de varias interacciones entre el fragmento zeolítico, y el fragmento orgánico, se distinguen los puntos críticos de enlace detectados entre ambas especies.

Las propiedades topológicas de la distribución de la densidad electrónica evaluadas en los puntos críticos de enlace ó PC (3,-1), sobre enlaces seleccionados, están resumidos en la Tabla 3.2a, para las especies **1** (C₂H₄) y **2** (T5-OH); etileno adsorbido o complejo π , **3**, estado de transición, **4**, y alcóxido, **5**. Las propiedades calculadas en los PCE se nombran con el subíndice “b” a través del texto. Es importante destacar que las propiedades evaluadas en los PCE constituyen una herramienta poderosa para clasificar las interacciones entre fragmentos (Bader, 1990). En la Tabla 3.2a puede observarse que todos los enlaces Si-O y Al-O presentan valores de ρ_b relativamente bajos, $\nabla^2\rho_b$ es positivo y además se observan valores grandes de la relación G_b/ρ_b , mientras que la relación $|\lambda_1|/\lambda_3$ es siempre menor que uno. La densidad de energía electrónica total en el PCE ($E_{e(b)}$) presenta valores muy pequeños siendo positiva en los enlaces Al-O y negativa en los enlaces Si-O. Todas las propiedades topológicas indican que los enlaces Si-O y Al-O en las especies **2-5** son interacciones de capa cerrada, esto es, enlaces en los que las interacciones iónicas son dominantes. Su condición no cambia significativamente en el transcurso de la reacción. Las propiedades topológicas en los PCE de los enlaces C_a-C_b, C_{a,b}-H y O₄-H_a indican que estas son interacciones de capa compartida, con valores relativamente grandes de ρ_b y valores negativos de $\nabla^2\rho_b$. La relación $|\lambda_1|/\lambda_3$ es apreciablemente mayor que uno, mientras que la relación G_b/ρ_b es menor que uno y el valor de $E_{e(b)}$ es negativo. Sus características cambian sustancialmente durante la reacción, como se detalla a continuación.

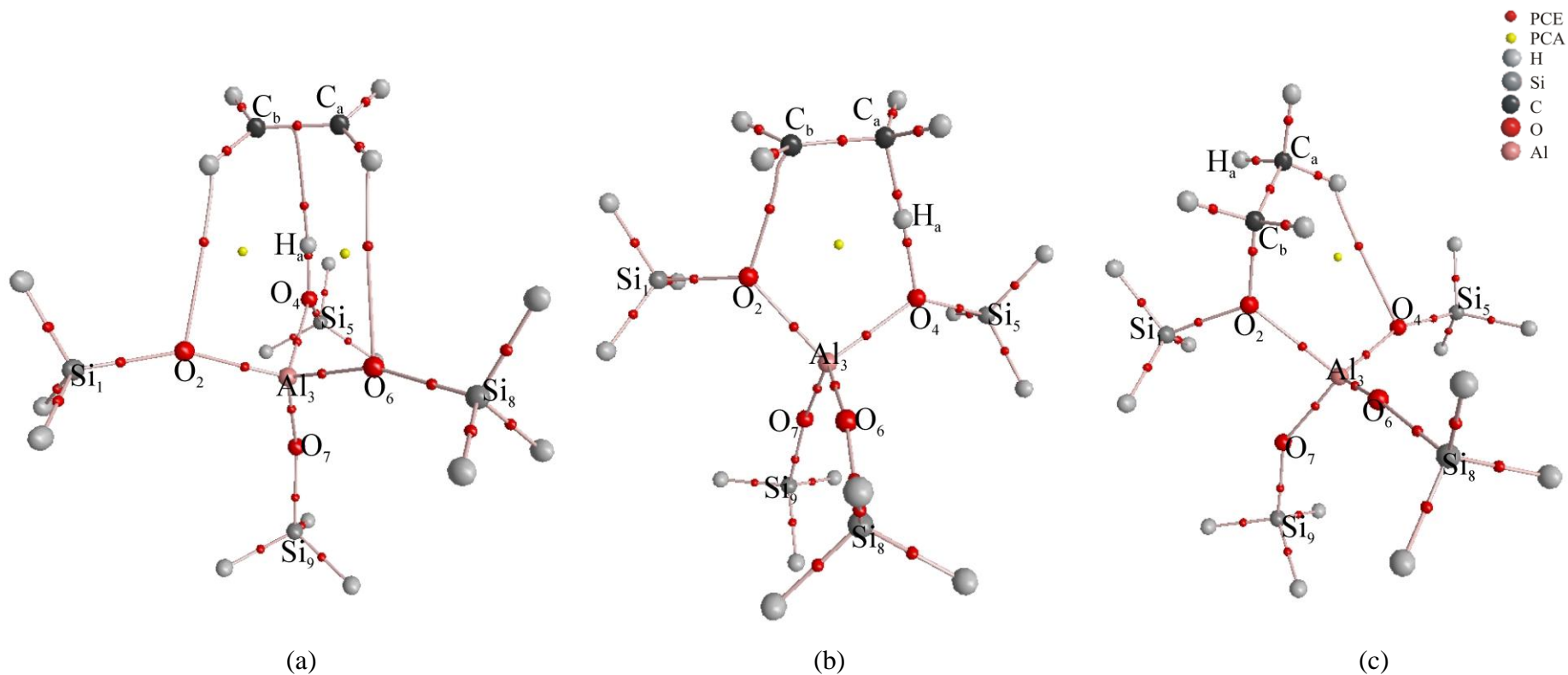


Figura 3.2: Grafo molecular correspondientes a las especies: (a) complejo π , **3**; (b) estado de transición, **4**; y (c) producto alcóxido, **5**. Se indican las trayectorias de enlace, los PCs de enlace (rojo), y los PCs de anillo (amarillo). Se identifican los átomos para facilitar la lectura de las tablas.

Tabla 3.2a: Propiedades topológicas locales (en u.a.) de la distribución de densidad de carga electrónica calculada en los puntos críticos de enlace seleccionados para las especies **1-5**.^{a, b)}

Especie	Enlace	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ε	$ \lambda_1/\lambda_3$	G_b/ρ_b	$ V_b/G_b$	$E_{e(b)}$
1	C _a -C _b	0,3483	-1,0330	0,3598	2,7582	0,3914	3,8942	-0,3946
	C _{a,b} -H	0,2831	-1,0167	0,0133	1,5831	0,1451	8,1871	-0,2953
2	H _a -O ₄	0,3495	-2,0700	0,0108	1,1716	0,1958	9,5631	-0,5859
	Al ₃ -O ₂	0,0911	0,7941	0,0234	0,1466	2,0642	0,9437	0,0106
	Al ₃ -O ₄	0,0510	0,3445	0,0174	0,1535	1,5697	0,9246	0,0060
	Al ₃ -O ₆	0,0951	0,8467	0,0208	0,1463	2,1194	0,9495	0,0102
	Al ₃ -O ₇	0,0909	0,7907	0,0218	0,1467	2,0580	0,9437	0,0105
	Si ₁ -O ₂	0,1273	0,9713	0,0066	0,1606	2,0873	1,0864	-0,0230
	Si ₅ -O ₄	0,1031	0,6566	0,0614	0,1770	1,7707	1,1009	-0,0184
	Si ₈ -O ₆	0,1289	0,9951	0,0041	0,1608	2,1116	1,0863	-0,0235
	Si ₉ -O ₇	0,1268	0,9631	0,0105	0,1609	2,0789	1,0867	-0,0228
3	C _a -C _b	0,3439	-1,0052	0,3409	2,6105	0,3868	3,8891	-0,3843
	C _a -H ₂	0,2837	-1,0248	0,0093	1,5822	0,1407	8,4169	-0,2961
	C _a -H ₁	0,2851	-1,0450	0,0120	1,6045	0,1342	8,8275	-0,2995
	C _b -H ₁	0,2854	-1,0489	0,0120	1,6086	0,1332	8,8999	-0,3002
	C _b -H ₂	0,2836	-1,0239	0,0090	1,5812	0,1409	8,4050	-0,2959
	O ₄ -H _a	0,3341	-1,9456	0,0125	1,1386	0,2082	8,9932	-0,5560
	Al ₃ -O ₂	0,0920	0,8070	0,0196	0,1465	2,0782	0,9449	0,0105
	Al ₃ -O ₄	0,0543	0,3827	0,0349	0,1541	1,6251	0,9156	0,0074
	Al ₃ -O ₆	0,0925	0,8145	0,0203	0,1466	2,0875	0,9456	0,0105
	Al ₃ -O ₇	0,0897	0,7774	0,0168	0,1465	2,0472	0,9416	0,0107
	Si ₁ -O ₂	0,1286	0,9892	0,0046	0,1599	2,1043	1,0864	-0,0234
	Si ₅ -O ₄	0,1048	0,6826	0,0697	0,1763	1,8009	1,0961	-0,0181
	Si ₈ -O ₆	0,1290	0,9950	0,0033	0,1600	2,1099	1,0864	-0,0235
	Si ₉ -O ₇	0,1274	0,9685	0,0067	0,1607	2,0828	1,0873	-0,0232
	H _a ... π	0,0201	0,0448	0,8474	0,2820	0,5211	0,9308	0,0007
	H ₁ ...O ₆	0,0039	0,0143	0,1793	0,1520	0,7124	0,7000	0,0008
	H ₁ ...O ₂	0,0049	0,0177	0,1106	0,1579	0,7264	0,7459	0,0009

Tabla 3.2a: continuación

Especie	Enlace	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ε	$ \lambda_1 /\lambda_3$	G_b/ρ_b	$ V_b /G_b$	$E_{e(b)}$
4	C _a -C _b	0,3091	-0,8579	0,1885	2,0487	0,3373	4,0574	-0,3187
	C _a -H ₂	0,2767	-0,9524	0,0515	1,5603	0,1657	7,1941	-0,2839
	C _a -H ₁	0,2757	-0,9472	0,0562	1,5599	0,1670	7,1415	-0,2828
	C _b -H ₁	0,2957	-1,1573	0,0297	1,6934	0,1071	11,1346	-0,3210
	C _b -H ₂	0,2954	-1,1455	0,0315	1,6789	0,1110	10,7313	-0,3192
	H _a ...O ₄ ^{c)}	0,1244	0,0113	0,0183	0,4959	0,6098	1,9627	-0,0730
	Al ₃ -O ₂	0,0760	0,5962	0,0307	0,1531	1,8444	0,9362	0,0089
	Al ₃ -O ₄	0,0721	0,5588	0,0269	0,1532	1,8107	0,9293	0,0092
	Al ₃ -O ₆	0,0918	0,8045	0,0098	0,1463	2,0770	0,9454	0,0104
	Al ₃ -O ₇	0,0913	0,8045	0,0204	0,1462	2,0820	0,9426	0,0109
	Si ₁ -O ₂	0,1212	0,8640	0,0322	0,1658	1,9765	1,0983	-0,0235
	Si ₅ -O ₄	0,1180	0,8344	0,0347	0,1670	1,9518	1,0940	0,4821
	Si ₈ -O ₆	0,1298	1,0012	0,0015	0,1600	2,1138	1,0877	-0,0241
	Si ₉ -O ₇	0,1291	0,9927	0,0013	0,1601	2,1062	1,0873	-0,0237
	C _b ...O ₂	0,0496	0,1166	0,1328	0,2404	0,6676	1,1200	-0,0040
	C _a ...H _a	0,1609	-0,3487	0,0107	0,9450	0,2263	4,3941	-0,1236
5	C _a -C _b	0,2556	-0,6186	0,0398	1,4005	0,2263	4,6735	-0,2125
	C _a -H ₁	0,2752	-0,9401	0,0075	1,5027	0,1635	7,2248	-0,2800
	C _a -H ₂	0,2801	-0,9849	0,0058	1,5347	0,1516	7,7997	-0,2887
	C _b -H ₂	0,2915	-1,0896	0,0434	1,6208	0,1236	9,5614	-0,3084
	C _b -H ₁	0,2885	-1,0530	0,0474	1,5902	0,1322	8,9039	-0,3014
	Al ₃ -O ₂	0,0551	0,3782	0,0401	0,1568	1,6028	0,9299	0,0062
	Al ₃ -O ₄	0,0928	0,8165	0,0216	0,1467	2,0877	0,9467	0,0103
	Al ₃ -O ₆	0,0928	0,8170	0,0218	0,1466	2,0892	0,9464	0,0104
	Al ₃ -O ₇	0,0892	0,7701	0,0185	0,1468	2,0396	0,9415	0,0106
	Si ₁ -O ₂	0,1040	0,6513	0,0709	0,1786	1,7584	1,1098	-0,0201
	Si ₅ -O ₄	0,1288	0,9909	0,0031	0,1602	2,1057	1,0869	-0,0236
	Si ₈ -O ₆	0,1288	0,9915	0,0045	0,1603	2,1067	1,0865	-0,0235
	Si ₉ -O ₇	0,1266	0,9560	0,0085	0,1612	2,0704	1,0881	-0,0231
	C _b -O ₂	0,2162	-0,2861	0,0280	0,8881	0,9594	2,3448	-0,2790
	C _a -H _a	0,2766	-0,9460	0,0076	1,5051	0,1632	7,2391	-0,2816
	H ₂ ...O ₄	0,0058	0,0210	0,1593	0,1578	0,7430	0,7769	0,0010

^{a)} Densidad de carga (ρ_b), Laplaciano de la densidad de carga ($\nabla^2\rho_b$), elipticidad (ε), densidad local de energía potencial (V_b), densidad local de energía cinética (G_b) y densidad de energía electrónica total, ($E_{e(b)}$) en unidades atómicas.

^{b)} Ver texto y Figura 3.1 para identificación de los átomos.

^{c)} Los autovalores de la matriz Hessiana de ρ en el PCE del enlace O₄-H_a son $|\lambda_1| = 0,329$; $|\lambda_2| = 0,323$ y $\lambda_3 = 0,664$.

Especies aisladas y alqueno adsorbido

Los cambios topológicos más importantes que se observan con la adsorción del alqueno sobre el catalizador, son la presencia de un camino de enlace que conecta al átomo H_a de la zeolita con la nube π del alqueno y la disminución de la densidad electrónica en los PCE de los enlaces C_a-C_b y O_4-H_a . Estos resultados están de acuerdo con el alargamiento de estos enlaces informado por Boronat y colaboradores (Boronat y col., 2004). También se observa una leve disminución en los valores de $\nabla^2\rho_b$, ε , $|\lambda_1/\lambda_3$, y G_b/ρ_b . Con respecto a las especies aisladas, la redistribución electrónica que acompaña a la formación del complejo π muestra que el enlace C_a-C_b mantiene sus características de doble enlace ($\rho_b = 0,3439$ u.a. y $\varepsilon = 0,3409$).

Como se expresó previamente, la distancia C-C se incrementa ligeramente en 0,007 Å (1,330 Å en **1** a 1,337 Å en **3**) y se observa una disminución de la densidad electrónica de 0,0044 u.a. en el PCE, ésta es acompañada por una disminución en el valor de la elipticidad. Respecto a la interacción $H_a \cdots \pi$, las propiedades topológicas en el PCE correspondiente muestran que la misma corresponde a una interacción de capa cerrada y constituye un claro indicador de la formación del complejo $O-H \cdots \pi$. Por otra parte es necesario enfatizar que los valores de ρ_b (0,020 u.a.) son mayores que los reportados por Novoa (Novoa y Mota, 2000), para otras interacciones del tipo $O-H \cdots \pi$ (0,011 u.a. para el complejo C_2H_4/H_2O y 0,007 u.a. para el complejo C_6H_6/H_2O), esto se analizará en detalle en el capítulo 4. También se observa la aparición de dos interacciones del tipo $C-H \cdots O$, donde los dos átomos de hidrógeno de la olefina, se orientan de manera que interactúan débilmente con los oxígenos del agregado zeolítico, estabilizando adicionalmente al alqueno adsorbido. Los valores de las propiedades topológicas locales en los PCE de dichas interacciones indican características de interacciones de capa cerrada, sin embargo, muestran valores bajos de ρ_b (0,004 u.a. y 0,005 u.a.) lo que indica que estas interacciones son mucho más débiles que la $O-H \cdots \pi$.

En el grafo molecular (Figura 3.2a) se observan los caminos de enlace en el alqueno adsorbido. En las interacciones $C-H \cdots O$ y $O_4-H_a \cdots \pi$ se observan largas distancias entre los PCE y los átomos de hidrógeno, las cuales son características de estas interacciones débiles. También es importante resaltar que el camino de enlace entre el átomo H_a y la nube π muestra claramente que el hidrógeno H_a está conectado al centro del camino de enlace C_a-C_b con distancias similares hacia los dos átomos de carbono. Además, las dos

interacciones C–H···O están involucradas en la definición de dos anillos (ver Figura 3.2a) El análisis topológico revela la presencia de dos puntos críticos de anillo o PC (3,+1). Las propiedades topológicas en estos PCA se muestran en la Tabla 3.2b. Los puntos críticos satisfacen la relación de Poincaré-Hopf (Collard y Hall, 1977).

Tabla 3.2b: Propiedades topológicas locales (en u.a.) de la distribución de densidad de carga electrónica calculada en los puntos críticos de anillo para las especies **3–5**.^{a)}

Especie	Anillo	ρ_r	$\nabla^2 \rho_r$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	G_r/ρ_r	$ V_r /G_r$
3	H _a –O ₄ –Al ₃ –O ₆ ···H ₁ –C _a	0,0030	0,0123	0,1677	0,7705	0,6619
	H _a –O ₄ –Al ₃ –O ₂ ···H ₁ –C _b	0,0034	0,0141	0,11794	0,7918	0,6771
4	H _a ···O ₄ –Al ₃ –O ₂ ···C _b –C _a	0,0121	0,0578	0,1963	1,0353	0,8449
5	O ₄ –Al ₃ –O ₂ –C _b –C _a –H ₂	0,0049	0,0223	0,1656	0,8850	0,7160

^{a)} Calculados a nivel B3LYP/6–31++G(d,p).

También es interesante considerar el resultado de las propiedades topológicas en los enlaces Al–O y Si–O. En el agregado zeolítico aislado, el análisis de la densidad electrónica en los PCE en la región formada por los átomos vecinos al oxígeno protonado (denotado O₄) muestra algunos hechos que caracterizan y diferencian el sitio ácido. Si comparamos las propiedades de los enlaces Al₃–O₄/Si₅–O₄ respecto de los otros enlaces Al–O/Si–O de la red del catalizador, se puede ver que tanto los valores de densidad como de Laplaciano son menores, indicando que la distribución electrónica en el cluster de zeolita protonada debilita los enlaces sobre el sitio ácido. Estos valores de densidad y Laplaciano ($\rho_b = 0,0510$ u.a. y $0,1031$ u.a. y $\nabla^2 \rho_b = 0,3445$ u.a. y $0,6566$ u.a. respectivamente) están en línea con los parámetros geométricos reportados en la Tabla 3.1.

Por otra parte se observa una redistribución de la densidad electrónica en todos los enlaces Al–O y Si–O cuando se forma el complejo π , siendo notable un suave incremento de los valores ρ_b y $\nabla^2 \rho_b$ en los dos enlaces Al₃–O_{2,4}/Si_{1,5}–O_{2,4} y una menor disminución en los otros dos enlaces Al₃–O_{6,7}/Si_{8,9}–O_{6,7}. Sin embargo en el complejo π los enlaces del sitio ácido igualmente mantienen un valor de densidad menor en estos

PCE (0,054 u.a./0,105 u.a. para $\text{Al}_3\text{-O}_4/\text{Si}_5\text{-O}_4$). Esta situación se invierte al final de la reacción cuando el producto alcóxido se forma, como se mostrará más adelante.

Estado de transición

Estudios previos de Kazansky propusieron que la protonación de una olefina por el hidrógeno ácido del grupo hidroxilo de la zeolita, resulta en la formación de un alcóxido covalente (Kazansky, 1991). En este mecanismo el proceso es concertado y ocurre a través de un estado de transición en el cual la geometría y estructura electrónica del fragmento orgánico se asemeja a un ión carbenio clásico, donde nuevos enlaces se forman, así como otros se rompen o debilitan. Así como la ruptura y formación de enlaces, requiere energía, también la ruptura y formación de enlaces siempre requiere de una *redistribución electrónica*, y en este proceso la naturaleza de las interacciones en las especies intervinientes puede sufrir cambios dramáticos. Por esta razón resulta interesante analizar la información que el análisis AIM puede brindar acerca de la naturaleza de las interacciones presentes en el TS y sobre la manera en que estas interacciones evolucionan en el curso de la reacción.

En el transcurso de la reacción, los valores de densidad en el PCE $\text{C}_a\text{-C}_b$ disminuyen, y se observa un apreciable cambio en la elipticidad que se corresponde con un cambio de hibridación en el modelo orbital ($\text{C}_a\text{-C}_b$ sufre una transición de doble enlace a enlace simple). Esta situación se ve reflejada por los valores de las curvaturas de la densidad electrónica en el PCE, dando como resultado los siguientes valores de elipticidad, $\varepsilon = 0,341$ en el complejo π y $\varepsilon = 0,189$ en el TS. Esto indica que la densidad de carga electrónica se desplaza desde el enlace C-C hacia el protón que se está transfiriendo desde el sitio ácido. La disminución de ρ_b en los PCE $\text{C}_a\text{-C}_b$ y $\text{O}_4\text{-H}_a$ que acompaña la formación del complejo π continua en el estado de transición (de acuerdo con la disminución de las frecuencias vibracionales ν_{CC} y ν_{OH}). Se observa un dramático cambio en las propiedades topológicas locales del enlace $\text{O}_4\text{-H}_a$.

En la formación concertada del TS, el hidrógeno del grupo hidroxilo de la zeolita se aleja del átomo de oxígeno O_4 y protona al átomo de carbono de la olefina, C_a . Los valores de densidad en el PCE $\text{O}_4\text{-H}_a$ disminuyen a menos de la mitad, de 0,3341 u.a. en **3** a 0,1244 u.a. en **4**. Esta disminución de densidad electrónica en el PCE $\text{O}_4\text{-H}_a$ se debe a la disminución en la contracción perpendicular de densidad hacia el camino de enlace en ambas direcciones perpendiculares a la trayectoria de enlace. Esta disminución de curvatura es similar en ambas direcciones. Por otra parte es evidente que

la disminución de densidad en el PCE no se debe a un incremento en la expansión de ρ_b hacia el camino de enlace (asociado con el eigenvalor λ_3), sino al predominio de la expansión ($\lambda_3 = 0,664$) sobre la contracción de la densidad ($|\lambda_1| = 0,329$ y $|\lambda_2| = 0,323$) en la interacción analizada. La relación entre la curvatura perpendicular y paralela al PCE $|\lambda_1|/\lambda_3$, manifiesta los cambios en la topología de la distribución de la densidad electrónica (con valores de 0,496 u.a. en **4**, mientras que en **3** este valor es 1,138 u.a.). Así este valor es 2,3 veces más bajo en el estado de transición que en el etileno adsorbido.

Acompañando el bajo valor de ρ_b , se observa un valor positivo de $\nabla^2\rho_b$ en la interacción $O_4\cdots H_a$ ($\nabla^2\rho_b$ es negativo para el complejo adsorbido, **3**) indicando el cambio de las características en este enlace. Es importante tener presente que el Laplaciano, por tratarse de una propiedad derivada de la densidad (segunda derivada), magnifica las pequeñas variaciones de densidad electrónica en el enlace.

En cuanto al análisis de las densidades de energía, en el PCE del enlace $O_4\cdots H_a$ en el TS respecto al O_4-H_a en el compuesto **3**, se puede observar que los valores de densidad de energía cinética, G_b , son ligeramente mayores (0,070 u.a. en **3** y 0,076 u.a. en **4**). No obstante, los valores de la densidad de energía potencial, V_b , disminuyen marcadamente (4,2 veces más bajos). Como consecuencia de esto, se observan dramáticas diferencias sobre la densidad de energía cinética por unidad de carga G_b/ρ_b , y sobre la relación $|V_b|/G_b$. Así G_b/ρ_b , es aproximadamente 3,0 veces mayor (0,610 u.a. vs. 0,209 u.a.), mientras que $|V_b|/G_b$ es 4,6 veces menor (1,963 u.a. vs. 8,993 u.a.) en el TS respecto a la especie **3**. Esta disminución de la energía potencial en el PCE permite explicar el cambio de las características del enlace O_4-H_a en el alqueno adsorbido a $O_4\cdots H_a$ en el TS de la reacción de protonación de etileno.

Simultáneamente a la ruptura del enlace O_4-H_a , un nuevo PCE se encuentra entre los átomos H_a y C_a lo que indica la formación de un nuevo enlace, $C_a\cdots H_a$, esto implica que el hidrógeno es compartido por los dos átomos $O_4\cdots H_a\cdots C_1$, encontrándose disordinado. Entonces, es interesante estudiar la naturaleza de la estructura electrónica de este enlace en el TS, donde el hidrógeno se encuentra a la mitad de distancia entre el átomo de oxígeno de la zeolita y el átomo de carbono C_a de la olefina (ver Tabla 3.1). En el grafo molecular (Figura 3.2b) se observa la presencia del nuevo camino de enlace que conecta ambos átomos, de acuerdo a lo explicado previamente. Este PCE $C_a\cdots H_a$ está localizado a 0,886 Å del átomo C_a y a 0,410 Å del átomo H_a . En este nuevo enlace,

el valor de densidad (0,161 u.a.) es menor y el de $\nabla^2\rho_b$ (-0,349 u.a.) es menos negativo que los valores encontrados en los enlaces C–H en la molécula de etileno. En la Tabla 3.2a se observa que los valores de Laplaciano son menos de la mitad de los valores normales para enlaces C–H. Sin embargo, las propiedades topológicas en el PCE $C_a\cdots H_a$ concuerdan con los valores usuales de un enlace covalente. No obstante, estos valores hacen posible distinguir las diferencias entre el enlace $C_a\cdots H_a$ y los otros dos enlaces C_a–H del alqueno. De esta manera, se observa que la relación $|\lambda_1/\lambda_3$ es ligeramente inferior que uno y las densidades de energía cinética y potencial son menores, siendo $|V_b|/G_b$ mucho mayor que uno, aunque mas pequeña que en los enlaces C_a–H de la olefina.

En adición, en la Tabla 3.2a se observa que los enlaces C_a–H en relación a los enlaces C_b–H muestran diferencias significativas en sus propiedades topológicas, reflejando el cambio de hibridación de ambos átomos de carbono (de C_(sp2)–H a C_(sp3)–H en el esquema orbital).

Todos estos resultados indican la ruptura del enlace π de la olefina y la formación del ión carbenio en el estado de transición de la reacción de protonación de etileno en zeolitas. Siguiendo el mecanismo concertado, en la región del sitio ácido, se observa una redistribución electrónica y la naturaleza de los enlaces muestran características importantes: el enlace $O_4\cdots H_a$ pierde sus características de interacción de capa compartida y adquiere características de capa cerrada, indicando que se está rompiendo, mientras que el enlace $C_a\cdots H_a$ que se está formando muestra características de interacción de capa compartida.

Por otra parte, el átomo de carbono C_b deficiente en electrones, interactúa con un átomo de oxígeno vecino al sitio ácido, encontrándose un nuevo PCE correspondiente a la formación de un nuevo enlace $C_b\cdots O_2$, esto se visualiza claramente en la Figura 3.2b. Las propiedades topológicas de este PCE indican una débil interacción electrostática o enlace iónico (valor bajo de $\rho_b = 0,050$ a.u. y $|\lambda_1/\lambda_3 \ll 1$) con $\nabla^2\rho_b$ positivo y $E_{e(b)}$ negativo y cercano a cero. La distancia $C_b\cdots O_2$ en **4** es significativamente mayor que en **3** (2,121 Å). Esto también indica que la interacción entre el átomo de carbono cargado positivamente y el átomo de oxígeno del sitio básico no es suficientemente fuerte en el TS. La ligera ganancia de densidad de energía potencial frente a densidad de energía cinética en el PCE indica un pequeño grado de covalencia en este nuevo enlace, ($E_{e(b)} < 0$).

En resumen, los parámetros AIM para las interacciones $C_b \cdots O_2$ y $H_a \cdots O_4$ en el estado de transición, muestran que las mismas no son puramente electrostáticas, sino que presentan cierto carácter covalente.

Otros significativos cambios observados en la topología de $\rho(r)$, en el TS, se refieren a los enlaces Al–O₂/Al–O₄ (involucrados respectivamente en el sitio ácido y básico de la zeolita). En la zeolita aislada los valores de ρ_b para los enlaces Al–O₂ y Al–O₄, son 0,091 u.a. y 0,051 u.a. respectivamente, en cambio en el TS el valor de ρ_b en el enlace Al–O₂ aumenta mientras que disminuye en el enlace Al–O₄ (0,076 u.a. y 0,072 u.a.). Similares cambios se observan para los valores de $\nabla^2\rho_b$, como resultado en el estado de transición ambos enlaces se asemejan entre sí (perdiendo sus características relativas a sitio ácido y sitio básico).

Producto alcóxido

En esta etapa, se espera una fuerte transferencia de carga desde los pares libres del átomo de oxígeno hacia el n^*C_b y que el débil enlace C–O formado en el estado de transición se refuerce y acorte. Como es de esperar, la distribución topológica de la densidad electrónica en el PCE C_b –O₂ muestra significativas diferencias en los compuestos **4** y **5**. En el alcóxido, la densidad de carga entre los núcleos de C_b y O₂ aumenta, transformando esta interacción en un enlace covalente o interacción de capa compartida, en el cual el Laplaciano toma valores negativos. En adición, las densidades de energía cinética y potencial aumentan, pero el mayor incremento es en la energía potencial. De acuerdo con estos resultados la relaciones $|\lambda_1/\lambda_3$ y G_b/ρ_b también muestran un incremento. Entonces la densidad de carga se acumula entre ambos átomos y el producto alcóxido se estabiliza. Asimismo, se encuentra una interacción entre el oxígeno, O₄ y un átomo de hidrógeno de la olefina (denotada como $H_2 \cdots O_4$ en la Tabla 3.2a), la misma presenta características de capa cerrada ($\rho_b = 0,006$ u.a.; $\nabla^2\rho_b = 0,021$ u.a. y $|V_b|/G_b < 1$) y otorga una estabilización adicional al alcóxido.

De acuerdo a la teoría AIM, las interacciones atómicas provienen de un balance entre las energías cinéticas y potencial, o en otras palabras de un balance entre la concentración de la densidad de carga a lo largo del camino de enlace que une los núcleos y la expansión paralela de ρ con la densidad concentrada separadamente en cada una de las cuencas atómicas (Bader, 1990). Entonces, si el Laplaciano es negativo, la contracción a lo largo de la trayectoria de enlace mostrará una ganancia local en la energía potencial debido al incremento de la densidad de carga que es compartida por

ambos átomos. Por otro lado, el PCE $O_4 \cdots H_a$ no se encuentra en el producto alcóxido, reflejando la ruptura del débil enlace presente en el TS entre los átomos O_4 y H_a ; en consecuencia el H_a se ha transferido completamente.

En una interacción de capa compartida, la densidad electrónica se acumula y concentra a lo largo del camino de enlace entre los núcleos. Sin embargo es importante resaltar que el grado de acumulación de la densidad de carga en el PCE correspondiente al enlace C_b-O_2 (medido por el valor de ρ_b), así como la concentración de la densidad (medido por el valor de $\nabla^2\rho_b$) son menores respecto a otros enlace C–O tomados como referencia (ej. en metanol $\rho_b = 0,2600$ u.a.; $\nabla^2\rho_b = -0,5364$ u.a.; $E_{e(b)} = -0,3711$) indicando que el enlace está mas debilitado (Bader, 1990; Popelier, 2000).

Recientemente, Pakiari y Eskandari establecieron otro criterio para definir el carácter covalente de un enlace (Pakiari y Eskandari, 2006). A lo largo del camino de enlace de un enlace covalente debe haber una región continua del espacio, incluyendo la región de valencia de los átomos interactuantes, en la cual el Laplaciano es negativo (Koritsanszky, 2001). Si no, si la región de valencia de los átomos está separada por una región en la cual el Laplaciano es positivo, es necesario considerar una contribución de interacción electrostática (capa cerrada), aunque $E_{e(b)}$ y $\nabla^2\rho_b$ son negativos en el PCE (ver diferencias en los mapas de relieve mas adelante)

Por otra parte en el fragmento catalítico, en comparación a los cambios observados en el TS, los enlaces $Al-O_2/Al-O_4$ emergen con diferentes características. Esto es, una disminución/aumento de los valores de ρ_b y $\nabla^2\rho_b$ en el PCE, esto significa que estos enlaces presentan en el alcóxido una tendencia opuesta a la que muestran en el complejo adsorbido.

3.3.3. Análisis de las propiedades del Laplaciano de $\rho(r)$

Las Figuras 3.4, 3.5 y 3.6 muestran los mapas de relieve y de contorno de $-\nabla^2\rho(r)$ para los compuestos **3**, **4** y **5** involucrados en la reacción de protonación. Se muestran también los PC seleccionados (3,-3) o máximos de concentración de carga en la capa de valencia (CCCV) de $-\nabla^2\rho(r)$. En la Tabla 3.3 se informan los valores correspondientes a estos máximos.

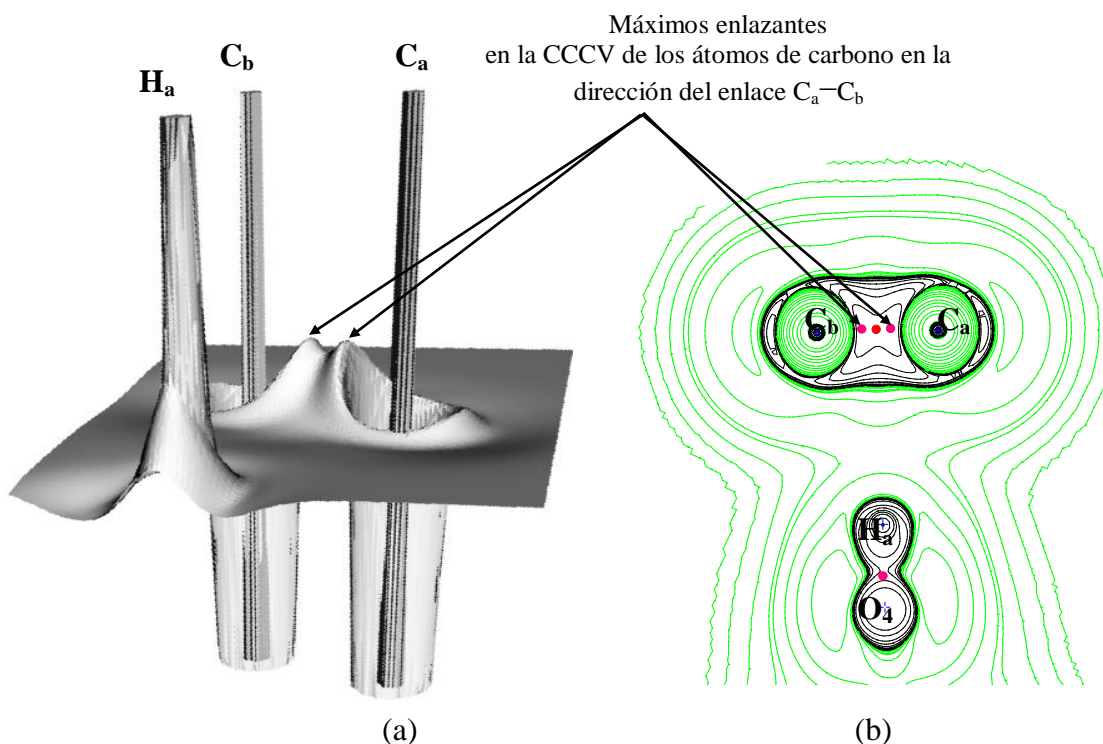


Figura 3.4: (a) Mapa de relieve y (b) Mapa de contorno de $-\nabla^2\rho(r)$ para el complejo π , en el plano que contiene a los átomos $C_a-C_b\cdots H_a$ (el átomo de oxígeno se encuentra fuera del plano). Los contornos de color negro definen regiones de concentración de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(r) < 0$ y los contornos de color verde definen regiones de disminución de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(r) > 0$. Los contornos del Laplaciano aumentan y disminuyen desde un contorno cero, siguiendo en 0,001 u.a., continuando en pasos de $\pm 2 \times 10^{-n}$, $\pm 4 \times 10^{-n}$, $\pm 8 \times 10^{-n}$, con n desde 3 e incrementándose por unidad.

En la Figura 3.4-a se muestra el mapa de relieve de $-\nabla^2\rho(r)$ para el complejo adsorbido en el plano que contiene a los átomos C_a , C_b , H_a . En la misma, se observa sobre cada átomo de carbono la concentración de carga de la capa externa o capa de valencia y la concentración de carga de la capa interna o capa del carozo “core”. También, se observa la presencia de un máximo correspondiente a la posición del núcleo del átomo de hidrógeno, H_a . En el camino de enlace C_a-C_b , se observan los dos PCs (3,-3) o máximos enlazantes correspondientes a la capa de valencia de cada átomo de carbono, con valores de $-\nabla^2\rho(r) = 1,253$ y $1,252$ u.a. indicando que mantienen su simetría original respecto a $\mathbf{1}$ (ver Tabla 3.3). Esto es una evidencia adicional de que el átomo H_a está interactuando simétricamente con ambos átomos de carbono en el

compuesto **3**. La Figura 3.4-b muestra los mapas de contorno del Laplaciano $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ para el mismo plano considerado en la Figura 3.4-a, se observa que el PCE $H_a\cdots\pi$ yace en una zona de disminución de la densidad electrónica, esto es en una región de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, indicando una interacción de capa cerrada.

Tabla 3.3: Caracterización de máximos enlazantes de concentración de carga en la capa de valencia de $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en u.a., para átomos y direcciones seleccionadas en las especies **1-5**.^{a) b)}

Átomo	Dirección	Especie	$-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$
C _a	Hacia C _b	1	1,267
		3	1,253
		4	1,046
		5	0,940
	Hacia H _a	3	No se encuentra
		4	0,733
5		1,164	
C _b	Hacia C _a	1	1,267
		3	1,252
		4	1,362
		5	1,159
	Hacia O ₂	3	No se encuentra
		4	No se encuentra
		5	0,374 ^{c)}
O ₄	Hacia H _a	2	2,804
		3	3,045
		4	No se encuentra
		5	No se encuentra

a) Las especies **1-5** que intervienen en la reacción de protonación de etileno corresponden a: etileno, **1**; agregado de zeolita, **2**; complejo π o alqueno adsorbido, **3**; estado de transición **4**; y producto alcóxido **5**; respectivamente.

b) Calculados a nivel B3LYP/6-31++G(d,p).

c) El valor correspondiente de $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ del átomo de carbono en la dirección al átomo de oxígeno en el enlace C-O en la molécula de etanol es de 0,614 u.a.

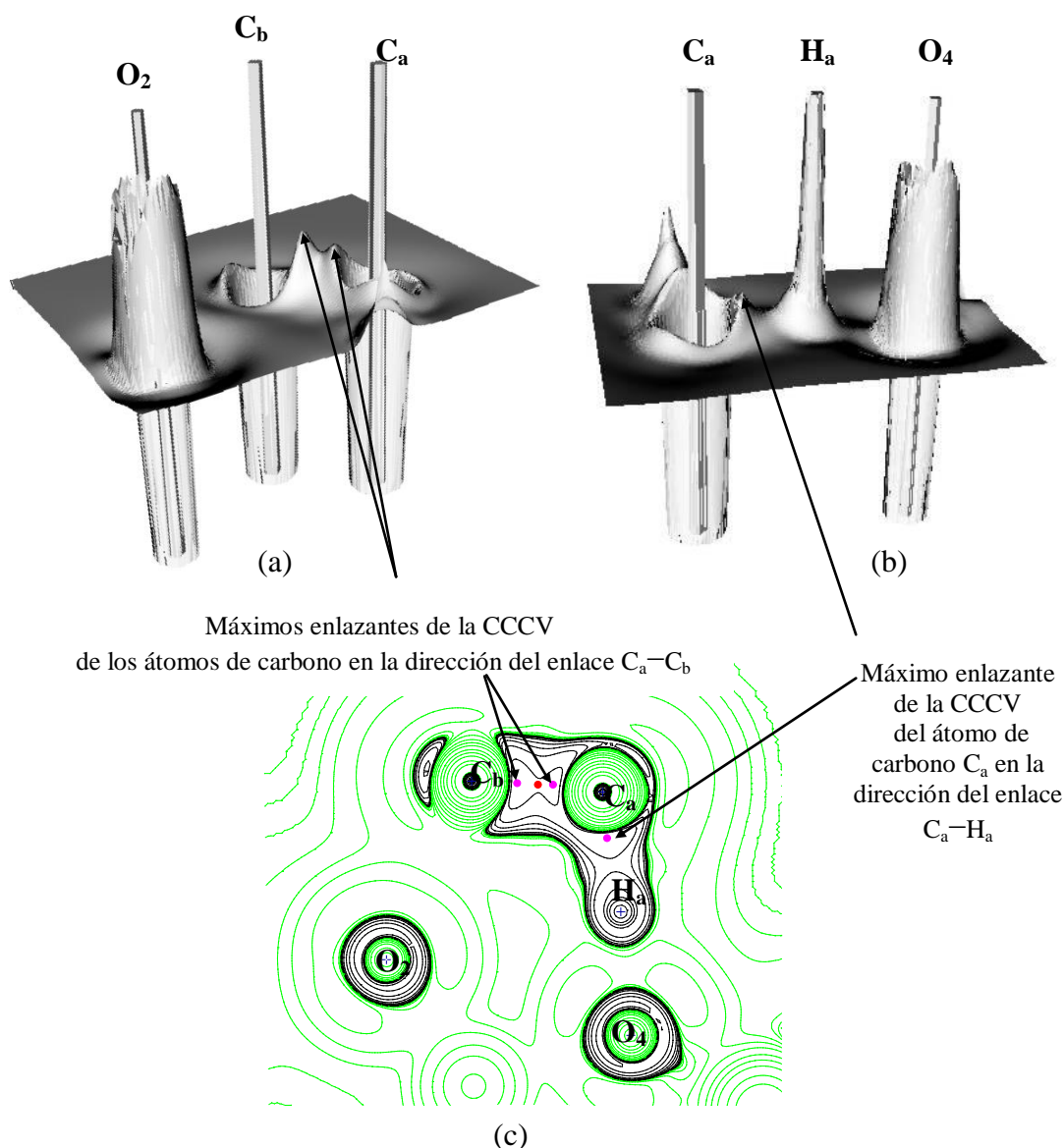


Figura 3.5: Mapa de relieve de $-\nabla^2\rho(r)$ para el TS, (a) en el plano que contiene a los átomos O_2 , C_a , C_b ; (b) en el plano que contiene a los átomos $O_4\cdots H_a\cdots C_a$ y (c) Mapa de contorno de $-\nabla^2\rho(r)$ en el plano que contiene a los átomos C_a , C_b , H_a . Los contornos de color negro definen regiones de concentración de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(r) < 0$ y los contornos de color verde definen regiones de disminución de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(r) > 0$. Los contornos del Laplaciano aumentan y disminuyen desde el contorno cero, siguiendo en 0,001 u.a. y luego en pasos de $\pm 2 \times 10^{-n}$, $\pm 4 \times 10^{-n}$, $\pm 8 \times 10^{-n}$, con n desde 3 e incrementándose por unidad.

Las Figuras 3.5-a y 3.5-b muestran los mapas de relieve de $-\nabla^2\rho(r)$ para el estado de transición en el plano que contiene a los átomos O_2 , C_a , C_b y O_4 , H_a , C_a respectivamente.

La redistribución electrónica que sufren los átomos al formarse el TS se refleja claramente en los mapas de relieve de $-\nabla^2\rho_b$. En el plano O_2, C_a, C_b , la asimetría observada en los máximos de concentración de la CCCV de ambos carbonos en la dirección del enlace C_a-C_b , refleja la pérdida de simetría del enlace C_a-C_b en el TS. Los valores de estos máximos perturbados son 1,046 u.a. para C_a y 1,362 u.a. para C_b (ver Tabla 3.3). Se destaca también, la presencia de una curvatura poco pronunciada entre los átomos O_2 y C_b , no encontrándose el PC (3,-3) en la CCCV del átomo C_b en la dirección al O_2 .

En el plano O_4, H_a, C_a , Figura 3.5-b, se observa la presencia del PC (3,-3) del átomo C_a en dirección al átomo H_a , mientras que se observa una superficie plana de Laplaciano de la densidad electrónica en la dirección $H_a\cdots O_4$. En el mapa de contorno de Laplaciano, Figura 3.5-c, se observa claramente que la interacción $C_b\cdots O_2$ cae en una zona de disminución de carga electrónica, el carbono C_b presenta un hueco o zona de disminución de carga, orientada hacia la zona de concentración de carga del O_2 en la dirección del insipiente enlace $C_b\cdots O_2$.

En la Figura 3.6-a., se observa el mapa de relieve de $-\nabla^2\rho(r)$ para el producto alcóxico en el plano que contiene a los átomos O_2, C_b, C_a . La Figura 3.6-b muestra el mapa de contorno de $-\nabla^2\rho(r)$, para el mismo plano O_2, C_b, C_a . Se destaca la presencia un máximo enlazante en la CCCV del átomo C_b en dirección al O_2 . La presencia de este punto crítico (3, -3) en la topología de $-\nabla^2\rho(r)$ es un claro indicador de la formación del enlace C_b-O_2 . En esta “particular situación enlazante”, en la capa de valencia del oxígeno y en la dirección de la línea de interacción se encuentra un PC (3, -1) en la topología de $-\nabla^2\rho(r)$, en lugar del (3, -3). Este PC (3, -1) es un máximo en la línea que conecta el carbono con el oxígeno pero un mínimo en las direcciones perpendiculares a este. La magnitud de $-\nabla^2\rho(r)$ en este punto de ensilladura es menor que el máximo enlazante del C_b en la dirección O_2 como se observa en el mapa de relieve. Esto indica que a pesar de que el átomo de oxígeno es más electronegativo que el carbono, en esta situación química el carbono se encuentra más deficiente en electrones y por lo tanto actúa como el electrófilo. En ambas figuras también se observa también el máximo nuclear de otro átomo de hidrógeno (enlazado a C_a) que se encuentra ligeramente fuera del plano.

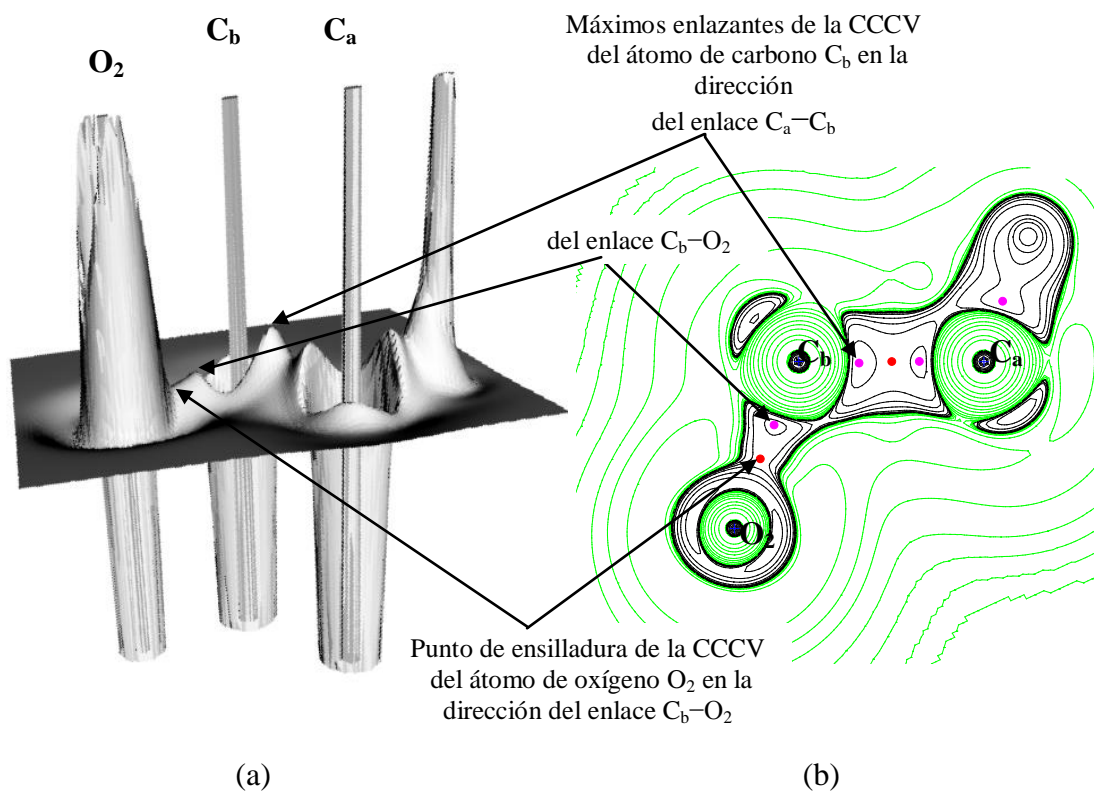


Figura 3.6: (a) Mapa de relieve de $-\nabla^2\rho(r)$ para el alcóxido en el plano que contiene a los átomos C_a , C_b , O_2 ; (b) Mapa de contorno de $-\nabla^2\rho(r)$ en el plano que contiene a los átomos C_a , C_b , O_2 . Los contornos de color negro definen regiones de concentración de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(r) < 0$ y los contornos de color verde definen regiones de disminución de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(r) > 0$. Los contornos del Laplaciano aumentan y disminuyen desde el contorno cero, siguiendo en 0,001 u.a. y luego en pasos de $\pm 2 \times 10^{-n}$, $\pm 4 \times 10^{-n}$, $\pm 8 \times 10^{-n}$, con n desde 3 e incrementándose por unidad.

Como se mencionó anteriormente, el efecto de la carga positiva que aparece sobre el C_b (similar a ion carbenio) en el mecanismo concertado para la reacción de protonación de etileno, se aprecia también en los mapas de relieves de $-\nabla^2\rho(r)$. Si analizamos los máximos enlazantes de la CCCV de ambos carbonos, involucrados en el enlace C_a-C_b en el estado de transición, se observa que la mayor magnitud de $-\nabla^2\rho(r)$ corresponde al máximo enlazante del átomo C_b en la dirección del enlace con C_a . Este resultado concuerda con el desplazamiento de la concentración de carga hacia el átomo más positivamente cargado que se observa en el mapa de relieve (Lobayan y col., 2005).

3.3.4. Propiedades atómicas integradas sobre la cuenca atómica.

En la Tabla 3.4, se muestran las propiedades atómicas integradas en los átomos seleccionados involucrados en el sitio de reacción. Se analizan las siguientes propiedades atómicas: población electrónica, $N_{(\Omega)}$, de la cual la carga neta atómica, $q_{(\Omega)}$, se puede calcular como $Z_{\Omega} - N_{(\Omega)}$, siendo Z_{Ω} la carga nuclear del átomo; la energía atómica, $E_{(\Omega)}$; el volumen atómico, $v_{(\Omega)}$, y el primer momento de la distribución de carga, $M_{(\Omega)}$. Esta última propiedad mide la extensión y dirección de la polarización dipolar sufrida por la densidad atómica.

En el curso de la reacción, los cambios en las propiedades son analizadas teniendo en cuenta la diferencia de la propiedad atómica en cuestión en el TS respecto al complejo adsorbido, $\Delta_{(TS-Ads)}$, y en el producto alcóxido respecto al TS, $\Delta_{(Alc-TS)}$.

Al comienzo de la reacción en el complejo adsorbido, la población electrónica de los átomos C_a y C_b son similares. Los volúmenes atómicos, la energía electrónica y la polarización dipolar no varían significativamente respecto a las especies aisladas. Al formarse el TS, los cambios en la distribución electrónica que tienen lugar sobre los enlaces σ y π son claramente reflejados por los cambios en las propiedades atómicas. El enlace C_a-C_b sufre una transición desde enlace doble a simple. Por lo tanto, la densidad de carga electrónica se desplaza hacia el átomo de carbono enlazado al protón electrofílico que está siendo transferido desde el sitio ácido. La formación del estado de transición iónico, por un mecanismo concertado, es reflejado en las cargas atómicas, en el entorno ($O_4 \cdots H_a \cdots C_a - C_b \cdots O_2$) las cargas atómicas toman los valores de: $-1,543$ u.a., $+0,411$ u.a., $-0,114$ u.a., $+0,117$ u.a. y $-1,541$ u.a. De acuerdo con el mecanismo iónico propuesto, estos resultados muestran que ambos carbonos tienen cargas opuestas, el hidrógeno tiene una importante carga positiva y los átomos de oxígeno tienen cargas negativas similares.

Tabla 3.4: Propiedades atómicas integradas de los átomos seleccionados en las especies 3, 4, y 5 calculados a nivel B3LYP/6-31++G(d,p).^{a, b)}

Átomo	Especie	$N_{(\Omega)}$	$E_{(\Omega)}$	$q_{(\Omega)}$	$v_{(\Omega)}$	$ M_{(\Omega)} $
C _a	3	6,037	-37,8547	-0,037	93,94	0,077
	4	6,114	-37,9077	-0,114	81,02	0,313
	5	5,923	-37,8207	+0,077	69,11	0,090
C _b	3	6,038	-37,8562	-0,038	93,71	0,080
	4	5,883	-37,8018	+0,117	71,98	0,190
	5	5,545	-37,5915	+0,455	52,91	0,537
H _a	3	0,369	-0,3159	+0,631	15,75	0,146
	4	0,589	-0,4157	+0,411	17,73	0,024
	5	1,011	-0,6254	-0,011	51,06	0,137
O ₂	3	9,675	-75,5691	-1,675	146,09	0,233
	4	9,541	-75,5026	-1,541	116,75	0,472
	5	9,418	-75,5778	-1,418	95,01	0,327
O ₄	3	9,513	-75,6108	-1,513	118,30	0,180
	4	9,543	-75,5464	-1,543	120,49	0,370
	5	9,675	-75,5717	-1,675	145,42	0,205
O ₆	3	9,676	-75,5719	-1,676	146,89	0,200
	4	9,673	-75,5675	-1,673	147,08	0,185
	5	9,674	-75,5721	-1,674	144,86	0,201
O ₇	3	9,671	-75,5693	-1,671	139,83	0,293
	4	9,674	-75,5710	-1,674	147,12	0,198
	5	9,666	-75,5696	-1,666	135,79	0,307
Al ₃	3	10,437	-241,8257	+2,563	26,61	0,024
	4	10,440	-241,8253	+2,560	25,98	0,010
	5	10,440	-241,8304	+2,560	26,62	0,022
Si ₁	3	11,015	-288,7925	+2,985	34,91	0,093
	4	11,038	-288,8066	+2,962	35,51	0,091
	5	11,062	-288,7947	+2,938	36,04	0,099
Si ₅	3	11,055	-288,8006	+2,945	36,30	0,107
	4	11,039	-288,8022	+2,961	36,18	0,096
	5	11,015	-288,7882	+2,985	34,91	0,094

^{a)} Población electrónica atómica, $N_{(\Omega)}$, energía atómica, $E_{(\Omega)}$, carga atómica neta, $q_{(\Omega)}$, volumen atómico integrado a un valor externo de densidad de 0.001 u.a., $v_{(\Omega)}$, y momento dipolar atómico, $|M_{(\Omega)}|$ (todos los valores están expresados en u.a.)

^{b)} Para M 1 u.a.= $8,479 \times 10^{-30}$ C m, para energía, 1 u.a.= $2,625 \times 10^{-3}$ kJ mol⁻¹ = 627,51 kcal mol⁻¹

Los átomos que se ven mas afectados en su población atómica cuando pasan desde el complejo adsorbido al estado de transición (la diferencia absoluta es mayor que 0.02 e) son: C_b que pierde 0,155 e , H_a que gana 0,220 e y O_4 que gana 0,030 e luego de compartir su hidrógeno con el átomo C_a . El átomo de carbono C_a experimenta un suave incremento en su población (0,077 e), y por lo tanto se torna 3,5 veces mas negativo luego de la protonación (de $q_{(\Omega)} = -0,037$ u.a. en el complejo adsorbido a $-0,114$ u.a. en el TS). Este átomo incrementa su población atómica extrayendo electrones del átomo vecino C_b (ruptura del doble enlace), forzando al carbono electropositivo ($q_{(\Omega)} = +0,117$ u.a. en el TS) a soportar el incremento de carga positiva sobre el átomo O_2 (sitio básico). Así, el átomo de oxígeno del sitio básico pierde 0,134 e . En otras palabras, la desestabilización del estado de transición está principalmente localizada en los átomos ionizados y sus átomos vecinos. También, como consecuencia del aumento de la población electrónica, los átomos H_a y C_a se estabilizan, pero el carbono C_b y ambos átomos de oxígeno, del sitio ácido y básico, se desestabilizan en el TS.

Se debe tener en cuenta que en esta nueva situación, ambos átomos de carbono comparten una nueva superficie interatómica, por un lado la superficie interatómica entre el átomo C_a con el H_a que está siendo transferido desde el sitio ácido y por otro lado, la superficie interatómica entre el átomo C_b con el oxígeno del sitio básico. En ambos carbonos se aprecia una importante disminución de volumen ($\Delta V_{(\Omega)} (TS-Ads) = -12,92$ u.a. en C_a y $-21,73$ u.a. en C_b) y aumento del primer momento ($\Delta |M_{(\Omega)}|_{(TS-Ads)} = 0,236$ u.a. en C_a y $0,109$ u.a. en C_b). El primer efecto es más notable en el átomo C_b y el segundo sobre el átomo C_a . Las variaciones de volumen sobre los átomos H_a y O_4 son ligeramente significativas, pero la mayor disminución de volumen atómico se observa en el átomo de oxígeno del sitio básico ($\Delta V_{(\Omega)} (TS-Ads) = -29,33$ u.a.). Este átomo así como el átomo C_a muestran el mayor incremento del primer momento ($\Delta |M_{(\Omega)}|_{(TS-Ads)} = 0,239$ u.a. en O_2 y $0,236$ u.a. en C_a).

La situación nuevamente cambia cuando se forma el producto alcóxido. Algunos de los cambios presentes al formarse el TS siguen la misma tendencia pero son mas pronunciados, por ejemplo, la pérdida de población electrónica en el átomo O_2 y el incremento de la misma en los átomos O_4 y H_a . Acompañando la formación del enlace C_b-O_2 ambos carbonos sufren una redistribución electrónica en el producto alcóxido, observándose una notable disminución del volumen del átomo C_b y una menor disminución de la población electrónica. Este efecto es mínimo en el átomo C_a y

muestra la diferencia entre ambos carbonos. En esta situación el carbono C_a está enlazado a tres hidrógeno, mientras que el C_b está enlazado a dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Como se expresó anteriormente, estas disminuciones/incrementos de $N_{(\Omega)}$ son acompañadas por importantes disminuciones/incrementos en el volumen atómico. En consecuencia se observa que los átomos O_2 ($v_{(\Omega)} = 95,01$ u.a.; $\Delta v_{(\Omega)} (Alc-TS) = -21,74$ u.a.); C_b ($v_{(\Omega)} = 52,91$ u.a.; $\Delta v_{(\Omega)} (Alc-TS) = -19,06$ u.a.) y C_a ($v_{(\Omega)} = 69,11$ u.a.; $\Delta v_{(\Omega)} (Alc-TS) = -11,91$ u.a.) se tornan muy compactos en el alcóxido debido a una contracción de volumen (en el siguiente orden $O_2 > C_b \gg C_a$). En comparación a esta situación los átomos H_a y O_4 se tornan mas difusos por expansión de su volumen, es decir se observa un importante incremento de población y volumen atómico en el H_a ($N_{(\Omega)} = 1,011$ u.a.; $\Delta N_{(\Omega)} (Alc-TS) = 0,422$ u.a. y $v_{(\Omega)} = 51,06$ u.a.; $\Delta v_{(\Omega)} (Alc-TS) = 33,33$ u.a.). Esto también tiene lugar en el oxígeno O_4 pero con una magnitud menor ($v_{(\Omega)} = 145,42$ u.a.; $\Delta v_{(\Omega)} (Alc-TS) = 24,94$ u.a.). Las propiedades atómicas del átomo de H_a en el producto alcóxido exhiben las características de un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo de carbono sp^3 .

Por otra parte la estabilización del alcóxido se refleja en los valores de $E_{(\Omega)}$; se observa un importante aumento de la estabilidad en los átomos H_a y O_2 como así también un ligero aumento en el átomo O_4 . Esta estabilización atómica es acompañada por una disminución de la polarización dipolar en los dos últimos átomos.

Finalmente en el curso de la reacción los átomos de Si y Al muestran pequeñas variaciones en sus propiedades atómicas. Similar situación se observa en los oxígenos O_6 y O_7 .

3.3.5. Análisis de los orbitales naturales de enlace. NBO

En la Tabla 3.5 se muestran las cargas naturales (q) obtenidas por el análisis poblacional natural (NPA). Los resultados obtenidos a lo largo de la reacción muestran la misma tendencia que las cargas $q_{(\Omega)}$ obtenidas por AIM. Se observa que las magnitudes de las cargas negativas q_{O_2/O_4} y las cargas positivas q_{Si_1/Si_5} disminuyen/aumentan desde el etileno adsorbido, **3**, al producto alcóxido, **5**.

Tabla 3.5: Cargas naturales en las especies **1-5** calculadas a nivel B3LYP/6-1++G(d,p) expresadas en u.a.

Átomo	1	2	3	4	5
C _a	-0,4267		-0,4442	-0,7908	-0,6925
C _b	-0,4267		-0,4460	-0,0635	-0,0890
H _a		+0,5629	+0,5589	+0,4273	+0,2307
O ₂		-1,3637	-1,3615	-1,2502	-0,9758
O ₄		-1,1285	-1,1562	-1,2367	-1,3663
O ₆		-1,3635	-1,3633	-1,3634	-1,3666
O ₇		-1,3587	-1,3612	-1,3633	-1,3614
Al ₃		+2,1866	+2,1940	+2,2044	+2,1998
Si ₁		+1,3108	+1,3161	+1,2785	+1,2565
Si ₅		+1,2462	+1,2576	+1,2822	+1,3182

En el complejo π adsorbido las cargas negativas $qC_{a,b}$ aumentan y la carga positiva qH_a disminuye ligeramente respecto a las especies aisladas, mientras que en el estado de transición, se observa una abrupta separación de carga, reflejando la ruptura del enlace π de la olefina y la formación del ión carbenio. Al mismo tiempo el grado de transferencia del protón se evidencia en la carga qH_a . Como se expresó previamente, el átomo de hidrógeno enlazado al O₄, interactúa con ambos átomos de carbono en la especie **3**; este átomo está di-coordinado en la especie **4**, y en el alcóxido **5** está enlazado al átomo de carbono cargado negativamente, C_a.

Al comparar estos resultados con las cargas obtenidas por AIM, se observa que en el TS la magnitud de las cargas atómicas AIM para los átomos C_a y C_b son similares y de signo opuesto, mientras que en el análisis NPA ambos átomos de carbono muestran diferentes magnitudes (difieren en un orden de magnitud) pero exhiben el mismo signo. Se concluye que las cargas obtenidas por el análisis AIM describen de mejor manera los cambios producidos en el curso de la reacción, comparado con el análisis global NPA.

3.3.6. Evolución de las propiedades locales de $\rho_{(r)}$ durante la reacción de protonación.

Las propiedades topológicas de la densidad electrónica evaluadas en los PCE a lo largo de la coordenada de reacción, IRC, proveen información sobre el proceso de

formación y ruptura de enlaces, como así también respecto a las características de los mismos. Las variaciones en la densidad electrónica y su Laplaciano, así como la elipticidad del enlace y la relación $|V_b|/G_b$ en los PCE se observan en la Figura 3.7. Los valores extremos para complejo π y producto alcóxico son los que se presentaron anteriormente en la Tabla 3.2a.

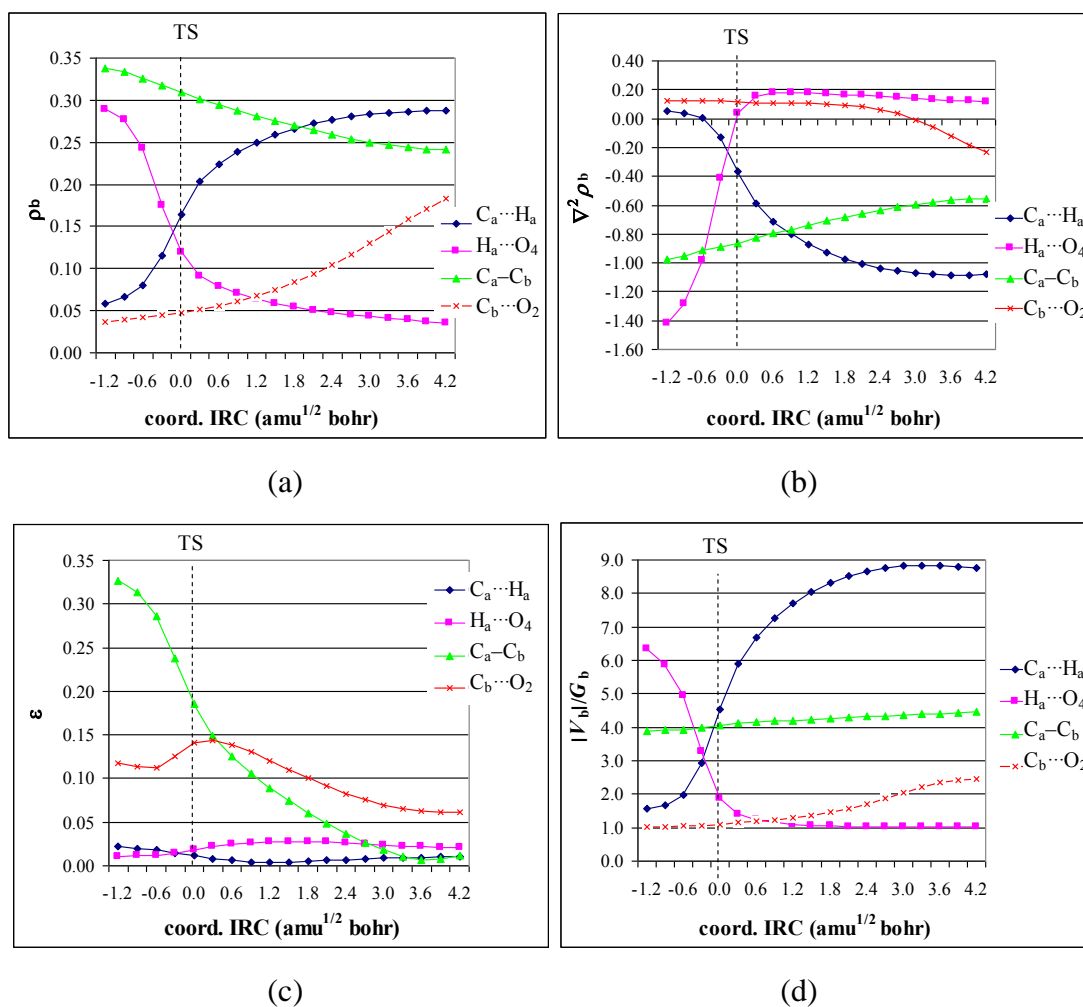


Figura 3.7: Variación de las propiedades topológicas locales: (a) densidad electrónica (b) Laplaciano de la densidad (c) Elipticidad y (d) Relación entre la densidad de energía potencial y la densidad de energía cinética ($|V_b|/G_b$) a lo largo de la coordenada de reacción IRC en los PCE de interés. El TS se localiza en el valor 0.0 de la coordenada de reacción, hacia la izquierda reactivo o complejo π y hacia la derecha producto alcóxico.

Del análisis global de la Figura 3.7 se observa que la mayor velocidad de cambio de las propiedades topológicas locales en los PCE correspondientes a los enlaces $H_a \cdots O_4$ y

$C_a \cdots H_a$ se localiza en la zona comprendida entre $+1,2$ y $-1,2$ $\text{amu}^{-1/2}\text{bohr}$ de la coordenada de reacción.

Del análisis de la variación en los PCE, respecto al enlace $H_a \cdots O_4$ en la Figura 3.7-(a) se observa una abrupta disminución del valor de ρ_b lo que indica que el enlace se debilita a medida que transcurre la reacción, en 7-(b) se observa un abrupto aumento del valor de $\nabla^2\rho_b$ el cual incrementa su valor y cambia de signo en cercanías al TS a una distancia de enlace de $1,34 \text{ \AA}$, esto es indicativo del cambio de naturaleza del enlace. El enlace $H_a \cdots O_4$ pasa de ser una interacción de capa compartida ($\nabla^2\rho_b < 0$) en el reactivo para convertirse en interacción de capa cerrada ($\nabla^2\rho_b > 0$) con débil carácter covalente en el TS mientras que en el producto, ésta interacción ya no se encuentra presente. Un comportamiento opuesto se observa para el enlace $C_a \cdots H_a$ que se está formando; en el PCE del mismo los valores de ρ_b aumentan bruscamente a lo largo de la coordenada de reacción hasta alcanzar un valor constante de $0,28$ u.a. correspondiente a una distancia $C_a \cdots H_a$ de $1,09 \text{ \AA}$. Respecto a los valores de $\nabla^2\rho_b$ se observa que cambia de signo en la coordenada de reacción, Rx, igual a $-0,6 \text{ amu}^{-1/2}\text{bohr}$ equivalente a una distancia de enlace $C_a \cdots H_a$ de $1,55 \text{ \AA}$, en consecuencia el enlace está formándose, el valor negativo de $\nabla^2\rho_b$ refleja la concentración local de la carga electrónica en la región internuclear. Acerca de la relación $|V_b|/G_b$ en la Figura 3.7-(d) se observa que este enlace pasa de ser una interacción de capa cerrada en el complejo π ($|V_b|/G_b = 0,9308$) para convertirse en covalente en el TS ($|V_b|/G_b > 2$) y aumenta su carácter covalente en el producto alcóxido ($|V_b|/G_b = 7,2391$).

Del análisis de la variación de las propiedades topológicas locales en el PCE en el enlace C_a-C_b , se observa una disminución de ρ_b y un leve aumento de $\nabla^2\rho_b$ los cuales varían regularmente durante el transcurso de la reacción. Por otra parte se puede apreciar en la Figura 3.7-(c) una rápida disminución de la elipticidad reflejando el proceso de cambio de hibridación de los carbonos involucrados en este enlace desde reactivo a producto; esto se debe a la ruptura del enlace π de la olefina y al alargamiento del enlace $C-C$. Sin embargo, dicho enlace mantiene su carácter covalente durante todo el transcurso de la reacción.

En la interacción $C_b \cdots O_2$, ausente en el reactivo, se observa un suave aumento de ρ_b a lo largo de la IRC, con valores de $\nabla^2\rho_b > 0$, indicando la débil interacción electrostática entre el oxígeno básico y el carbono deficiente en electrones. En $Rx = 3,0 \text{ amu}^{-1/2}\text{bohr}$ (equivalente a una distancia $C_b \cdots O_2$ de $1,694 \text{ \AA}$) el valor de $\nabla^2\rho_b$ cambia de signo,

indicando que se convierte en una interacción de capa compartida, con carácter covalente. Un análisis mas profundo de la relación $|V_b|/G_b$ evidencia que este enlace en el transcurso de la reacción presenta un carácter intermedio entre capa cerrada y capa compartida dado que la relación $|V_b|/G_b$ se mantiene dentro de un rango de 1 a 2 e incrementa su valor hasta alcanzar un máximo de $\sim 2,4$ en el producto alcóxico lo que le imprime características de “*enlace covalente débil*”.

3.3.7. Evolución de las propiedades atómicas durante la reacción de protonación

En la Figura 3.8 se observa la variación de las propiedades atómicas integradas sobre la cuenca atómica a lo largo de la coordenada de reacción en cinco átomos involucrados en el sitio de reacción. Para el estudio se seleccionaron los átomos mas afectados de acuerdo al analisis realizado de la Tabla 3.4.

Se observa que de los cinco átomos, el hidrógeno acídico que está siendo transferido, H_a , es el más afectado en sus propiedades atómicas integradas. Se observa un aumento brusco del volumen atómico de H_a desde complejo π adsorbido a producto (**3** \rightarrow **5**) mientras que su carga atómica disminuye, lo cual se explica considerando que en el reactivo el átomo H_a comparte su superficie interatomica, SIA, con un átomo de oxígeno electronegativo O_4 , mientras que en el TS comparte su SIA con dos átomos, O_4 y C_a , finalmente al llegar a producto se encuentra unido al átomo C_a donde el carbono es menos electronegativo que el oxígeno. Al pasar de la especie **3** a **5** este átomo se estabiliza dado que su $E_{(\Omega)}$ disminuye.

Las propiedades atómicas a lo largo de la IRC para los átomos de carbono C_a y C_b siguen un modelo de variación diferente. La carga sobre C_b (siempre positiva) aumenta y el volumen atómico disminuye a medida que avanza la reacción, desestabilizándose. En cambio, C_a , desde **3** \rightarrow **5** aumenta su carga negativa notándose en el TS que ambos átomos de carbono poseen similar magnitud pero distinto signo lo que indica el carácter iónico del TS como se expresó anteriormente. En dirección al producto, la carga sobre C_a aumenta hasta volverse positiva (en $R_x = 2.1 \text{ amu}^{-1/2} \text{ bohr}$, a una distancia de $1,103 \text{ \AA}$ de H_a). Respecto a la energía atómica, el átomo C_a se estabiliza próximo al TS y luego, pero en menor medida que el átomo C_b , se desestabiliza a medida que avanza la transferencia del átomo de hidrógeno.

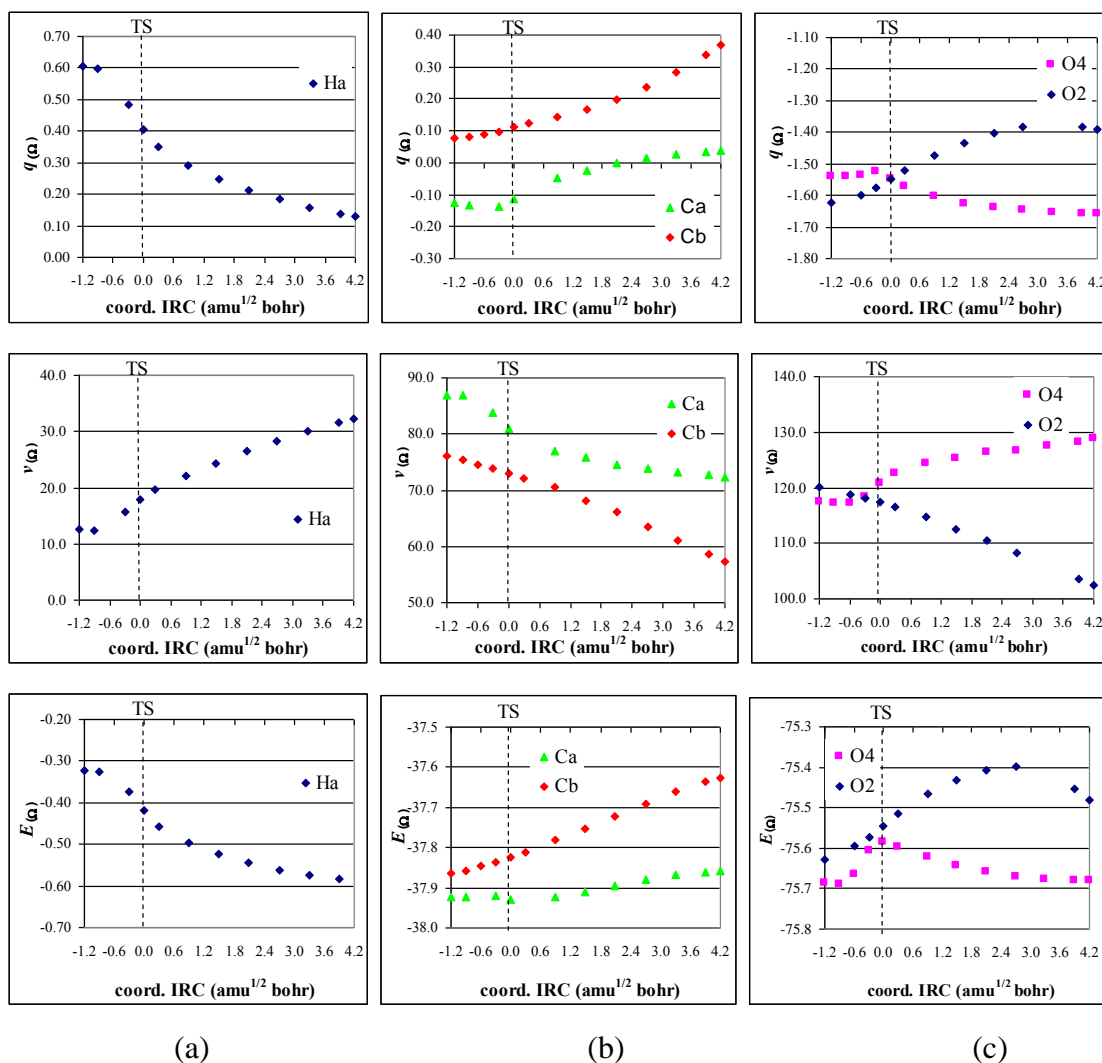


Figura 3.8: Variación en las propiedades atómicas integradas sobre la cuenca atómica (carga atómica, $q_{(\Omega)}$, volumen atómico, $v_{(\Omega)}$ y energía atómica, $E_{(\Omega)}$) en función de la coordenada de reacción en los siguientes átomos involucrados en el sitio de reacción: (a) H_a; (b) C_a y C_b; (c) O₂ y O₄. El TS se localiza en el valor 0.0 de la coordenada de reacción, hacia la izquierda reactivo o complejo π y hacia la derecha producto alcóxico.

Respecto a los dos átomos de oxígeno se observa que durante el transcurso de la reacción sus propiedades atómicas $q_{(\Omega)}$ y $v_{(\Omega)}$ cambian en direcciones opuestas presentando valores similares en el TS, dicho comportamiento es el esperado dado que representan el sitio ácido y básico del mecanismo concertado. Respecto a sus valores energéticos, el átomo de oxígeno O₄ se desestabiliza a medida que transfiere al átomo H_a, luego a partir del TS, se va estabilizando lentamente. En el sitio básico el átomo de oxígeno O₂ primero se desestabiliza a consecuencia de la interacción con el carbono deficiente en electrones y luego se estabiliza al iniciarse la formación del enlace C_b-O₂.

3.4. Conclusiones y perspectivas

En este capítulo se realizó un estudio topológico de las especies involucradas en la reacción de protonación de etileno catalizada por zeolitas ácidas, representadas por un agregado T5–OH. Se estudian propiedades de reactivos, estado de transición y producto de la reacción, así como la evolución de las propiedades electrónicas a lo largo de la coordenada de reacción.

Todas las características topológicas manifiestan el carácter bifuncional del sitio catalítico en la zeolita protonada. En presencia de etileno, el hidrógeno ácido de la zeolita protonada actúa como un verdadero electrófilo sobre la nube π de la olefina.

Los grafos moleculares obtenidos para las diferentes especies revelan la existencia de varias interacciones entre el alqueno y la zeolita. Inicialmente el átomo de hidrógeno ácido se encuentra enlazado por medio de un camino de enlace corto al átomo O_4 en la especie aislada (sitio ácido). En el etileno adsorbido, **3**, este camino de enlace se alarga y un nuevo camino de enlace emerge con dirección al centro del enlace C_a-C_b ; luego en el TS, el átomo de hidrógeno se encuentra enlazado al mismo tiempo a los átomos C_a y O_4 mediante dos largos caminos de enlace, y finalmente en **5** el hidrógeno se encuentra solo enlazado al átomo C_a indicando que ha sido transferido totalmente. En la región del sitio básico, un camino de enlace une el átomo C_b cargado positivamente de la molécula de alqueno con el oxígeno básico de la zeolita en la especie **4** y este camino de enlace se acorta en **5**.

El análisis de los parámetros topológicos en los PCE de los caminos de enlace $O_4 \cdots H_a$ y $C_a \cdots H_a$ en el TS, muestran que el átomo de hidrógeno del sitio ácido de la zeolita protonada está conectado al átomo de carbono por un enlace covalente con cierto carácter de interacción electrostática y al átomo de oxígeno por una interacción de capa cerrada con cierta contribución de carácter covalente. En conclusión, en el estado de transición las interacciones dominantes son *parcialmente electrostáticas y parcialmente covalentes* en naturaleza. La contribución covalente aumenta a medida que la concentración y acumulación de carga aumenta a lo largo del camino de enlace entre los núcleos enlazados.

La deslocalización de densidad de carga electrónica es la principal característica en el proceso, la cual se esparce sobre los núcleos localizados principalmente en la fracción $(O_4 \cdots H_a \cdots C_a - C_b \cdots O_2)$. Las propiedades atómicas integradas sobre la cuenca atómica muestran claramente los cambios que experimentan estos átomos en el curso de la

reacción. El carácter iónico del estado de transición se evidencia en las cargas atómicas sobre cada átomo de carbono. El análisis de la energía atómica integrada, en los diferentes átomos, refleja la desestabilización energética en el estado de transición cíclico y como estos átomos se estabilizan en el producto alcóxido. El análisis global de las cargas obtenidas por cálculos basados en NPA y AIM revela que las cargas atómicas obtenidas por AIM son más descriptivas de los cambios producidos en el curso de la reacción.

Indudablemente en las reacciones catalizadas por zeolitas la cuestión de debate está centrada en la formación del producto alcóxido o del ion carbenio libre y el estudio topológico del enlace C_b-O_2 sobre el camino de reacción muestra interesantes resultados acerca de esta cuestión. El producto alcóxido se forma como consecuencia de la fuerza electrofílica desarrollada por el átomo de carbono cargado positivamente, C_b , este átomo extrae electrones de la cuenca atómica del átomo de oxígeno O_2 , que actúa como sitio básico de Lewis. Entonces, si la carga puede ser deslocalizada o esparcida sobre otro enlace σ_{C-C} o σ_{C-H} en el fragmento orgánico en especies voluminosas, entonces la fuerza electrofílica del átomo C_b se verá disminuida y el carbocatión libre se podrá formar. Es interesante resaltar que este es un efecto electrónico clave. El proceso por el cual el átomo de carbono C_b extrae electrones de sus átomos vecinos es reflejado por las propiedades topológicas locales y atómicas. En esta reacción, el enlace C_b-O_2 formado en el producto alcóxido puede ser definido como una *débil interacción covalente*. La fuerza del enlace está directamente relacionada a la acumulación de la densidad de carga en el PCE, en consecuencia puede pensarse que si la densidad en el PCE se ve disminuida con respecto a otro enlace $C-O$, entonces el enlace C_b-O_2 en el compuesto etóxido será más fácil de romper, o en otras palabras tendrá un menor requerimiento energético para romperse.

Estos resultados sugieren que para entender la estabilidad de las especies alcóxido o iones carbenio libres, de mayor tamaño, es necesario un estudio profundo de la densidad electrónica en especies con mayor número de átomos.

Finalmente, se comprueba que se obtiene una mejor comprensión sobre la reacción de protonación de etileno cuando las propiedades topológicas locales e integradas del sitio bifuncional de la zeolita y del fragmento orgánico se analizan en conjunto.



CAPÍTULO 4

**Adsorción de Olefinas sobre Zeolitas Ácidas.
Estudio Topológico de la Interacción con el
Sitio Ácido de Brønsted de un Agregado
Zeolítico**

CAPÍTULO 4

Adsorción de Olefinas sobre Zeolitas Ácidas. Estudio Topológico de la Interacción con el Sitio Ácido de Brønsted de un Agregado Zeolítico

4.1. Introducción

La adsorción de olefinas en la superficie interna de las zeolitas representa el primer paso de varias reacciones catalíticas de gran importancia industrial como ser la dimerización, isomerización, polimerización y procesos de cracking. Para comprender las propiedades catalíticas de zeolitas, es necesario interpretar el carácter de las interacciones que se presentan entre las especies moleculares en la etapa de adsorción.

La adsorción de olefinas en zeolitas ha sido estudiada experimentalmente usando espectroscopia IR con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia NMR y otros métodos (Cant y Hall, 1972; White y col., 1992; Kondo y col., 1998; Spoto y col., 1994; Trombetta y col., 1997; Ivanov, 2000; Bjørgen y col., 2004; Yoda y col., 2005). Los cambios observados en los desplazamientos de las frecuencias vibracionales de los enlaces O–H y C=C, luego de la interacción de la olefina con el grupo hidroxilo tricoordinado han sido usados como medida de la fuerza de la interacción entre el sitio ácido de Brønsted de la zeolita y el alqueno. Por otra parte, existen gran variedad de estudios teóricos que buscan entender la naturaleza de los enlaces intervinientes en el proceso de adsorción y el mecanismo de las reacciones que se presentan entre el catalizador y el alqueno. Estos estudios se basan principalmente en el análisis de cargas de Mulliken y en parámetros estructurales y energéticos o en el análisis de frecuencias vibracionales (Viruela y col., 1993; Sauer y col., 1994; O'Malley y col., 1998; Limtrakul y col., 2001; Benco y col., 2003; Kasuriya y col., 2003; Boronat y col., 2004; Svelle y col., 2004; Nieminen y col., 2005; Pantu y col., 2007). En general estos estudios concluyen que el proceso de adsorción no perturba significativamente las estructuras de las moléculas adsorbidas o de las zeolitas debido a la débil interacción entre las olefinas y la zeolita. Para pequeños modelos de agregado, las moléculas adsorbidas están π -enlazadas al sitio activo (con distancias de enlace casi iguales entre los dos carbonos del doble enlace de la olefina y el protón del sitio de Brønsted de la zeolita), siendo la interacción considerada, por los distintos autores, como de enlace de

hidrógeno o bien electrostática. En resumen, la naturaleza del complejo adsorbido se ha estudiado extensamente sin embargo sigue siendo cuestión de debate; asimismo se observa gran discrepancia en los valores de energía de adsorción calculados. En consecuencia, la información disponible para estos sistemas está lejos de estar completa.

Los alquenos exhiben la posibilidad de deslocalización de electrones σ y π , en consecuencia, y en orden de entender los hechos estructurales y electrónicos involucrados en la estabilización de los alquenos adsorbidos, resulta apropiado investigar la distribución de la densidad electrónica en alquenos adsorbidos sobre un agregado zeolítico, donde el doble enlace se establece entre carbonos de diferente naturaleza ($C_{\text{prim}}=C_{\text{prim}}$, $C_{\text{prim}}=C_{\text{sec}}$, $C_{\text{sec}}=C_{\text{sec}}$ y $C_{\text{prim}}=C_{\text{ter}}$).

Previamente Rozas y colaboradores, estudiaron otros sistemas químicos sencillos donde interacciones del tipo $F-H\cdots\pi$ se analizaron usando la topología de la densidad electrónica (Rozas y col., 1997). En su trabajo demostraron la naturaleza de interacciones existentes en complejos formados entre fluoruro de hidrógeno y una serie de sistemas π , encontrando que la interacción es del tipo enlace de hidrógeno $F-H\cdots\pi$. Resultados similares obtuvieron Novoa y Mota para interacciones del tipo $C-H\cdots\pi$ y $O-H\cdots\pi$ (Novoa y Mota, 2000). Asimismo, Zhang y colaboradores, investigaron interacciones del tipo $Cl-H\cdots\pi$ en complejos eteno-HCl (Zhang y col., 1998). En todos los complejos mencionados, las interacciones $X-H\cdots\pi$ (donde $X= C, O, F, Cl$) pueden considerarse enlaces de hidrógeno entre un enlace XH (en la molécula dador) y la densidad electrónica π del doble enlace carbono-carbono.

En el caso de olefinas adsorbidas en zeolitas, debido a las particulares características de las zeolitas ácidas que se consideran sólidos fuertemente ácidos (Corma, 1995), es de particular interés caracterizar la interacción $O-H\cdots\pi$ en orden de determinar su fuerza y naturaleza. Apuntando a remarcar las diferencias en sus propiedades al compararlo con enlaces similares del tipo $X-H\cdots\pi$.

En muchos de sus trabajos, Bader y colaboradores, mostraron que los parámetros topológicos derivados de la teoría de átomos en moléculas correlacionan mejor con la energía de un enlace de hidrógeno que con parámetros geométricos (Carrol y Bader, 1988). Junto con estos parámetros mencionados anteriormente, la densidad electrónica y el Laplaciano (evaluado en el PCE del enlace dador de hidrógeno, $X-H$, o entre el hidrógeno puente y el aceptor), muestran correlación con la fuerza del enlace de hidrógeno (Grabowski, 2001a; Wojtulewski y Grabowski, 2002; Grabowski, 2004).

El propósito del siguiente capítulo es estudiar en profundidad los cambios experimentados por la densidad electrónica en el proceso de adsorción de olefinas en un “cluster” de zeolita ácida. Explorar la redistribución de la densidad electrónica asociada con la interacción O–H... π con el fin de establecer las características propias de esta interacción en este sistema particular, su fortaleza y naturaleza. Se investigan las transferencias de carga a través de un análisis poblacional basado en orbitales naturales de enlace (transferencias entre orbitales), como también en base a la teoría de átomos en moléculas, (transferencia de población electrónica entre fragmento dador y aceptor). Se pretende también analizar si desde el análisis de la densidad electrónica puede obtenerse una estimación “razonable” de la contribución primaria a la energía de adsorción de alquenos en el sitio ácido de la zeolita y si ello fuera posible, explicar de qué depende el ordenamiento de la energía de adsorción en las diferentes olefinas.

A la fecha no se ha encontrado en la bibliografía, un análisis amplio y profundo de la densidad electrónica en olefinas adsorbidas sobre zeolitas ácidas

4.2. Metodología

Para estudiar la adsorción de olefinas sobre un agregado de zeolita, se seleccionaron cinco alquenos: eteno, propeno, 1-buteno, *trans*-2-buteno e isobuteno, de manera de considerar la distinta naturaleza de los carbonos olefínicos. El catalizador ácido fue modelado usando el modelo de agregado $\text{H}_3\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}(\text{OSiH}_3)_3$ - denotado T5-OH - pues provee una buena descripción del sitio activo bifuncional de las zeolitas y contempla, dentro de lo posible, los efectos electrostáticos de mediano y corto alcance (Boronat, 2001a).

Las geometrías de las especies estudiadas fueron optimizadas sin ninguna restricción, excepto las distancias Si–H. Los cálculos se realizaron utilizando la teoría del funcional de la densidad a nivel B3LYP (Lee y col., 1988; Becke, 1993) con el conjunto de funciones base 6-31G(d,p) empleando el programa Gaussian03 (Frisch y col., Gaussian03 versión D.01). Las geometrías encontradas fueron confirmadas como mínimos sobre la superficie de energía potencial por análisis de la matriz hessiana y ausencia de frecuencias vibracionales imaginarias.

El análisis topológico de la distribución de la densidad de carga electrónica se realizó en el contexto de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, QTAIM (Bader, 1990).

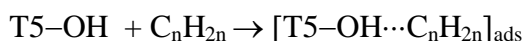
Las densidades electrónicas se obtuvieron a nivel B3LYP y MP2 usando el conjunto de funciones bases 6-31++G(d,p), sobre las geometrías optimizadas anteriormente. Los cálculos topológicos se realizaron utilizando el programa Aim2000 (Blieger-König and Schönbohn, AIM2000 versión 2.0).

El análisis de transferencia de carga electrónica entre orbitales se realizó mediante el análisis poblacional de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO) de Weinhold (Reed y col., 1988), usando el programa NBO (Glendening y col., NBO versión 3.1) implementado en Gaussian03.

4.3. Resultados y Discusión

4.3.1. Caracterización de la interacción O–H... π .

Generalmente se acepta que la interacción de la olefina con el sitio ácido de Brønsted resulta en la formación de un complejo adsorbido π . Este compuesto es más estable que los reactivos separados debido a la interacción O–H... π . En la Figura 4.1 se muestra esquemáticamente la estructura de un alqueno adsorbido en el cual la molécula del alqueno interactúa por medio de sus electrones π con el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo del sitio ácido de Brønsted del agregado de zeolita. Se identifican los átomos para facilitar la lectura de las tablas. La interacción del doble enlace de la olefina con el protón del sitio ácido de la zeolita resulta en la formación de un complejo de naturaleza π , según:



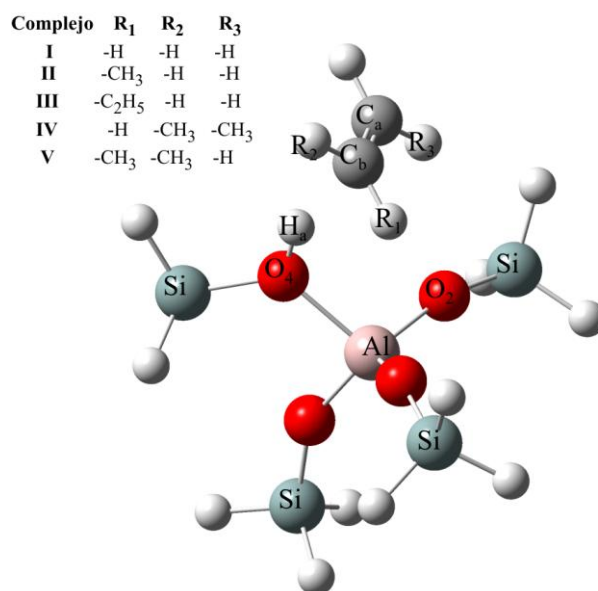


Figura 4. 1: Estructura del complejo π ó alqueno adsorbido. La molécula de alqueno interactúa con sus electrones π con el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo de la zeolita.

En la Tabla 4.1 se informan los parámetros geométricos de los complejos adsorbidos calculados a nivel B3LYP/6-31G(d,p). Los complejos I, II, III, IV y V corresponden respectivamente a los alquenos eteno, propeno, 1-buteno, *trans*-2-buteno e isobuteno adsorbidos sobre el agregado T5-OH. Del análisis de la misma se desprende que cuando el alqueno es simétrico, complejo I y IV, el átomo de hidrógeno ácido del sitio ácido de Brønsted de la zeolita, H_a, se encuentra localizado aproximadamente a la misma distancia de los dos átomos de carbono del doble enlace, mientras que en los complejos II, III y V el átomo H_a se encuentra más cercano al átomo de carbono primario C_a.

Los resultados de la Tabla 4.1, muestran que las distancias H_a...C_a/C_b/ π están comprendidas entre 2,1–2,3 Å, las distancias O₄...C_a/C_b/ π entre 3,1–3,2 Å y los ángulos O₄-H_a...C_a/C_b/ π se encuentran en el rango de 150–174 grados. De acuerdo a la clasificación de la fortaleza de enlaces de hidrógeno en base a los parámetros geométricos (Steiner, 2002) se ve que independientemente de cómo se considere la interacción, H_a...C_a, H_a...C_b ó H_a... π , en todas las especies estudiadas se produce un enlace de hidrógeno de fortaleza débil/moderada (En enlaces de hidrógeno de fortaleza moderada la distancia d H...A se encuentra en un rango de valores de 1,5–2,2 Å, en enlaces de hidrógeno débiles d H...A > 2,2 Å).

Tabla 4.1: Parámetros geométricos de los complejos adsorbidos calculados a nivel B3LYP/6–31G(d,p).

	Complejo				
	I	II	III	IV	V
Distancia (Å)					
O_4-H_a ^{a)}	0,9811	0,9848	0,9852	0,9862	0,9889
$H_a \cdots C_a$	2,2316	2,1448	2,1733	2,1752	2,0718
$H_a \cdots C_b$	2,2426	2,2763	2,2444	2,1938	2,3000
$H_a \cdots \pi$ ^{b)}	2,1398	2,1122	2,1049	2,0787	2,0838
$O_4 \cdots C_a$	3,1375	3,1205	3,1548	3,1160	3,0572
$O_4 \cdots C_b$	3,1478	3,1904	3,1374	3,1527	3,1990
$O_4 \cdots \pi$ ^{c)}	3,0757	3,0888	3,0738	3,0616	3,0559
Ángulos de enlace (°)					
$O_4-H_a \cdots C_a$	153,00	170,64	174,05	159,00	174,18
$O_4-H_a \cdots C_b$	152,87	153,93	150,13	163,76	150,44
$O_4-H_a \cdots \pi$ ^{d)}	158,93	171,02	167,37	174,33	167,12

^{a)} En el agregado aislado la distancia O_4-H_a es de 0,9697 Å.

^{b)} Distancia geométrica medida desde el átomo H_a al centro del doble enlace $C_a=C_b$.

^{c)} Distancia geométrica medida desde el átomo O_4 al centro del doble enlace $C_a=C_b$.

^{d)} Ángulo entre los átomos O_4 , H_a y el centro del doble enlace $C_a=C_b$.

En la Figura 4.2 se muestran los grafos moleculares correspondientes a los complejos adsorbidos I, II, III, IV y V. La Tabla 4.2 reporta las propiedades topológicas en los puntos críticos de enlace correspondientes a las interacciones $O_4-H_a \cdots \pi_{CC}$, las propiedades calculadas en los PCE se nombran con el subíndice “b” a través del texto. Se informan: longitud del camino de enlace, LCE, densidad electrónica (ρ_b), Laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2 \rho_b$), elipticidad (ϵ), relación entre las curvaturas perpendicular y paralela ($|\lambda_1/\lambda_3|$), densidad de energía cinética local (G_b), densidad de energía potencial local, (V_b) y densidad de energía electrónica total, ($E_{e(b)}$). Se informan los resultados obtenidos a dos niveles de cálculo para su comparación.

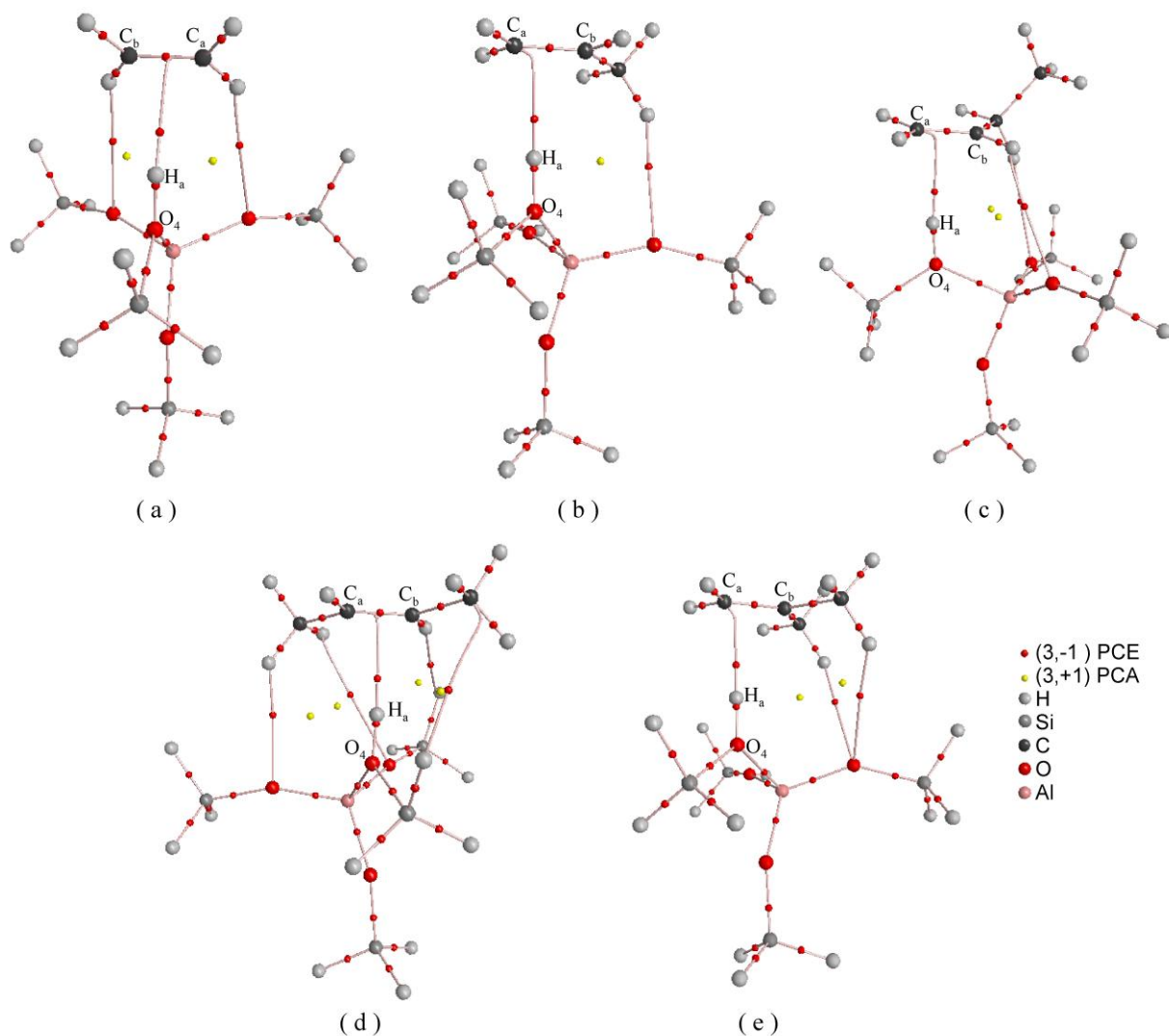


Figura 4.2: Grafo Molecular para (a) eteno (b) propeno, (c) 1-buteno, (d) *trans*-2-buteno y (e) isobuteno, adsorbidos sobre el agregado T5-OH, respectivamente. Se indican las trayectorias de enlace, los puntos críticos nucleares, los PC de enlace (rojo), y los PC de anillo (amarillo). Se identifican los átomos para facilitar la lectura de las tablas.

Para caracterizar la principal interacción, $O_4-H_a \cdots \pi_{CC}$, entre el protón del sitio ácido de Brønsted de la zeolita y el doble enlace de la molécula de alqueno se utilizan los criterios topológicos propuestos por Koch y Popelier (Koch y Popelier, 1995; Popelier, 2000). La siguiente discusión se limita a los rasgos esenciales que caracterizan un enlace de hidrógeno en términos de los criterios de Koch y Popelier.

(1) *Topología.* Para el estudio de interacciones es importante destacar que: “La presencia de un camino de enlace y su virial asociado es un indicador universal de la

existencia de una interacción enlazante” (Bader, 1998). Consecuentemente, la primera condición es la presencia de un PCE entre el átomo dador y el átomo aceptor vinculados a través de un camino de enlace. Del análisis de Figura 4.2 en todos los complejos estudiados se observa la presencia de un punto crítico de enlace entre el átomo H_a del agregado y el sistema π del alqueno, de este PCE parten dos trayectorias formando un camino de enlace, CE, que conecta el núcleo H_a con el aceptor, lo que determina la existencia de una interacción. La interacción $H_a \cdots \pi_{CC}$ entre ambos fragmentos presenta las características descritas a continuación.

En los complejos I y IV, el hidrógeno ácido de la zeolita se dirige al centro del doble enlace C_a-C_b . El camino de enlace $H_a \cdots \pi$, mostrado en la Figuras 4.2-a y 4.2-d, termina en el PCE del enlace C_a-C_b más que en un atractor nuclear. Mientras que en los complejos II, III y V el camino de enlace $H_a \cdots \pi$ se dirige hacia uno de los átomos de carbono del doble enlace. Como resultado en los complejos II, III y V el camino de enlace $H_a \cdots \pi$ es altamente curvado en la vecindad del enlace C_a-C_b como se observa en las Figuras 4.2-b, c y e.

Es interesante destacar que en los complejos I y IV, debido a la simetría del alqueno, la longitud del camino de enlace (LCE) $H_a \cdots \pi/C_a$ es más corta que en los otros complejos (Ver Tabla 4.2), esto se debe a que en los alquenos simétricos la interacción del átomo H_a se produce con el centro de la nube electrónica π , mientras que en los alquenos no simétricos la interacción enlazante del átomo de H_a se establece con el átomo de carbono mas hidrogenado, C_a .

(2) *Densidad de carga en el PCE (ρ_b)*. La segunda condición necesaria establece que, el valor de la densidad electrónica evaluada en el PCE esté comprendido en el rango de 0,002–0,040 u.a.. Como se puede observar en la Tabla 4.2 los valores de ρ_b para la interacción $O_4-H_a \cdots \pi_{CC}$ para ambos niveles de cálculo, se encuentran dentro del rango propuesto.

(3) *Laplaciano de la densidad de carga en el PCE ($\nabla^2 \rho_b$)*. El tercer criterio necesario para considerar la presencia de un enlace de hidrógeno establece que el valor del Laplaciano de la densidad electrónica en el PCE esté comprendido en el rango de 0,02–0,15 u.a.. Los valores de $\nabla^2 \rho_b$ en los PCE de las interacciones $O_4-H_a \cdots \pi$ y $O_4-H_a \cdots C_a$ para todos los complejos estudiados son positivos y están en el orden de 0,04 u.a.

Tabla 4. 2: Propiedades topológicas locales (en u.a.) de la distribución de densidad de carga electrónica calculada en el punto crítico del enlace $H_a \cdots \pi_{CC}$ para los complejos I-V.

Método	Complejo	LCE	ρ_b	$\nabla^2 \rho_b$	ε	$ \lambda_1 /\lambda_3$	G_b	V_b	$E_{e(b)}$
B3LYP	I	2,0790 ^{a)}	0,0201	0,0448	0,8474	0,2820	0,0105	-0,0098	0,0007
	II	2,3339 ^{b)}	0,0225	0,0447	0,5500	0,2976	0,0111	-0,0111	0,0001
	III	2,4462 ^{b)}	0,0221	0,0446	0,6547	0,2971	0,0109	-0,0106	0,0003
	IV	1,9909 ^{a)}	0,0233	0,0465	0,8420	0,3091	0,0114	-0,0111	0,0003
	V	2,1643 ^{b)}	0,0255	0,0464	0,3262	0,3057	0,0125	-0,0134	-0,0009
MP2	I	2,1396 ^{c)}	0,0196	0,0452	0,8473	0,2713	0,0108	-0,0104	0,0005
	II	2,3497 ^{d)}	0,0218	0,0457	0,5627	0,2849	0,0115	-0,0116	-0,0001
	III	2,4732 ^{d)}	0,0215	0,0453	0,6609	0,2844	0,0112	-0,0111	0,0001
	IV	2,0851 ^{c)}	0,0227	0,0471	0,8212	0,2968	0,0118	-0,0117	0,0000
	V	2,1784 ^{d)}	0,0246	0,0482	0,3487	0,2908	0,0129	-0,0137	-0,0008

a) Distancia medida desde el H al PCE del enlace C_a-C_b

b) Distancia medida desde el H al carbono primario C_a .

c) Longitud del camino de enlace, (LCE) en Å. Densidad de carga (ρ_b), Laplaciano de la densidad de carga ($\nabla^2 \rho_b$), elipticidad (ε), densidad local de energía potencial (V_b), densidad local de energía cinética (G_b) y densidad de energía electrónica total, ($E_{e(b)}$) en unidades atómicas. Relación entre las curvaturas perpendicular y paralela ($|\lambda_1|/\lambda_3$).

(4) *Mutua penetración del átomo de hidrógeno y del átomo aceptor.* Otro criterio necesario para que un contacto intermolecular sea considerado un enlace de hidrógeno es la mutua penetración de la densidad electrónica del átomo de hidrógeno y el átomo aceptor (A). La penetración tiene lugar cuando la diferencia entre el radio no enlazante, r_H^0 , y el radio enlazante, r_H , del átomo H y análogamente del átomo A, son positivos ($\Delta r_H = r_H^0 - r_H$ y $\Delta r_A = r_A^0 - r_A$, donde Δr_H es la penetración para el átomo de hidrógeno, y Δr_A es la penetración del aceptor A). El radio no enlazante se calcula como la distancia desde el núcleo a un contorno de $\rho = 0,001$ u.a. en la dirección del enlace de hidrógeno en la especie aislada. Este valor de densidad electrónica da una buena estimación del tamaño efectivo de átomos y moléculas y correlaciona muy bien con los radios de van der Waals. El radio enlazante se interpreta como la distancia desde el núcleo al PCE en cuestión, en el complejo. En la Tabla 4.3 se informan estos resultados, donde se observa que para todas las especies estudiadas se verifica la mutua penetración. En general se aprecia que la penetración del átomo de hidrógeno es aproximadamente un tercio de la penetración total, sin embargo la penetración relativa, $\Delta r_H / r_H^0$ y $\Delta r_A / r_A^0$, es aproximadamente la misma. Este criterio es una condición suficiente para caracterizar un enlace de hidrógeno.

Tabla 4. 3: Penetración mutua (en Å) del átomo dador, H_a, y del aceptor A para la interacción H_a... π .^{a)}

Complejo	Dador H _a ^{b)}		Aceptor A			Total	Penetración relativa	
	r_H	Δr_H	r_A^0	r_A	Δr_A	$\Delta r_H + \Delta r_A$	$\Delta r_H / r_H^0$	$\Delta r_A / r_A^0$
I	0,80	0,33	2,09	1,38	0,71	1,04	0,29	0,34
II	0,77	0,36	2,12	1,39	0,73	1,09	0,32	0,34
III	0,78	0,35	2,11	1,37	0,74	1,09	0,31	0,35
IV	0,77	0,36	2,11	1,35	0,76	1,12	0,32	0,36
V	0,74	0,39	2,11	1,40	0,71	1,10	0,34	0,34

^{a)} Los símbolos se explican en el texto

^{b)} $r_H^0 = 1.13$ Å

Los cuatro siguientes criterios de Popelier usados para establecer enlaces de hidrógeno hacen referencia a las propiedades atómicas integradas sobre la cuenca del

átomo de hidrógeno. Es necesario remarcar que en la teoría AIM, una molécula puede ser particionada en átomos (Bader, 1991; Bader y Matta, 2004), cuya energía puede ser definida con precisión utilizando la mecánica cuántica. De hecho, cada átomo obedece al teorema virial del mismo modo que toda la molécula lo hace. La capacidad de definir la energía de un átomo dentro de una molécula es más notable, además la teoría AIM establece un subespacio atómico como una única porción del espacio dominado por el núcleo que contiene. Como fue expresado por Popelier, una de las consecuencias de este particionado es que los átomos presentan una extensa variedad de formas, las cuales reflejan el carácter distintivo de cada "átomo molecular" y la complejidad de la química misma (Popelier, 1999).

En la Tabla 4.4 se informan las propiedades atómicas integradas del átomo de hidrógeno ácido del sitio ácido de Brønsted de la zeolita, H_a. Se muestran las propiedades: población atómica $N_{(\Omega)}$, energía atómica $E_{(\Omega)}$; volumen atómico, $v_{(\Omega)}$, carga atómica, $q_{(\Omega)}$, y primer momento dipolar atómico $M_{(\Omega)}$. Esta última propiedad mide la extensión y dirección de la polarización bipolar sufrida por la densidad atómica como consecuencia de la interacción O–H...π_{CC}. La precisión de la integración numérica se evalúa por la magnitud de la función $L(\Omega)$, la cual en todos los casos está en el orden de 10⁻⁵ u.a. para los átomos de H y de 10⁻⁴ u.a. para los otros átomos.

Tabla 4. 4: Propiedades atómicas integradas del átomo de hidrógeno ácido del sitio ácido de Brønsted de la zeolita, H_a, en los alquenos adsorbidos I-V calculados a nivel B3LYP/6-31++G(d,p).^{a, b, c)}

Átomo	Complejo	$N_{(\Omega)}$	$E_{(\Omega)}$	$q_{(\Omega)}$	$v_{(\Omega)}$	$ M_{(\Omega)} $
H _a	I	0,369	-0,3159	+0,631	15,75	0,146
	II	0,372	-0,3158	+0,628	15,02	0,144
	III	0,371	-0,3157	+0,629	15,13	0,143
	IV	0,373	-0,3168	+0,627	14,46	0,142
	V	0,374	-0,3161	+0,626	14,59	0,141
		(0,353)	(-0,3202)	(+0,647)	(18,22)	(0,141)

^{a)} Población electrónica atómica, $N_{(\Omega)}$, energía atómica, $E_{(\Omega)}$, carga atómica neta, $q_{(\Omega)}$, volumen atómico integrado a un valor externo de densidad de 0.001 u.a., $v_{(\Omega)}$, y momento bipolar atómico, $|M_{(\Omega)}|$ (todos los valores se expresan en u.a.)

^{b)} Los valores correspondientes a las especies aisladas se incluyen entre paréntesis.

^{c)} Para M 1 u.a.= 8,479x10⁻³⁰ C m, para energía, 1 u.a.= 2,625x10⁻³ kJ mol⁻¹ = 627,51 kcal mol⁻¹

(5) *Pérdida de población electrónica del átomo de hidrógeno.* El quinto criterio establecido como necesario para la formación de enlaces de hidrógeno es el de disminución de la población electrónica del átomo de hidrógeno involucrado en la interacción. Esta variación ($\Delta N_{(H)}$) se calcula como la diferencia de población electrónica del átomo de H, entre el complejo adsorbido y la especie aislada. Este valor debería ser negativo. Se observa que para todas las especies estudiadas, éste criterio no se cumple.

(6) *Desestabilización energética del átomo de hidrógeno.* Este criterio demanda que el átomo de hidrógeno se desestabilice cuando se forma el complejo. Este término energético se calculó como la diferencia de la energía electrónica total del átomo H_a , entre el complejo adsorbido y la especie aislada. En la Tabla 4.4, se observa que esta cantidad es positiva en todos los complejos estudiados, $\Delta E_{(H)} > 0$, cumpliendo con lo establecido por Popelier.

(7) *Disminución de la polarización dipolar del átomo de hidrógeno.* El reordenamiento de la densidad de carga electrónica experimentada por la nube electrónica del átomo H_a , cuando se produce un enlace de hidrógeno, es una característica importante de estas interacciones. La diferencia en el momento dipolar entre el complejo adsorbido y la especie aislada brinda información acerca de ésta redistribución de la densidad de carga. Del análisis de la Tabla 4.4 se observa que en los complejos I, II, III y IV se produce un aumento del momento dipolar, estando en desacuerdo con el sexto criterio establecido por Popelier. Por otra parte en el complejo V el momento dipolar no muestra cambios significativos.

(8) *Disminución del volumen atómico del átomo de hidrógeno.* El último criterio para determinar la presencia de un enlace de hidrógeno es la disminución del volumen atómico del átomo de hidrógeno, $v_{(H)}$. En la Tabla 4.4 se observa que $v_{(H)}$ decrece en todos los casos al formarse el complejo, cumpliendo el octavo criterio de Popelier. Sin embargo, este resultado no es concordante con el aumento de población electrónica. Es necesario destacar que al formarse los complejos el átomo de hidrógeno aumenta su población electrónica y muestra una contracción de volumen. La mayor contracción se da en los complejos III, IV y V, siendo el rango de variación de 2,5 a 3,8 u.a.

El criterio relacionado a la mutua penetración del átomo de hidrógeno y del átomo aceptor es un *criterio suficiente* para concluir la presencia de un enlace de hidrógeno, mientras que los otros criterios son condiciones necesarias (Koch y Popelier, 1995; Popelier, 2000). De acuerdo al análisis basado en los criterios de Popelier, la interacción

$O_4-H_a \cdots \pi_{CC}$ encontrada en alquenos adsorbidos en el sitio ácido de zeolitas no cumple con todos los criterios, sin embargo cumple el criterio suficiente de mutua penetración. En consecuencia esta interacción debe considerarse como un *enlace de hidrógeno inusual*.

La inexplicada anomalía encontrada en la interacción $O-H \cdots \pi$ en los complejos de alquenos adsorbidos en zeolitas ácidas, conduce a investigar en profundidad las características de la distribución electrónica en esta interacción, con el objetivo de proporcionar una respuesta a las siguientes preguntas:

1. ¿Cuáles y de qué magnitud son los cambios inducidos sobre la distribución electrónica molecular por la formación del complejo adsorbido π ?
2. ¿Puede obtenerse, del análisis de la densidad electrónica, una estimación razonable de la principal contribución a la energía de adsorción de alquenos adsorbidos en el sitio ácido de las zeolitas?

A la fecha no hemos encontrado en la bibliografía, un análisis amplio y profundo de la densidad electrónica en alquenos adsorbidos sobre zeolitas ácidas. Por ello se analizan a continuación, en profundidad, las propiedades topológicas de la interacción $O-H \cdots \pi$ en diferentes alquenos adsorbidos sobre zeolitas ácidas.

Las propiedades topológicas en el PCE $H_a \cdots \pi$ en los complejos I-V (ver Tabla 4.2), muestran que sus valores de ρ_b (0,020 a 0,025 u.a. a nivel B3LYP y MP2) son mucho menores que los valores de ρ_b encontrados en enlaces covalente (valores diez veces más bajos que en un enlace C-H). Sin embargo, son mayores que los valores reportados para otras interacciones convencionales $O-H \cdots \pi$ consideradas enlaces de hidrógeno débiles (ej. a nivel MP2/6-311++G(2d,2p) el valor de ρ_b es 0,011 u.a. para el complejo C_2H_4/H_2O (Novoa y Mota, 2000; Vorobyov y col., 2002) y $\rho_b = 0,013$ u.a. para el complejo C_3H_8/H_2O (Vorobyov y col., 2002) y 0,010 u.a. para el complejo C_2H_2/H_2O a nivel MP2/6-311++G(d,p) (Grabowski, 2001a). También, los valores de ρ_b mostrados en la Tabla 4.2 son mayores a los informados por Rozas y colaboradores para la interacción $F-H \cdots \pi$ en el complejo C_2H_4/HF donde $\rho_b = 0,0161$ u.a. (Rozas y col., 1997).

En resumen, basado en los valores de ρ_b , la interacción $O_4-H_a \cdots \pi$ entre los electrones π de la molécula de alqueno y el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo del sitio ácido de Brønsted de la zeolita, es más fuerte que otras interacciones del tipo $X-H \cdots \pi$ observadas en sistemas simples. Estos resultados pueden ser atribuidos al fuerte carácter

ácido que presenta el sitio ácido de Brønsted de la zeolita (fortaleza interacción: T5–O–H... π > F–H... π > (H)O–H... π)

Asimismo se observan algunas correlaciones entre parámetros topológicos y energéticos para los complejos I-V, por ejemplo, como se expresó anteriormente el valor de la densidad de carga en la región internuclear, en particular en el PCE, se considera como una medida de la fortaleza de la interacción, (cuanto mayor es el valor de ρ_b más fuerte es la interacción) (Espinoza y col., 2002). En base a estos resultados, la fortaleza de la interacción sigue el orden: isobuteno > *trans*-2-buteno, \cong 1-buteno, \cong propeno > eteno. En otras palabras, la fortaleza de la interacción está relacionada con la naturaleza del doble enlace siguiendo la tendencia ($C_{ter}=C_{prim}$) > ($C_{sec}=C_{sec}$) \cong ($C_{prim}=C_{sec}$) > ($C_{prim}=C_{prim}$). Ésto sugiere que la estabilización del alqueno adsorbido debe estar relacionada a la basicidad del enlace π_{CC} , de la misma manera que la estabilización de los carbocationes, formados en la protonación de alcanos (Okulik y col., 2002), está relacionada con la basicidad de los enlaces sigma C–C (en relación a la escala de basicidad σ propuesta por Esteves) (Esteves y col., 1999).

Estas conclusiones nos llevan a investigar más allá de las propiedades topológicas en el PCE de la interacción $H_a \cdots \pi$ y más allá de las propiedades atómicas sobre el átomo de hidrógeno. Por consiguiente, en la sección siguiente se incluye un análisis de la redistribución de la densidad de carga electrónica de los enlaces C–C y O–H, y de los cambios que ocurren en las propiedades atómicas de los átomos de carbono y oxígeno cuando se forma el complejo. Con el fin de comprender el *rol* que juegan estos enlaces y átomos en la formación y estabilización de los complejos adsorbidos.

4.3.2. Distribución de la densidad de carga en los enlaces C–C y O–H

Las propiedades topológicas en los PCE de los enlaces C_a-C_b y O_4-H_a , dados en la Tabla 4.5, indican claramente que estos enlaces son interacciones compartidas; fundamentalmente, altos valores de ρ_b y valores negativos de $\nabla^2\rho_b$. La relación $|\lambda_1/\lambda_3$ es apreciablemente mayor que uno y $E_{e(b)}$ es grande y negativo. Finalmente, se observa una relación $G_b/\rho_b < 1$ en todos los complejos, así como en la especie aislada.

Tabla 4. 5: Propiedades topológicas locales (en u.a.) de la distribución de densidad de carga electrónica calculada en los puntos críticos de enlace C_a-C_b y O_4-H_a para los complejos adsorbidos I-V. ^{a, b, c)}

Método	Enlace	Complejo	LCE	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ε	$ \lambda_1/\lambda_3$	G_b	V_b	$E_{e(b)}$
B3LYP	C_a-C_b	I	1,3365	0,3439	-1,0052	0,3409	2,6105	0,1330	-0,5173	-0,3843
			(1,3301)	(0,3483)	(-1,0330)	(0,3598)	(2,7582)	(0,1363)	(-0,5309)	(-0,3946)
		II	1,3395	0,3421	-0,9896	0,3538	2,5619	0,1323	-0,5121	-0,3797
			(1,3329)	(0,3472)	(-1,0196)	(0,3733)	(2,7145)	(0,1365)	(0,5279)	(-0,3914)
		III	1,3416	0,3417	-0,9866	0,3476	2,5347	0,1321	-0,5108	-0,3787
	(1,3329)		(0,3470)	(-1,0183)	(0,3688)	(2,6970)	(0,1364)	(-0,5273)	(-0,3910)	
	IV	1,3438	0,3409	-0,9727	0,3686	2,5088	0,1329	-0,5090	-0,3761	
		(1,3368)	(0,3461)	(-1,0036)	(0,3892)	(2,6599)	(0,1371)	(-0,5250)	(-0,3880)	
	V	1,3465	0,3393	-0,9678	0,3557	2,4775	0,1310	-0,5039	-0,3729	
		(1,3364)	(0,3453)	(-1,0017)	(0,3810)	(2,6457)	(0,1362)	(-0,5228)	(-0,3866)	
O_4-H_a	I	0,9439	0,3341	-1,9456	0,0125	1,1386	0,0696	-0,6255	-0,5560	
		0,9481	0,3301	-1,9012	0,0127	1,1294	0,0699	-0,6152	-0,5452	
		0,9485	0,3296	-1,8990	0,0124	1,1296	0,0697	-0,6142	-0,5445	
		0,9498	0,3286	-1,8822	0,0126	1,1254	0,0703	-0,6112	-0,5409	
		0,9528	0,3253	-1,8212	0,0126	1,1192	0,0704	-0,6036	-0,5332	
			(0,9315)	(0,3495)	(-2,0700)	(0,0108)	(1,1716)	(0,0684)	(-0,6543)	(-0,5859)

Tabla 4. 5: continuación

Método	Enlace	Complejo	LCE	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ε	$ \lambda_1/\lambda_3$	G_b	V_b	$E_{e(b)}$
MP2	C _a -C _b	I	1,3374	0,3416	-0,9986	0,3579	2,6651	0,1421	-0,5338	-0,3917
			(1,3301)	(0,3459)	(-1,0241)	(0,3808)	(2,8116)	(0,1457)	(-0,5473)	(-0,4017)
		II	1,3414	0,3397	-0,9809	0,3698	2,6044	0,1415	-0,5282	-0,3867
			(1,3329)	(0,3448)	(-1,0101)	(0,3909)	(2,7595)	(0,1458)	(-0,5440)	(-0,3983)
		III	1,3416	0,3393	-0,9783	0,3621	2,5839	0,1411	-0,5269	-0,3857
	(1,3329)		(0,3445)	(-1,0096)	(0,3841)	(2,7467)	(0,1454)	(-0,5433)	(-0,3978)	
	IV	1,3438	0,3385	-0,9642	0,3811	2,5496	0,1420	-0,5251	-0,3831	
		(1,3351)	(0,3436)	(-0,9942)	(0,4030)	(2,7011)	(0,1463)	(-0,5411)	(-0,6873)	
	V	1,3465	0,3368	-0,9571	0,3703	2,5126	0,1401	-0,5195	-0,3794	
		(1,3364)	(0,3427)	(-0,9909)	(0,3961)	(2,6854)	(0,1454)	(-0,5385)	(-0,3931)	
O ₄ -H _a	I	0,9421	0,3302	-1,9587	0,0131	1,1561	0,0770	-0,6437	-0,5667	
		0,9462	0,3262	-1,9153	0,0132	1,1474	0,0770	-0,6328	-0,5558	
		0,9466	0,3258	-1,9134	0,0130	1,1477	0,0768	-0,6319	-0,5551	
		0,9479	0,3246	-1,8959	0,0131	1,1432	0,0773	-0,6286	-0,5513	
		0,9509	0,3215	-1,8666	0,0132	1,1378	0,0770	-0,6207	-0,5437	
			(0,9303)	(0,3454)	(-2,0607)	(0,0113)	(1,1795)	(0,0785)	(-0,6722)	(-0,5937)

a) Longitud del camino de enlace, (LCE) en Å. Densidad de carga (ρ_b), Laplaciano de la densidad de carga ($\nabla^2\rho_b$), elipticidad (ε), densidad local de energía potencial (V_b), densidad local de energía cinética (G_b) y densidad local de energía electrónica total, ($E_{e(b)}$) en unidades atómicas. Relación entre las curvaturas perpendicular y paralela ($|\lambda_1/\lambda_3$).

b) Los valores correspondientes a las especies aisladas se incluyen entre paréntesis.

c) Para identificar los átomos ver el texto y la Figura 4.2.

El cambio topológico mas importante observado en la formación de los complejos π es la disminución de la densidad de carga electrónica en el PCE de los enlaces C_a-C_b y O_4-H_a . Estos resultados están en concordancia con el alargamiento de ambos enlaces. Se observa también una pequeña disminución en los valores del Laplaciano, la elipticidad y las relaciones $|\lambda_1/\lambda_3$ y G_b/ρ_b . Con respecto a los alquenos aislados, la redistribución electrónica que acompaña la formación del complejo π muestra que el enlace C_a-C_b conserva sus características de doble enlace (con valores de ρ_b entre 0,3439 u.a. en el complejo I, y 0,3393 u.a. en el complejo V; y valores de ε desde 0,3409 u.a. a 0,3557 u.a. respectivamente). La longitud del camino de enlace C_a-C_b aumenta levemente en 0,0064 Å en el complejo I y en 0,0100Å en el complejo V. Además, la magnitud o valor absoluto de $E_{e(b)}$ disminuye en el PCE C_a-C_b del alqueno adsorbido. Estos hechos indican que si bien el enlace C_a-C_b mantiene las características propias de un doble enlace, al formarse el complejo se produce una pérdida de carga electrónica desde esta región de la molécula, dando como consecuencia una reducción en el carácter covalente y un pequeño debilitamiento del enlace, lo cual es consecuencia del proceso de adsorción.

La variación relativa, ΔP_{rel} , de los parámetros d (distancia de enlace), ρ_b , $\nabla^2\rho_b$ ($\Delta P_{rel} = (P_{adsorbido} - P_{aislado})/P_{aislado}$, con $P = d, \rho_b, \nabla^2\rho_b$) en el enlace C–C es más significativa en los valores de Laplaciano (los valores se encuentran en el rango entre 2,7 a 3,4 %). De manera similar, los mismos cambios en el alqueno adsorbido respecto a la zeolita aislada fueron encontrados en el enlace O–H. Nuestros resultados son consistentes con una serie de trabajos anteriores donde se informó que el enlace covalente O–H en zeolitas ácidas se alarga cuando se produce la interacción O–H $\cdots\pi$ (Boronat, 2004; Kasuriya, 2003; Limtrakul, 2001). La variación relativa de distancia es pequeña (varía en un rango de 1,1 a 1,9 %) en contraposición a los mayores valores de variación relativa en la densidad electrónica y Laplaciano, indicando la sensibilidad de estas dos ultimas propiedades (de 4,4 a 6,9% y de 6,0 a 10,5% respectivamente). En resumen, $\Delta\nabla^2\rho_{b\ rel}$ es más significativo que $\Delta\rho_{b\ rel}$ y aún más significativo que Δd_{rel} para ambos enlaces. La variación en los valores de Laplaciano en el PCE del enlace dador de hidrógeno es siempre mayor que en el enlace C–C. Esto está de acuerdo con la idea de que la molécula “dador” de protones sufre más cambios que la molécula “aceptor” de protones en una interacción de enlace de hidrógeno.

En general, se ha observado que la energía del enlace de hidrógeno (E_{HB}) provee una buena correlación con la densidad electrónica en el PCE H...A (Caroll y Bader, 1988; Grabowski, 2001a; Wojtulewski, 2002). También otros estudios indican que la energía correlaciona mejor con las propiedades del PCE D-H (Grabowski, 2001a; Grabowski, 2006), mostrando que un punto interesante para medir la fuerza del enlace de hidrógeno sería la observación del enlace dador de protones y los enlaces vecinos (en nuestro caso, el sitio ácido de la zeolita).

La interacción O-H... π , presente en los complejos C₂H₄/H₂O y C₂H₄/CH₃OH, se considera un enlace de hidrógeno débil; en contraposición, la misma interacción en el complejo T5-OH...C₂H₄ analizado aquí no puede considerarse débil. ¿Cuál puede ser la explicación de estos resultados? Una posibilidad es que esto podría ser una manifestación del efecto “clave” que juega el enlace dador de hidrógeno del sitio ácido de la zeolita. Es necesario destacar que las zeolitas ácidas se consideran catalizadores sólidos, fuertemente ácidos, y por lo tanto fuertes dadores de hidrógeno, cuya acidez es comparable a la de los líquidos superácidos (Corma, 1995). La fuerza ácida del sitio de Brønsted se atribuye al protón del grupo hidroxilo puente, debido a que el átomo de oxígeno está tri-coordinado (es decir está enlazado a tres átomos, H, Al y Si). Este oxígeno tri-coordinado le confiere al protón sus particulares características, como consecuencia es razonable pensar que se deben estudiar en profundidad las características topológicas de la distribución de la densidad electrónica del enlace O-H. Por ello, es de particular interés caracterizar la interacción entre el sitio ácido en zeolitas y la nube π de la olefina (interacción O₄-H_a... π_{CC}), para analizar similitudes o diferencias en sus propiedades al compararla con otros enlaces del tipo X-H... π (que son considerados enlaces de hidrógeno débiles). En consecuencia, los resultados de la Tabla 4.5 muestran el gran cambio de la distribución de densidad de carga en los enlaces O-H debido a la formación de los enlaces de hidrógeno.

Además, los cambios de la distribución electrónica que tienen lugar en los enlaces $\sigma(OH)$ y $\pi(CC)$, cuando se forman los alquenos adsorbidos, se reflejan en las propiedades atómicas. En la Tabla 4.6 se muestran las propiedades atómicas integradas de los átomos O₄, C_a y C_b involucrados en la interacción. Debido al tamaño real del sistema y al elevado tiempo de cálculo para la obtención de las propiedades atómicas integradas no se exploran los contactos más allá del sitio activo.

Tabla 4. 6: Propiedades atómicas integradas de los átomos seleccionados en los alquenos adsorbidos I-V, calculados a nivel B3LYP/6-31++G(d,p).^{a, b, c)}

Átomos	Complejo	$N_{(\Omega)}$	$E_{(\Omega)}$	$q_{(\Omega)}$	$\nu_{(\Omega)}$	$ M_{(\Omega)} $
O ₄	I	9,518	-75,6101	-1,518	119,26	0,188
	II	9,516	-75,6198	-1,516	119,58	0,185
	III	9,516	-75,6271	-1,516	118,86	0,187
	IV	9,514	-75,6276	-1,514	118,89	0,191
	V	9,518	-75,6287	-1,518	119,27	0,182
		(9,453)	(-75,5433)	(-1,453)	(117,61)	(0,245)
C _a	I	6,037	-37,8547	-0,037	93,94	0,077
		(6,014)	(-38,0557)	(-0,014)	(98,43)	(0,057)
	II	6,065	-37,8719	-0,065	93,00	0,093
		(6,029)	(-38,0602)	(-0,029)	(99,11)	(0,071)
	III	6,072	-37,8763	-0,072	95,21	0,086
		(6,032)	(-38,0586)	(-0,032)	(99,86)	(0,069)
	IV	6,043	-37,9008	-0,043	77,67	0,048
		(6,016)	(-38,0858)	(-0,016)	(84,06)	(0,028)
	V	6,088	-37,8890	-0,088	91,45	0,011
		(6,038)	(-38,0647)	(-0,038)	(99,41)	(0,084)
C _b	I	6,038	-37,8562	-0,038	93,71	0,080
		(6,014)	(-38,0557)	(-0,014)	(98,43)	(0,057)
	II	6,017	-37,8822	-0,017	78,34	0,031
		(6,005)	(-38,0800)	(-0,005)	(84,03)	(0,028)
	III	6,022	-37,9086	-0,022	75,53	0,045
		(6,010)	(-38,0933)	(-0,010)	(82,62)	(0,024)
	IV	6,044	-37,9001	-0,044	78,17	0,055
		(6,015)	(-38,0854)	(-0,015)	(84,03)	(0,027)
	V	6,009	-37,9021	-0,009	65,37	0,009
		(6,000)	(-38,0941)	(+0,000)	(71,07)	(0,032)

^{a)} Población electrónica atómica, $N_{(\Omega)}$, energía atómica, $E_{(\Omega)}$, carga atómica neta, $q_{(\Omega)}$, volumen atómico integrado a un valor externo de densidad de 0.001 u.a., $\nu_{(\Omega)}$, y momento bipolar atómico, $|M_{(\Omega)}|$ (todos los valores se expresan en u.a.)

^{b)} Los valores correspondientes a las especies aisladas se incluyen entre paréntesis.

^{c)} Para M 1 u.a.= $8,479 \times 10^{-30}$ C m, para energía, 1 u.a.= $2,625 \times 10^{-3}$ kJ mol⁻¹ = 627,51 kcal mol⁻¹

La observación más notable de los resultados mostrados en la Tabla 4.4 y 4.6 es que en todos los complejos estudiados se observa un incremento de la población electrónica en los átomos H_a , O_4 , C_a , y C_b . Mas allá de que, como se indicó anteriormente, el átomo de hidrógeno no cumple el criterio de disminución de la $N_{(\Omega)}$ al formarse el complejo adsorbido, inesperadamente, los dos átomos de carbono que participan en el doble enlace CC (considerado el π -donante) tampoco muestran una disminución significativa de la población electrónica en su cuenca atómica. En otras palabras, los valores $\Delta N_{(\Omega)}$ son positivos. Con el fin de entender estos “extraños” resultados, definimos la diferencia $\Delta N_{(\text{alqueno})}$ en el fragmento alqueno, expresada como la diferencia entre la población electrónica total del alqueno adsorbido y la población electrónica total del alqueno aislado. Estos valores se muestran en la Tabla 4.7 y serán discutidos mas adelante. Además, acompañando la disminución en el volumen atómico del átomo de hidrógeno después de su interacción con la nube π , los átomos de carbono C_a y C_b se vuelven más compactos, por contracción de volumen.

Es interesante resaltar que cuando la interacción ocurre, los átomos de carbono que actúan como sistema π dador sufren una desestabilización energética, mientras que el átomo de oxígeno del enlace dador de hidrógeno se estabiliza ligeramente como consecuencia de la interacción. El acomodamiento que sufre la densidad electrónica dentro de un átomo se refleja en el cambio en el momento dipolar. Para ambos átomos de carbono se observa un aumento similar en $|M_{(\Omega)}|$, en cambio, lo contrario ocurre con el átomo de oxígeno, donde el momento dipolar disminuye debido a la interacción (ver Tabla 4.6).

Los resultados muestran que ambos átomos de carbono tienen una pequeña carga negativa que aumenta ligeramente por el desplazamiento de la densidad de carga proveniente desde otro átomo de hidrógeno de la olefina (distinto a H_a). El átomo de hidrógeno presenta una importante carga positiva que disminuye al ocurrir la interacción. Por otra parte el átomo de oxígeno presenta una elevada carga negativa. No obstante, el átomo de oxígeno muestra un aumento de la carga negativa como consecuencia de la polarización que sigue a la formación del enlace de hidrógeno. En todos los casos los cambios en la población atómica son pequeños (la diferencia en valor absoluto es menor que 100 me).

Para este tipo de interacciones la densidad electrónica se ve más afectada en el enlace dador de protones que en el enlace aceptor de protones (en concordancia con otros casos en los que el fenómeno de transferencia de carga es importante). Además, las propiedades atómicas de los átomos de hidrógeno enlazados, actúan como buenos estimadores de los efectos de la interacción entre el enlace O–H y la nube π en el sitio activo de la zeolita ácida. Considerando que los átomos de hidrógeno (enlazados y no enlazados) son “atractores débiles”, con escasa densidad electrónica entonces, es posible pensar que la densidad electrónica dentro de la cuenca del hidrógeno será significativamente afectada por ligeras modificaciones del entorno molecular. Así, en la siguiente sección, se estudian las características de los máximos nucleares de la distribución Laplaciana del átomo de hidrógeno, H_a , con el objeto de dar una descripción detallada de la interacciones O–H $\cdots\pi_{CC}$ en el proceso de adsorción.

Tabla 4. 7: Suma de las propiedades atómicas integradas sobre todos los átomos del alqueno, para las especies aislada y adsorbida. También se indica la diferencia entre ambos.

	I	II	III	IV	V
1	15,937	23,933	31,936	31,932	31,927
2	(16,000)	(23,998)	(32,003)	(31,999)	(32,000)
$\Delta N_{(\text{alqueno})}^a$	-0,063	-0,065	-0,068	-0,067	-0,073
1	-78,1431	-117,2664	-156,3962	-156,3934	-156,4022
2	(-78,5998)	(-117,9218)	(-157,2399)	(-157,2433)	(-157,2445)
$\Delta E_{(\text{alqueno})}^a$	0,4567	0,6555	0,8437	0,8499	0,8422
1	381,25	540,67	700,46	703,70	696,22
2	(398,42)	(559,44)	(720,38)	(719,29)	(718,56)
$\Delta V_{(\text{alqueno})}^a$	-17,17	-18,77	-19,92	-15,59	-22,34

a) Valor calculado como la diferencia entre la sumatoria de la propiedad atómica en el fragmento alqueno en el complejo adsorbido (1) y la misma suma en el alqueno aislado (2)

4.3.3. Laplaciano de la densidad de carga electrónica en el átomo de hidrógeno H_a

De acuerdo a los criterios de Koch y Popelier, el valor $\Delta N_{(H)}$ debería ser negativo para el átomo de hidrógeno puente, en un complejo de hidrógeno. Sin embargo, en otros complejos estudiados, que han sido definidos previamente como enlaces de hidrógeno, (ej: $F-H \cdots PH_3$), se encontró que el valor de $\Delta N_{(H)}$ es pequeño y positivo; esto se atribuyó a posibles errores de integración (Carroll y Bader, 1988). En la Tabla 4.4 se mostró que el átomo de hidrógeno puente presenta también un valor de $\Delta N_{(H)}$ pequeño y positivo como consecuencia de la formación del enlace de hidrógeno, pero en contraposición al ejemplo anteriormente citado, esta anomalía no se atribuye aquí a un error de integración. Teniendo en mente que el átomo de H puente, en el extenso conjunto de complejos estudiados hasta la fecha, muestra una disminución de su población electrónica al formarse el complejo, se plantea aquí la necesidad de analizar, con mayor detalle, los cambios en la distribución de la densidad electrónica dentro de la cuenca atómica del átomo de H, antes y después de la formación del complejo.

En consecuencia, y en adición al criterio establecido por Popelier, se analiza a continuación la distribución de la concentración de carga electrónica sobre el átomo de hidrógeno. Esto implica analizar el punto crítico (3, -3) de la topología Laplaciana en la posición del átomo de hidrógeno (Lobayan y col., 2004).

La Tabla 4.8 muestra la caracterización de los máximos nucleares de $-\nabla^2\rho(r)$ en la posición del átomo de hidrógeno del sitio ácido de la zeolita en los alquenos adsorbidos. La magnitud de $-\nabla^2\rho(r)$ en la posición nuclear indica cuán grande es la concentración local de densidad de carga electrónica en ese punto. También se informa la distancia desde el PC (3, -3) al núcleo del átomo de hidrógeno. De acuerdo a lo esperado, se observa una importante disminución en la magnitud de $-\nabla^2\rho(r)$ en el PC (3, -3) del hidrógeno del grupo hidroxilo en el alqueno adsorbido respecto a la especie aislada. Los resultados obtenidos muestran que la disminución de la concentración de carga electrónica sobre el núcleo de hidrógeno en isobuteno adsorbido (-1,0207 u.a.) es mayor que en *trans*-2-buteno (-0,8928 u.a.), que en 1-buteno (-0,8748 u.a.), que en propeno (-0,8500 u.a.) y este último aún mayor que en eteno (-0,7048 u.a.). Si comparamos estos resultados con la disminución del valor de $-\nabla^2\rho(r)$ en el PC (3, -3) en el complejo CH_3OH/C_2H_4 , donde la disminución al mismo nivel de cálculo resulta

ser de $-0,4125$ u.a. se observa que este valor es aún menor que la disminución del valor de $-\nabla^2\rho(r)$ en los complejos T5–OH/alqueno. Los resultados obtenidos muestran que la reducción del valor de la concentración de densidad de carga, sobre el H en el sitio ácido de la zeolita en los complejos T5–OH/alqueno, es alrededor de un 50% mayor que en el complejo $\text{CH}_3\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_4$; conduciendo a una mejor estabilización del alqueno adsorbido y a una mayor fortaleza del enlace de hidrógeno. Además, la disminución de la concentración de carga en el PC (3, -3) del átomo de hidrógeno puente es acompañada por la disminución de la distancia desde este punto crítico a la posición nuclear. Esta disminución de distancia es mayor en isobuteno adsorbido que en eteno adsorbido. En otras palabras, se observa que la fortaleza del enlace de hidrógeno correlaciona mejor con los parámetros de Laplaciano en el PC (3, -3) del átomo de hidrógeno puente, que con los parámetros de densidad electrónica en el PCE $\text{H}\cdots\pi$.

En resumen, se encuentra que la disminución de la concentración de carga sobre el átomo de hidrógeno enlazado, respecto al átomo de hidrógeno no enlazado es un importante indicador de la fortaleza del enlace de hidrógeno en los alquenos adsorbidos sobre zeolitas.

Tabla 4. 8: Caracterización de los puntos críticos (3, -3) de Laplaciano, para el átomo de hidrógeno ácido de la zeolita en los complejos adsorbidos I-V.

Átomo	Complejo	$-\nabla^2\rho(r)$	r^a
H_a	I	16,3105	0,0128
	II	16,1652	0,0126
	III	16,1404	0,0126
	IV	16,1224	0,0125
	V	15,9946	0,0124
		(17,0152)	(0,0131)

^{a)} r es la distancia en u.a. desde el PC (3, -3) al núcleo del átomo de hidrógeno ácido (H_a).

^{b)} Los valores correspondientes a la especie aislada, T5–OH, se incluyen entre paréntesis.

4.3.4. Análisis energético desde el análisis de las propiedades topológicas de la densidad electrónica. Estimación de la energía de contacto total, E_{CT} .

Debido a la dificultad de la determinación experimental de la energía de adsorción en estos sistemas, la misma ha sido calculada mediante diversas metodologías teóricas. Boronat y colaboradores utilizando un agregado similar al de este estudio y métodos QM, informaron que la energía de adsorción de isobuteno es mayor que la de eteno, y aún más alta que la de 1-buteno (Boronat y col., 2001a). Jousse y colaboradores determinaron la energía de adsorción para isómeros de buteno en la zeolita silicalita usando simulaciones por dinámica molecular (Jousse y col., 1996). Estas energías son prácticamente indistinguibles pero la tendencia sigue el orden 1-buteno > *trans*-2-buteno = *cis*-2-buteno > isobuteno. Por otra parte, Nieminen y colaboradores informaron que la energía de adsorción de eteno es más baja que la de isobuteno, y ésta aún más baja que la de 1-buteno, resultados obtenidos por cálculos QM/MM (Nieminen y col., 2005). Recientemente Namuangruk y colaboradores determinaron la energía de adsorción en isómeros de buteno usando dos diferentes esquemas ONIOM, siendo éstas: -16,06; -13,62; -13,25; -6,96 kcal/mol para 1-buteno, *cis*-2-buteno, *trans*-2-buteno e isobuteno, respectivamente (Namuangruk y col., 2006a). Además la energía de adsorción obtenida por este método para eteno (-8,17kcal/mol) resulta en un valor intermedio entre *trans*-2-buteno e isobuteno. En consecuencia se observa que existe gran discrepancia en los valores de energía de adsorción calculados, dependiendo de la metodología empleada, del tamaño del agregado utilizado, etc.

Las energías calculadas en la presente tesis muestran valores mas bajos que los reportados por otras metodologías (-5,22, -6,24, -6,23, -6,26 y -6,93 kcal/mol para los complejos I, II, III, IV y V, respectivamente). Sin embargo considerando que la energía de adsorción de hidrocarburos adsorbidos en zeolitas puede considerarse constituida por dos contribuciones: (i) la primaria y principal, es decir, la energía de interacción derivada de la estabilización por solapamiento de las densidades electrónicas de los átomos interactuantes, que involucra a unos pocos átomos del sitio ácido de la zeolita (definida como interacción O-H... π y otras interacciones C-H...O en el sitio activo bifuncional de la zeolita); (ii) la segunda o contribución secundaria a la energía de adsorción es la energía debido al entorno o la acción de la red del catalizador. Ambas

contribuciones no se pueden estimar en un agregado del tamaño utilizado en esta tesis, por lo tanto solo se considera aquí la contribución primaria. Entonces, el aspecto fundamental de este análisis se basa en el estudio profundo de la contribución principal a la energía de adsorción en alquenos adsorbidos mediante la topología de la distribución de la densidad electrónica. En otras palabras, el objetivo de este apartado es comprender los cambios experimentados en la densidad electrónica en el proceso de adsorción de olefinas en zeolitas en relación a los diferentes alquenos (por diferenciación de las características de los átomos de carbono involucrados en el doble enlace).

Esta información se puede extraer de la densidad electrónica experimental o teórica calculada dentro del riguroso campo de la mecánica cuántica. Por ejemplo, Espinosa y colaboradores, en un trabajo experimental, encontraron que a pesar de los diferentes modelos, métodos y condiciones experimentales empleadas para obtener las propiedades topológicas en los PCE, las densidades de energía local G_b y V_b dependen exponencialmente de la distancia $H\cdots O$ (Espinosa y col., 1998). En su trabajo, y basados en la aproximación de Abramov (que permite la evaluación de la densidad de energía cinética electrónica, $G_{(r)}$, a partir solamente del conocimiento de la densidad electrónica experimental) Espinosa estableció una proporcionalidad entre la energía del enlace de hidrógeno (calculada teóricamente) y la densidad de energía potencial local, V_b , evaluada en el PCE $H\cdots A$. Esta última se obtiene a partir de G_b , usando la expresión local del teorema del virial (Bader, 1990). La relación que estableció Espinosa revela que $E_c = \frac{1}{2}V_b$ donde E_c es la energía de contacto o energía del enlace de hidrógeno.

Como se expresó anteriormente, en el grafo molecular (Figura 4.2) pueden observarse varios caminos de enlace conectando átomos entre el fragmento orgánico y la zeolita. En consecuencia, varios contactos contribuyen a la energía de adsorción en el sitio activo. Las contribuciones que estos contactos intermoleculares hacen a la contribución primaria de la energía de adsorción pueden evaluarse usando la relación de Espinosa. Esta relación es muy útil al estudiar sistemas donde se presentan varias interacciones atómicas entre fragmentos, como el estudiado en esta tesis. La energía del enlace de hidrógeno $O-H\cdots\pi$ (denominada aquí energía de contacto principal, E_{CP}) más las sumatoria de las energías de las otras interacciones $C-H\cdots O$ presentes entre ambos fragmentos (indicada como $\sum E_c$) conduce a la energía de contacto total, E_{CT} .

$$E_{CT} = E_{CP} + \sum E_c$$

En la Figura 4.3 se muestran los valores de E_{CP} y E_{CT} . También se presentan las energías de adsorción, E_{ads} , calculadas como la diferencia entre la energía total del alqueno adsorbido y la suma de las energías correspondientes al agregado y al alqueno aislado. Como era de esperarse, el mayor valor de energía de contacto individual es la debida a la interacción $O_4-H_a \cdots \pi_{CC}$.

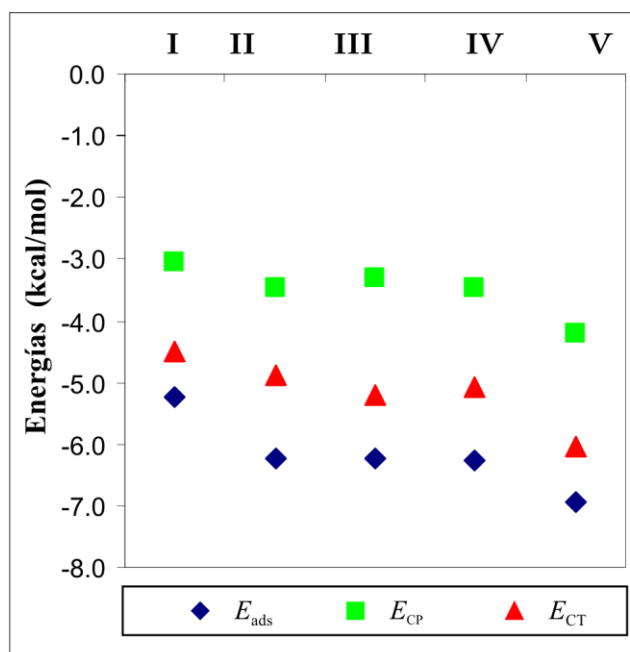


Figura 4.3. Energía de contacto principal, E_{CP} , energía de contacto total, E_{CT} y energía de adsorción, E_{ads} (kcal/mol) para los complejos adsorbidos I-V.

Los valores de energía de contacto para la interacción $O_4-H_a \cdots \pi_{CC}$, están comprendidos entre $-3,1$ y $-4,2$ kcal/mol, lo cual representa una contribución del 68–71% a la energía de contacto total. Las energías de contacto individuales para las interacciones $C-H \cdots O$ (entre el fragmento orgánico y la zeolita) presentan valores pequeños y no son discutidas en este capítulo. Se desprende, de acuerdo a lo esperado, que la mayor contribución a la E_{CT} se debe a la interacción entre el grupo hidroxilo tricoordinado (del sitio ácido) y la nube π del alqueno.

Las tres energías calculadas, (E_{ads} , E_{CP} y E_{CT}), muestran que la estabilización de las especies adsorbidas guarda relación con la naturaleza del doble enlace del alqueno, siguiendo el orden: isobuteno > *trans*-2-buteno, \cong 1-buteno, \cong propeno > eteno. En otras palabras, siguen la tendencia $(C_{ter}=C_{prim}) > (C_{sec}=C_{sec}) \cong (C_{prim}=C_{sec}) > (C_{prim}=C_{prim})$.

4.3.5. Relación entre la energía de adsorción y la carga transferida (por análisis de densidad de carga)

En trabajos previos se ha demostrado la importancia del análisis AIM en conjunto con el análisis poblacional basado en orbitales naturales de enlace (NBO) para el estudio de enlaces de hidrógeno débiles, moderados y fuertes. Ambas metodologías proveen un buen complemento para la comprensión de las interacciones intra e inter moleculares (Sosa y col., 2002).

El análisis poblacional realizado con el método de orbitales naturales de enlace de Weinhold, muestra que entre ambos fragmentos (orgánico y zeolítico) se producen varias interacciones de transferencia de carga electrónica, siendo la mas importante la que involucra al orbital molecular (OM) enlazante $\pi_{(CC)}$ y al OM antienlazante $\sigma^*_{(OH)}$, indicada como $\pi_{(CC)} \rightarrow \sigma^*_{(OH)}$. Ocurren además interesantes interacciones intramoleculares del tipo “dos orbitales–dos electrones”, que no son analizadas en la presente tesis.

En la Figura 4.4 se visualiza el solapamiento entre el orbital enlazante $\pi_{(CC)}$ del alqueno y el orbital antienlazante $\sigma^*_{(OH)}$ de la zeolita para el complejo adsorbido I. En la Tabla 4.9 se informan los valores de carga transferida, Δn , para los orbitales dador $\pi_{(CC)}$ y aceptor $\sigma^*_{(OH)}$, así como las energías perturbativas de segundo orden $\Delta E^{(2)}$ asociadas a la interacción.

Del análisis de la Tabla 4.9 se observa que, $\Delta n_{CCdador} < 0$, y $\Delta n_{OH\ aceptor} > 0$, entonces la carga fluye desde el orbital enlazante del doble enlace del alqueno hacia el orbital antienlazante $\sigma^*_{(OH)}$ de la zeolita. Las energías de estabilización $\Delta E^{(2)}$ debido a la interacción $\pi_{(CC)} \rightarrow \sigma^*_{(OH)}$ indican, que la mayor interacción entre los orbitales dador y aceptor, se produce en el complejo V; interacciones intermedias en los complejos II, III y IV, mientras que la menor interacción se produce en el complejo I. Al comparar $\Delta E^{(2)}$ con la energía de adsorción, se observa que existe una relación entre ellos, así como con la cantidad de carga transferida entre orbitales.

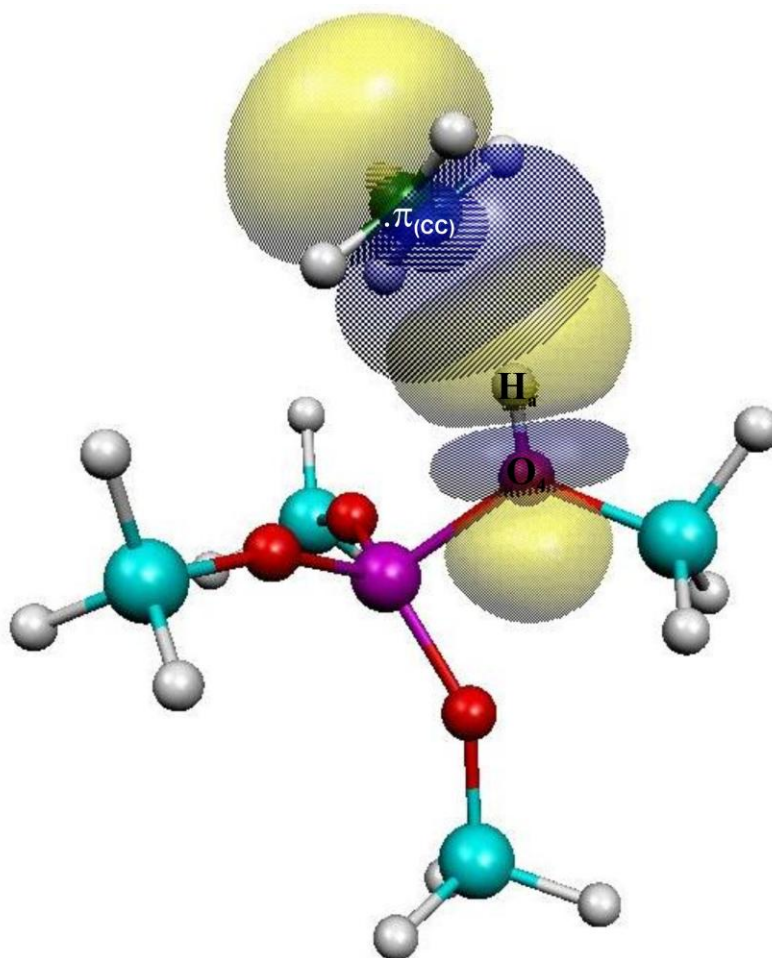


Figura 4. 4: Solapamiento entre el orbital enlazante π_{CC} del alqueno y el orbital antienlazante σ^*_{OH} de la zeolita para el complejo adsorbido I.

Tabla 4. 9: Análisis de transferencia de carga por el método NBO, correspondientes a los orbitales $\sigma^*_{(OH)}$ y $\pi_{(CC)}$ de los complejos I a V. Calculadas a nivel B3LYP/6-31++G(d,p).^{a)}

Complejo	Dador [$\pi_{(CC)}$]		Aceptor [$\sigma^*_{(OH)}$]		$\Delta E^{(2)} \pi_{(CC)} \rightarrow \sigma^*_{(OH)}$ (kcal/mol)
	Δn (me)	$\Delta \epsilon$ (u.a.)	Δn (me)	$\Delta \epsilon$ (u.a.)	
I	-40,80	-0,0287	34,43	-0,0128	10,15
II	-40,63	-0,0334	38,67	-0,0111	11,45
III	-40,49	-0,0303	37,90	-0,0131	11,42
IV	-38,75	-0,0337	38,14	-0,0124	11,30
V	-40,28	-0,0318	43,58	-0,0159	12,45

a) Variación poblacional, Δn , y variación de la energía orbital, $\Delta \epsilon$, calculadas como la diferencia de la respectiva propiedad entre la especie adsorbida y la especie aislada.

Más allá de la carga transferida entre orbitales, resulta útil estimar la población electrónica total transferida, entre el alqueno y la zeolita, en el contexto de la teoría AIM, con el fin de relacionarla con la fortaleza de la adsorción de las diferentes olefinas. Usando el particionado de Bader, es posible calcular la población electrónica de cada átomo en el alqueno mediante integración sobre la cuenca atómica de cada átomo (Bader, 1991). Teniendo en cuenta las propiedades aditivas se realiza la sumatoria de propiedades dentro de todas las cuencas atómicas de la molécula del alqueno con el fin de obtener la población electrónica total del alqueno. Entonces, la carga total transferida se calcula como la diferencia entre la población electrónica total del alqueno adsorbido y la población electrónica total del alqueno aislado y se denomina $\Delta N_{\text{alqueno}}$. Si $\Delta N_{\text{alqueno}} < 0$, entonces la densidad de carga electrónica fluye del alqueno a la zeolita. En otras palabras $\Delta N_{\text{alqueno}}$ representa el número fraccional de electrones transferido desde el dador de electrones (alqueno) a la unidad aceptora de electrones (zeolita) en el alqueno adsorbido. De esta manera, la carga total transferida se calcula como la densidad de carga perdida por el alqueno en el proceso de adsorción.

En la Figura 4.5 se muestra una visualización 3D de la función densidad electrónica desde el formalismo AIM en el complejo adsorbido II. En la misma se restringió la representación a la cuenca atómica del átomo de hidrógeno de la zeolita, H_a (en azul) y por otro lado al conjunto de cuencas de la molécula de alqueno (en rosa). En la Tabla 4.7 se informaron los valores de $\Delta N_{\text{alqueno}}$ para los compuestos I a V. Se observa que la máxima cantidad de carga transferida tiene lugar entre isobuteno y T5-OH, mientras que la mínima cantidad de transferencia de carga se da entre eteno y T5-OH. La cantidad de carga total transferida del alqueno a la zeolita sigue el orden isobuteno > *trans*-2-buteno, \cong 1-buteno, \cong propeno > eteno mostrando la misma tendencia que la energía de adsorción calculada. En consecuencia, se puede añadir un parámetro adicional para estimar “la fortaleza relativa” de la principal interacción presente en el proceso de adsorción. Además, es importante considerar que el formalismo AIM propuesto por Bader es consistente físicamente debido a que la densidad electrónica es un observable mecánico-cuántico.

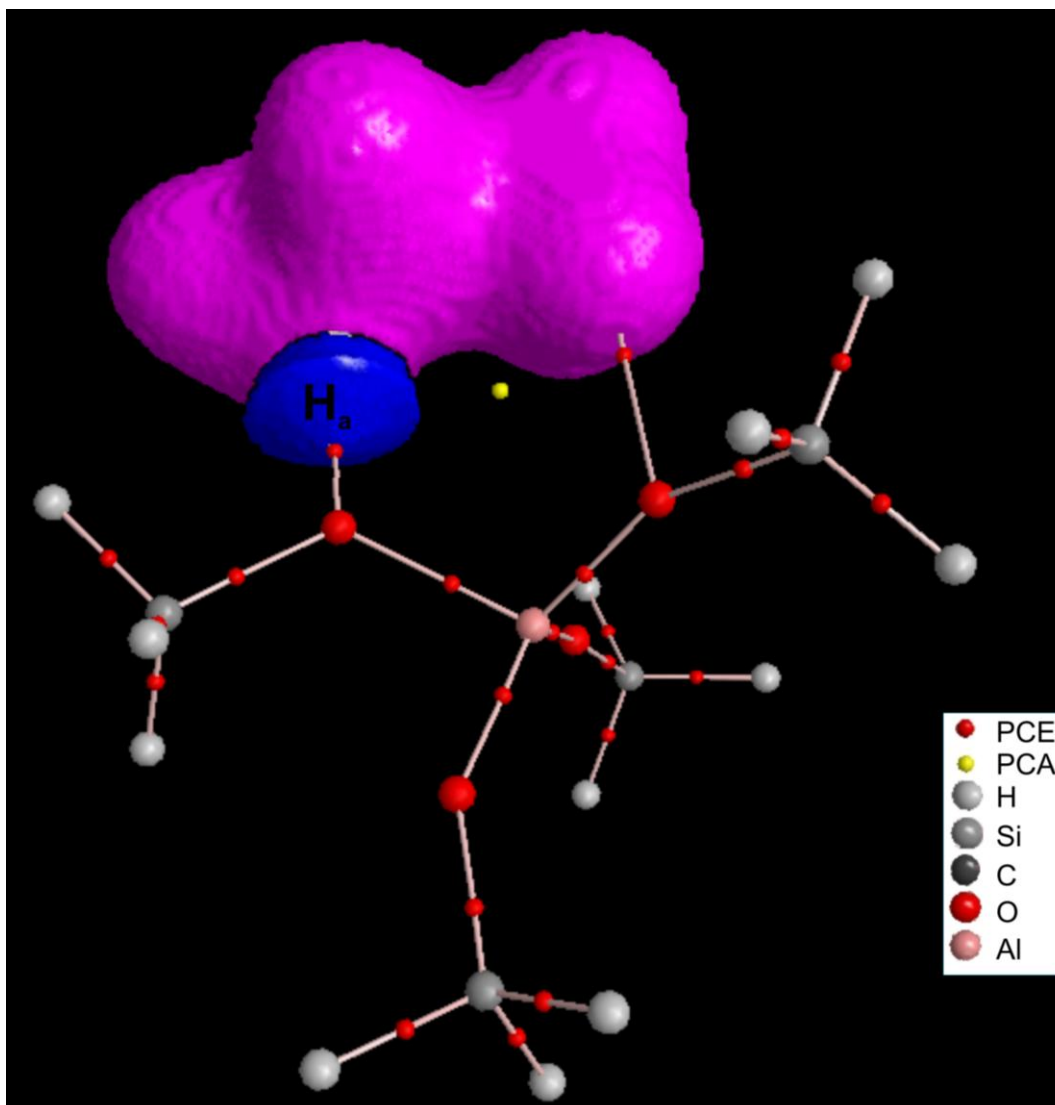


Figura 4.5: Envoltente de la densidad electrónica, (a un contorno externo de 0,001 u.a.) superpuesta sobre el grafo molecular para el complejo adsorbido II. En azul, densidad electrónica sobre la cuenca del átomo H_a de la zeolita, y en rosa, densidad electrónica de la molécula del alqueno en el complejo adsorbido.

4.4. Conclusiones

En este capítulo se realizó un análisis detallado de la adsorción de eteno, propeno, 1-buteno, *trans*-2-buteno e isobuteno sobre el sitio ácido de un agregado de zeolita. Estas olefinas actúan como moléculas modelo para el estudio de la interacción entre un hidrocarburo olefinico y la zeolita. Se presentan los resultados estructurales, energéticos, así como análisis de transferencia de carga y propiedades topológicas de la densidad y su Laplaciano obtenidos por cálculos MP2 y DFT. Se aplican los criterios de

Koch y Popelier para caracterizar en forma completa la interacción entre el sitio ácido de Brønsted de la zeolita y los alquenos. Con el objeto de entender la naturaleza de la principal contribución a la energía de adsorción, se realizó un estudio profundo de los cambios de la densidad electrónica producidos en el proceso de adsorción.

Los resultados se pueden resumir de la siguiente manera:

(i) La interacción O–H... π_{CC} cumple seis de los ocho criterios topológicos utilizados generalmente para establecer la presencia de un enlace de hidrógeno. El criterio suficiente de penetración mutua del átomo de hidrógeno H_a y los átomos aceptores π_{CC} se cumple para todos los sistemas estudiados. En consecuencia la interacción O–H... π_{CC} en estos sistemas debe considerarse como un enlace de hidrógeno no convencional de fortaleza moderada. La fortaleza de la interacción basada en valores de densidad de carga sigue el orden isobuteno > *trans*-2-buteno, \cong 1-buteno, \cong propeno > eteno.

(ii) Las variaciones relativas en los valores de Laplaciano (en el PCE del grupo hidroxilo puente) son más significativas que las variaciones relativas en los valores de densidad electrónica y de longitud de enlace. Esto significa que en los sistemas estudiados aquí, los parámetros topológicos en el PCE del dador de protones (densidad electrónica y Laplaciano) son más sensibles a la interacción con la nube π que la longitud del enlace OH.

(iii) Se encontró que la disminución de la concentración de carga sobre el hidrógeno ácido de la zeolita (evaluado sobre el punto crítico (3, -3) del Laplaciano de la densidad), al formarse el complejo, es un importante indicador de la fortaleza del enlace de hidrógeno en el complejo π .

(iv) Los parámetros energéticos basados en la densidad electrónica indican que la principal contribución a la energía de adsorción está directamente relacionada a la estabilidad del complejo π y a la habilidad de transferir densidad electrónica hacia la zeolita por parte de los átomos del alqueno.

(v) Se describe un nuevo parámetro, basado totalmente en propiedades AIM para estimar la fortaleza relativa de la adsorción. La carga total transferida desde el alqueno al catalizador, obtenida por análisis AIM, sigue la misma tendencia que la carga transferida entre orbitales, (dador/aceptor) siguiendo el análisis NBO.

Todos los resultados derivados del análisis de la densidad electrónica muestran que la estabilidad de los alquenos adsorbidos sigue el siguiente orden isobuteno > *trans*-2-buteno \cong 1-buteno \cong propeno > eteno; reflejando el orden de basicidad de los

enlaces C=C, es decir: $(C_{\text{ter}}=C_{\text{prim}}) > (C_{\text{sec}}=C_{\text{sec}}) \cong (C_{\text{prim}}=C_{\text{sec}}) > (C_{\text{prim}}=C_{\text{prim}})$.

Finalmente, en este capítulo se resaltan las potencialidades que el análisis de la densidad electrónica y de su Laplaciano ofrecen para el estudio de la “contribución principal” en el proceso de adsorción de alquenos sobre zeolitas ácidas.

Publicación: Zalazar, M. F., Duarte, D. J. R.; Peruchena, N. M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13797.



CAPÍTULO 5

Estabilidad Relativa de Intermediarios

Alcóxido en Reacciones de Olefinas sobre

Zeolitas Ácidas en Base a la Caracterización

Topológica del Enlace C-O

CAPÍTULO 5

Estabilidad Relativa de Intermediarios Alcóxido en Reacciones de Olefinas sobre Zeolitas Ácidas en Base a la Caracterización Topológica del Enlace C-O.

5.1. Introducción

Varios estudios de reacciones de alquenos catalizadas por zeolitas evidencian que pequeñas olefinas protonadas no existen como iones carbenio libres, sino más bien como alcóxidos enlazados al fragmento zeolítico (Haw y col., 1989; Datema y col., 1991). Si bien se sugirió que el alcóxido superficial de naturaleza tipo ion carbenio puede actuar como intermediario en la química de zeolitas, pruebas experimentales convincentes que avalen esta hipótesis son difíciles de obtener debido a la presencia de reacciones secundarias muy rápidas, que dificultan la observación de intermedios primarios y complican la interpretación de los resultados espectroscópicos. El rol de estos intermediarios alcóxido es aún hoy una cuestión de debate, en gran parte debido a la discrepancia que existe sobre la evidencia experimental. Debido a su alta reactividad aun a bajas temperaturas, las olefinas rápidamente isomerizan, oligomerizan o sufren otras reacciones dificultando la extracción de datos experimentales reproducibles (Karge y col., 1994; Geobaldo y col., 1997; Stepanov y col., 1998; Ishikawa, 1999; Wang y Hunger, 2008). Por ejemplo, en las reacciones de isobuteno en zeolitas HY y H-ZSM-5 no se pudo detectar ni el alcóxido covalente, ni el ion carbenio libre debido a la rápida dimerización de la olefina (Lazo y col., 1991)

Por otra parte, el mecanismo de formación de especies alcóxido superficiales sobre sitios ácidos de Brønsted en zeolitas, se ha investigado intensamente mediante cálculos químico cuánticos, como así también su estabilidad y reactividad. Sin embargo, existe amplia discusión en la bibliografía respecto a la estabilidad de los intermediarios alcóxido. A modo de ejemplo, Rigby y colaboradores, sugirieron que no existe un orden de energía de acuerdo a la naturaleza primaria, secundaria o terciaria del alcóxido unido a la red mediante un enlace C-O, lo que sugiere fuerzas similares en el enlace C-O del alcóxido para los tres tipos de alcóxido (Rigby y col., 1997b). En contraposición a esto Boronat y colaboradores (Boronat y col., 2001a; Boronat y col., 2004) sugirieron que la

estabilidad de los complejos alcóxido es muy sensible a la naturaleza de átomo de carbono enlazado a la red, como así también al tamaño de la olefina. Bhan y colaboradores indicaron que la energía de activación de la formación del alcóxido es independiente del número de carbonos, como así también de la naturaleza del estado de transición carbocatiónico (Bhan y col., 2003). En contraposición a este último autor, Nieminem y colaboradores encuentran que la estabilidad de los alcóxidos depende del número de carbonos de la olefina y de los posibles efectos estéricos relacionados con la ramificación del esqueleto de hidrocarburo (Nieminem y col., 2005).

Benco y colaboradores, estudiando una serie de olefinas livianas (desde eteno a hepteno) concluyeron que la estabilidad relativa de los hidrocarburos protonados depende de la longitud de la molécula de olefina (Benco y col., 2003). Recientemente De Moor y colaboradores estudiaron la estabilidad y reactividad de diferentes alcóxidos evaluando la energías de disociación homolítica y heterolítica para el enlace C–O usando QM-Pot(MP2//B3LYP). En sus resultados estos autores encuentran que el enlace C–O es más débil en la especie tert–butóxido en comparación con alcóxidos primarios y secundarios (De Moor y col., 2008). Para evaluar la estabilidad calcularon además la energía de disociación heterolítica del enlace C–O indicando que los valores incrementan en el orden alcóxido terciario < secundario < primario reflejando la capacidad de los iones carbenio a estabilizar la carga positiva. En conclusión, de sus trabajos, surge que la estabilidad relativa de los alcóxidos depende del tipo de alcóxido: primario, secundario, terciario (De Moor y col., 2008; De Moor y col., 2009).

Se evidencia en la bibliografía que las posturas respecto al tema son muy divergentes, encontrándose distintas interpretaciones respecto a la reactividad y estabilidad de las especies involucradas. En definitiva, la discusión permanece abierta. Por todo lo expuesto, un análisis más profundo de ésta situación puede lograrse a través del estudio de la topología de la densidad electrónica.

Los resultados descriptos en el Capítulo 3 (Zalazar y Peruchena, 2007) demostraron que el producto alcóxido, en la protonación de etileno se forma como consecuencia de la fuerza electrofílica desarrollada por el átomo de carbono cargado positivamente, C_b ; el análisis de la población electrónica integrada por AIM demuestra que este átomo, extrae electrones de la cuenca atómica del átomo de oxígeno de la zeolita O_2 , (que actúa como sitio básico de Lewis). Si consideramos diferentes alquenos, de manera que la carga positiva del carbono electrofílico pueda ser delocalizada o esparcida sobre otros enlace C–C o C–H en el fragmento orgánico entonces, la fuerza electrofílica del átomo

C_b para interactuar con el oxígeno C_b-O resultará menor, dando lugar a un intermediario alcóxido menos estable. Como se expresó en ese trabajo, este es un efecto electrónico clave. El proceso por el cual el átomo de carbono C_b extrae electrones de sus átomos vecinos se refleja en las propiedades topológicas locales y atómicas de la densidad electrónica.

En este capítulo se realiza un estudio comparativo de la reacción de protonación de alquenos en zeolitas utilizando olefinas con diferente número de átomos de carbono, examinando en particular el producto alcóxido. El estudio teórico centrado en la distribución de la densidad de carga electrónica se realiza con el fin de analizar la reactividad/estabilidad de los diferentes intermediarios alcóxido involucrados en dichas reacciones. Se estudian las características topológicas más importantes tomando como referencia los resultados obtenidos en el capítulo 3.

5.2. Metodología

Para estudiar la formación de intermediarios alcóxido en reacciones de protonación de olefinas sobre un agregado de zeolita, se seleccionaron cinco alquenos: eteno, I; propeno, II; 1-buteno, III; 2-buteno, IV e isobuteno, V, de manera de considerar la distinta naturaleza de los carbonos olefínicos.

Para modelar el sitio ácido del catalizador zeolítico se empleó el modelo de “cluster” o agregado formado por cinco átomos tetraédricos (T5) constituido por 4 átomos de Si y un átomo de Al, a los efectos de generar el sitio ácido de Brønsted, $H_3Si-OH-Al(OSiH_3)_3$ al cual se lo denomina T5-OH. Este modelo de agregado no muestra diferencias significativas con los utilizados por otros investigadores para describir sitios ácidos de Brønsted en zeolitas y han demostrado proveer una buena descripción local del sitio activo bifuncional de las zeolitas y contempla -dentro de lo posible- los efectos electrostáticos de corto y mediano alcance (Boronat y col., 2001a).

Las optimizaciones geométricas se realizaron empleando la Teoría del Funcional de la Densidad, sin ninguna restricción geométrica. Se utilizó el funcional híbrido triparamétrico de Becke el cual tiene en cuenta los efectos de correlación local y correcciones por el gradiente, B3LYP (Lee y col., 1988; Becke, 1993). Se utilizaron funciones base doble zeta con funciones de polarización sobre todos los átomos, 6-31G(d,p) que puede considerarse una solución de compromiso aceptable entre fiabilidad

y coste computacional para describir las geometrías de estos sistemas. Para todos los puntos estacionarios encontrados sobre la coordenada de reacción, se calculó el espectro vibracional para caracterizar rigurosamente los mínimos energéticos y las estructuras de transición. Los mínimos encontrados fueron caracterizados por la ausencia de frecuencias vibracionales imaginarias. El estado de transición se caracterizó como punto de ensilladura de primer orden por la presencia de una frecuencia vibracional armónica imaginaria después del correspondiente análisis vibracional. Además, el modo normal correspondiente a la frecuencia imaginaria fue visualizado para confirmar su correspondencia con el movimiento esperado de los átomos. La corrección a la energía vibracional del punto cero (ZPE) se adicionó a las energías totales.

El camino de reacción intrínseca se trazó mediante el método de Coordenada de Reacción Interna IRC, usando el procedimiento estándar implementado dentro de Gaussian03. El cálculo se inicia con la geometría del TS avanzando en la dirección de reactivos y productos con tamaño de pasos de $0.01 \text{ amu}^{-1/2} \text{ bohr}$. (Gonzalez y Schlegel, 1989; Gonzalez y Schlegel, 1990). Se seleccionaron algunas estructuras sobre el camino de reacción para realizar el análisis topológico sobre la coordenada IRC. Todos los cálculos se realizaron empleando el programa Gaussian03 (Frisch y col., Gaussian03 versión D.01). Para el análisis energético se realizaron cálculos puntuales B3LYP/6-31++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) y MP2/6-311++G(d,p)// B3LYP/6-31G(d,p).

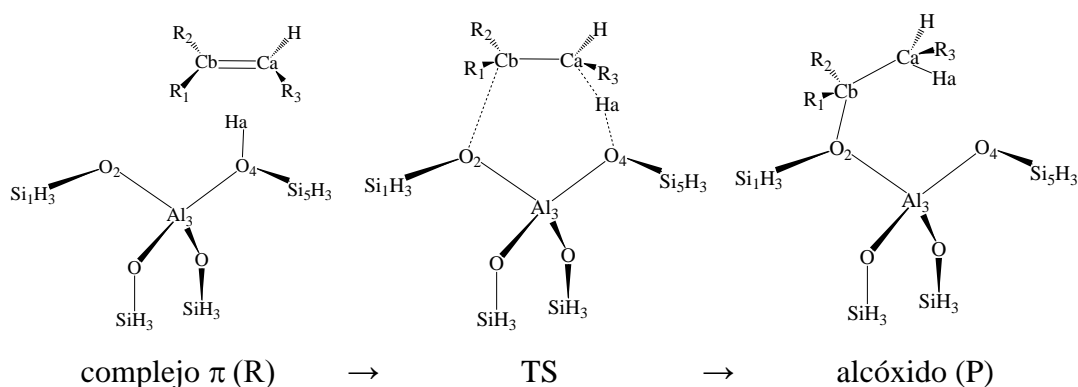
El análisis topológico de la distribución de la densidad de carga electrónica, $\rho(r)$ se realizó en el contexto de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, QTAIM (Bader, 1990). Las densidades electrónicas se obtuvieron a nivel B3LYP con una base “doble z” que incluye funciones difusas, 6-31++G(d,p), sobre las geometrías optimizadas anteriormente. Las propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica correspondientes a las distintas especies fueron obtenidas con el programa Aim2000 (Blieger-König y Schönbohn, AIM2000 versión 2.0).

5.3. Resultados y Discusión

5.3.1. Geometrías y energía

La formación de alcóxidos intermediarios en la reacción de protonación de olefinas en zeolitas procede según el mecanismo presentado en el capítulo 3 para etileno. Cuando se

tienen olefinas con mayor número de carbonos resulta interesante realizar un estudio comparativo para evaluar los parámetros involucrados en la estabilidad de los alcóxidos intermediarios. La nomenclatura de los átomos, es la utilizada en el esquema 5.1 donde se tiene en cuenta las olefinas de distinto tamaño: C_a y C_b son los átomos de carbono del doble enlace de la olefina, O_4 es el átomo de oxígeno ácido de la zeolita, O_2 es el átomo de oxígeno básico y H_a es el átomo de hidrógeno del sitio ácido de la zeolita. R_1 , R_2 y R_3 pueden ser un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo. Si R_1 y R_2 son átomos de hidrógeno, entonces se forma un alcóxido primario, si uno solo es un grupo alquilo, se forma un alcóxido secundario, mientras que si los dos son grupos alquilo se forma un alcóxido terciario.



Esquema 5.1: Representación esquemática de la formación del alcóxido intermediario del mecanismo de la reacción de protonación de olefinas sobre el sitio ácido de un agregado de zeolita.

Para el estudio de la estabilidad de los intermediarios alcóxido se calcula la energía involucrada en la reacción. La energía de reacción, E_{reac} , se define como la diferencia de energía entre el producto alcóxido covalente y el complejo adsorbido. En la Figura 5.1 se presenta la gráfica de energía de reacción para las especies I a V, obtenidas a dos niveles de cálculo.

En la Figura 5.1 se observa que los valores de energía de reacción aumentan a medida que aumenta el número de carbonos de la olefina. Como es de esperarse, los valores de energía calculados a nivel B3LYP son mayores que los calculados a MP2, es decir B3LYP predice menor estabilidad que MP2. Mayor diferencia se observa para el intermediario V, mientras que para I la diferencia en la E_{reac} es menor a 1 kcal/mol, entre ambas metodologías. Los valores de energía calculados aquí presentan la misma

tendencia que los reportados en la bibliografía por otros autores para el mismo agregado de zeolita o agregados similares (Boronat y col., 2001a; Svelle y col., 2004; Tantanak y col., 2005). La estabilidad de los intermediarios alcóxido sigue el orden eteno > propeno \cong 1-buteno > 2-buteno > isobuteno. La estabilidad de los alcóxidos se discutirá en términos de la naturaleza carbocatiónica del alcóxido, es decir en términos de la fortaleza del enlace C–O, lo que implica estudiar en profundidad su naturaleza covalente.

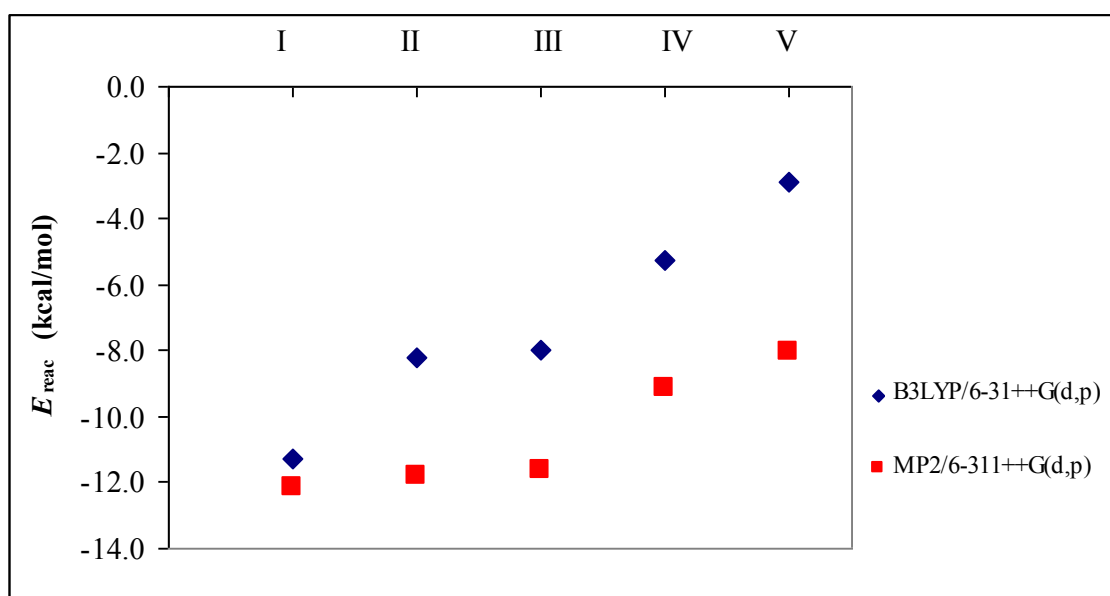


Figura 5.1: Energía de reacción en kcal/mol, calculada como la diferencia de energía entre el alcóxido covalente y el complejo adsorbido.

Como se explicó anteriormente, la protonación de una olefina resulta en un alcóxido enlazado a la zeolita mediante un enlace C–O. Los parámetros geométricos más importantes que caracterizan a los alcóxidos de las especies I a V se informan en la Tabla 5.1. Debido a que en el capítulo 3 se realizó una descripción del alcóxido I aquí solo nos centraremos en las principales diferencias entre los alcóxidos I-V y que son necesarios para sustentar el análisis electrónico posterior.

Tabla 5.1: Parámetros geométricos seleccionados optimizados a nivel B3LYP/6-31G(d,p) para los productos alcóxido de la reacción de protonación de eteno, I; propeno, II; 1-buteno, III; 2-buteno, IV e iso-buteno, V.

	I	II	III	IV	V
Distancias de enlace (Å)					
C _a -C _b	1,516	1,522	1,520	1,527	1,528
C _b -O ₂	1,469	1,488	1,488	1,490	1,514
C _a -H _a	1,094	1,092	1,093	1,097	1,092
Si ₁ -O ₂	1,734	1,742	1,741	1,733	1,751
Si ₅ -O ₄	1,636	1,641	1,633	1,635	1,638
Al ₃ -O ₂	1,921	1,929	1,929	1,923	1,934
Al ₃ -O ₄	1,718	1,725	1,715	1,719	1,722
Ángulos de enlace (°)					
O ₂ C _b C _a	111,0	108,9	108,5	110,9	107,1
O ₄ Al ₃ O ₂	105,1	104,9	107,1	103,6	106,8
C _b O ₂ Al ₃	119,4	124,8	124,3	117,3	124,8
Si ₁ O ₂ Al ₃	118,0	114,8	114,7	116,8	112,2
Si ₅ O ₄ Al ₃	161,1	150,5	171,9	161,2	154,2

En la Tabla 5.1 se observa que la distancia del enlace C_b-O₂ es menor en la especie I, mayor en II, III, y IV en los cuales es de similar magnitud y mayor en V (sin embargo los valores de distancia para el enlace C-O en las especies I-V, son mayores que en etanol donde la distancia C-O es de 1,423 Å). También se puede observar que el enlace C_a-C_b de acuerdo a parámetros geométricos presenta características de simple enlace y de acuerdo a lo esperado ésta distancia es mayor en V. La formación del enlace C_b-O₂ en el alcóxido resulta en un importante acortamiento de ambos enlaces Si₅-O₄ y O₄-Al₃, así como en un alargamiento de los enlaces Si₁-O₂ y O₂-Al₃ comparado a los valores que presentan en la zeolita aislada (Zalazar y Peruchena, 2007). Sin embargo, no se observan significativas diferencias entre las especies I-V para estos enlaces.

Si comparamos los ángulos O₂C_bC_a y C_bO₂Al₃ entre los cinco alcóxidos, las diferencias son pequeñas, siendo el primero 4 grados menor en V respecto a I, mientras que el segundo difiere en 7 grados en V respecto a IV. Los ángulos Si₁O₂Al₃ y Si₅O₄Al₃ disminuyen y aumentan respectivamente al formarse el alcóxido (los mismos toman

valores de $153,3^\circ$ y $122,3^\circ$ respectivamente, en T5-OH). Lógicamente, la mayor variación en el ángulo $\text{Si}_1\text{O}_2\text{Al}_3$ se observa en el alcóxido V donde tres grupos alquilo están conectados al átomo de carbono C_b .

Como ya fué propuesto por otros autores las diferencias observadas en la distancia del enlace $\text{C}_b\text{-O}_2$ entre los diferentes alcóxidos se relacionan con el carácter primario, secundario o terciario del átomo de carbono C_b del alcóxido (Boronat y col., 2004; De Moor y col., 2009). La distancia $\text{C}_b\text{-O}_2$ incrementa en el orden alcóxido primario < secundario < terciario, asimismo, la energía de reacción para los alcóxidos I-V presenta una relación lineal con la distancia del enlace $\text{C}_b\text{-O}_2$ como se muestra en la Figura 5.2, similar correlación fue encontrada por Boronat y colaboradores (Boronat y col., 2004).

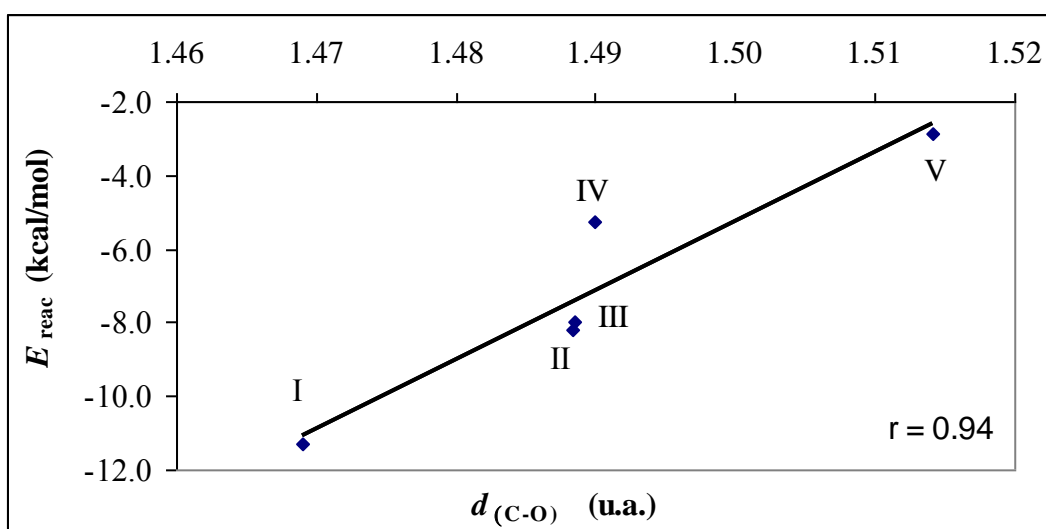


Figura 5.2: Energía de reacción en función de la distancia geométrica del enlace $\text{C}_b\text{-O}_2$.

5.3.2. Análisis topológico de la densidad electrónica

En la Figura 5.3 se muestran los grafos moleculares para los alcóxidos de propeno, 1-buteno, 2-buteno e isobuteno. El análisis topológico de los mismos revela que en todas las especies el fragmento orgánico se encuentra efectivamente enlazado a la zeolita por medio de un camino de enlace entre los átomos C_b y O_2 . A su vez se observa la presencia de otras interacciones del tipo $\text{C-H}\cdots\text{O}$ entre el fragmento orgánico y el fragmento zeolítico, que contribuyen a la estabilización del alcóxido.

Para estudiar la estabilidad de los diferentes intermediarios alcóxido en las reacciones de protonación de alquenos (eteno, I, propeno, II, 1-buteno, III, 2-buteno, IV e

isobuteno, V), se evalúan las propiedades de la densidad electrónica de los enlaces C_b-O_2 y C_a-C_b , los átomos involucrados y se comparan con las energías de estabilización de los alcóxidos o energías de reacción.

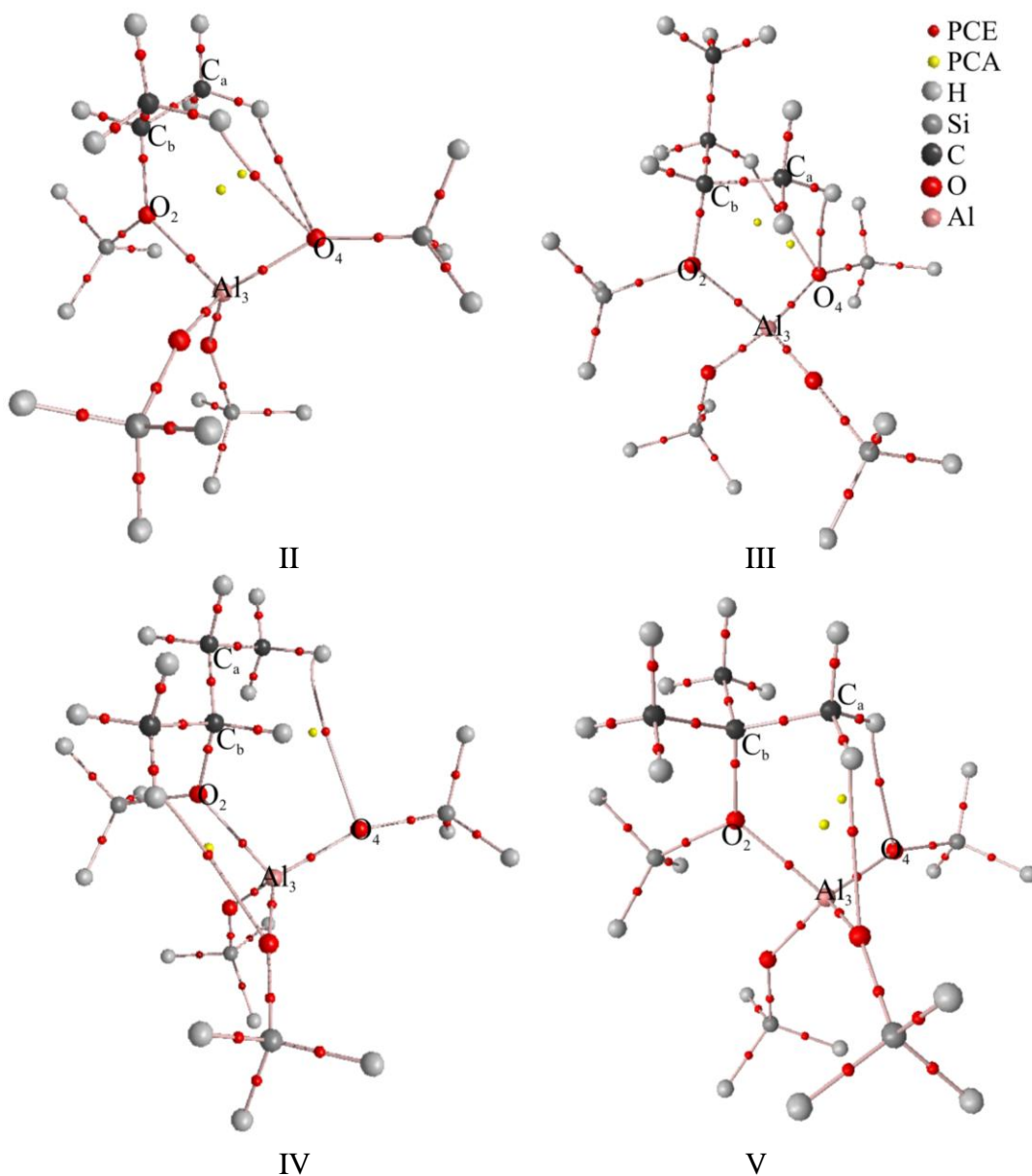


Figura 5.3: Grafo molecular correspondientes a los alcóxidos de propeno, II; 1-buteno, III; 2-buteno, IV; e isobuteno, V. Se indican las trayectorias de enlace, los puntos críticos nucleares, los PC de enlace (rojo), y los PC de anillo (amarillo). Se identifican los átomos para facilitar la lectura de las tablas.

En la Figura 5.4 se representan las líneas del campo gradiente molecular, donde se observan las cualidades de la superficie interatómica entre los átomos C_b y O_2

involucrados en el enlace entre el carbono del alqueno y el sitio ácido de la zeolita. El átomo de carbono C_b atrae densidad electrónica y determina la posición del punto crítico de enlace así como la curvatura de la superficie interatómica (SIA). La capacidad electrofílica del carbono C_b explica la posición de la superficie interatómica que se encuentra mas próxima al C_b y su curvatura alrededor del punto de enlace, convexa para el C_b y cóncava para el O_2 .

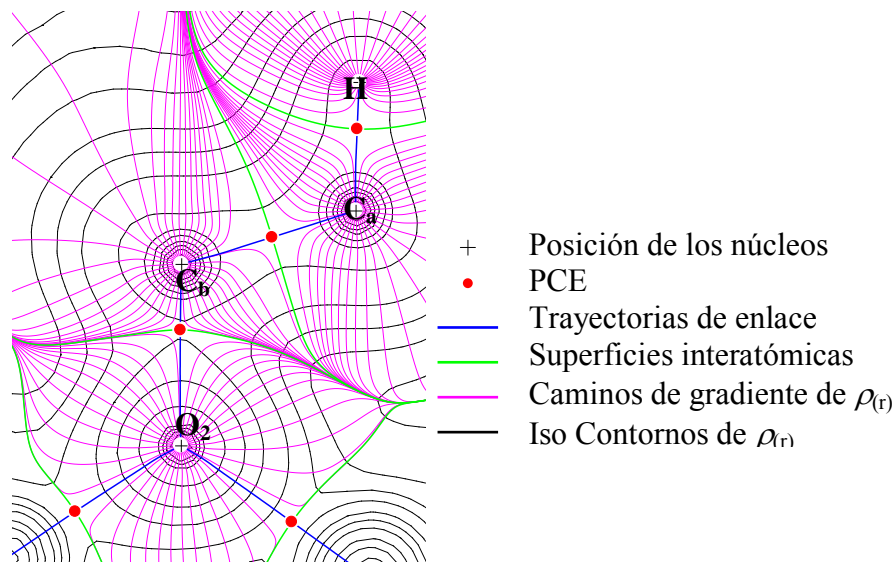


Figura 5.4: Superposición del campo vectorial del gradiente de la densidad electrónica en el plano formado por los átomos $O_2C_bC_a$ con un mapa de contorno de la densidad electrónica para el producto alcóxido I. Se representan los caminos de gradiente que permanecen en el plano estudiado.

En la Tabla 5.2 se presentan las propiedades topológicas de la distribución de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace seleccionados (3,-1) para los alcóxidos de las especies I a V (si bien los valores de la especie I ya se indicaron previamente en el capítulo 3, se los vuelve a incluir en la Tabla para un estudio comparativo). Para todos los compuestos I-V el análisis de las propiedades topológicas del enlace C_b-O_2 indica características de interacción compartida ($\nabla^2\rho_b < 0$) con débil carácter covalente ($|V_b|/G_b > 2$), la interacción se encuentra estabilizada por una concentración de carga local, en concordancia con lo demostrado anteriormente en el capítulo 3 para dicho enlace en el compuesto etóxido.

Así como en los alcoholes las propiedades del enlace C-O guardan relación con la naturaleza primaria, secundaria o terciaria del carbono involucrado en el enlace (Mandado y col., 2001), es razonable pensar que en los alcóxidos estudiados aquí la

fortaleza de la interacción debe estar relacionada con la naturaleza del átomo de carbono C_b . Si bien el entorno del átomo de oxígeno en el enlace C–O de un alcohol es distinto al entorno del átomo de oxígeno alcóxico en la zeolita, resulta interesante comparar las propiedades topológicas del enlace C–O de los alcóxidos tomando como referencia un enlace C–O en alcoholes. Dichos valores se indican al pie de la Tabla 5.2, para etanol, 2–propanol y tert–butanol, donde el átomo de oxígeno se encuentra enlazado a un carbono primario, secundario y terciario respectivamente (C_{primario} representado por etanol, $C_{\text{secundario}}$ representado por 2–propanol y $C_{\text{terciario}}$ representado con tert–butanol).

Tabla 5. 2: Propiedades topológicas locales (en u.a.) de la distribución de densidad de carga electrónica calculada en los puntos críticos de enlace seleccionados para los alcóxidos de las especies I-V. ^{a,b)}

Enlace	Especie	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	$ \lambda_1/\lambda_3$	G_b	V_b	$ V_b /G_b$	$E_{e(b)}$
C_b-O_2	I	0,2162	-0,2861	0,8881	0,2074	-0,4864	2,3448	-0,2790
	II	0,2077	-0,2976	0,9440	0,1782	-0,4308	2,4175	-0,2526
	III	0,2074	-0,2930	0,9356	0,1790	-0,4312	2,4093	-0,2522
	IV	0,2058	-0,2839	0,9316	0,1774	-0,4257	2,4001	-0,2483
	V	0,1968	-0,2878	0,9457	0,1454	-0,3628	2,4948	-0,2174
C_a-C_b	I	0,2556	-0,6186	1,4005	0,0578	-0,2704	4,6735	-0,2125
	II	0,2546	-0,6112	1,3809	0,0573	-0,2674	4,6658	-0,2101
	III	0,2542	-0,6102	1,3820	0,0578	-0,2681	4,6414	-0,2103
	IV	0,2531	-0,6016	1,3590	0,0572	-0,2648	4,6294	-0,2076
	V	0,2522	-0,5986	1,3603	0,0574	-0,2644	4,6089	-0,2070

a) Densidad de carga (ρ_b), Laplaciano de la densidad de carga ($\nabla^2\rho_b$), densidad local de energía potencial (V_b), densidad local de energía cinética (G_b), densidad de energía electrónica total, ($E_{e(b)}$) en unidades atómicas.

b) Propiedades del enlace C–O en (i) etanol: $\rho_b = 0,2558$; $\nabla^2\rho_b = -0,4972$; $|\lambda_1|/\lambda_3 = 1,0542$; $G_b = 0,2393$; $V_b = -0,6030$; $|V_b|/G_b = 2,5194$; $E_{e(b)} = -0,3636$, (ii) 2–propanol: $\rho_b = 0,2528$; $\nabla^2\rho_b = -0,5052$; $|\lambda_1|/\lambda_3 = 1,0922$; $G_b = 0,2273$; $V_b = -0,5809$; $|V_b|/G_b = 2,5558$; $E_{e(b)} = -0,3536$, (iii) tert–butanol: $\rho_b = 0,2490$; $\nabla^2\rho_b = -0,5104$; $|\lambda_1|/\lambda_3 = 1,1389$; $G_b = 0,2138$; $V_b = -0,5552$; $|V_b|/G_b = 2,5969$; $E_{e(b)} = -0,3414$.

c) Para densidad electrónica, 1 u.a. = $1,0812 \times 10^{12} \text{ C m}^{-3}$, para energía, 1 u.a. = $2,625,5 \text{ kJ mol}^{-1} = 627,51 \text{ kcal mol}^{-1}$

Se observa similitud en los valores topológicos de ρ_b , G_b , V_b y $E_{e(b)}$ en el PCE C_b-O_2 en las especies II, III y IV, donde el átomo C_b es un carbono secundario, $C_{\text{secundario}}$. El valor de ρ_b para el PCE del enlace C_b-O_2 en el compuesto V donde el átomo C_b es de naturaleza terciaria es el menor de todos, incluso más bajo que en el enlace de tert–butanol, el valor de $-\nabla^2\rho_b$ es también relativamente más bajo que en un alcohol. Esto

indica una menor acumulación electrónica en este enlace en V, lo que facilita parcialmente su rotura.

Esto indica que las propiedades topológicas de la densidad electrónica en el enlace C–O de los alcóxidos guardan relación con la naturaleza primaria, secundaria o terciaria del átomo de carbono C_b . Si comparamos estos valores, con los correspondientes valores en el enlace C–O de la molécula de etanol, en la cual éste enlace es de naturaleza covalente (Bader, 1990; Popelier, 2000), los valores encontrados son menores sugiriendo el débil carácter covalente del enlace entre el carbono del fragmento orgánico y el oxígeno de la red zeolítica. La fuerza del enlace C_b-O_2 está directamente relacionada con la acumulación de la densidad electrónica en el PCE, como mencionó previamente, ρ_b disminuye de I a V indicando una menor fortaleza del enlace a medida que aumenta la serie. En el compuesto V (donde C_b comparte su superficie interatómica con tres átomos de carbono y con el oxígeno del sitio básico), el enlace C_b-O_2 presenta menores valores de ρ_b indicando que este enlace es más débil aún. Esta observación se corresponde con la menor estabilidad energética del tert-butóxido, lo cual se puede apreciar en la Figura 5.5 donde se representa la energía de reacción en función de los valores de densidad electrónica del enlace C–O para las especies I a V. La correlación lineal entre E_{reac} y $\rho_{(C-O)}$ se evidencia en el valor del coeficiente de correlación, mostrando que $\rho_{(C-O)}$ es un mejor indicador de la fortaleza de la interacción respecto a distancias geométricas de este enlace, $d_{(C-O)}$.

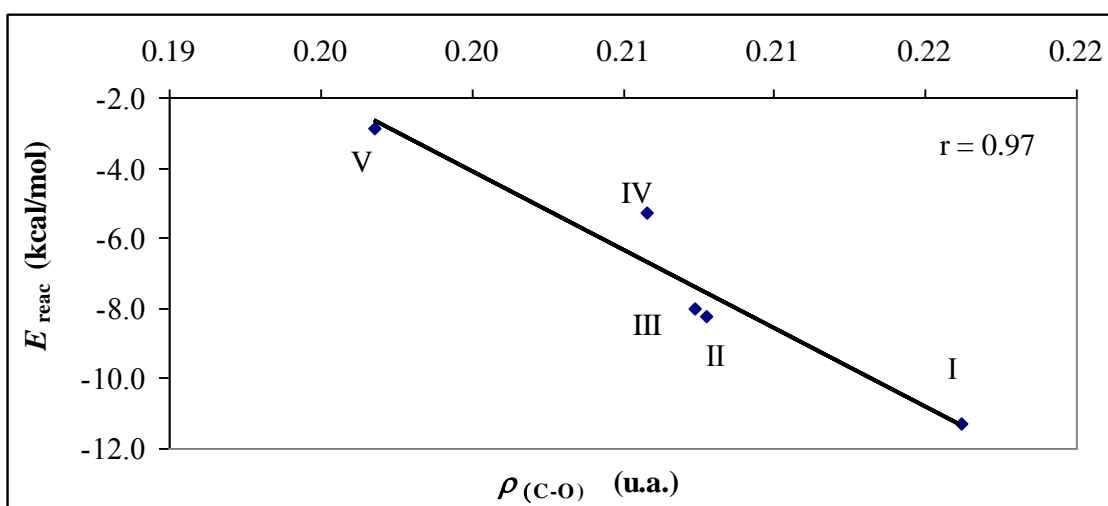


Figura 5.5: Energía de la reacción en función de la densidad electrónica en el PCE del enlace C–O para las especies I a V.

En una interacción covalente el valor de la relación $|\lambda_1/\lambda_3|$ es mayor que la unidad como se puede apreciar en los C–O de los alcoholes, sin embargo para los alcóxidos en el enlace C_b–O₂ se encuentra que $|\lambda_1|/\lambda_3 < 1$, siendo ésta otra característica distintiva del enlace C–O presente en los alcóxidos unidos a la red zeolítica.

Cremer y Kraka, en su propuesta de clasificación de las interacciones basadas en $E_{e(b)}$ establecieron que cuando mayor es el valor de $|V_{(b)}|$ y más negativo el valor de $E_{e(b)}$, la interacción enlazante entre los átomos unidos resulta más covalente (*shared interaction*) dando como resultado una mayor estabilización de la estructura (Cremer y Kraka, 1984). En línea con estos resultados, en el campo de los carbocationes formados por interacción de hidrocarburos de cadena corta y la estructura de una zeolita ácida, Lobayan y colaboradores establecieron que la relación entre las densidades locales de energía potencial y cinética, puede ser tomada como un indicador de la “estabilidad del enlace de tres centros” (Lobayan y col., 2005). En otras palabras, en un enlace covalente debilitado, cuanto mayor es la densidad de energía potencial sobre la densidad de energía cinética en el PCE, dado por el valor de $E_{e(b)}$ en valor absoluto, mayor es la estabilidad de dicho enlace y mayor energía se requerirá para su ruptura. De esta manera surge claramente que el carbono terciario (en tert–butóxido) está unido al esqueleto de la zeolita mas débilmente que en cualquier otro alcóxido y la energía requerida para romper este enlace es mucho menor que la energía requerida para romper un enlace C–O en alcoholes terciarios. La misma relación, pero de menor valor se encuentra entre los alcóxidos I-IV y los alcoholes correspondientes.

El análisis comparativo de los valores de las densidades locales de energía cinética, potencial y electrónica total muestra interesantes resultados; de acuerdo a los valores de V_b se observa la mayor estabilidad del enlace C–O en la especie I, órdenes de estabilidad similares en II, III y IV y menor estabilidad en el compuesto V. La pérdida en energía potencial en el compuesto V respecto al compuesto I es de 0,124 u.a., mientras que G_b es 0,062 u.a. menor que en I, lo que resulta en una desestabilización de $E_{e(b)}$ de 0,062 u.a. en V respecto a I, esto da idea de la contribución relativa de la energía potencial a la estabilidad del enlace. Por otra parte se observa también que tanto los valores de G_b , V_b y $E_{e(b)}$, en el enlace C_b–O₂ presentan una marcada relación con la energía de la reacción y por lo tanto pueden ser buenos indicadores topológicos de la estabilidad de los alcóxidos. En las Figuras 5.6 y 5.7, se presenta respectivamente una gráfica de energía de reacción versus densidad local de energía potencial y densidad

local de energía electrónica total para el enlace C_b-O₂ en los alcóxidos I a V. Se observa que tanto $V_{(C-O)}$ como $E_{\epsilon(C-O)}$ siguen la misma tendencia que la energía de reacción para la protonación de olefinas con distinto número de carbonos (La dispersión en el ajuste se debe a que no se tienen en cuenta las otras interacciones C-H...O entre los grupos alquilo y la zeolita, que también contribuyen a la estabilización de la estructura). Nuevamente se encuentra que los parámetros topológicos como la densidad local de energía potencial y densidad local de energía electrónica total, evaluados en el PCE, son más sensibles a la energía o estabilidad del alcóxido que los parámetros geométricos como la distancia del enlace C-O.

En resumen, estos resultados fundamentan que en los alcóxidos unidos a la red zeolítica, el enlace C-O si bien es un enlace débilmente covalente, es más fuerte en la especie etóxido y más débil en tert-butóxido, por lo tanto este enlace está más debilitado en V y será más fácil de romper en la siguiente etapa respecto a las otras especies. Es decir la estabilidad de los alcóxidos está relacionada con la estabilidad del enlace C-O (ver Figura 5.7) según el orden C_{primario}-O > C_{secundario}-O > C_{terciario}-O.

Boronat estableció mediante cálculos teóricos la estabilidad de los alcóxidos covalentes indicando que la estabilidad esta relacionada con la naturaleza del enlace C-O (Boronat y col., 2001a). Recientemente, De Moor y colaboradores calcularon la energía de disociación heterolítica de enlace C-O indicando que estos valores incrementan en el orden C_{terciario} < C_{secundario} < C_{primario}. Ellos atribuyen estos resultados a la capacidad de los iones carbenio a estabilizar la carga positiva (localizada fundamentalmente sobre el átomo de carbono unido al átomo de oxígeno), indicando que el enlace alcóxido terciario presenta un alto carácter iónico (De Moor, 2008). Nuestros resultados derivados del análisis topológico de la distribución densidad electrónica, demuestran que el enlace C-O en el producto alcóxido se caracteriza por ser una *interacción covalente* y no iónica, y sus propiedades particulares se deben a su naturaleza *débilmente covalente*. Esto explica también la alta reactividad de éstos intermediarios alcóxido, y por qué la reacción luego de formados los mismos puede proseguir para dar los distintos productos.

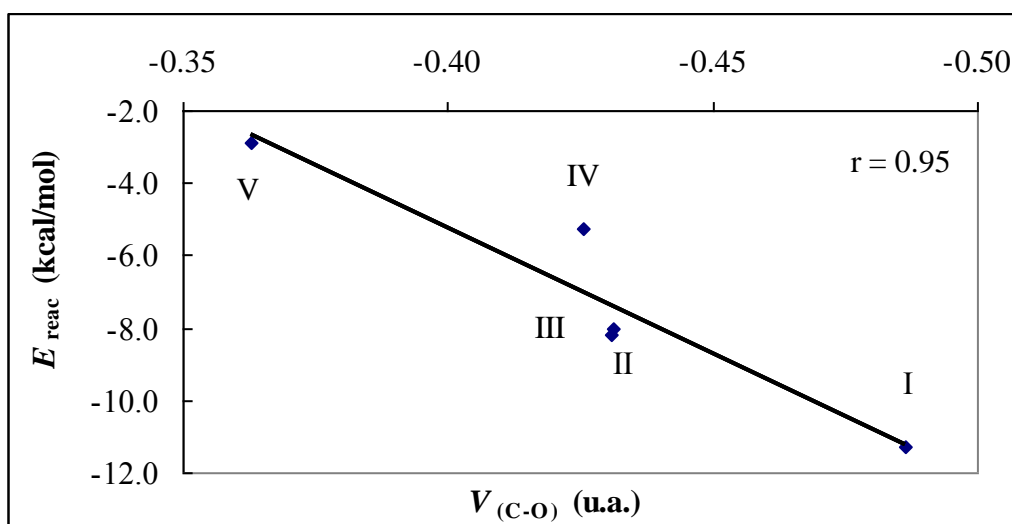


Figura 5.6: Energía de la reacción en función de la densidad local de energía potencial en el PCE del enlace C–O para las especies I a V.

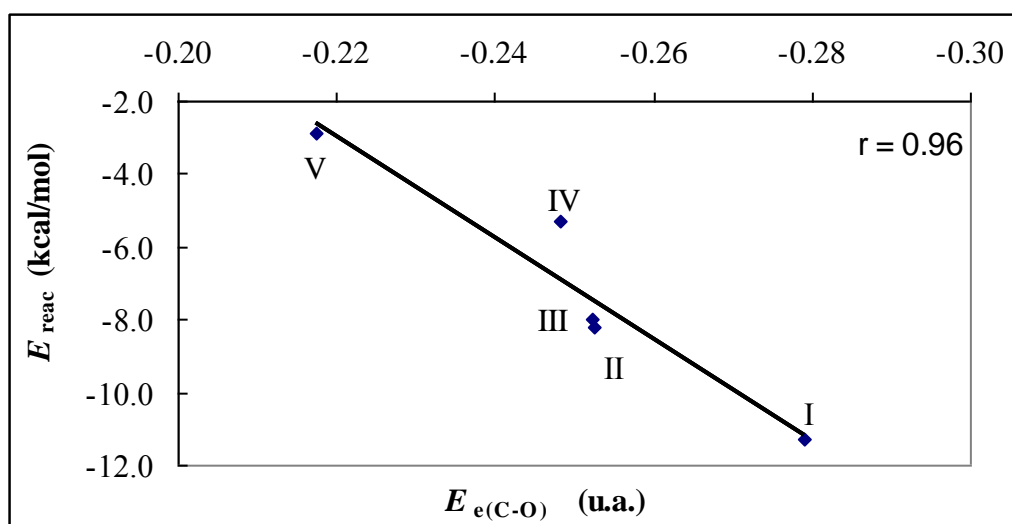


Figura 5.7: Energía de la reacción en función de la densidad local de energía electrónica total en el PCE del enlace C–O para las especies I a V.

5.3.3. Análisis de la función Laplaciana de la densidad electrónica

La Figura 5.8 muestra los mapas de contorno de $-\nabla^2\rho(r)$ para los alcóridos II-V en el plano que contiene a los átomos, O_2 , C_a y C_b . Se observan los PC (3,-3) o máximos de concentración de carga en la capa de valencia de $-\nabla^2\rho(r)$ y los PC (3,-1) o puntos de ensilladura en la capa de valencia de los átomos seleccionados. En la Tabla 5.3 se informan los valores de $-\nabla^2\rho(r)$ correspondientes a estos puntos críticos (denominados 1-4). La discusión topológica siempre se refiere al negativo del Laplaciano, y puesto

que en el capítulo 3 ya se realizó un análisis detallado de la topología de $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en el alcóxico de etileno, solo se discutirán las diferencias observadas entre los compuestos I-V relevantes para los objetivos del presente capítulo. Como se mencionó anteriormente el análisis de la distribución de la función Laplaciana, da acceso visual a las regiones de acumulación de densidad de carga electrónica vinculada con la fortaleza de los enlaces. Por ello se realiza una caracterización detallada de la CCCV en los átomos de interés, con énfasis en los máximos globales en $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ó PC (3, -3) y en los PC que unen estos máximos.

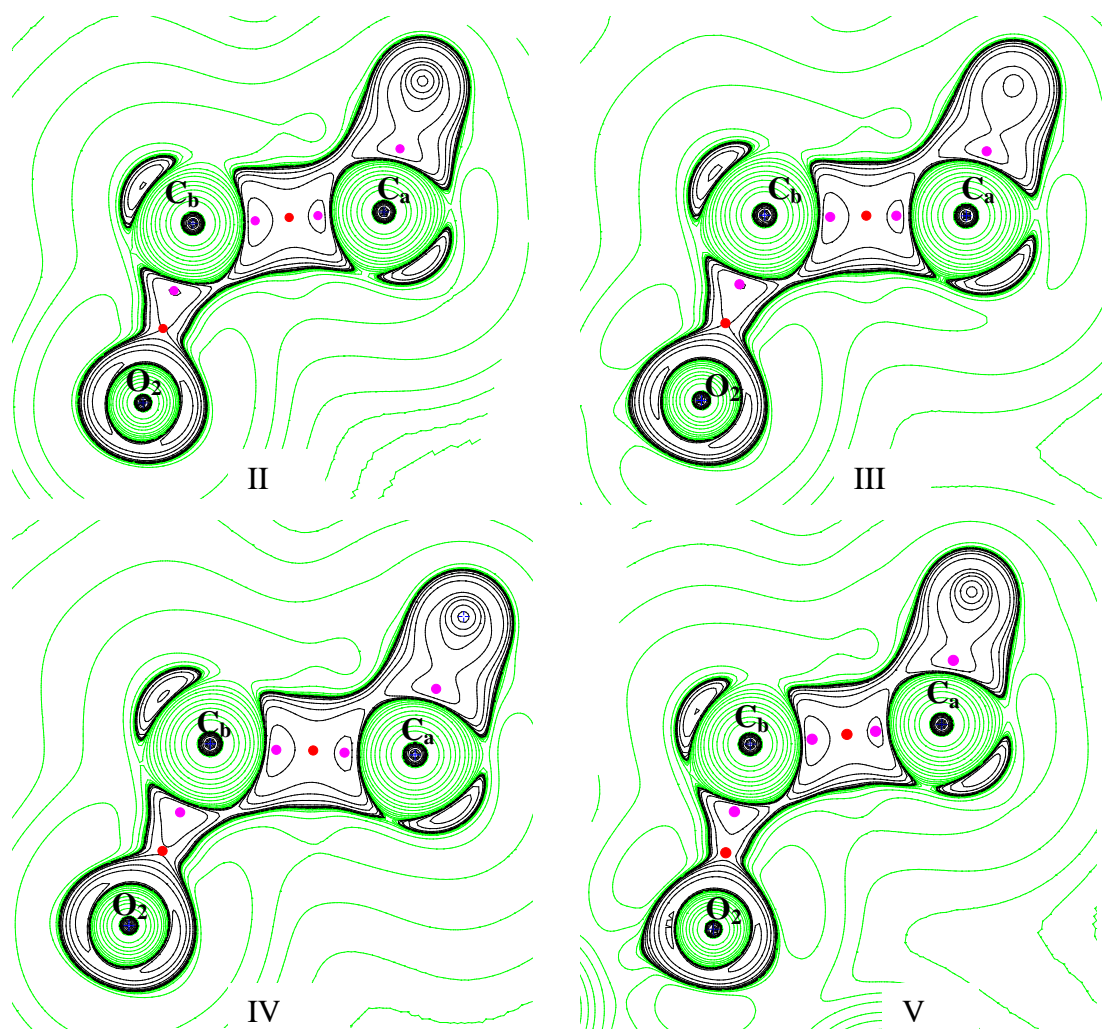


Figura 5.8: Mapa de contorno de $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en el plano que contiene a los átomos, O_2 , C_a , C_b para el alcóxico de propeno (II), 1-buteno (III), 2-buteno (IV), isobuteno, (V). Los contornos de color negro definen regiones de concentración de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ y los contornos de color verde definen regiones de disminución de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$.

Tabla 5. 3: Caracterización de máximos enlazantes (3, -3) y puntos de ensilladura (3, -1) de concentración de carga en la capa de valencia de $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ en u.a. para átomos y direcciones seleccionadas en los alcóхidos de las especies I-V.^{a)}

Átomo	Dirección	PC N°	Especie	Tipo	$-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$
C _a	Hacia C _b	1	I	(3, -3)	0,940
			II	(3, -3)	0,945
			III	(3, -3)	0,930
			IV	(3, -3)	0,943
			V	(3, -3)	0,918
			etanol	(3, -3)	0,983
			2-propanol	(3, -3)	0,985
			tert-butanol	(3, -3)	0,969
C _b	Hacia C _a	2	I	(3, -3)	1,159
			II	(3, -3)	1,160
			III	(3, -3)	1,165
			IV	(3, -3)	1,162
			V	(3, -3)	1,178
			etanol	(3, -3)	1,066
			2-propanol	(3, -3)	1,069
			tert-butanol	(3, -3)	1,066
	Hacia O ₂	3	I	(3, -3)	0,374
			II	(3, -3)	0,333
			III	(3, -3)	0,330
			IV	(3, -3)	0,320
			V	(3, -3)	0,291
			etanol	(3, -3)	0,614
2-propanol	(3, -3)	0,593			
tert-butanol	(3, -3)	0,571			
O ₂	Hacia C _b	4	I	(3, -1)	0,203
			II	(3, -1)	0,164
			III	(3, -1)	0,163
			IV	(3, -1)	0,153
			V	(3, -1)	0,116
			etanol	(3, -1)	0,359
			2-propanol	(3, -1)	0,344
			tert-butanol	(3, -1)	0,326

^{a)} Calculados a nivel B3LYP/6-31++G(d,p).

En la Figura 5.8 se observa para todos los compuestos similar distribución de los puntos críticos de interés. Las principales diferencias aparecen en los valores de $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ entre los compuestos I-V en la región enlazante del enlace C_b-O₂ y están relacionadas

con las magnitudes del máximo de esta función en la capa de valencia del átomo C_b y del PC (3, -1) en la capa de valencia del átomo de oxígeno O_2 (ver Tabla 5.3). Como se mencionó previamente en el capítulo 3 en la capa de valencia del átomo de oxígeno y en dirección al átomo C_b , se encuentra un PC (3, -1) en lugar del máximo enlazante (3, -3), este PC (3, -1) es un máximo en la línea que conecta el carbono con el oxígeno pero un mínimo en las direcciones perpendiculares a éste. La magnitud de $-\nabla^2\rho(r)$ en este punto de ensilladura es menor que el máximo enlazante del C_b en la dirección O_2 . Esto indica que a pesar de que el átomo de oxígeno es más electronegativo que el carbono, en ésta situación química el carbono se encuentra más deficiente en electrones y por lo tanto actúa como el electrófilo.

Del los resultados mostrados en la Tabla 5.3, al comparar los alcóxidos I-V, no se observan significativas diferencias en el PC N°1, correspondiente al máximo enlazante del átomo C_a en la dirección del enlace C_a-C_b . Respecto a la magnitud de éste máximo, en comparación con los respectivos alcoholes, se observa que presenta magnitudes ligeramente inferiores. En el PC N°2 (máximo enlazante en la capa de valencia del átomo C_b en la dirección al enlace con C_a) el alcóxido V presenta mayores valores de $-\nabla^2\rho(r)$ respecto a los alcóxidos I-IV. Se observa también que la magnitud de este máximo es mucho mayor respecto a la magnitud del máximo presente en los respectivos alcoholes (en los alcoholes, no se observan diferencias significativas respecto a la naturaleza primaria, secundaria o terciaria del C_b). Sin embargo en los intermediarios alcóxido y en relación a la naturaleza del átomo de carbono involucrado en el enlace C_b-O_2 , se observa que la magnitud del máximo en la dirección del enlace C_b-C_a aumenta dependiendo de la naturaleza del carbono C_b en el orden primario < secundario < terciario.

Por otra parte, si se compara los valores del PC N° 3 (máximo enlazante en la capa de valencia del átomo C_b en la dirección del enlace C_b-O_2) con los correspondientes valores de máximos enlazantes del enlace C-O en alcoholes de similar naturaleza, se observa que la magnitud de $-\nabla^2\rho(r)$ en los alcóxidos es siempre menor que en el respectivo alcohol (ver Tabla 5.3). Lo mismo se aprecia en la magnitud de $-\nabla^2\rho(r)$ en el PC N° 4, esta observación es un indicador adicional de que la densidad electrónica se encuentra menos concentrada en el enlace C-O de los alcóxidos formados en la reacción de protonación de olefinas en zeolitas, respecto de un enlace C-O covalente típico como los presentes en los alcoholes.

Analizando el máximo enlazante del átomo C_b en la dirección del enlace C_b-O_2 , se observa que la magnitud del máximo en los alcóxidos I-V es similar, los valores tienden a mayores para el compuesto I, de similar magnitud en II-IV y nuevamente menores en el compuesto V. Esto nuevamente indica que las diferencias observadas en las magnitudes de este máximo están relacionadas con el carácter primario, secundario o terciario del átomo C_b del alcóxido (y a la carga positiva que soportan cada uno de ellos). En la geometría de equilibrio de los alcóxidos, la magnitud de la concentración de carga local en la CCCV del carbono C_b en la dirección del enlace C_b-O_2 disminuye en el orden primario > secundario > terciario.

En la Figura 5.9 se visualiza la relación entre la E_{reac} y el valor del negativo del Laplaciano en este máximo enlazante, se observa una buena correlación entre los valores de energía y la magnitud de $-\nabla^2\rho(r)$. La estabilidad de los intermediarios alcóxidos se ajusta linealmente a la magnitud del máximo de concentración de carga de la capa de valencia del átomo C_b con un coeficiente de correlación $r = 0,99$; el ajuste es superior respecto a los ajustes de E_{reac} con los correspondientes a distancia geométrica del enlace C_b-O_2 e inclusive con la densidad en el punto crítico de enlace C_b-O_2 . Similar correlación se encuentra respecto al PC (3,-1) de la capa de valencia del oxígeno del sitio ácido de la zeolita involucrado en la interacción estabilizante, como se observa en la Figura 5.10, sin embargo el ajuste es mejor para el primer caso.

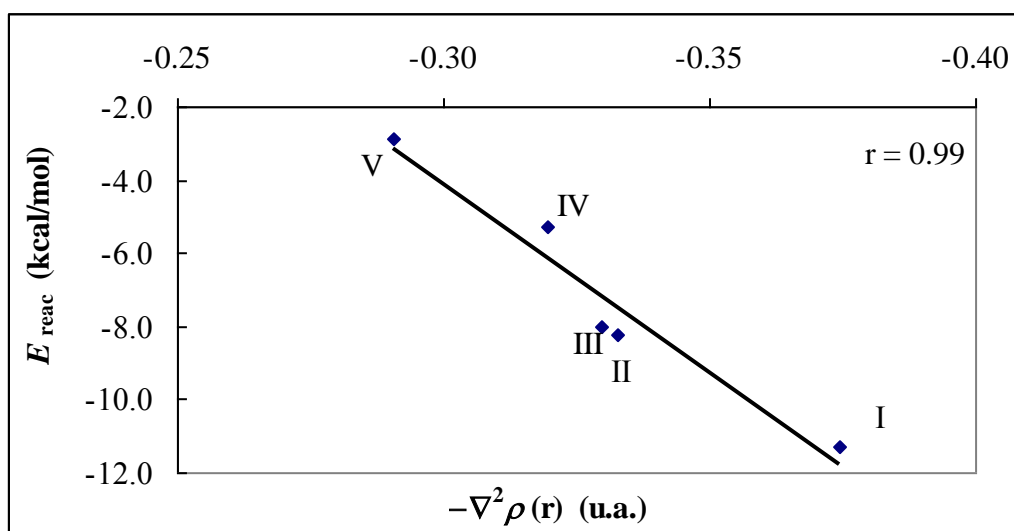


Figura 5.9: Energía de la reacción en función del valor de $-\nabla^2\rho(r)$ en el máximo enlazante (3, -3) de concentración de carga en la capa de valencia del átomo de carbono C_b en la dirección del enlace C_b-O_2 para las especies I a V.

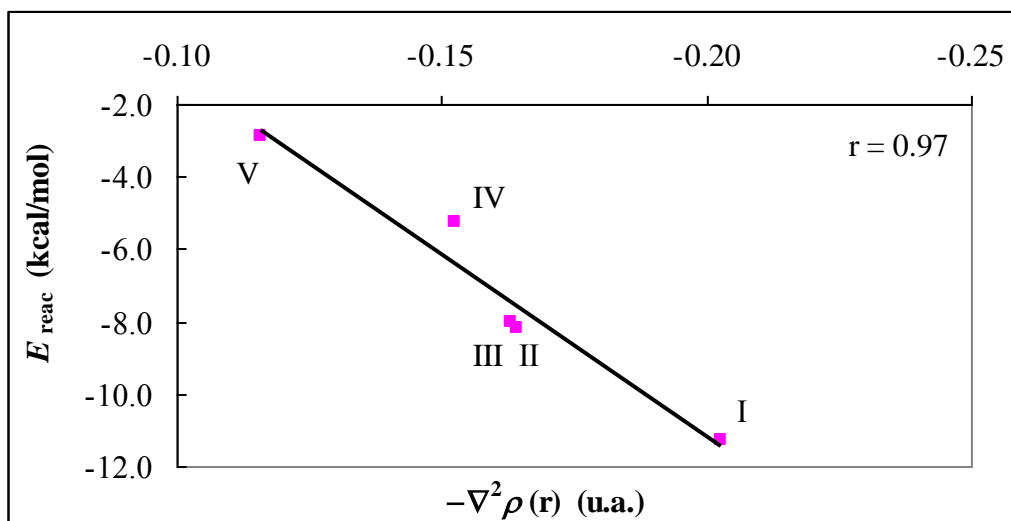


Figura 5.10: Energía de la reacción en función del valor de $-\nabla^2\rho(r)$ en el punto de ensilladura (3,-1) de concentración de carga en la capa de valencia del átomo de oxígeno O_2 en la dirección del enlace C_b-O_2 para las especies I a V.

Como se expresó previamente el enlace covalente C_b-O_2 se encuentra debilitado, lo que le imprime al átomo C_b características carbocatiónicas, sin embargo la densidad se concentra en la dirección C_a-C_b dejando al carbono susceptible de ataque en la siguiente etapa en la zona opuesta al enlace C_b-O_2 , es decir esto está asociado con el sitio de ataque de este intermediario en etapas posteriores.

5.3.4. Propiedades atómicas integradas sobre la cuenca atómica

En el Capítulo 3 se estableció que si la carga puede ser deslocalizada o esparcida sobre otro enlace σ_{C-C} o σ_{C-H} en el fragmento orgánico, entonces la fuerza electrofílica del átomo C_b para interactuar con el sitio básico de la zeolita se verá disminuida, resultando en una menor estabilidad del alcóxido. En la Tabla 5.4 se informan las propiedades atómicas integradas sobre la cuenca atómica para los átomos O_2 , C_b y C_a en los alcóxidos de las especies I-V.

Tabla 5. 4: Propiedades atómicas integradas de los átomos seleccionados en los alcóxidos de las especies I-V calculados a nivel B3LYP/6-31++G(d,p).^{a, b)}

Átomo	Especie	$N_{(\Omega)}$	$E_{(\Omega)}$	$q_{(\Omega)}$	$v_{(\Omega)}$	$ M_{(\Omega)} $
O₂	I	9,418	-75,5778	-1,418	95,01	0,3266
	II	9,411	-75,5657	-1,411	94,26	0,3528
	III	9,413	-75,5837	-1,413	93,84	0,3565
	IV	9,416	-75,5869	-1,416	91,47	0,3588
	V	9,403	-75,5438	-1,403	94,43	0,3823
	T5-OH	9,675	-75,5466	-1,675	146,33	0,2495
C_b	I	5,545	-37,5915	+0,455	52,91	0,5372
	II	5,576	-37,6119	+0,424	44,74	0,5056
	III	5,585	-37,6290	+0,415	43,96	0,5122
	IV	5,587	-37,6324	+0,413	44,12	0,5047
	V	5,618	-37,6201	+0,382	39,16	0,4704
C_a	I	5,923	-37,8207	+0,077	69,11	0,0901
	II	5,930	-37,8398	+0,070	67,42	0,0817
	III	5,935	-37,8494	+0,065	65,85	0,0907
	IV	5,912	-37,8363	+0,088	56,18	0,0627
	V	5,949	-37,8735	+0,051	63,97	0,0983

^{a)} Población electrónica atómica, $N_{(\Omega)}$, energía atómica, $E_{(\Omega)}$, carga atómica neta, $q_{(\Omega)}$, volumen atómico integrado a un valor de 0.001 u.a. de densidad, $v_{(\Omega)}$, y momento dipolar atómico, $|M_{(\Omega)}|$ (todos los valores están expresados en u.a.)

^{b)} Para M 1 u.a.= $8,479 \times 10^{-30}$ C m, para energía, 1 u.a.= $2,625 \times 10^{-3}$ kJ mol⁻¹ = 627,51 kcal mol⁻¹

La fuerza electrofílica del átomo C_b se refleja claramente con las propiedades atómicas integradas sobre su cuenca atómica, como se observa en la Tabla 5.4 el átomo de carbono C_b del compuesto V presenta una menor carga positiva, por lo tanto, una menor fuerza electrofílica para interactuar con el oxígeno del sitio básico, lo cual explica la menor estabilidad del enlace C_b-O₂ en V (q_{C_b} en V es 0,073 u.a. menor que en I). La carga en V es menor, esto se debe a que el C_b toma densidad electrónica de los otros enlaces C-C y C-H.

Se ha encontrado en la bibliografía que algunos autores atribuyen la separación de cargas en el enlace entre los átomos C_b y O₂ como una característica del alto carácter iónico del enlace (De Moor y col., 2008). Los valores de carga sobre estos átomos

observados en la Tabla 5.4 indican la existencia de separación de cargas entre ambos átomos presentando la carga sobre el oxígeno valores de $-1,4$ u.a. y sobre el C_b valores de $+0,4$ u.a., pero esto no implica un carácter iónico en este enlace, puesto que como se indicó anteriormente existe una zona de acumulación de densidad electrónica entre los núcleos, hecho que caracteriza a los enlaces covalentes.

En las especies aquí estudiadas, la carga positiva sobre el C_b puede ser deslocalizada sobre los grupos alquílicos adyacentes, a través de combinaciones de efectos involucrando deslocalizaciones σ -electrónicas. En otras palabras, el carbono C_b del alcóxido I solo compensa su carga positiva con el oxígeno del sitio básico y con un átomo de carbono adyacente, mientras que el C_b del alcóxido V lo hace con los tres átomos de carbono adyacentes y el oxígeno del sitio básico. Es decir, el cambio del C_b es más significativo en V, puesto que no solo recibe densidad electrónica del O_2 sino también de los grupos metilo enlazados a él. Por ello, la densidad electrónica que le aporta el oxígeno de la zeolita al átomo de carbono del tertbutóxido es mucho menor.

Del mismo modo que en el análisis de los parámetros topológicos locales de la densidad y de la función Laplaciana, se encuentra que la relación de cargas sigue el orden $q_{C_b \text{ terciario}} < q_{C_b \text{ secundario}} < q_{C_b \text{ primario}}$. En la Figura 5.11 se presenta la relación existente entre carga atómica AIM en el átomo C_b y la energía de reacción. En la misma se observa que existe una relación lineal entre ambos, con $r = 0,96$.

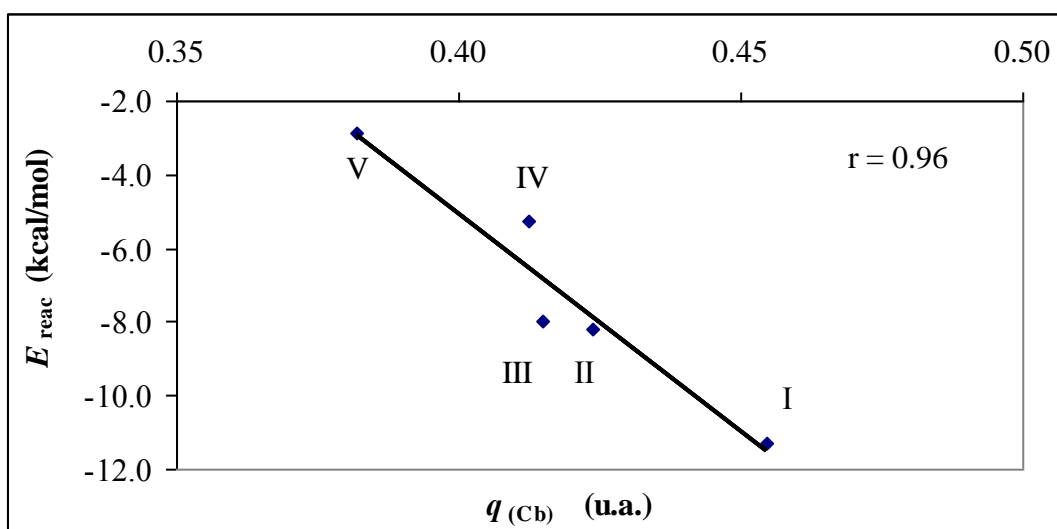


Figura 5.11: Energía de la reacción en función de la carga AIM sobre el átomo de carbono del enlace C_b-O_2 para las especies I a V.

5.3.5. Variación de las propiedades topológicas locales y atómicas con la coordenada de reacción

En la Figura 5.12 se observa la variación de la densidad electrónica a lo largo de la coordenada de reacción IRC en los PCE de los enlaces C_a-H_a y C_b-O_2 . Se observa que el enlace C–H no muestra significativas diferencias si se comparan los diferentes alcóxidos, las curvas presentan similar tendencia encontrándose superpuestas. En cambio se observa variación en la densidad electrónica del enlace C_b-O_2 dependiendo de la naturaleza del carbono C_b .

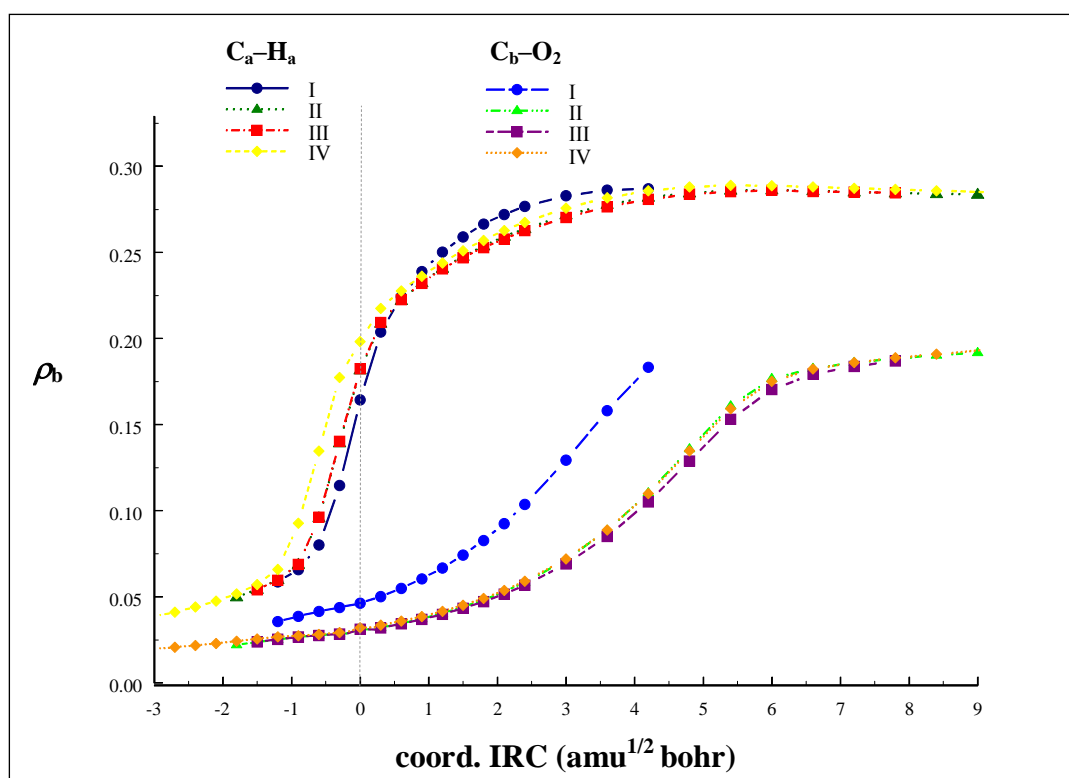


Figura 5.12: Variación de la densidad electrónica a lo largo de la coordenada de reacción IRC en los PCE de los enlaces C_a-H_a y C_b-O_2 . El TS se localiza en el valor 0.0 de la coordenada de reacción, hacia la izquierda reactivo y hacia la derecha producto alcóxido.

Para destacar el efecto de la transferencia de carga en los diferentes alcóxidos, se realiza un estudio de la variación de la carga atómica AIM a lo largo de la IRC, las mismas se presentan en la Figura 5.13 para los átomos H_a , C_a y C_b y en la Figura 5.14 para los oxígenos del sitio ácido y básico de la zeolita, O_4 y O_2 .

Analizando ambas figuras se observa que el mayor rango de variación para los cinco átomos involucrados en el sitio de reacción se presenta en el átomo de hidrógeno H_a , donde el rango de variación es de 0,60 u.a. mientras que C_b varía en un rango de 0,35 u.a., el O_2 dentro de un rango de 0,30 u.a. y por su parte C_a y O_4 varían en un rango de 0,20 u.a. y 0,15 u.a. respectivamente. Comparando la variación de carga sobre el átomo H_a en los compuestos I a IV se observa que si bien la forma de variación es similar, esto es, la curva presenta las mismas características a lo largo de la IRC, el compuesto IV presenta los valores de carga menores a lo largo de toda la IRC. Mientras que las curvas de los compuestos II y III se superponen en toda la curva. Por otra parte, el compuesto I presenta una variación mas pronunciada en valores de IRC negativo (del lado reactivo), los valores de carga se encuentran por encima de la curva de II y III es decir son mayores, mientras que para IRC positivo se asemeja al comportamiento de IV.

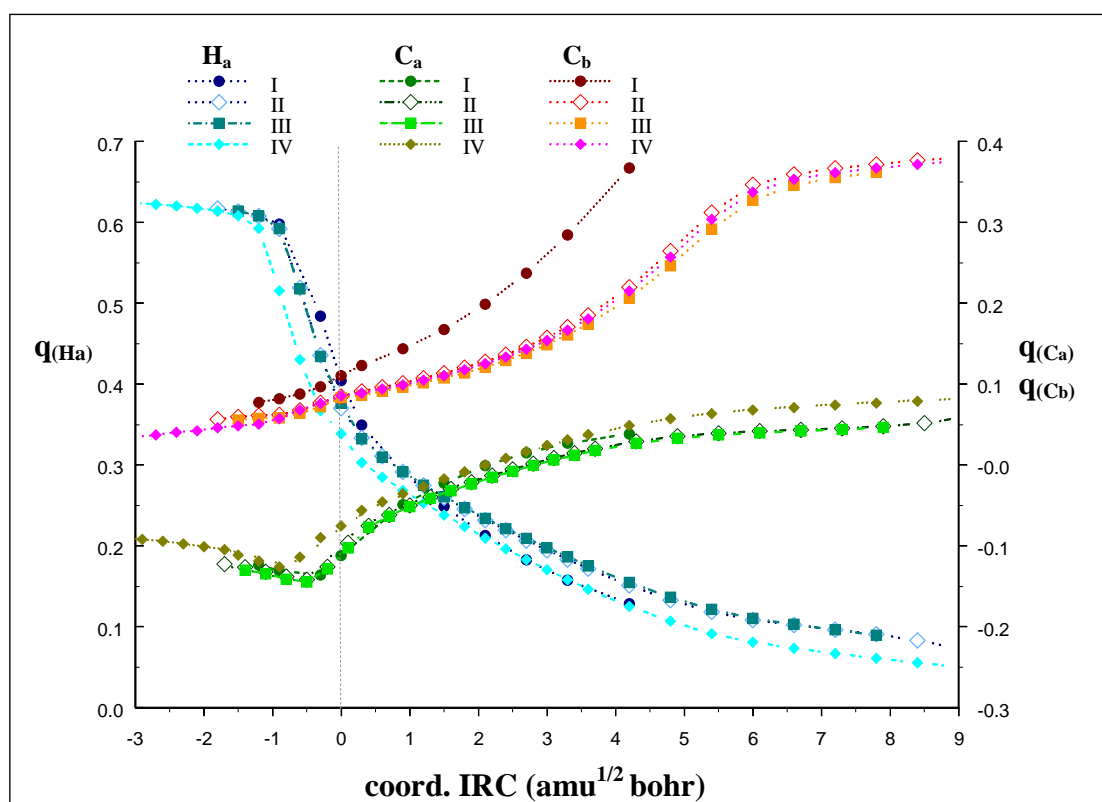


Figura 5.13: Variación en las carga atómica integradas (u.a.) sobre la cuenca atómica en función de la coordenada de reacción en los siguientes átomos involucrados en el sitio de reacción, H_a , C_a y C_b , para las especies I a IV.

El átomo C_a varía en un pequeño rango, sin embargo se observa una variación aguda en la zona del estado de transición de la reacción. El valor de la carga en C_a es mayor en

la especie IV y se encuentra desplazada respecto de la coordenada de reacción y los otros compuestos.

Respecto a C_b , debido a que la coordenada de reacción para la formación del alcóxido V involucra dos TS y un nuevo intermediario carbocatiónico libre (Boronat y col., 2004; Tuma y Sauer, 2005) no es posible comparar las variaciones a lo largo de la IRC en este compuesto respecto a I-IV. Sin embargo se pueden observar dos tendencias en las curvas, una para el compuesto I donde C_b es primario y el resto donde C_b es secundario (compuesto II, III, IV). Se observa que la diferencia entre ambas curvas se acentúa al formarse el producto alcóxido, esto es, la separación entre las curvas es mayor.

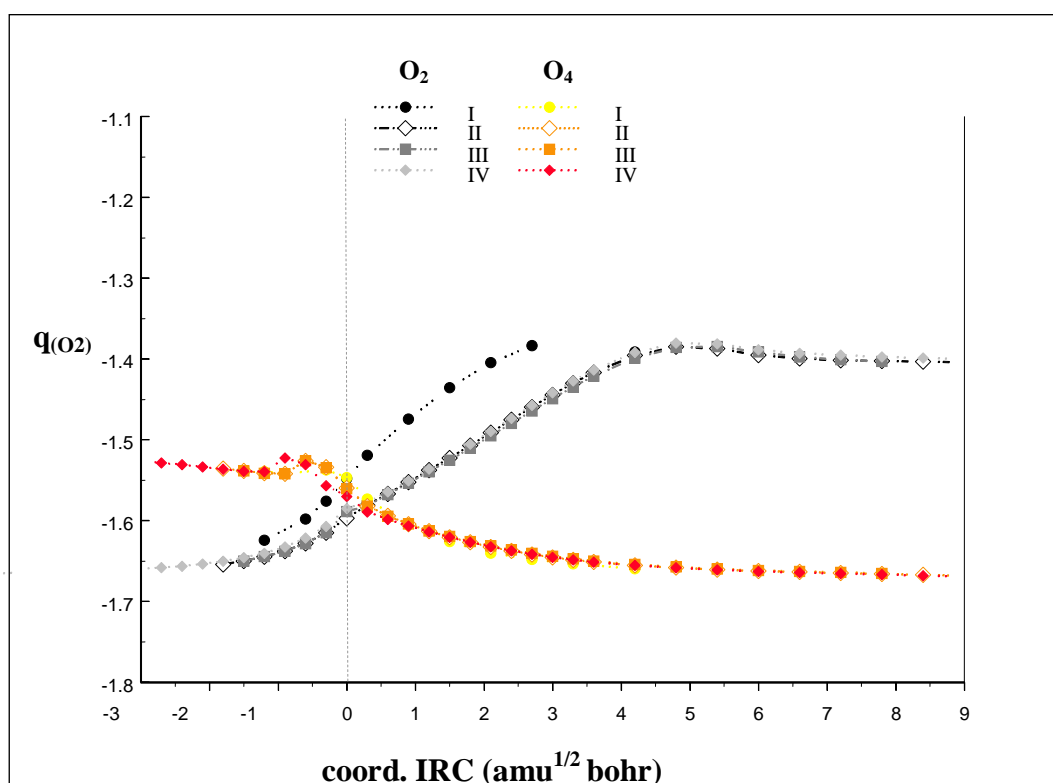


Figura 5.14: Variación en las carga atómica integradas (u.a.) sobre la cuenca atómica en función de la coordenada de reacción en los siguientes átomos involucrados en el sitio de reacción O_2 y O_4 para las especies I a IV.

Respecto a los oxígenos O_2 y O_4 , se observa en la Figura 5.14 que la transferencia de los oxígenos procede en dirección opuesta, como ya se mostró para el compuesto I en el capítulo 3, destacando la bifuncionalidad ácido-base del sitio. Respecto a la variación del oxígeno O_4 correspondiente al sitio ácido, se observa superposición de curvas para todos los compuestos, esto es, no hay diferencias significativas en el modo de variación

de este oxígeno para las diferentes olefinas. Sin embargo se observa una diferencia significativa en la variación de O_2 involucrado en el enlace con C_b en I respecto a II-IV indicando la capacidad de este oxígeno para estabilizar la carga sobre C_b .

En resumen los átomos de H_a , C_a y O_4 del sitio ácido se comportan de igual manera en los distintos alquenos, en cambio los átomos O_2 y C_b se comportan de manera diferente de acuerdo a la naturaleza del carbono involucrado en el enlace C–O para los diferentes alcóxidos.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se realiza un estudio profundo de la distribución densidad electrónica y de su Laplaciana en diferentes alcóxidos intermediarios formados en reacciones de protonación de olefinas por zeolitas ácidas. Se efectúa un estudio comparativo en función de la naturaleza del átomo de carbono involucrado en el enlace entre la olefina y el oxígeno básico del agregado zeolítico.

Se analizó la energía de reacción, es decir la formación del producto alcóxido, utilizando distintos parámetros topológicos. Se encontraron relaciones entre la energía de reacción con la densidad electrónica, densidades de energía potencial y electrónica locales en el PC del enlace C_b-O_2 . Asimismo también se encontró una relación entre la energía de reacción y las características topológicas de la función Laplaciana en los PC enlazantes en la capa de valencia de los átomos de carbono y de oxígeno involucrados en dicho enlace.

Nuestros resultados indican que el enlace C–O formado entre el catalizador y el alqueno en los diferentes alcóxidos puede describirse como una “débil interacción compartida”. En comparación con otros enlaces C–O presentes en alcoholes, se observan las características especiales que presenta éste enlace en la química de reacciones catalizadas por zeolitas. Estos resultados demuestran porque los alcóxidos, si bien se encuentran enlazados covalentemente a la zeolita, no son tan estables, y, por tanto, pueden ser intermediarios reactivos en muchas reacciones catalizadas por zeolitas. La estabilidad de los alcóxidos presenta una marcada relación con la fortaleza del enlace C–O. La fortaleza de dicho enlace está directamente relacionada con la acumulación de densidad electrónica entre los átomos de carbono y oxígeno, es decir con los valores de densidad electrónica, como así también con las densidades de energía cinética, potencial

y total calculadas en el PCE. Las correlaciones encontradas entre parámetros topológicos y E_{reac} de los alcóxidos, predicen la estabilidad de mejor manera que las distancias geométricas.

Los resultados demuestran que analizando las propiedades topológicas de la distribución de densidad electrónica en el enlace C–O, puede explicarse la diferencia en el orden de estabilidad de los diferentes alcóxidos. Se confirma que la estabilidad del intermediario alcóxido tiene relación con la naturaleza del carbono involucrado en dicho enlace.

Finalmente, una investigación profunda sobre las características topológicas del enlace C–O y de los átomos enlazados brinda valiosa información necesaria para predecir el avance futuro de la reacción.



CAPÍTULO 6

**Análisis de la Densidad Electrónica en la
Reacción de Dimerización de Olefinas Sobre
Zeolitas Ácidas**

CAPÍTULO 6

Análisis de la Densidad Electrónica en la Reacción de Dimerización de Olefinas Sobre Zeolitas Ácidas

6.1. Introducción

La dimerización y oligomerización de olefinas livianas para formar productos de mayor peso molecular son reacciones importantes desde el punto de vista industrial, dado que dependiendo de las condiciones de reacción, los productos pueden estar dentro del rango de gasolinas o lubricantes (O'Connor y Kojima, 1990). La dimerización de olefinas es una reacción elemental que puede ocurrir en muchas transformaciones de hidrocarburos catalizadas por zeolitas ácidas, como ser la conversión de metanol a hidrocarburos. Debido a las preocupaciones ambientales de la actualidad, éstas reacciones catalíticas utilizando sólidos ácidos son indispensables para la industria química (Gigstad, 1997; Golombok y Bruijn, 2000).

Respecto a esta reacción se detectó que, aún con los avances tecnológicos dentro del área, la teoría existente no logra describir adecuadamente el mecanismo de reacción de dicho sistema, así como las especies intermediarias involucradas, esto se debe a que aún trabajando a bajas temperaturas las olefinas polimerizan y oligomerizan debido a las rápidas reacciones que se suceden luego de la transferencia del protón del sitio ácido de la zeolita a la olefina (Ishikawa y col., 1999; Villegas y col., 2007). A nivel molecular, se desconocen los factores (estructurales, energéticos, electrónicos) fundamentales que gobiernan dichas reacciones, así como la estructura atómica y electrónica de las especies intervinientes y como éstas cambian durante el transcurso del proceso. También se desconoce la naturaleza de las interacciones que se presentan entre el catalizador y el olefina, de suma importancia a la hora del diseño de nuevos catalizadores, con mejores características y de mayor selectividad.

Generalmente se considera que la reacción ocurre por protonación de la molécula de olefina con el sitios ácido de Brønsted de la zeolita para dar un ión carbenio que reacciona subsecuentemente con otra molécula de olefina para formar el dímero. Estudios experimentales de la oligomerización de etileno y propileno sobre H-mordenita usando espectroscopia FTIR reportaron que la reacción ocurre en un mecanismo en etapas (Spoto y col., 1994; Geobaldo y col., 1997).

Por otra parte, recientemente Svelle y colaboradores estudiaron teóricamente la dimerización de olefinas livianas (eteno, propeno y buteno) y sugirieron que es necesario considerar un nuevo mecanismo en adición al mecanismo en etapas (Svelle y col., 2004). Basándose en parámetros geométricos y energéticos, estos autores analizaron las diferencias entre ambos mecanismos, así como la estabilidad/inestabilidad de los estados de transición, productos e intermediarios, no pudiendo discernir cual mecanismo prevalece para dicha reacción. Por otra parte Namuangruk y colaboradores, estudiaron las energías involucradas en la dimerización de etileno en un agregado 84T de faujasita utilizando un esquema ONIOM3(MP2/6-311++G(d,p):HF/6-31G(d):UFF). Basado en el análisis energético, los autores concluyen que el mecanismo en etapas podría dominar sobre el mecanismo concertado debido a que presentan menores energías de activación, en ambas etapas (Namuangruk y col., 2005).

En el marco de esta tesis, se ha estudiado la reacción de protonación de etileno en zeolitas demostrando que un estudio centrado en la distribución de la densidad de carga electrónica puede ser de gran utilidad para ayudar a comprender los hechos estructurales, electrónicos y energéticos involucrados en dicha reacción química, en especial sobre la estabilización/desestabilización de las diferentes especies involucradas en la reacción (Zalazar y Peruchena, 2007).

En este capítulo se presenta el estudio de la distribución de carga electrónica en el contexto de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (Bader, 1990), para la reacción de dimerización de etileno y propileno sobre el sitio ácido de un agregado de zeolita. Se discutirá la distribución de la densidad electrónica en las especies que intervienen en ambos mecanismos, analizando en profundidad la formación de los estados de transición de naturaleza carbocatiónica. Se presenta el estudio de la topología de la densidad de carga electrónica como una herramienta que permite explorar cómo se forman y cómo se estabilizan las distintas especies que intervienen en las reacciones de dimerización de hidrocarburos sobre zeolitas.

6.2. Metodología

El catalizador ácido fue modelado usando el modelo de agregado $\text{H}_3\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}(\text{OSiH}_3)_3$ - denotado T5-OH. Este modelo de cluster no muestra

diferencias significativas con los utilizados por otros investigadores para describir sitios ácidos de Brønsted en zeolitas y ha demostrado proveer una buena descripción local del sitio activo bifuncional de las zeolitas y contempla, dentro de lo posible, los efectos electrostáticos de corto y mediano alcance (Boronat y col., 2001a).

Las optimizaciones geométricas se realizaron empleando la Teoría del Funcional de la Densidad, sin ninguna restricción geométrica. Se utilizó el funcional híbrido triparamétrico de Becke el cual tiene en cuenta los efectos de correlación local y correcciones por el gradiente, B3LYP (Lee y col., 1988; Becke, 1993). Se utilizaron funciones base doble zeta con funciones de polarización sobre todos los átomos, 6-31G(d,p) que puede considerarse una solución de compromiso aceptable entre fiabilidad y coste computacional para describir las geometrías de estos sistemas. Para todos los puntos estacionarios encontrados sobre la coordenada de reacción, se calculó el espectro vibracional para caracterizar rigurosamente los mínimos energéticos y las estructuras de transición. Los mínimos encontrados fueron caracterizados por la ausencia de frecuencias vibracionales imaginarias. El estado de transición, TS, se caracterizó como punto de ensilladura de primer orden -por la presencia de una frecuencia vibracional armónica imaginaria después del correspondiente análisis vibracional- Además, el modo normal correspondiente a la frecuencia imaginaria fue visualizado para confirmar su correspondencia con el movimiento esperado de los átomos.

Para corroborar que el TS obtenido conectara los dos mínimos encontrados se trazó el camino de reacción intrínseca, mediante el método de Coordenada de Reacción Interna IRC, usando el procedimiento estándar implementado dentro de Gaussian03 (Gonzalez y Schlegel, 1989; Gonzalez y Schlegel, 1990). Todos los cálculos se realizaron empleando el programa Gaussian03 (Frisch y col., Gaussian03 versión D01).

El análisis topológico de la distribución de la densidad de carga electrónica, $\rho(r)$ se realizó en el contexto de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas, QTAIM (Bader, 1990; Popelier, 2000). Las densidades electrónicas se obtuvieron a nivel B3LYP con una base con funciones difusas, 6-31++G(d,p), sobre las geometrías optimizadas anteriormente.

Las propiedades topológicas de la densidad de carga electrónica y de su función Laplaciana, correspondientes a las distintas especies, fueron obtenidas con el programa Aim2000 (Bliieger-König y Schönbohn, AIM2000 versión 2.0).

6.3. Resultados y discusión

Para la reacción de dimerización de olefinas livianas se han postulado dos mecanismos (Svelle y col., 2004). A continuación se discuten brevemente las particularidades de ambos mecanismos.

Mecanismo en etapas: En la Figura 6.1 se muestran las estructuras optimizadas correspondientes a las especies que intervienen en el mecanismo en etapas para la dimerización de etileno. La primer etapa del mecanismo corresponde a la reacción de protonación que se ha estudiado en profundidad en el capítulo 3 de la presente tesis, por lo que solo se discutirá la segunda etapa. Para facilitar la descripción del mecanismo y sus características topológicas, los átomos de carbono ácido y básico de la olefina, nombrados C_a y C_b el capítulo 3, en el presente capítulo se denominan C_1 y C_2 respectivamente.

Como se expresó anteriormente, la primer etapa es una reacción de protonación que transcurre a través de un estado de transición, **TS1**, “similar a ión carbenio”. Previamente, se produce la adsorción de la primer molécula de olefina sobre la zeolita, **R1**, donde la interacción dominante es del tipo $O-H \cdots \pi$. Luego la olefina adsorbida se constituye en reactivo para la protonación, donde el protón del sitio ácido de Brønsted de la zeolita, H_a , se transfiere a un átomo de carbono de la olefina, C_1 , quedando el carbono adyacente deficiente en electrones, C_2 . Al mismo tiempo, el átomo de oxígeno del sitio básico de la zeolita, O_2 , interacciona con el carbono deficiente en electrones formando un enlace C_2-O_2 de naturaleza débilmente covalente que da origen al producto alcóxido, **P1**.

En la segunda etapa, se adsorbe una segunda molécula de olefina sobre el agregado zeolítico que contiene al grupo alcóxido enlazado, formando el complejo adsorbido, **R2**. Ésta segunda molécula de olefina interactúa tanto con la zeolita como con el alcóxido. En el siguiente paso, que transcurre a través de un segundo estado de transición, **TS2**, se forma un nuevo enlace carbono-carbono entre ambas olefinas. La formación del **TS2** implica que el enlace C_2-O_2 se alargue y debilite, y al mismo tiempo se genere una carga positiva sobre el átomo de carbono C_2 , dando lugar al carbocatión. Este carbocatión se acerca a la nube π de la segunda olefina (o en el caso de propileno, al carbono más sustituido de la segunda olefina) y da lugar al enlace $C_2 \cdots C_3$. Al formarse

este enlace C–C, se genera una carga positiva sobre el átomo de carbono adyacente a C₃ que actuará como electrófilo uniéndose a un oxígeno de la zeolita para dar el producto alcóxido del dímero (**P_σ**) o bien el carbocatión pierde un protón para dar el dímero adsorbido (**P_π**), regenerándose el sitio ácido de la zeolita.

Mecanismo concertado: En la Figura 6.2 se muestran las estructuras optimizadas correspondientes a los puntos estacionarios encontrados para la reacción de dimerización de etileno correspondientes al mecanismo concertado. En el mecanismo concertado, la protonación y formación del enlace C–C que da origen al dímero ocurren simultáneamente, en un mismo paso. Previamente, en el sitio ácido de la zeolita se adsorben dos moléculas de olefina, **Rc**. En el estado de la transición **TSc**, el protón ácido H_a es parcialmente transferido desde un átomo de oxígeno de la zeolita a uno de los átomos de carbono (C₁) de la olefina π-coordinada. Simultáneamente, el carbono adyacente (C₂) cargado positivamente interacciona con la nube π de la segunda molécula de olefina, causando simultáneamente la formación de un nuevo enlace C₂···C₃. Luego la reacción procede a lo largo de la coordenada de reacción hacia los productos, pudiendo ocurrir la inmediata deprotonación para producir una olefina neutra de cuatro carbonos (**P_π**), regenerándose el sitio ácido, o bien la formación del dímero alcóxido donde el dímero de olefina (de mayor tamaño) se encuentra enlazado covalentemente a la zeolita (**P_σ**).

Para el caso de propileno, debido a la naturaleza primaria o secundaria de uno de los átomos de carbono del doble enlace de la olefina, el protón del sitio ácido de Brønsted de la zeolita se puede enlazar o bien al carbono primario resultando un carbocatión del tipo primario (**TS_{c-prim}**) ó bien al carbono secundario resultando un carbocatión del tipo secundario (**TS_{c-sec}**).

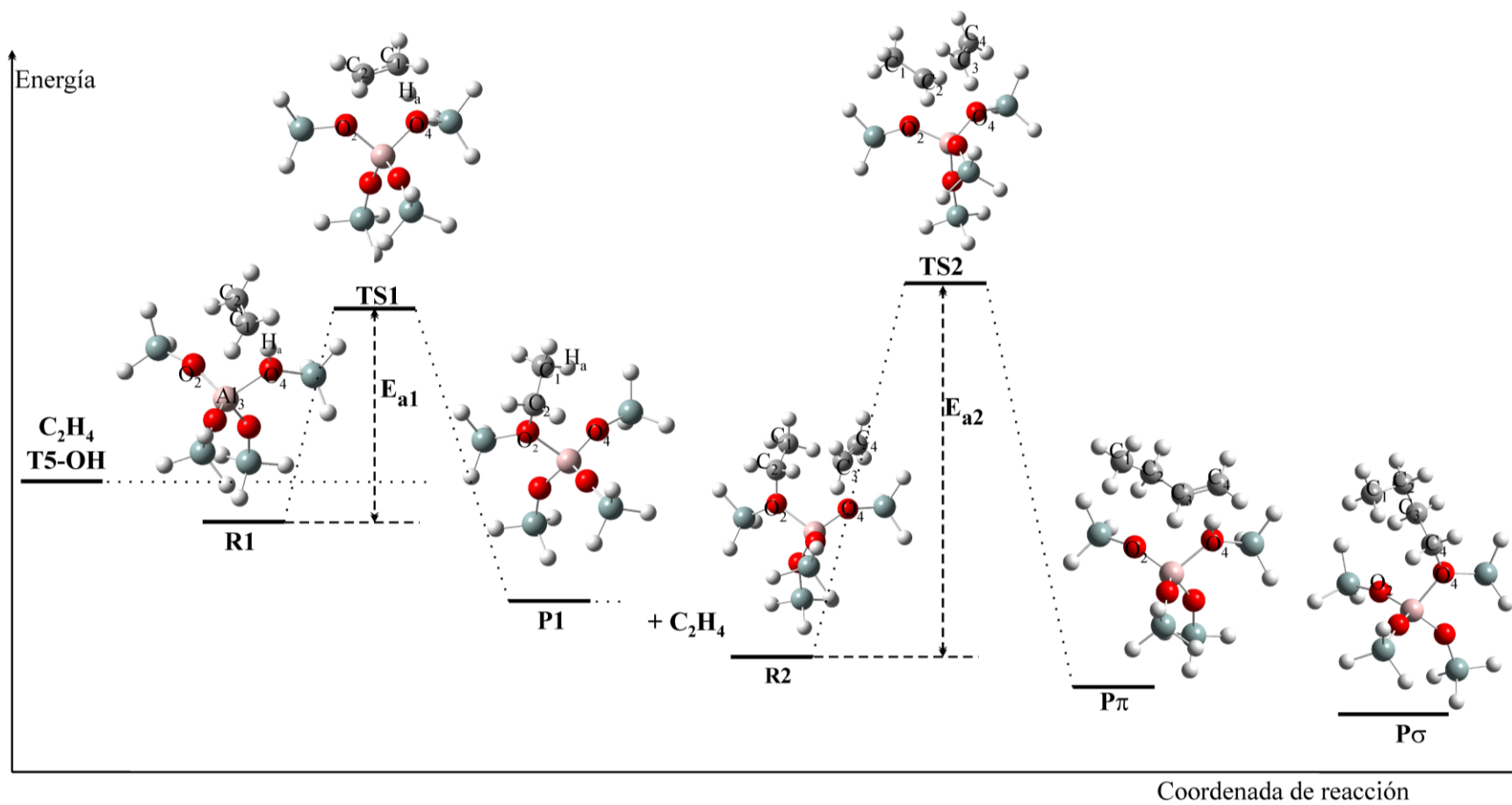


Figura 6. 1: Estructuras optimizadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p) correspondientes a las especies que intervienen en el mecanismo en etapas de la reacción de dimerización de etileno. **TS1** estado de transición correspondiente a la primer etapa, **TS2** estado de transición correspondiente a la segunda etapa.

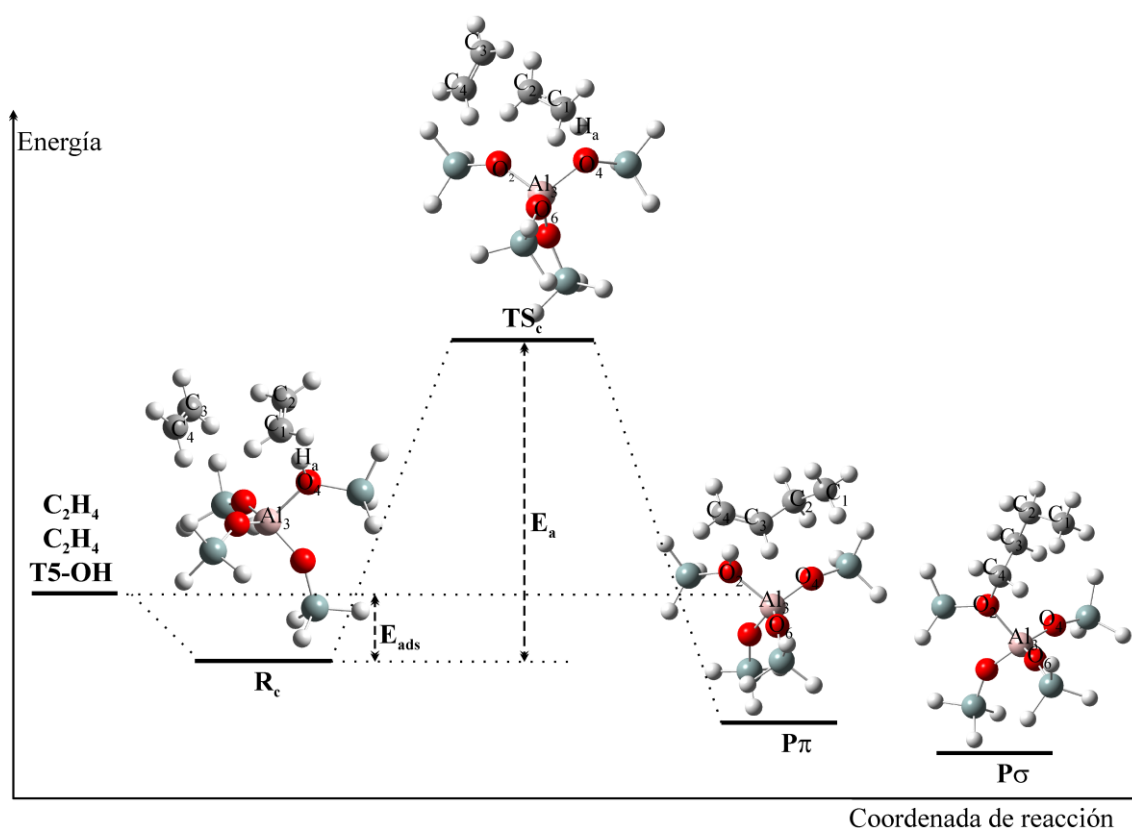


Figura 6. 2: Estructuras optimizadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p) correspondientes a las especies que intervienen en el mecanismo concertado: dos moléculas de etileno adsorbidas, (**R_c**); estado de transición del mecanismo concertado, (**TS_c**); producto dímero adsorbido (**P_π**) y producto dímero alcóxido (**P_σ**).

Un análisis energético en detalle a diversos niveles de cálculo y explorando distintos productos de reacción fue presentado por Svelle y colaboradores, por lo que no se profundiza en este análisis (Svelle y col., 2004). En la Tabla 6.1 se informan las energías de activación y adsorción correspondientes a ambos mecanismos, los valores mostrados concuerdan con los valores calculados por Svelle y colaboradores. Se observa que la primera barrera del mecanismo en etapas es la más baja, incluso menor que en el mecanismo concertado. Mientras que la segunda barrera del mecanismo en etapas es mayor que la del mecanismo concertado. En su trabajo, Svelle y colaboradores indicaron que de acuerdo al análisis de las energías de activación el mecanismo concertado podría dominar. Sin embargo, si la reacción de protonación que presenta la barrera más baja se conduce completamente, esto implicaría que cada sitio básico de la red del catalizador sería ocupado por un alcóxido y la ruta concertada se bloquearía. Se

concluye que es necesaria una descripción cualitativa de las especies involucradas en la reacción que ayuden a la comprensión de ambos mecanismos.

Entonces resulta muy interesante evaluar las interacciones en juego, en ambos mecanismos, en base a la densidad de carga electrónica, en relación fundamentalmente de la estabilidad, reactividad relativa de las especies involucradas, en particular se discutirá la formación de los estados de transición donde se examinará el modo en que el carbono (el carbocatión) deficiente en electrones se estabiliza.

Tabla 6. 1: Energías calculadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p) en kcal/mol. Energía de adsorción, E_{ads} ; energía de activación, E_a y energías de reacción correspondientes a los productos P_π y P_σ .

Mecanismo	Etapas	TS	E_{ads}	E_a	P1	P_π	P_σ
<i>Etileno</i>							
Etapas	1	TS1	-7,08	25,71	-12,92		
	2	TS2	-1,67	37,92		-13,48	-22,17
Concertado	-	TS _c	-8,24	30,82		-27,05	-34,80
<i>Propileno</i>							
Etapas	1	TS1	-8,22	22,06	-10,29		
	2	TS2	-1,81	33,37		-8,45	-16,88
Concertado	-	TS _{c-prim}	-9,00	30,05		-52,24	-57,85
	-	TS _{c-sec}	-8,68	24,14		-46,33	-52,66

6.3.1. Análisis de la densidad electrónica para las especies intervinientes en la dimerización de etileno

En la Figura 6.3 se muestran los grafos moleculares correspondientes a las especies **R2** y **TS2** involucradas en el mecanismo en etapas, mientras que en la Figura 6.4 se muestran los grafos moleculares correspondientes a las especies **Rc** y **TS_c** involucradas en el mecanismo concertado para la reacción de dimerización de etileno (ver Figura 6.1 y 6.2 para identificar las especies).

Las Figuras 6.3 y 6.4 ilustran la existencia de varias interacciones entre las dos olefinas y el fragmento zeolítico, se resaltan los puntos críticos de enlace, PCE, detectados entre las tres especies para los átomos involucrados en el sitio de reacción. Los valores optimizados de las distancias geométricas y las propiedades topológicas de la distribución de la densidad electrónica en los PCE seleccionados están resumidos en las Tablas 6.2 y 6.3 para ambos mecanismos.

Mecanismo en etapas.

Se realiza un análisis con los datos de la Tabla 6.2 y la observación de la Figura 6.3

Primer etapa. Como se mencionó anteriormente, el análisis topológico de la primer etapa se discutió en detalle en el capítulo 3, sin embargo en la Tabla 6.2 se han incluido los valores de las interacciones más importantes presentes en el **TS1**, debido a que son de interés al compararlas con el mecanismo concertado. Se observa que en el **TS1** para el mecanismo en etapas, el hidrógeno ácido, H_a , se encuentra enlazado a dos átomos formándose un enlace del tipo $O_4 \cdots H_a \cdots C_1$. Las propiedades en estos PCE indican que la interacción $H_a \cdots C_1$, que se está formando, es más fuerte presentando características de interacción de capa compartida o covalente (mayor valor de ρ_b , $\nabla^2 \rho_b < 0$, $|V_b|/G_b > 2$) mientras que la interacción $O_4 \cdots H_a$ que se está rompiendo, es más débil y presenta características de capa cerrada (ρ_b bajo, $\nabla^2 \rho_b > 0$) con débil carácter covalente, lo que indica que en el **TS1** el protón ácido está mayormente transferido a la olefina. Las propiedades del enlace C_1-C_2 , indican el cambio de hibridación respecto a sus propiedades en la olefina. Por otra parte se observa una interacción enlazante entre los átomos $C_2 \cdots O_2$, con valores de $\nabla^2 \rho_b > 0$, indicando la débil interacción electrostática entre el oxígeno básico y el carbono deficiente en electrones, esta interacción dará lugar al alcóxido o **P1**.

Segunda etapa. Como se observa en la Tabla 6.2, los PCE en los enlaces C_2-H , C_1-C_2 y C_2-O_2 correspondientes a la especie **R2** presentan características topológicas similares al alcóxido **P1** (ver valores correspondientes a etóxido en Tabla 3.2a del capítulo 3) por lo que no serán analizados en esta sección. Sin embargo se destaca la presencia de cuatro interacciones débiles del tipo enlace de hidrógeno debido a la presencia de la nueva molécula de olefina. En ésta segunda etapa debido a la ausencia del protón del sitio ácido que ya ha sido transferido completamente, la segunda molécula de olefina se adsorbe sobre el alcóxido.

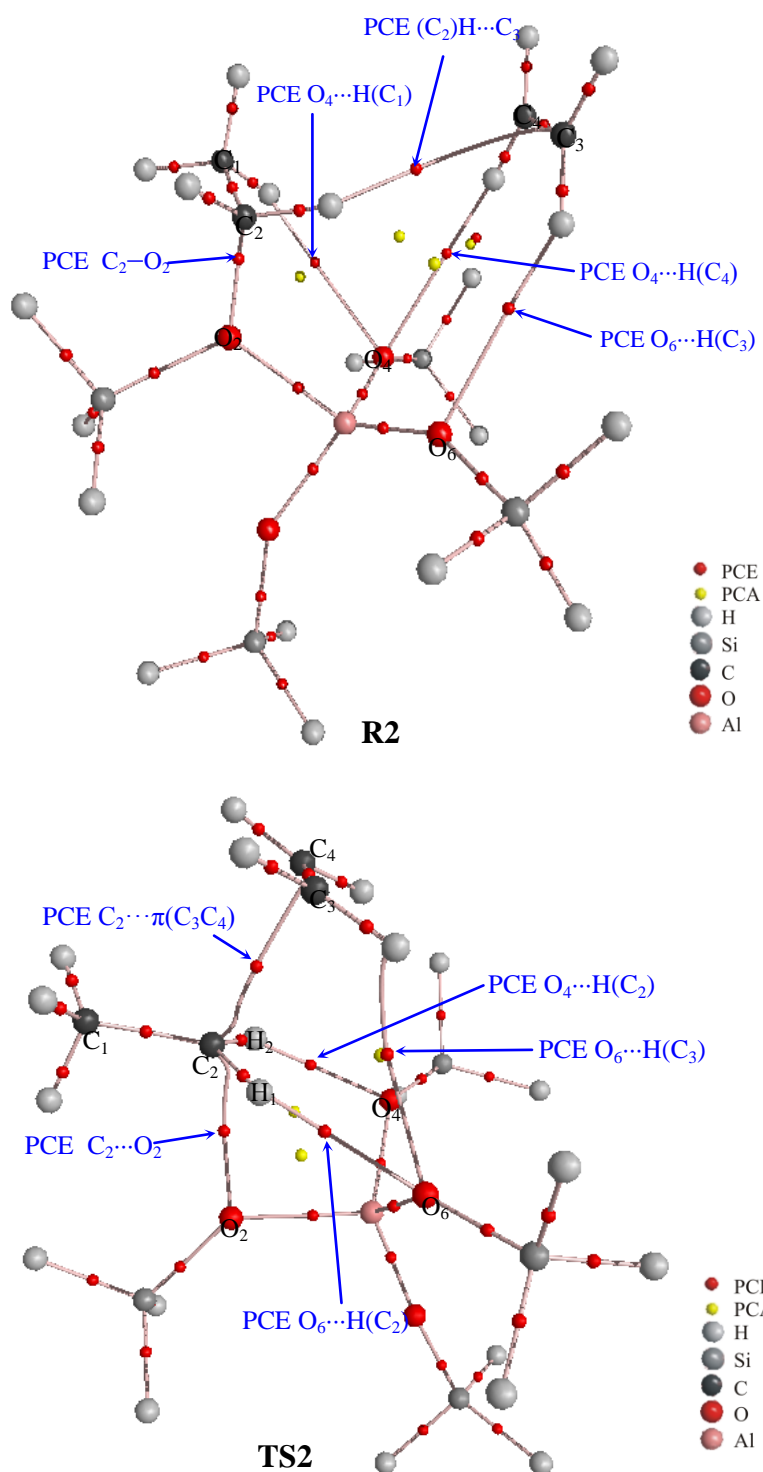


Figura 6. 3: Grafo molecular para la especie **R2** (adsorción de la segunda molécula de etileno sobre el alcoxi-etileno unido a la zeolita) y **TS2** (estado de transición de la segunda etapa) correspondientes al mecanismo en etapas de la reacción de dimerización de etileno. Se indican las trayectorias de enlace, los PC de enlace (rojo), y los PC de anillo (amarillo). Nótese en el **TS2** el alargamiento de la trayectoria de enlace $C_2 \cdots O_2$ y la nueva trayectoria $C_2 \cdots \pi(C_3C_4)$.

Tabla 6. 2: Distancia de enlace (en Å) y propiedades topológicas locales de la distribución de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace seleccionados correspondientes a las especies **TS1**, **R2** y **TS2** involucradas en el mecanismo en etapas de la reacción de dimerización de etileno.^{a, b)}

Especie	Enlace X–Y	d_{X-Y} (Å)	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ε	$ \lambda_1 /\lambda_3$	G_b	V_b	$ V_b /G_b$	$E_{e(b)}$
TS1	C ₁ –C ₂	1,400	0,3091	–0,8579	0,1885	2,0487	0,1042	–0,4229	4,0574	–0,3187
	O ₄ ⋯H _a	1,330	0,1244	0,0113	0,0183	0,4959	0,0758	–0,1488	1,9627	–0,0730
	H _a ⋯C ₁	1,296	0,1609	–0,3487	0,0107	0,9450	0,0364	–0,1600	4,3941	–0,1236
	C ₂ ⋯O ₂	2,121	0,0496	0,1166	0,1328	0,2404	0,0331	–0,0371	1,1200	–0,0040
R2	C ₂ –H ₁	1,091	0,2926	–1,1034	0,0433	1,6329	0,0354	–0,3466	9,8011	–0,3112
	C ₂ –H ₂	1,093	0,2889	–1,0575	0,0486	1,5949	0,0379	–0,3402	8,9767	–0,3023
	C ₁ –C ₂	1,515	0,2560	–0,6201	0,0390	1,4013	0,0582	–0,2713	4,6652	–0,2132
	C ₃ –C ₄	1,332	0,3470	–1,0244	0,3516	2,7028	0,1353	–0,5266	3,8935	–0,3914
	C ₂ –O ₂	1,475	0,2121	–0,2719	0,0282	0,8796	0,2017	–0,4714	2,3370	–0,2697
	(C ₂)H ₂ ⋯C ₃	2,908	0,0056	0,0154	0,6955	0,1884	0,0030	–0,0022	0,7359	0,0008
	O ₄ ⋯H ₁ (C ₁)	2,760	0,0061	0,0222	0,1339	0,1597	0,0046	–0,0036	0,7912	0,0010
	O ₆ ⋯H(C ₃)	2,801	0,0052	0,0188	0,0691	0,1609	0,0039	–0,0030	0,7789	0,0009
	O ₄ ⋯H(C ₄)	2,884	0,0044	0,0163	0,1008	0,1560	0,0032	–0,0024	0,7453	0,0008
TS2	C ₂ –H ₁	1,083	0,3001	–1,2508	0,0314	1,8211	0,0287	–0,3701	12,8886	–0,3414
	C ₂ –H ₂	1,083	0,3000	–1,2488	0,0313	1,8187	0,0288	–0,3699	12,8301	–0,3410
	C ₁ –C ₂	1,481	0,2688	–0,6844	0,0180	1,5073	0,0681	–0,3073	4,5130	–0,2392
	C ₃ –C ₄	1,350	0,3379	–0,9843	0,2700	2,4021	0,1232	–0,4924	3,9980	–0,3692

Tabla 6. 2: continuación

Especie	Enlace X–Y	d_{X-Y} (Å)	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ε	$ \lambda_1 /\lambda_3$	G_b	V_b	$ V_b /G_b$	$E_{e(b)}$
	C ₂ ···O ₂	2,350	0,0311	0,0997	0,5255	0,1951	0,0240	–0,0230	0,9607	0,0009
	C ₂ ··· π (C ₃ C ₄)	2,380 ^{c)} 2,384 ^{d)}	0,0386	0,0759	3,8895	0,3145	0,0189	–0,0189	0,9974	0,0000
	O ₆ ···H ₂ (C ₂)	2,217	0,0168	0,0532	0,1339	0,2032	0,0129	–0,0126	0,9722	0,0004
	O ₄ ···H ₁ (C ₂)	2,212	0,0169	0,0536	0,1315	0,2038	0,0131	–0,0127	0,9735	0,0003
	O ₆ ···H ₁ (C ₃)	2,869	0,0050	0,0191	5,1412	0,1688	0,0038	–0,0028	0,7360	0,0010

^{a)} Densidad de carga (ρ_b), Laplaciano de la densidad de carga ($\nabla^2\rho_b$), elipticidad (ε), densidad local de energía potencial (V_b), densidad local de energía cinética (G_b) y densidad de energía electrónica total, ($E_{e(b)}$) en unidades atómicas. Relación entre las curvaturas perpendicular y paralela ($|\lambda_1|/\lambda_3$).

^{b)} Ver texto y Figura 6.3 para identificación de los átomos.

^{c)} Distancia medida desde el C₂ al carbono C₃.

^{d)} Distancia medida desde el C₂ al carbono C₄.

La adsorción de ésta segunda molécula se encuentra estabilizada por un enlace de hidrógeno débil entre uno de los hidrógenos unidos al átomo C_2 y la nube π de la segunda olefina, como así también con dos interacciones $O\cdots H(C)$ entre los oxígenos de la red del catalizador y los hidrógenos de la segunda olefina. Esto indica que, en ésta etapa un $C-H$ del alcóxido actúa como sitio ácido para la adsorción, y que también son importantes los otros oxígenos de la red en la estabilización de la estructura (ver Figura 6.3). Los valores de las propiedades locales para las interacciones $O\cdots H(C)$ y $(C)H\cdots C$ yacen en el rango característico de interacciones de capa cerrada con baja densidad electrónica y $\nabla^2\rho_b > 0$, verificándose también que la densidad de energía cinética predomina sobre la densidad de energía potencial, siendo la relación $|V_b|/G_b < 1$ y $|\lambda_1|/\lambda_3 < 1$, indicando de esta manera que ρ_b se contrae desde la superficie interatómica acumulándose en las cuencas atómicas individuales de los átomos interactuantes.

La formación del estado de transición de la segunda etapa implica un estiramiento del enlace C_2-O_2 , dando lugar al **TS2**; los valores topológicos correspondientes indican que dicho enlace se debilita respecto a **R2**. El valor de ρ_b disminuye ($\Delta\rho_b = 0,18$ u.a.), mientras que $\nabla^2\rho_b$ se torna ligeramente > 0 y la densidad de energía cinética predomina en solo 0,001 u.a. sobre la densidad de energía potencial, resultando $E_{e(b)}$ prácticamente igual a cero. Entonces, el enlace C_2-O_2 de naturaleza covalente débil en **R2**, se convierte en una interacción $C_2\cdots O_2$ de capa cerrada en **TS2**. Sin embargo ésta interacción electrostática es ahora más débil que en **TS1**. Esto se atribuye principalmente a la presencia de la nueva molécula de olefina que se orienta de manera tal de estabilizar al carbocatión resultante (ver más adelante).

Se destaca también la presencia de un PCE entre el átomo de carbono C_2 y la nube π de la nueva olefina, las propiedades en este PCE $C_2\cdots\pi(C_3C_4)$ son las que corresponden a una interacción de capa cerrada, de carácter débil (sin embargo ligeramente más fuerte que la $C_2\cdots O_2$) con un alto valor de elipticidad característico de una alta inestabilidad, lo que dará lugar a la formación del dímero. Al igual que en **R2**, se encuentran varias interacciones $O\cdots H(C)$ sin embargo se destacan las que corresponden a los hidrógenos unidos a C_2 con los oxígenos de la red ($O_6\cdots H_2(C_2)$ y $O_4\cdots H_1(C_2)$). Estas interacciones se encuentran simétricamente direccionadas hacia los oxígenos cercanos en la red (ver Figura 6.4 más adelante); en la Tabla 6.2 se observa que los valores de ρ_b de las mismas son aproximadamente tres veces mayores respecto a las otras interacciones $O\cdots H(C)$

presentes tanto en **TS2** como en **R2**, indicando por lo tanto su importancia en la estabilización del ión carbenio.

Es necesario destacar que, en la segunda etapa del mecanismo en etapas, en el complejo adsorbido **R2** la interacción entre el alcóxido y la segunda molécula de olefina es del tipo $(C_2)H \cdots C_3$, mientras que en el **TS2** la interacción principal es $C_2 \cdots \pi(C_3C_4)$ como se observa en los grafos moleculares de la Figura 6.3. Esto indica que en la segunda etapa de la reacción, se necesita una determinada cantidad de energía involucrada en reorientar la segunda molécula de olefina posibilitando una disposición estereoelectrónica específica o determinada para interactuar con el carbono eficiente C_2 . Para explicar ésto resulta interesante realizar un análisis de las propiedades integradas, análisis que se presenta en la siguiente sección.

Mecanismo concertado

Se realiza un análisis con los datos de la Tabla 6.3 y la observación de la Figura 6.4.

El mecanismo concertado implica que se adsorban dos moléculas de olefina para dar el complejo adsorbido **Rc**, como se observa en la Figura 6.4 una de las olefinas se adsorbe directamente sobre el sitio ácido de la zeolita para dar un complejo π adsorbido, mientras que la segunda olefina se co-adsorbe débilmente sobre el complejo π y mediante enlaces de hidrógenos con los oxígenos de red.

La interacción principal $H_a \cdots \pi(C_1C_2)$, entre los electrones π de una de las molécula de la olefina y el átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo del sitio ácido de Brønsted de la zeolita, se encuentra dentro del rango de valores de interacciones $O_4-H_a \cdots \pi_{CC}$ estudiado en el capítulo 4 y que se ha demostrado es característico de estos sistemas (Zalazar y col., 2009), es decir es una interacción un enlace de hidrógeno no convencional de fortaleza moderada. Las propiedades topológicas en los PCE de los enlaces O_4-H_a y C_1-C_2 también se comportan de igual manera a la descrita en la adsorción de una molécula de etileno (ver valores correspondientes a complejo I en Tabla 4.5 del capítulo 4) por lo que no serán analizados en esta sección. Los valores de las propiedades locales para las interacciones $O \cdots H(C)$ y $(C)H \cdots C$ se encuentran en el rango característico de interacciones de enlaces de hidrógeno débiles como se discutió anteriormente en el mecanismo en etapas (ρ_b bajo, $\nabla^2 \rho_b > 0$, $|V_b|/G_b < 1$ y $|\lambda_1/\lambda_3 < 1$).

Partiendo de la especie **Rc**, la protonación concertada de la molécula de etileno π adsorbida y la formación simultánea del enlace C–C entre las dos moléculas de etileno,

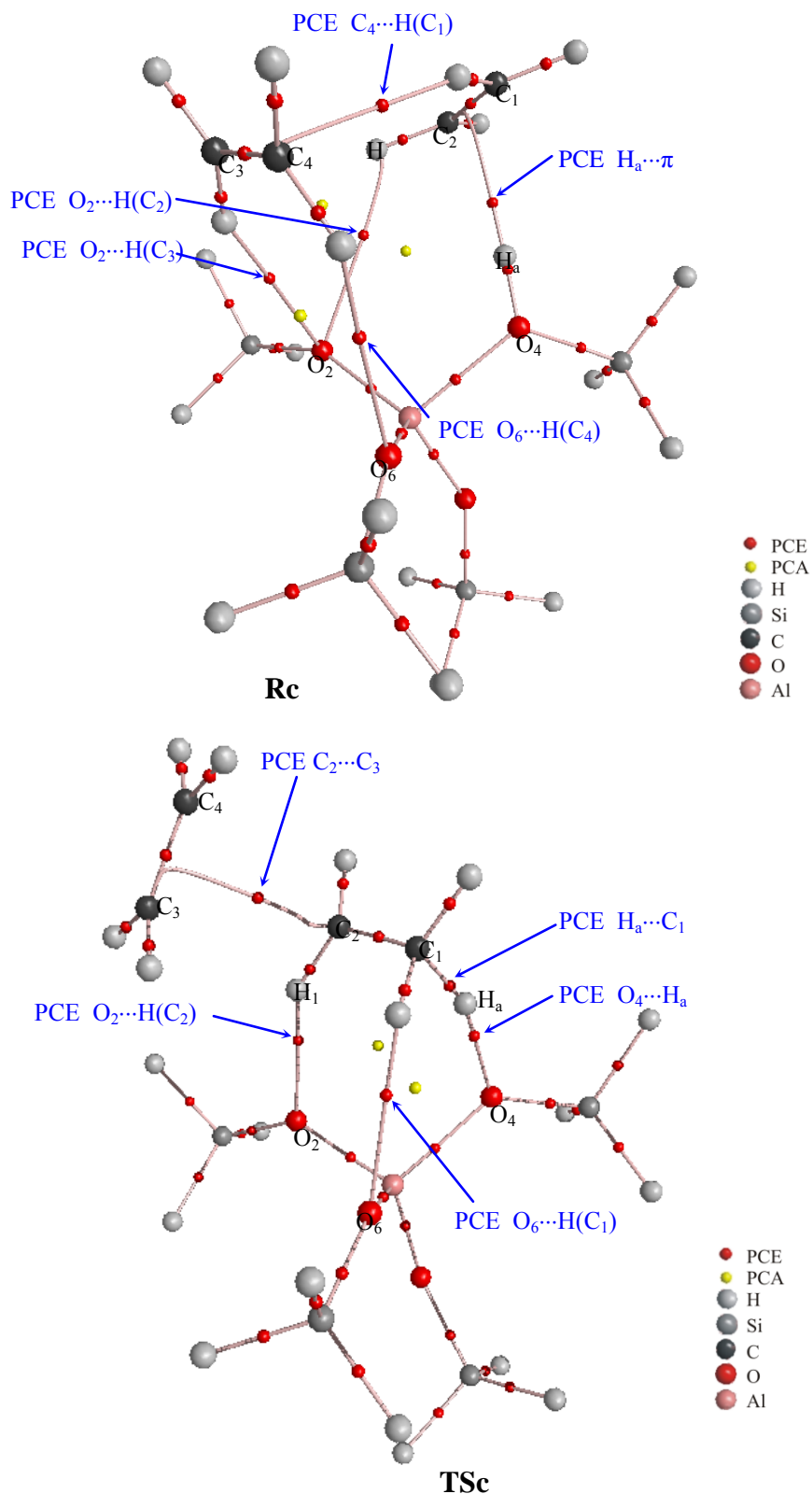


Figura 6.4. Grafo molecular correspondiente a las especies **Rc** y al estado de transición del mecanismo concertado para la reacción de dimerización de etileno, **TSc**. Se indican las trayectorias de enlace, los PC de enlace (rojo), y los PC de anillo (amarillo). Nótese en el TSc la presencia de las nuevas trayectorias de enlace $O_4 \cdots H_a \cdots C_1$ y la $C_2 \cdots \pi(C_3C_4)$ que aparecen simultáneamente en esta especie.

Tabla 6. 3: Distancia de enlace (en Å) y propiedades topológicas locales de la distribución de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace seleccionados correspondientes a las especies **Rc** y al estado de transición, **TSc** del mecanismo concertado de la dimerización de etileno.^{a, b)}

Especie	Enlace X–Y	d_{X-Y} (Å)	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	ε	$ \lambda_1 /\lambda_3$	G_b	V_b	$ V_b /G_b$	$E_{e(b)}$
Rc	O ₄ –H _a	0,985	0,3303	–1,9137	0,0124	1,1341	0,0690	–0,6164	8,9327	–0,5474
	C ₁ –C ₂	1,337	0,3440	–1,0058	0,3396	2,6105	0,1330	–0,5175	3,8902	–0,3845
	C ₃ –C ₄	1,333	0,3466	–1,0217	0,3509	2,6891	0,1350	–0,5254	3,8920	–0,3904
	H _a ⋯ π (C ₁ C ₂)	2,248 ^{c)} 2,201 ^{d)}	0,0209	0,0436	0,7778	0,2937	0,0103	–0,0098	0,9453	0,0006
	C ₄ ⋯H ₂ (C ₁)	2,902	0,0058	0,0154	0,4228	0,1903	0,0031	–0,0023	0,7383	0,0008
	O ₂ ⋯H ₁ (C ₂)	2,988	0,0040	0,0144	0,2674	0,1522	0,0028	–0,0020	0,7111	0,0008
	O ₂ ⋯H ₂ (C ₃)	2,779	0,0054	0,0191	0,0634	0,1691	0,0040	–0,0031	0,7899	0,0008
	O ₆ ⋯H ₂ (C ₄)	2,739	0,0060	0,0214	0,0283	0,1622	0,0045	–0,0036	0,8073	0,0009
TSc	C ₁ –C ₂	1,415	0,2999	–0,8147	0,1442	1,9093	0,0989	–0,4014	4,0604	–0,3025
	C ₂ –H ₁	1,093	0,2932	–1,2122	0,0230	1,7870	0,0275	–0,3581	13,0108	–0,3306
	C ₂ –H ₂	1,088	0,2913	–1,1174	0,0423	1,6656	0,0324	–0,3442	10,6148	–0,3118
	C ₃ –C ₄	1,347	0,3399	–0,9928	0,2902	2,4649	0,1257	–0,4996	3,9745	–0,3739
	O ₄ ⋯H _a	1,612	0,0622	0,1456	0,0247	0,3053	0,0422	–0,0480	1,1373	–0,0058
	H _a ⋯C ₁	1,195	0,2060	–0,5914	0,0399	1,2297	0,0363	–0,2205	6,0717	–0,1842
	C ₂ ⋯C ₃	2,479	0,0297	0,0658	2,5070	0,2679	0,0149	–0,0133	0,8956	0,0016
	O ₂ ⋯H ₁ (C ₂)	2,031	0,0243	0,0663	0,0329	0,2350	0,0175	–0,0183	1,0499	–0,0009
	O ₆ ⋯H ₂ (C ₁)	2,413	0,0103	0,0344	0,0909	0,1829	0,0078	–0,0070	0,8958	0,0008

^{a)} Densidad de carga (ρ_b), Laplaciano de la densidad de carga ($\nabla^2\rho_b$), elipticidad (ε), densidad local de energía potencial (V_b), densidad local de energía cinética (G_b) y densidad de energía electrónica total, ($E_{e(b)}$) en unidades atómicas.

^{b)} Ver texto y Figura 6.4 para identificación de los átomos.

^{c)} Distancia medida desde H_a al carbono C₁.

^{d)} Distancia medida desde H_a al carbono C₂.

constituyen los hechos centrales del estado de transición en este mecanismo. La topología de la distribución densidad electrónica del estado de transición, **TSc**, muestra la presencia de la interacción $O_4 \cdots H_a \cdots C_1$ donde el hidrógeno ácido del sitio de Brønsted se encuentra enlazado a dos átomos, el átomo de oxígeno de la zeolita y el átomo de carbono de la olefina (de igual manera que en el **TS1** del mecanismo en etapas). Esta interacción presenta características topológicas similares a las del **TS1**, esto es, se detectan dos PCE uno correspondiente a la interacción $H_a \cdots C_1$ y otro a $O_4 \cdots H_a$, el primero presenta características de interacción de capa compartida o covalente, mientras que el segundo presenta características de interacción de capa cerrada con débil carácter covalente, lo que indica que en el **TSc** el hidrógeno ácido está mayormente transferido a la olefina. Sin embargo se observan diferencias notables al comparar las magnitudes de las propiedades topológicas en los PCE de los enlaces $O_4 \cdots H_a$ y $H_a \cdots C_1$ de **TSc** respecto a **TS1**.

Los valores de ρ_b , $|\lambda_1/\lambda_3$, G_b , $|V_b|$, $|V_b|/G_b$ y $|E_{e(b)}|$ en el PCE $O_4 \cdots H_a$ del mecanismo *concertado* son menores que los correspondientes valores encontrados para el mecanismo en *etapas*, mientras que $\nabla^2 \rho_b$ y ε son mayores. Por otra parte los correspondientes valores de ρ_b , $\nabla^2 \rho_b$, $|\lambda_1/\lambda_3$, $|V_b|$, $|V_b|/G_b$ y $|E_{e(b)}|$ en el PCE $H_a \cdots C_1$ son mayores y G_b es aproximadamente igual para ambos estados de transición. Esto junto con las distancias observadas entre $O_4 \cdots H_a \cdots C_1$ indica un mayor grado de transferencia del hidrógeno ácido H_a desde la zeolita a la olefina en el **TSc** del mecanismo *concertado* respecto al **TS1** del mecanismo en *etapas*. En la bibliografía se ha informado que distancias más largas en $O_4 \cdots H_a$ y más cortas en $H_a \cdots C_1$ indican una transferencia del protón más avanzada, y por lo tanto energía de activación más alta (Namuangruk y col., 2005). En dichas reacciones la energía de activación se debe principalmente a la remoción del hidrógeno ácido del sitio de Brønsted de la zeolita.

La energía de activación, E_a , es la energía mínima que necesita un sistema para que se produzca una determinada reacción química. Es decir para que ocurra una reacción entre dos moléculas, éstas deben colisionar en la orientación correcta y poseer una cantidad de energía mínima de manera que logren vencer la repulsión ejercida por sus nubes electrónicas. Si la energía es suficiente, se vence la repulsión y las moléculas se aproximan lo suficiente para colisionar de forma efectiva, con el subsiguiente reordenamiento de los enlaces de ambas moléculas para dar el producto de reacción.

Como se mencionó anteriormente, en un enlace covalente cuanto mayor es la densidad de energía potencial sobre la densidad de energía cinética en el PCE, dado por el valor de $E_{e(b)}$ en valor absoluto, mayor es la estabilidad de dicho enlace, mayor su fortaleza y por lo tanto se requerirá mayor energía para su ruptura. Se debe pensar entonces en la energía necesaria para la ruptura del enlace O_4-H_a en ambos mecanismos, sin embargo se observa que $E_{e(b)} = -0,5560$ u.a. en el complejo adsorbido **R1** de la etapa 1 del mecanismo en etapas y $E_{e(b)} = -0,5474$ u.a. en el complejo adsorbido **Rc** del mecanismo concertado. Es decir en los dos mecanismos $E_{e(b)}$ en el enlace OH es similar, sin embargo las diferencias en E_a son significativas. Entonces los factores que implican *redistribución electrónica* contribuyen de manera significativa a la E_a y es necesario analizarlos en profundidad, en conjunto con la remoción del hidrógeno ácido del sitio de Brønsted de la zeolita. Se resalta nuevamente, que así como la ruptura y formación de enlaces, requiere energía, también la ruptura y formación de enlaces siempre requiere de una *redistribución electrónica*.

En el **TSc** la transferencia del protón del sitio ácido o la formación del enlace $H_a \cdots C_1$ está más avanzada, sin embargo la E_a es mayor. Al ser un mecanismo concertado parte de la E_a se requiere para reorientar los fragmentos orgánicos para formar el nuevo enlace $C \cdots C$. Mientras que en el mecanismo en etapas, este reordenamiento recién se produce en la segunda etapa. Esto explica porque la E_a es más alta en el **TSc** y sin embargo el protón está más transferido. La mayor energía de activación en el mecanismo concertado se debe a que no solamente se requiere energía para la transferencia del protón del sitio ácido, sino también para la orientación efectiva de la segunda molécula de olefina, de modo de permitir la interacción que dará origen al nuevo enlace $C-C$, todo esto en forma concertada.

La diferencia en distancias de enlace en la interacción $O_4 \cdots H_a$ en ambos estados de transición es muy evidente. Esta es $0,28 \text{ \AA}$ mayor en **TSc** respecto a **TS1** ($1,330 \text{ \AA}$ en **TS1** y $1,612 \text{ \AA}$ en **TSc**), sin embargo se observa que el valor de ρ_b es exactamente la mitad ($0,1244$ u.a. en **TS1** y $0,0622$ u.a. en **TSc**) mientras que los valores de $\nabla^2 \rho_b$ son $\sim 90\%$ mayores ($0,0113$ u.a. en **TS1** y $0,1456$ u.a. en **TSc**). Es decir menor acumulación de densidad de carga en la región internuclear, pero mayormente concentrada en las cuencas de cada átomo. Los electrones no tienden a estar localizados entre los átomos de hidrógeno y oxígeno y ρ_b tiende a ser pequeña.

Por otra parte, la diferencia en distancias en el enlace $H_a \cdots C_1$ es mucho menor, solamente 0,10 Å menor en el **TSc** respecto del **TS1**, mientras que en dicho enlace ρ_b es 28% mayor en el primero. Por otra parte G_b es similar en ambas especies mientras que se observa una apreciable diferencia en V_b .

Simultáneamente a la formación del enlace $O_4 \cdots H_a \cdots C_1$, se observa también una trayectoria de enlace entre los átomos de carbono $C_2 \cdots C_3$ de ambas olefinas que dará lugar a la formación del dímero. Las propiedades en éste PCE son un valor pequeño de ρ_b , $\nabla^2 \rho_b > 0$, relación $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$ y $|V_b|/G_b < 1$, los cuales indican que corresponde a una interacción de capa cerrada, de carácter débil con un alto valor de elipticidad ($\varepsilon = 2,5070$) lo que indica una alta inestabilidad. Asimismo, los valores en los PCE para C_1-C_2 y C_3-C_4 muestran como se redistribuye la densidad electrónica, puesto que sus propiedades topológicas se modifican con respecto a los valores correspondientes en **R2**. Se observa una disminución de la densidad de carga electrónica en el PCE de ambos enlaces C-C, sin embargo la disminución de ρ_b es más significativa en C_1-C_2 que en C_3-C_4 (disminuyen 0,0440 u.a. y 0,067 u.a. respectivamente). La redistribución electrónica que acompaña la formación del **TSc** muestra que el enlace C_3-C_4 conserva sus características de doble enlace, mientras que el enlace C_1-C_2 no presenta dichas características.

Se observan también dos interacciones de enlace de hidrógeno del tipo $O \cdots H(C)$; debido al alto valor de ρ_b que presentan, se encuentran dentro del rango de enlaces de hidrógeno de fortaleza moderada dando idea del importante rol de los oxígenos de la red de la zeolita en la estabilidad del carbocatión.

La diferencia fundamental, entre el **TSc** del mecanismo concertado y el **TS1** del mecanismo en etapas, radica en la orientación que toma el carbocatión para que la carga positiva o en otras palabras la deficiencia electrónica sobre el átomo C_2 se compense y estabilice. En el **TS1** se orienta de manera de estabilizarse principalmente a través de la densidad electrónica que le entrega el oxígeno básico del sitio bifuncional de la zeolita y en el **TSc** por medio de la densidad electrónica π de la segunda molécula de olefina y de los puentes de hidrógeno con la red.

6.3.2. Análisis de las propiedades atómicas integradas sobre la cuenca atómica.

En la Tabla 6.4 y 6.5, se muestran las propiedades atómicas obtenidas por la integración sobre la cuenca atómica en los átomos seleccionados de las especies **R2** y **TS2** involucrados en el mecanismo en etapas y de las especies **Rc** y **TSc** del mecanismo concertado respectivamente. En el curso de la reacción, los cambios en las propiedades son analizadas teniendo en cuenta la diferencia de la propiedad atómica en cuestión en el **TS2** respecto al complejo adsorbido **R2**, $\Delta_{(TS2-R2)}$, para el mecanismo en etapas, mientras que para el mecanismo concertado se analizan los valores en el **TSc** respecto al **Rc**, $\Delta_{(TSc-Rc)}$.

Mecanismo en etapas

El análisis de la Tabla 6.4 muestra que, como era de esperar el carbono C_2 aumenta su población electrónica en 0,408 e estabilizándose, mientras que el oxígeno O_2 aumenta su población electrónica en 0,173 e y se desestabiliza; ambos átomos experimentan también un aumento de volumen. Respecto a $|M_{(\Omega)}|$ solo se observa un cambio significativo en el átomo C_2 que disminuye su momento dipolar en 0,449 u.a. al alejarse de O_2 .

¿De dónde proviene el aumento de población electrónica del carbono C_2 ? Se observa que todos los hidrógenos disminuyen su población electrónica de **R2** a **TS2** pero es remarcable la disminución de $N_{(\Omega)}$ en los hidrógenos enlazados a C_2 donde la pérdida es de 0,119 e en H_1 y de 0,156 e en H_2 , además estos dos hidrógenos presentan una elevada disminución de volumen ($\Delta V_{(\Omega)}$ =14,54 u.a. y 16,95 u.a. respectivamente). Como se mencionó anteriormente estos dos átomos están involucrados, en el **TS2**, en dos puentes de hidrógeno con la red.

El análisis de las cargas presenta una interesante discusión; debido a la naturaleza carbocatiónica del **TS2**, uno esperaría que la carga positiva sobre C_2 sea elevada sin embargo en la Tabla 6.4 se observa que es solamente de +0,033 u.a. (en **R2** $q_{(\Omega)}$ = +0,441 u.a.), inclusive C_1 presenta una carga positiva mayor (+0,074 u.a.). Sin embargo si analizamos el conjunto de átomos involucrados, se observa que todos los átomos de la segunda olefina presentan carga positiva (mientras que en **R2** ambos carbonos presentaban carga negativa), como así también los hidrógenos de la primer olefina. Esto nos indica que todos estos átomos que disminuyen su población electrónica al formarse el **TS2**, transfieren electrones al carbono C_2 contribuyendo a estabilizar su carga positiva.

Tabla 6. 4: Propiedades atómicas integradas de los átomos seleccionados en las especies **R2** y **TS2** correspondientes al mecanismo en etapas calculados a nivel B3LYP/6-31++G(d,p).^{a, b)}

Especie	Átomo	$N_{(\Omega)}$	$E_{(\Omega)}$	$v_{(\Omega)}$	$q_{(\Omega)}$	$ M_{(\Omega)} $
R2	H _a	0,997	-0,6176	50,62	+0,003	0,136
	O ₂	9,422	-75,6286	95,49	-1,422	0,337
	O ₄	9,672	-75,6271	144,62	-1,672	0,289
	O ₆	9,671	-75,6286	145,17	-1,671	0,260
	O ₇	9,670	-75,6315	136,29	-1,670	0,304
	C ₁	5,924	-37,8509	69,44	+0,076	0,092
	C ₂	5,559	-37,6296	52,91	+0,441	0,527
	C ₃	6,023	-37,8666	98,34	-0,023	0,072
	C ₄	6,025	-37,8680	99,60	-0,025	0,062
	H ₁ (C ₁)	0,973	-0,6132	47,50	+0,027	0,123
	H ₂ (C ₁)	1,014	-0,6271	51,10	-0,014	0,137
	H ₁ (C ₂)	0,950	-0,6161	44,98	+0,050	0,119
	H ₂ (C ₂)	0,988	-0,6306	47,35	+0,012	0,135
	H ₁ (C ₃)	0,969	-0,6110	49,31	+0,031	0,113
	H ₂ (C ₃)	0,999	-0,6206	50,47	+0,001	0,135
	H ₁ (C ₄)	0,974	-0,6130	50,96	+0,026	0,114
	H ₂ (C ₄)	1,000	-0,6210	50,60	+0,000	0,135
	TS2	H _a	0,981	-0,6160	48,77	+0,019
O ₂		9,595	-75,5842	123,42	-1,595	0,439
O ₄		9,665	-75,6120	138,04	-1,665	0,356
O ₆		9,665	-75,6101	137,70	-1,665	0,362
O ₇		9,680	-75,6407	148,96	-1,680	0,142
C ₁		5,926	-37,8498	69,98	+0,074	0,154
C ₂		5,967	-37,8702	63,18	+0,033	0,078
C ₃		5,996	-37,8930	81,82	+0,004	0,098
C ₄		5,997	-37,8882	82,15	+0,003	0,096
H ₁ (C ₁)		0,982	-0,6163	48,76	+0,018	0,129
H ₂ (C ₁)		0,915	-0,5829	42,77	+0,085	0,115
H ₁ (C ₂)		0,831	-0,5688	30,44	+0,169	0,105
H ₂ (C ₂)		0,831	-0,5693	30,40	+0,169	0,105
H ₁ (C ₃)		0,911	-0,5892	44,82	+0,089	0,111
H ₂ (C ₃)		0,957	-0,6076	47,56	+0,043	0,122
H ₁ (C ₄)		0,914	-0,5906	45,40	+0,086	0,112
H ₂ (C ₄)		0,958	-0,6079	47,51	+0,042	0,122

^{a)} Población electrónica atómica, $N_{(\Omega)}$, energía atómica, $E_{(\Omega)}$, volumen atómico integrado a un valor externo de densidad de 0.001 u.a., $v_{(\Omega)}$, carga atómica neta, $q_{(\Omega)}$, y momento bipolar atómico, $|M_{(\Omega)}|$ (todos los valores están expresados en u.a.)

^{b)} Para M 1 u.a.= $8,479 \times 10^{-30}$ C m, para energía, 1 u.a.= $2,625 \times 10^{-3}$ kJ mol⁻¹ = 627,51 kcal mol⁻¹

En la Figura 6.7. se muestran las cargas sobre los 6 átomos involucrados directamente en la estabilización de la carga sobre C₂ (ellos son: O₂, C₁, C₃, C₄, H₁(C₂) y H₂(C₂)).

Como se mencionó, se observa una disminución de volumen en los átomos de hidrógeno unidos a C₂ (disminuyen 14,54 u.a. y 16,95 u.a. respectivamente), ésta disminución es aproximadamente del mismo orden de magnitud que la disminución observada en los átomos C₃ y C₄ (los cuales disminuyen 16,52 u.a. y 17,45 u.a. respectivamente). Teniendo en cuenta que el volumen en **R2** de estos átomos de carbono es aproximadamente el doble que el volumen de los hidrógenos unidos a C₂, estos valores muestran la gran contracción de volúmenes que experimentan los átomos de hidrógeno unidos a C₂ al formarse el estado de transición.

Mecanismo concertado

En la Tabla 6.5 se observa que el átomo más afectado en su población electrónica al formarse el estado de transición es el hidrógeno ácido H_a que está siendo transferido; el mismo gana 0,323 *e*, también se observa una notoria disminución electrónica en el átomo H₁ enlazado a C₂ que pierde 0,144 *e*. Por otra parte el oxígeno ácido O₄ gana 0,086 *e* y el carbono C₁ gana 0,027 *e*, el oxígeno básico O₂ pierde 0,017 *e*; el C₂ y el C₃ pierden 0,044 *e* y 0,035 *e*, respectivamente. El incremento en la población del C₁ se explica considerando que éste átomo extrae electrones del átomo vecino C₂ dejándolo cargado positivamente, lo que facilita que éste último a su vez extraiga electrones de los carbonos C₃ y C₄, y de los hidrógenos enlazados a él, para estabilizarse. Como consecuencia de estas transferencias electrónicas, el átomo H_a y todos los carbonos se estabilizan, mientras que los oxígenos de la red y los hidrógenos de las olefinas se desestabilizan, la mayor estabilización energética se produce en el hidrógeno que se transfiere.

Respecto a las variaciones de volumen los cambios más significativos se observan en los átomos de carbono de ambas olefinas que presentan una disminución de volumen de entre 13,28 u.a. y 18,69 u.a.. Debe tenerse en cuenta que en el **TSc**, los cuatro átomos de carbono comparten nuevas superficie interatómicas, por un lado, la superficie interatómica entre el átomo C₁ con el protón H_a que está siendo transferido desde el sitio ácido y por otro lado, la superficie interatómica entre el átomo C₂ con los carbonos C₃ y C₄ de la segunda olefina. Es remarcable también la disminución de volumen sobre la cuenca atómica del H₁(C₂) que disminuye 18,89 u.a., por otra parte O₂ disminuye 10,90 u.a.

Tabla 6. 5: Propiedades atómicas integradas de los átomos seleccionados en las especies **Rc** y **TSc** correspondientes al mecanismo concertado calculados a nivel B3LYP/6-31++G(d,p).^{a, b)}

Especie	Átomo	$N_{(\Omega)}$	$E_{(\Omega)}$	$v_{(\Omega)}$	$q_{(\Omega)}$	$ M_{(\Omega)} $
Rc	H _a	0,369	-0,3142	15,21	+0,631	0,143
	O ₂	9,675	-75,6265	146,33	-1,675	0,284
	O ₄	9,514	-75,6609	120,09	-1,514	0,208
	O ₆	9,671	-75,6284	146,20	-1,671	0,260
	O ₇	9,674	-75,6319	139,99	-1,673	0,291
	C ₁	6,039	-37,8853	94,56	-0,039	0,093
	C ₂	6,036	-37,8850	92,62	-0,036	0,072
	C ₃	6,024	-37,8689	99,83	-0,024	0,069
	C ₄	6,028	-37,8697	99,00	-0,028	0,069
	H ₁ (C ₁)	0,982	-0,6147	49,50	+0,018	0,129
	H ₂ (C ₁)	0,952	-0,6017	48,34	+0,048	0,121
	H ₁ (C ₂)	0,952	-0,6038	49,62	+0,048	0,116
	H ₂ (C ₂)	0,982	-0,6144	49,26	+0,018	0,129
	H ₁ (C ₃)	0,998	-0,6204	50,48	+0,002	0,135
	H ₂ (C ₃)	0,970	-0,6109	50,49	+0,030	0,113
	H ₁ (C ₄)	1,000	-0,6209	50,59	+0,000	0,135
	H ₂ (C ₄)	0,971	-0,6122	48,81	+0,029	0,114
	TSc	H _a	0,692	-0,4617	24,20	+0,308
O ₂		9,657	-75,6122	135,44	-1,657	0,373
O ₄		9,600	-75,5894	125,15	-1,600	0,428
O ₆		9,670	-75,6117	141,84	-1,670	0,355
O ₇		9,674	-75,6316	146,30	-1,674	0,268
C ₁		6,066	-37,9365	76,42	-0,066	0,280
C ₂		5,992	-37,8936	73,93	+0,008	0,119
C ₃		5,989	-37,8777	84,17	+0,011	0,090
C ₄		6,007	-37,8756	85,73	-0,007	0,073
H ₁ (C ₁)		0,979	-0,6130	49,14	+0,021	0,128
H ₂ (C ₁)		0,897	-0,5791	41,37	+0,103	0,114
H ₁ (C ₂)		0,809	-0,5512	30,72	+0,191	0,092
H ₂ (C ₂)		0,930	-0,5996	45,07	+0,070	0,123
H ₁ (C ₃)		0,940	-0,5993	48,63	+0,060	0,119
H ₂ (C ₃)		0,940	-0,5998	46,76	+0,060	0,120
H ₁ (C ₄)		0,960	-0,6074	47,82	+0,040	0,124
H ₂ (C ₄)		0,956	-0,6063	47,52	+0,044	0,123

^{a)} Población electrónica atómica, $N_{(\Omega)}$, energía atómica, $E_{(\Omega)}$, volumen atómico integrado a un valor externo de densidad de 0.001 u.a., $v_{(\Omega)}$, carga atómica neta, $q_{(\Omega)}$, y momento bipolar atómico, $|M_{(\Omega)}|$ (todos los valores están expresados en u.a.)

^{b)} Para M 1 u.a. = $8,479 \times 10^{-30}$ C m, para energía, 1 u.a. = $2,625 \times 10^{-3}$ kJ mol⁻¹ = 627,51 kcal mol⁻¹

La formación del estado de transición iónico se refleja en las cargas atómicas sobre la cuenca de los átomos $O_4 \cdots H_a \cdots C_1 - C_2 \cdots C_3 - C_4$ donde las mismas toman valores de $-1,600$ u.a., $+0,308$ u.a., $-0,066$ u.a., $+0,008$ u.a., $+0,011$ u.a. y $-0,007$ u.a. respectivamente, estos valores indican claramente la naturaleza carbocatiónica del **TS** (en etileno aislado la carga sobre ambos carbonos es de -0.014 u.a.). Se observa también una importante carga positiva sobre los hidrógenos $H_2(C_1)$ y $H_1(C_2)$, que son los involucrados en la estabilización de la estructura mediante puentes de hidrógeno con los oxígenos de la red.

Se aprecia un importante aumento del primer momento en O_4 y C_1 ; ($\Delta|M_{(\Omega)}| = 0,219$ u.a. en O_4 y $0,187$ u.a. en C_1), por otra parte sobre H_a se observa una disminución del primer momento ($\Delta|M_{(\Omega)}| = 0,085$ u.a.).

6.3.3. Análisis de las propiedades del Laplaciano de $\rho(\mathbf{r})$

Como fue establecido previamente por Bader, una reacción química corresponde a una combinación de *concentración de carga* en la capa de valencia de concentración de carga de la base, con una *disminución de carga* en la capa de valencia de concentración de carga de el ácido, la reactividad está relacionada a la magnitud de la concentración de carga y a la profundidad de la disminución de carga. La geometría de aproximación de las moléculas de ácido y de base se predice a través de la alineación de los correspondientes “*lumps*” o zonas de concentración de carga con los “*holes*” o agujeros en la distribución Laplaciana (Bader, 1990).

Las Figuras 6.5 y 6.6 muestran las envolventes de la función $-\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ para las especies **R2** y **TS2** correspondientes al mecanismo en etapas. En dichas envolventes se observa la estructura topológica de las zonas de concentración y disminución de carga de la densidad electrónica en una visualización espacial 3D.

Mecanismo en etapas.

En la Figura 6.5 se destaca la zona de concentración de carga enlazante en el enlace C_2-O_2 característica de enlaces covalentes, se muestra también el agujero del carbono C_2 ó zona de disminución de carga susceptible de ataque nucleofílico, es decir de ataque por la nube π de la segunda olefina. Asimismo, se observa que al no encontrarse disponible el hidrógeno del sitio ácido debido a la formación del alcóxido, un hidrógeno adyacente a C_2 actúa como sitio ácido frente a la segunda olefina.

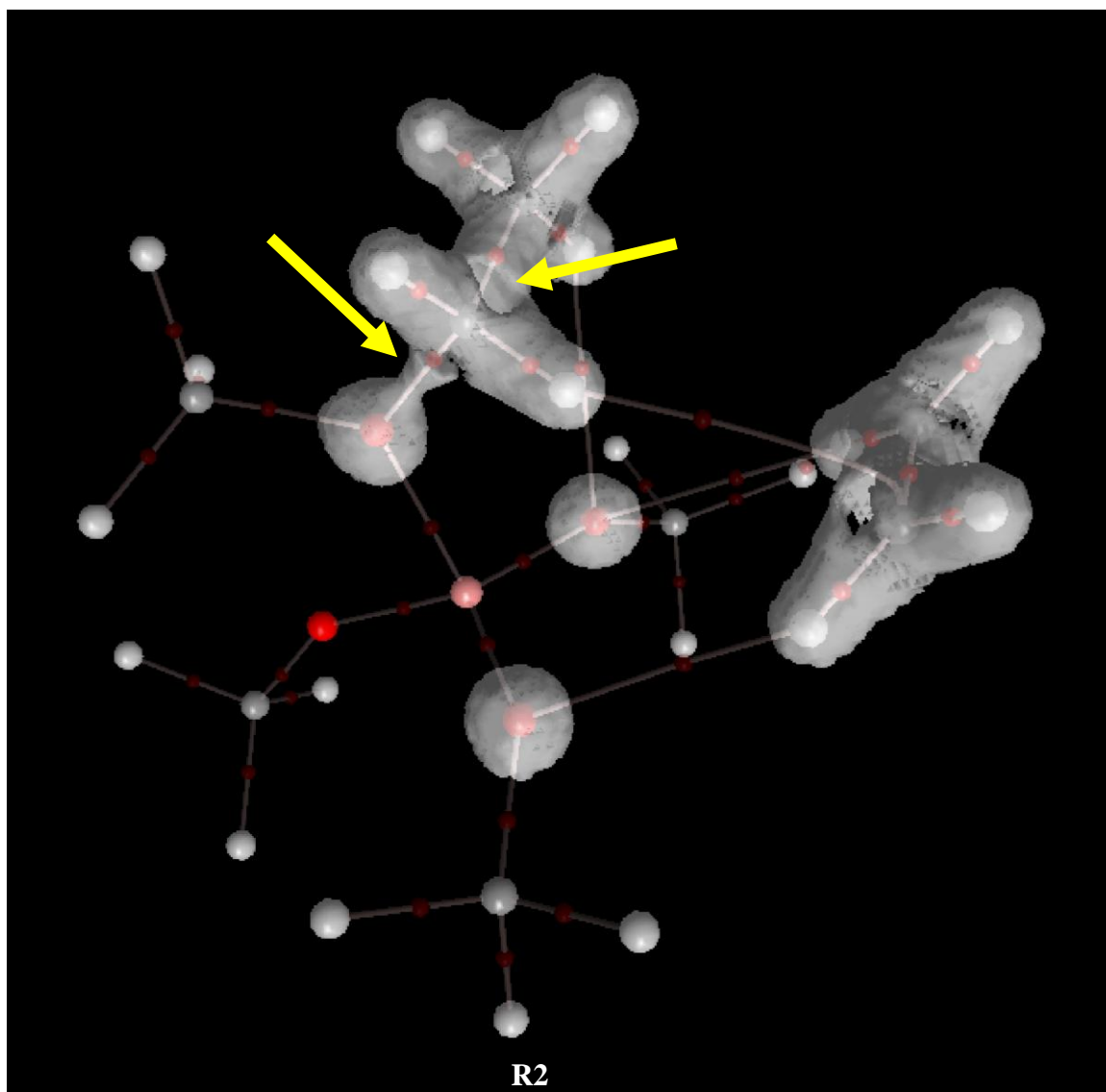


Figura 6. 5: Envolverte de la función $-\nabla^2\rho(r)$ a un contorno externo de 0,01 u.a. en la especie **R2** de la dimerización de etileno correspondiente a la segunda etapa del mecanismo en etapas, donde la segunda molécula de olefina se adsorbe sobre el alcóxido covalente. Para facilitar la visualización no se muestran las envolvertes correspondientes a los grupos SiH_3 , a la cuenca de el átomo de Al y de un oxígeno de la red. También, se ha superpuesto el grafo molecular de la función densidad electrónica. Con flechas se marca el agujero representando la zona de disminución de carga del carbono C_2 y la zona de concentración de carga enlazante correspondiente al enlace $\text{C}_2\text{-O}_2$.

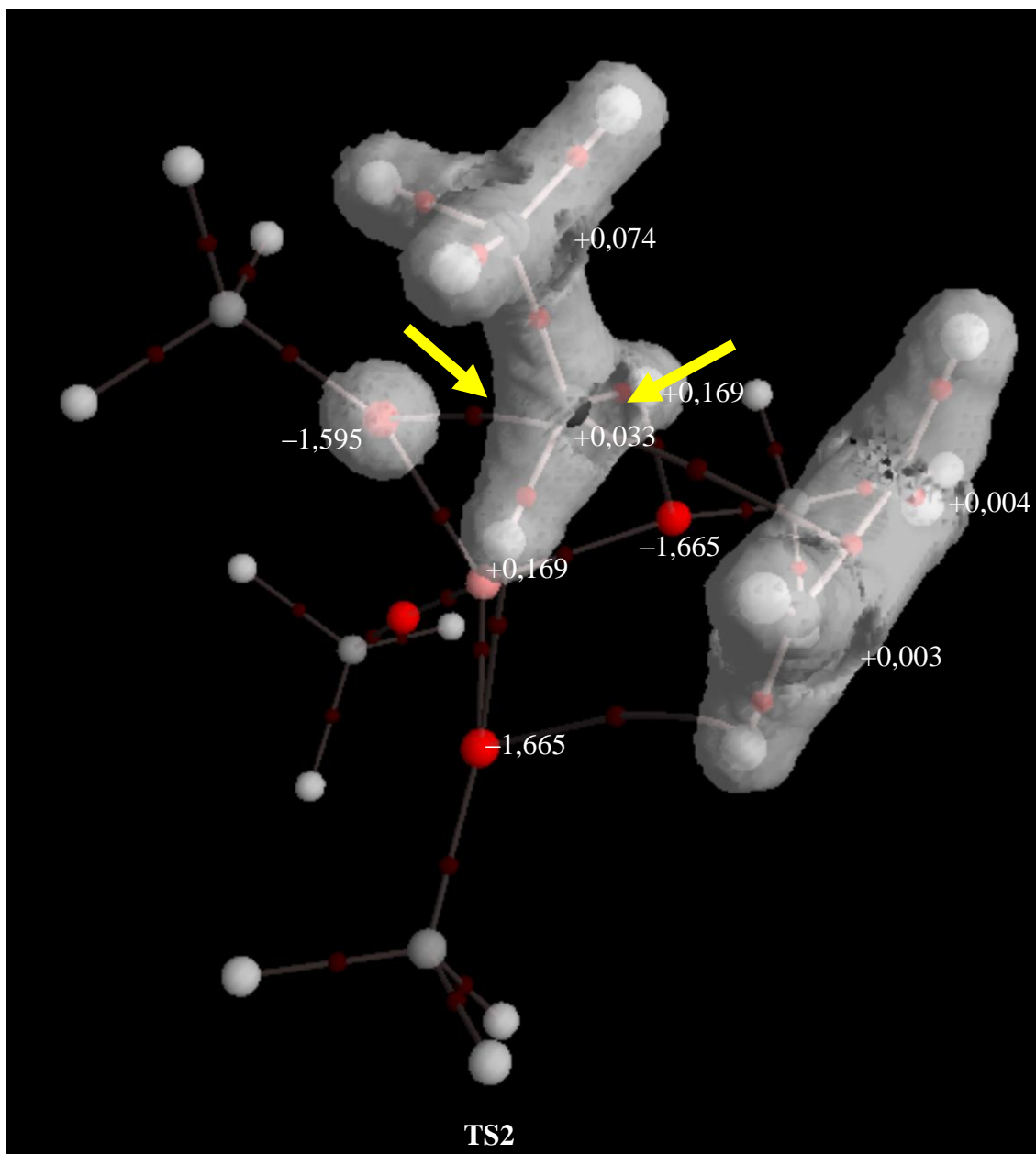


Figura 6. 6: Envoltorio de la función $-\nabla^2\rho(r)$ a un contorno externo de 0,01 u.a. en el estado de transición **TS2** de la dimerización de etileno correspondiente a la segunda etapa del mecanismo en etapas. Para facilitar la visualización no se muestran los envoltorios correspondientes a los grupos SiH_3 , a la cuenca del átomo de Al y de tres oxígenos de la red. También, se ha superpuesto el grafo molecular de la función densidad electrónica y las cargas AIM sobre los átomos de interés. Con flechas se marca la parte superior e inferior del agujero continuo representando la zona de disminución de carga del carbono C_2 . Nótese la alineación entre la zona de concentración de carga del oxígeno del catalizador, la zona de disminución de carga del carbono C_2 y la zona de concentración de carga de la nube π del segundo alqueno.

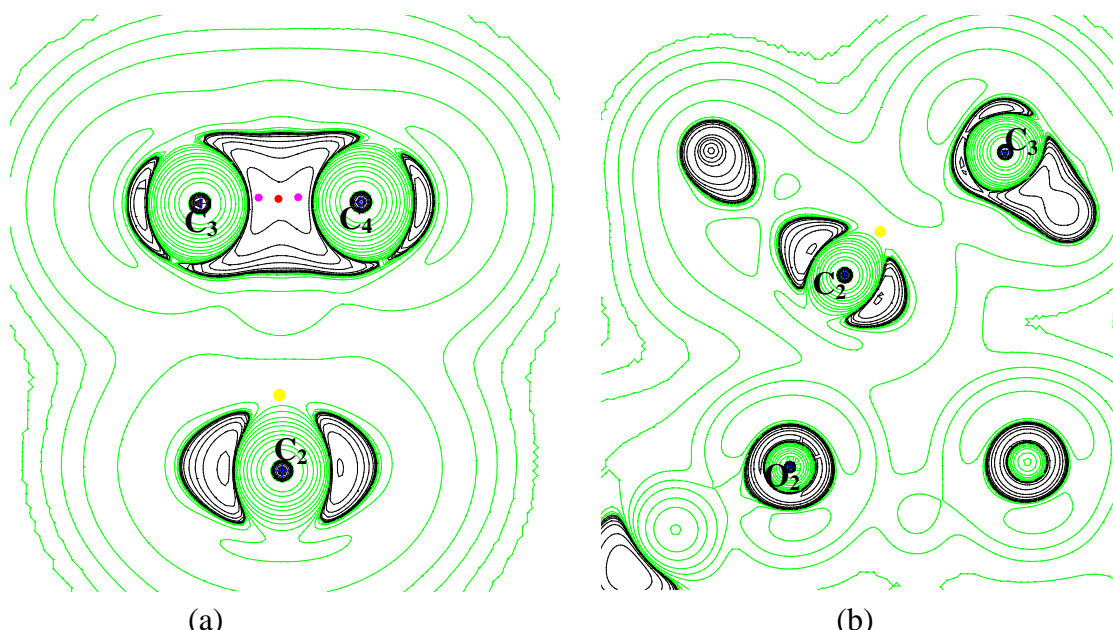


Figura 6. 7: Mapa de relieve de $-\nabla^2\rho(r)$ para el estado de transición TS2 de la dimerización de etileno correspondiente al mecanismo en etapas, (a) en el plano que contiene a los átomos C_2 , C_3 , C_4 ; con un punto amarillo, se muestra la posición del PC (3,+1) en la zona de disminución de la CCCV del átomo de carbono C_2 en la dirección de la interacción con la nube π ; (b) en el plano que contiene a los átomos O_2 , C_2 , C_3 . Los contornos de color negro definen regiones de concentración de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(r) < 0$ y los contornos de color verde definen regiones de disminución de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(r) > 0$. Con un punto amarillo, se muestra la posición del PC (3,+1) en la zona de disminución de la CCCV del átomo de carbono C_2 en la dirección de la interacción con la nube π .

Por otra parte, observando la Figura 6.6 y centrándonos en el átomo C_2 se observa que, la zona de concentración de carga de la nube π de la segunda molécula de olefina se orienta hacia la parte superior el agujero del carbono C_2 (región de disminución de carga de este átomo de carbono). Al mismo tiempo el carbono C_2 si bien se aleja del oxígeno O_2 , debilitándose el enlace C_2-O_2 , mantiene su zona de disminución de carga orientada hacia la zona de concentración de carga del O_2 de la red del catalizador. Esto nos demuestra que el carbocatión se encuentra estabilizado, por las concentraciones de carga tanto del oxígeno de la red como de la nube π de la segunda olefina. En la Figura 6.7 se muestra esta misma situación en los mapas de relieve de $-\nabla^2\rho(r)$, se ha marcado el PC (3,+1) del carbono C_2 involucrado en la interacción con la nube π . Nótese la distorsión de la nube electrónica $\pi(C_3C_4)$ de la segunda olefina hacia la dirección del carbono C_2 .

Mecanismo concertado.

Las Figuras 6.8 y 6.9 muestran las envolventes de la función $-\nabla^2\rho(r)$ para las especies **Rc** y **TSc** correspondientes al mecanismo concertado. En la Figura 6.9 se indica con una flecha la zona de disminución de carga de la CCCV del carbono C_2 . Se observa que a diferencia del **TS2** del mecanismo en etapas, en éste **TSc** solamente la parte superior de la zona de disminución de carga del carbono C_2 , se encuentra combinada con la zona de concentración de carga de la capa de valencia de la nube π de la segunda olefina. En esta posición, si bien el carbocatión solo compensa su zona de disminución de carga con la nube $\pi(C_3C_4)$, sin embargo se encuentra estabilizado con una interacción C-H...O donde la concentración de carga está localizada en las cuencas de los átomos de hidrógeno y oxígeno correspondientes. Se observa también una zona continua de concentración de carga entre los átomos C_1 y H_a indicando el carácter covalente de dicha interacción (involucrada en la transferencia del átomo de hidrógeno del sitio ácido de Brønsted). Asimismo, se observa que el agujero del C_2 es mucho más grande que el agujero del C_1 , indicando que el carbono C_2 es más susceptible de ataque nucleofílico.

En la Figura 6.10 se muestra esta situación en los mapas de relieve de $-\nabla^2\rho(r)$, se ha marcado el punto (3,+1) del carbono C_2 involucrado en la interacción con la nube π . Nótese la distorsión de la nube electrónica $\pi(C_3C_4)$ de la segunda olefina hacia la dirección del carbono C_2 .

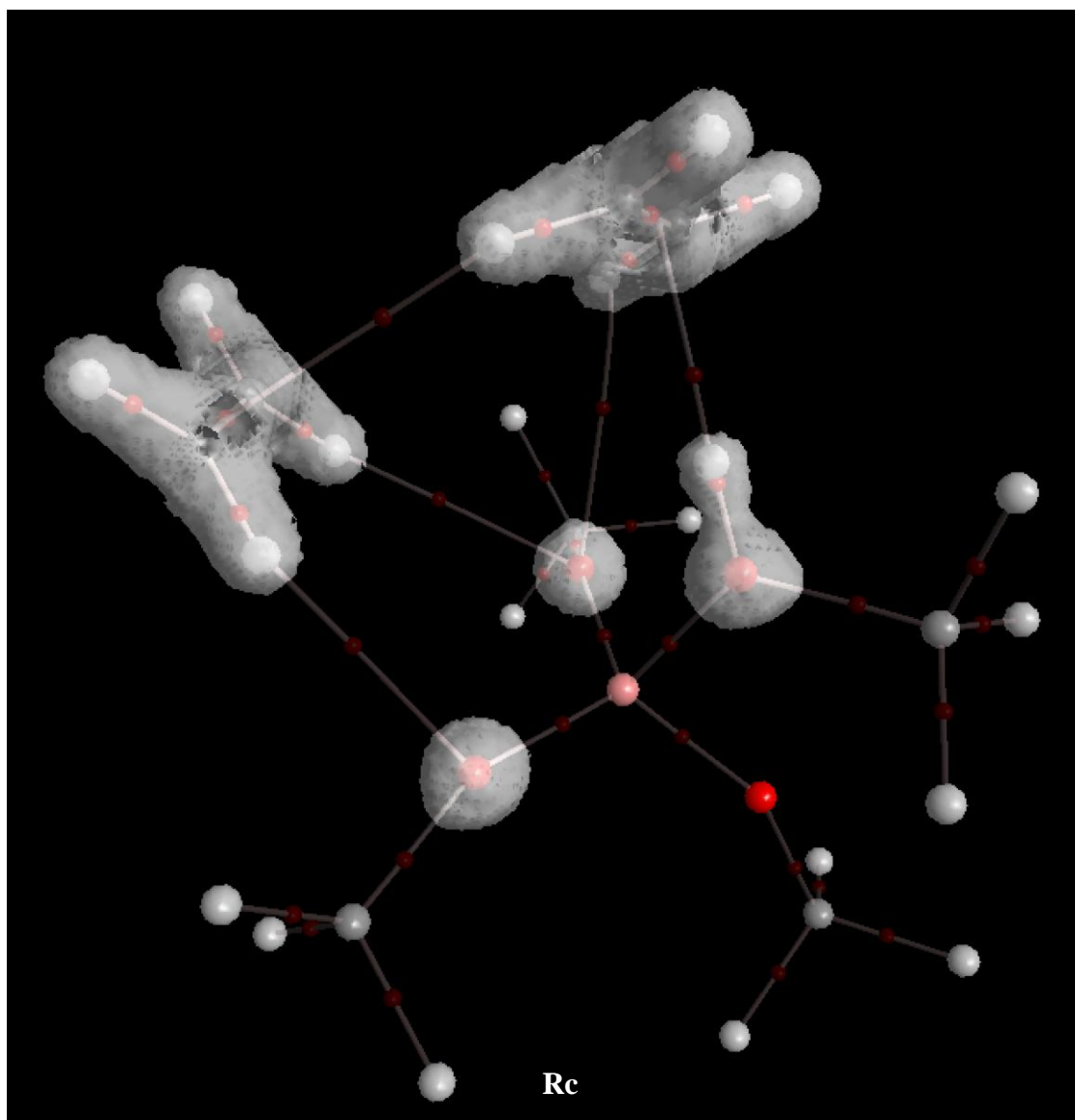


Figura 6. 8: Envoltente de la función $-\nabla^2\rho(r)$ a un contorno externo de 0,01 u.a. en el complejo adsorbido **Rc** de la reacción de dimerización de etileno correspondiente al mecanismo concertado. Para facilitar la visualización no se muestran las envoltentes correspondientes a los grupos SiH_3 , a la cuenca del átomo de Al y del oxígeno que no interviene en la estabilización del estado de transición. También, se ha superpuesto el grafo molecular de la función densidad electrónica.

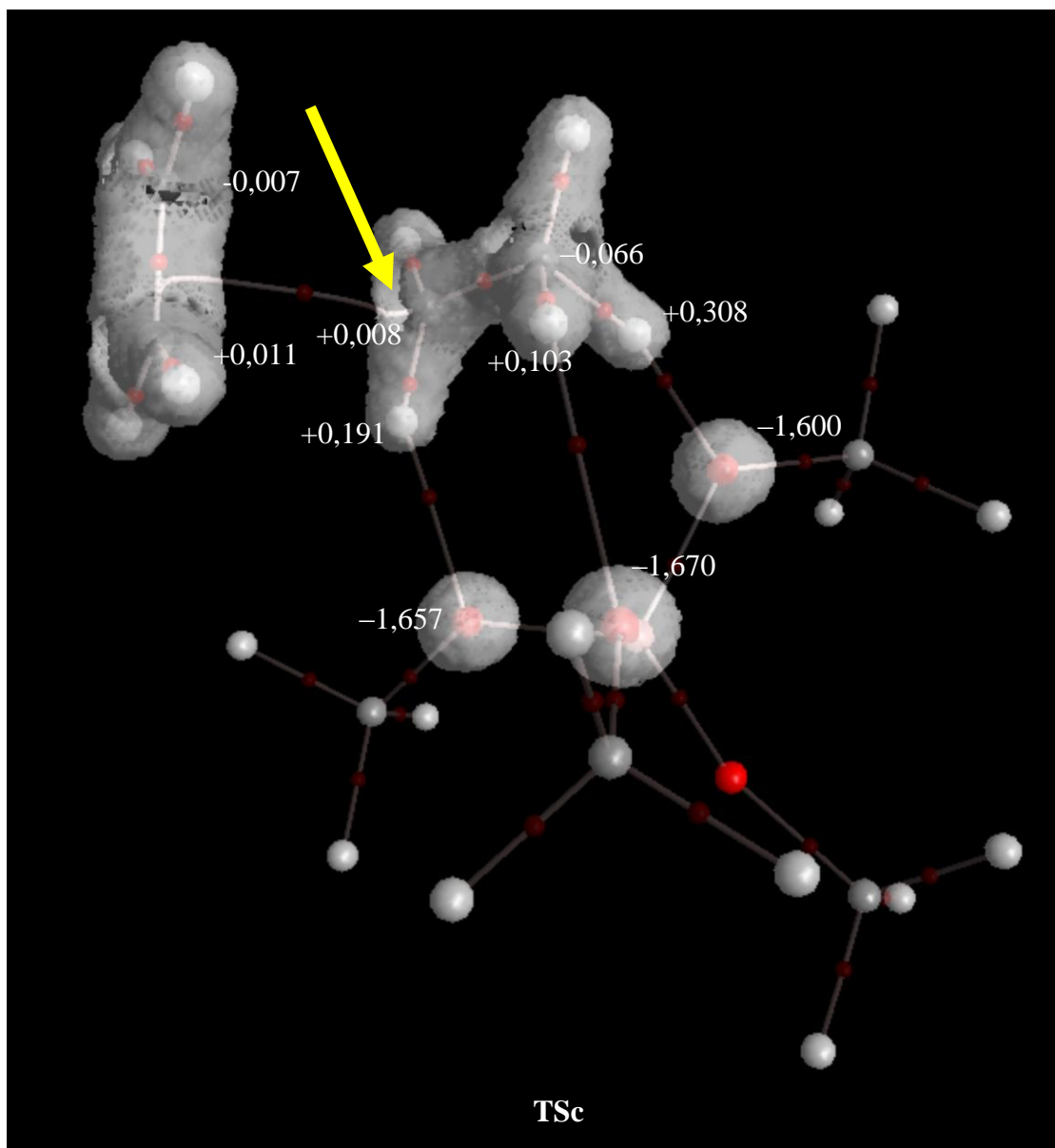


Figura 6. 9: Envoltente de la función $-\nabla^2\rho(r)$ a un contorno externo de 0,01 u.a. en el estado de transición **TSc** de la reacción de dimerización de etileno correspondiente al mecanismo concertado. Para facilitar la visualización no se muestran las envoltentes correspondientes a los grupos SiH_3 , a la cuenca del átomo de Al y de un oxígeno que no interviene en la estabilización del estado de transición. También, se ha superpuesto el grafo molecular de la función densidad electrónica y las cargas AIM sobre los átomos de interés. Con una flecha se marca el agujero continuo representando la zona de disminución de carga del carbono C_2 . Nótese que a diferencia del **TS2** del mecanismo en etapas, en éste **TSc** solamente la parte superior de la zona de disminución de carga del carbono C_2 , se encuentra combinada con la zona de concentración de carga de la capa de valencia de la nube π del segundo alqueno.

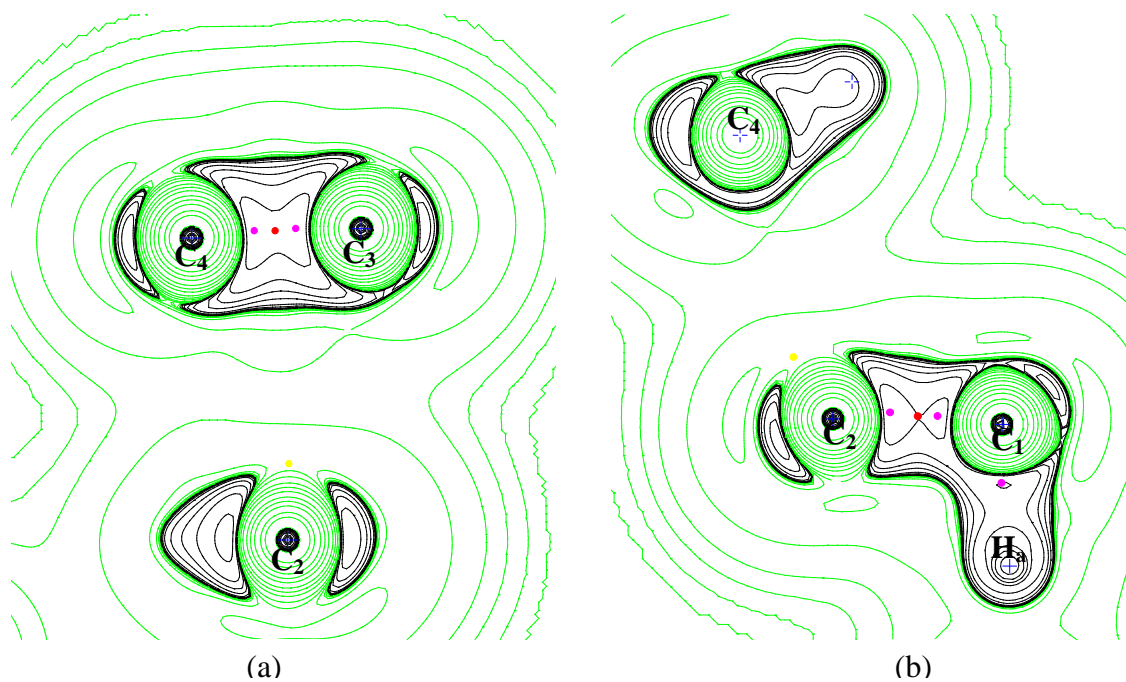


Figura 6. 10: Mapa de relieve de $-\nabla^2\rho(r)$ para el TSc de etileno correspondiente al mecanismo concertado, (a) en el plano que contiene a los átomos C_2 , C_3 , C_4 ; (b) en el plano que contiene a los átomos H_a , C_1 , C_2 . Los contornos de color negro definen regiones de concentración de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(r) < 0$ y los contornos de color verde definen regiones de disminución de carga electrónica y corresponden a valores $\nabla^2\rho(r) > 0$. Con un punto amarillo, se muestra la posición del PC (3,+1) en la zona de disminución de la CCCV del átomo de carbono C_2 en la dirección de la interacción con la nube π .

6.3.4. Reacción de Dimerización de propeno

Un análisis análogo al presentado para estudiar la reacción de dimerización de etileno, se ha realizado también en la reacción de dimerización de propileno. Debido a que los resultados encontrados son similares, a los mostrados anteriormente solo se discutirán brevemente algunas características topológicas de los estados de transición involucrados en ambos mecanismos. Como se mencionó anteriormente, para el caso de propileno, debido a que la naturaleza primaria o secundaria de uno de los átomos de carbono del doble enlace de la olefina, el protón del sitio ácido de Brønsted de la zeolita se puede enlazar ó bien al carbono primario resultando un carbocatión del tipo primario (TS_{c-prim}) ó bien al carbono secundario resultando un carbocatión del tipo secundario (TS_{c-sec}).

En las Figura 6.11 y 6.12 se muestran los grafos moleculares correspondientes a los cuatro estados de transición involucrados. Los valores optimizados de las distancias geométricas y las propiedades topológicas de la distribución de la densidad electrónica en los PCE seleccionados están resumidos en la Tabla 6.6.

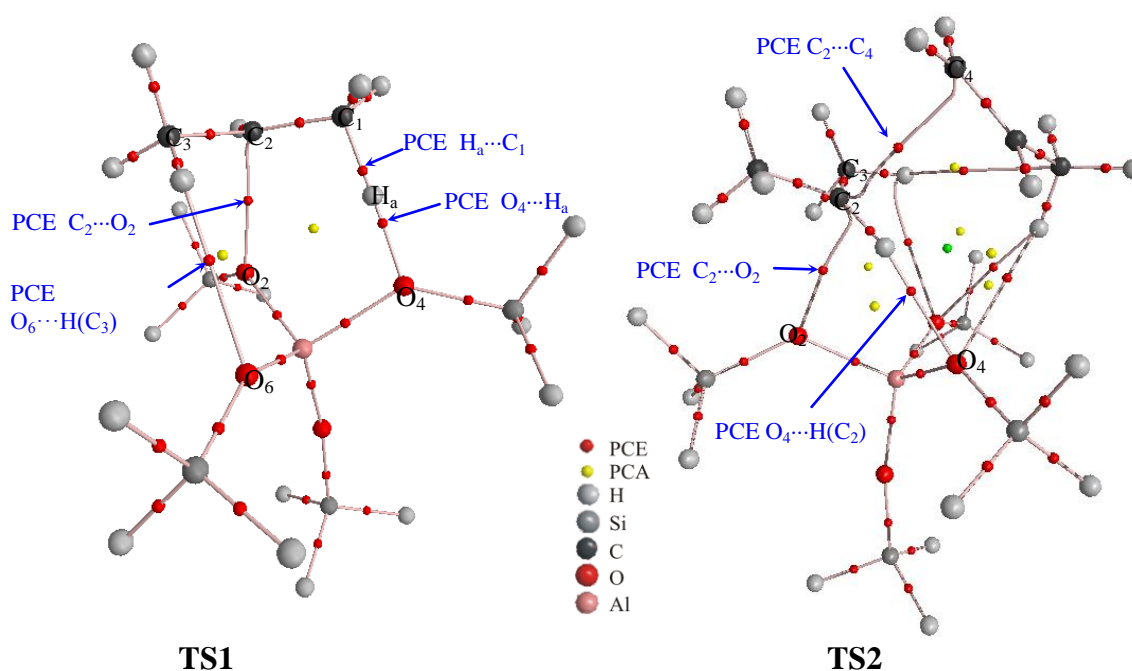


Figura 6. 11: Grafos moleculares correspondientes a los estados de transición de las dos etapas del mecanismo en etapas de la reacción de dimerización de propileno. Se indican las trayectorias de enlace, los PC de enlace (rojo), y los PC de anillo (amarillo). Se identifican los átomos para facilitar la lectura de las tablas.

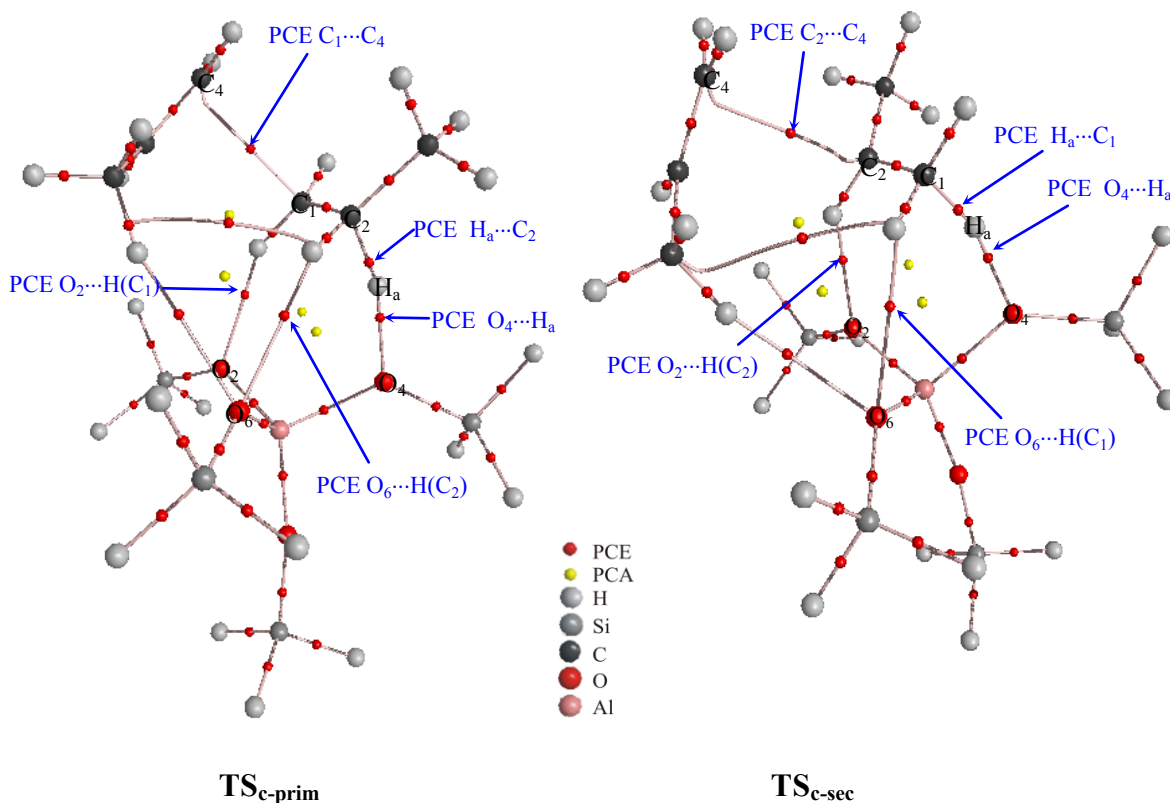


Figura 6.12: Grafos moleculares correspondientes a los estados de transición del mecanismo concertado: carbocatión primario, $\text{TS}_{\text{c-prim}}$ y carbocatión secundario, $\text{TS}_{\text{c-sec}}$ de la reacción dimerización de propileno. Se indican las trayectorias de enlace, los PC de enlace (rojo), y los PC de anillo (amarillo). Se identifican los átomos para facilitar la lectura de las tablas.

Para ambos mecanismos se observa la presencia de interacciones principales similares a las presentadas en la reacción de dimerización de etileno, por lo que solo se hará una descripción breve. En el mecanismo en *etapas*, el **TS1** se destaca por la presencia de la interacción $\text{O}_4 \cdots \text{H}_a \cdots \text{C}_1$ y la interacción $\text{C}_2 \cdots \text{O}_2$ entre el átomo O_2 del sitio básico y el carbono C_2 , con características topológicas similares a las descritas en la reacción de etileno. Sin embargo, las interacciones $\text{O}_4 \cdots \text{H}_a$ y $\text{C}_2 \cdots \text{O}_2$ presentan valores de ρ_b menores, mientras que la interacción $\text{H}_a \cdots \text{C}_1$ presenta un valor ρ_b mayor en el **TS1** de propileno respecto al de etileno, indicando mayor transferencia del protón para reacción de dimerización de propileno (ver Tablas 6.2 y 6.6). Asimismo, en el **TS2** de la segunda etapa se destacan las interacciones $\text{C}_2 \cdots \text{O}_2$ y $\text{C}_2 \cdots \text{C}_4$. Debido al mayor tamaño de las moléculas de propileno respecto a etileno, se presentan mayores posibilidades de enlaces de hidrógeno capaces de estabilizar a los carbocationes resultantes. Nuevamente

se observa la importancia de los átomos de hidrógeno adyacentes a C₁ y C₂ en su capacidad de contribuir a estabilizar la carga positiva.

Tabla 6. 6: Distancia de enlace (en Å) y propiedades topológicas locales de la distribución de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace seleccionados correspondientes a los diferentes estados de transición de los mecanismos en etapas y concertado de la reacción de dimerización de propileno.^{a) b)}

Mecanismo	Especie	Enlace X-Y	d_{X-Y} (Å)	ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$ V_b /G_b$	$E_{e(b)}$
Etapas	TS1	C ₁ -C ₂	1,408	0,3072	-0,8507	1,9799	4,1123	-0,3133
		C ₂ ···O ₂	2,351	0,0332	0,0869	0,2094	1,0370	-0,0008
		H _a ···C ₁	1,241	0,1818	-0,4660	1,0719	5,2468	-0,1524
		O ₄ ···H _a	1,429	0,1001	0,1150	0,4049	1,5586	-0,0364
		O ₆ ···H(C ₃)	2,674	0,0070	0,0251	0,1652	0,8153	0,0010
	TS2	C ₁ -C ₂	1,477	0,2731	-0,7028	1,5235	4,5061	-0,2458
		C ₂ ···O ₂	2,484	0,0242	0,0776	0,1940	0,9231	0,0014
		C ₂ ···C ₄	2,676	0,0205	0,0440	0,2310	0,8585	0,0014
		O ₄ ···H(C ₂)	2,083	0,0213	0,0601	0,2281	1,0376	-0,0006
Concertado	TS _{c-prim}	C ₁ -C ₂	1,407	0,3044	-0,8252	1,9214	4,0164	-0,3086
		O ₄ ···H _a	1,552	0,0702	0,1504	0,3233	1,2035	-0,0096
		H _a ···C ₂	1,225	0,1959	-0,5209	1,1659	5,4720	-0,1677
		C ₁ ···C ₄	2,463	0,0310	0,0594	0,2675	1,0092	-0,0001
		O ₂ ···H(C ₁)	2,106	0,0208	0,0574	0,2273	1,0427	-0,0006
	O ₆ ···H(C ₂)	2,433	0,0114	0,0361	0,1908	0,9288	0,0006	
	TS _{c-sec}	C ₁ -C ₂	1,419	0,3403	-0,9866	2,4807	3,9300	-0,3744
		O ₄ ···H _a	1,652	0,0549	0,1365	0,2895	1,0922	-0,0035
		H _a ···C ₁	1,181	0,2184	-0,6587	1,2857	6,4653	-0,2016
		C ₂ ···C ₄	2,716	0,0193	0,0426	0,2268	0,8397	0,0015
O ₂ ···H(C ₂)		2,089	0,0220	0,0622	0,2288	1,0319	-0,0005	
O ₆ ···H(C ₁)	2,649	0,0077	0,0273	0,1685	0,8220	0,0010		

^{a)} Densidad de carga (ρ_b), Laplaciano de la densidad de carga ($\nabla^2\rho_b$), densidad local de energía potencial (V_b), densidad local de energía cinética (G_b) y densidad de energía electrónica total, ($E_{e(b)}$) en unidades atómicas.

^{b)} Propiedades del PCE C₁-C₂ en propileno: $d=1,333$; $\rho_b=0,3472$; $\nabla^2\rho_b=-1,0196$; $|\lambda_1|/\lambda_3=2,7145$; $|V_b|/G_b=3,8670$; $E_{e(b)}=0,6645$

^{b)} Ver Figura 6.11 y 6.12 para identificación de los átomos.

Por otra parte en el mecanismo *concertado*, tanto para el $\text{TS}_{\text{c-prim}}$ como para el $\text{TS}_{\text{c-sec}}$, se observa la presencia de la interacción $\text{O}_4 \cdots \text{H}_a \cdots \text{C}_1/\text{C}_2$ entre el protón ácido y el átomo de oxígeno de la zeolita, así como con el carbono de la olefina. Los valores de ρ_b y $|\text{V}_b|/\text{G}_b$ en el PCE $\text{O}_4 \cdots \text{H}_a$ del mecanismo concertado son menores que los correspondientes valores encontrados para el mecanismo en *etapas*, y los respectivos valores en el PCE $\text{H}_a \cdots \text{C}_1/\text{H}_a \cdots \text{C}_2$ son mayores. Esto indica el mayor grado de transferencia del átomo H_a de la zeolita a la olefina en el estado de transición del mecanismo *concertado* respecto al **TS1** del mecanismo en *etapas*. Simultáneamente a la formación del enlace $\text{O}_4 \cdots \text{H}_a \cdots \text{C}_1/\text{C}_2$, se forma también el enlace entre los átomos de carbono $\text{C}_1 \cdots \text{C}_4$ ($\text{TS}_{\text{c-prim}}$) y $\text{C}_2 \cdots \text{C}_4$ ($\text{TS}_{\text{c-sec}}$) entre ambas olefinas que darán lugar al dímero. Al comparar las propiedades de estas interacciones en ambos estados de transición se observa que la interacción presenta mayor fortaleza en el $\text{TS}_{\text{c-prim}}$ debido a sus mayores valores de ρ_b , $\nabla^2 \rho_b$ y $|\text{V}_b|/\text{G}_b$ y es más débil en el $\text{TS}_{\text{c-sec}}$.

También en el mecanismo *concertado* se destacan las interacciones de enlace de hidrógeno entre los oxígenos de la red y los átomos de hidrógeno de las olefinas. En el mecanismo *concertado*, el $\text{TS}_{\text{c-sec}}$ (carbocatión secundario) es más estable que el $\text{TS}_{\text{c-prim}}$. La diferencia energética entre el estado de transición de la primer etapa del mecanismo en *etapas*, respecto al $\text{TS}_{\text{c-sec}}$ del mecanismo *concertado*, es de solo 2 kcal/mol. Sin embargo, los mayores valores de densidad electrónica en el punto crítico de enlace $\text{H}_a \cdots \text{C}_1$ en el $\text{TS}_{\text{c-sec}}$ del mecanismo *concertado* respecto al mismo enlace en el **TS1** del mecanismo en *etapas* indican un mayor grado de transferencia del hidrógeno ácido de la zeolita a la olefina.

6.4. Conclusiones

En este capítulo se presenta un estudio de la distribución de la densidad electrónica en la reacción de dimerización de etileno y propileno catalizada por zeolitas ácidas. El estudio se centra en el análisis de los estados de transición, la redistribución electrónica involucrada en su formación y su estabilización, para dos mecanismos de reacción distintos, uno en etapas y otro concertado.

Los resultados se pueden resumir de la siguiente manera:

(i) En el mecanismo en etapas, el estado de transición correspondiente a la primer etapa involucra las interacciones $O_4 \cdots H_a \cdots C_1$ y $C_2 \cdots O_2$, características de las reacciones de protonación de olefinas en zeolitas estudiadas en el marco de ésta tesis. Mientras que, la segunda etapa involucra un reordenamiento de las densidades electrónicas donde en el **TS2** se destacan las interacciones principales $C_2 \cdots \pi(C_3C_4)$ y $C_2 \cdots O_2$, asimismo se observa la presencia de interacciones de enlace de hidrógeno de suma importancia en la estabilización del carbocatión. Las interacciones $C_2 \cdots \pi(C_3C_4)$ y $C_2 \cdots O_2$ presentan ambas características de capa cerrada, la primera es la responsable de la formación del enlace C–C del dímero.

(ii) En el mecanismo concertado, el estado de transición concertado se caracteriza por la presencia de tres interacciones principales entre los fragmentos orgánicos y la red de catalizador. La transferencia del protón ácido de la zeolita a la olefina involucra la interacción $O_4 \cdots H_a \cdots C_1$ y al mismo tiempo la formación del nuevo enlace entre las dos olefinas corresponde a la interacción $C_2 \cdots C_3$. Las propiedades topológicas indican que la interacción $H_a \cdots C_1$ presenta características de interacción compartida, mientras que $O_4 \cdots H_a$ presenta características de interacción de capa cerrada con débil carácter covalente. Por otra parte la interacción $C_2 \cdots C_3$ corresponde a una interacción de capa cerrada, de carácter débil. Asimismo se encuentra la presencia de varias interacciones del tipo enlace de hidrógeno cuya presencia permite la estabilización de la estructura. En el **TSc** el hidrógeno ácido está mayormente transferido a la olefina.

(iii) La diferencia fundamental, entre el estado de transición del mecanismo concertado y el estado de transición de la primer etapa del mecanismo en etapas (etapa de menor requerimiento energético) para la reacción de dimerización de alquenos livianos, radica en la orientación que muestran las densidades electrónicas de ambas olefinas para que en el carbocatión resultante, la deficiencia electrónica sobre el átomo C_2 involucrado en la formación del incipiente enlace C–C, se compense y estabilice. En el **TS1** se orienta de manera de estabilizarse principalmente a expensas de la densidad electrónica que le entrega el oxígeno básico del sitio bifuncional de la zeolita, mientras que en el **TSc** se estabiliza principalmente mediante la densidad electrónica π que le provee la segunda molécula de olefina.

(iv) La causa de la mayor E_a en el **TSc** respecto a **TS1** (del mecanismo concertado respecto a la etapa 1 del mecanismo en etapas), se debe una mayor transferencia del protón ácido de la zeolita a la olefina y por otra parte a que en el mecanismo

concertado ocurren simultáneamente la transferencia del protón (o ruptura/formación del enlace $(O_4-H_a)/(H_a-C_1)$) y la formación del enlace C-C que da origen al dímero. Ambas acciones de ruptura y formación de enlaces están presentes en ambos mecanismos, sin embargo en el mecanismo en etapas, la E_a de la etapa 1 involucra solamente la ruptura/formación de los enlaces $(O_4-H_a)/(H_a-C_1)$.

(v) En ambos mecanismos los oxígenos de la red de zeolita desempeñan un importante rol, dado que la densidad electrónica sobre los mismos permite orientar las dos olefinas de manera que puedan interactuar los carbonos de ambas especies y a su vez son capaces de estabilizar al carbocatión resultante.

(vi) El análisis de las propiedades atómicas integradas muestra la transferencia electrónica (ganancia y pérdida de electrones) entre las cuencas de los átomos localizados en el entorno del carbono deficiente C_2 , que permite estabilizar la carga positiva sobre el mismo.

Finalmente, en este capítulo se resaltan las potencialidades que el análisis de la densidad electrónica y de su Laplaciano ofrecen como complemento en el estudio de mecanismos de reacción en el proceso de dimerización de hidrocarburos olefinicos sobre zeolitas ácidas.



CAPÍTULO 7

Conclusiones

CAPÍTULO 7

Conclusiones

El análisis topológico de la densidad de carga electrónica y de la función Laplaciana de la densidad, realizados en esta tesis en las especies involucradas en reacciones de alquenos livianos sobre zeolitas ácidas, así como la evolución de las propiedades electrónicas, (locales y atómicas) a lo largo de la coordenada de reacción, han demostrado su potencialidad como herramientas para contribuir al conocimiento de la química de éstas reacciones. Ésta tesis constituye un aporte significativo y original, dado que existen muy pocos estudios basados en la densidad electrónica en la química de reacciones de hidrocarburos catalizadas por zeolitas.

Los resultados mostrados en esta tesis revelan que para comprender la naturaleza carbocatiónica de los estados de transición y de los intermediarios de reacción, deben analizarse tanto las propiedades topológicas locales, como las propiedades atómicas integradas sobre la cuenca de los átomos involucrados en el sitio de reacción; éstas últimas son indicadores mucho más sensibles de los cambios subyacentes, en las distintas especies involucradas en las reacciones estudiadas.

Los grafos moleculares muestran claramente los caminos de enlace que se establecen entre los distintos átomos y el análisis de las distintas propiedades locales (densidad electrónica (ρ_b), Laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho_b$), elipticidad (ε), relación entre las curvaturas perpendicular y paralela ($|\lambda_1/\lambda_3|$), densidad local de energía cinética (G_b), densidad local de energía potencial, (V_b) y densidad local de energía electrónica total, ($E_{e(b)}$) evaluadas en el PCE, permiten caracterizar las interacciones presentes en las distintas especies.

Los resultados obtenidos en el análisis de la topología del Laplaciano de la densidad, en la zona de concentración de carga de la capa de valencia de los átomos que participan directamente en el sitio de reacción, se revela como una función extremadamente rica en información química y muy sensible a los cambios del entorno químico de un átomo.

Todas las características topológicas manifiestan el carácter bifuncional del sitio catalítico en la zeolita protonada, representada por un agregado T5–OH. En presencia de

un alqueno, el átomo de hidrógeno ácido de la zeolita actúa como un verdadero electrófilo sobre la nube π de la olefina.

En relación a la energía de adsorción de olefinas:

Los resultados mostraron que la energía de adsorción en el sitio ácido del catalizador puede estimarse por el análisis de la densidad de carga electrónica. La carga total transferida desde el alqueno a la zeolita se relaciona con la fortaleza de las interacciones en el sitio activo del catalizador. La interacción principal T5–OH $\cdots\pi$, constituye alrededor del 70% de la energía de adsorción del proceso. Esta interacción fue caracterizada topológicamente como un verdadero y poco convencional enlace de hidrógeno, de fortaleza moderada. La fortaleza del EH entre el O–H del sitio ácido de la zeolita y el sistema π de los alquenos supera a los sistemas de hidrogeno OH₂ $\cdots\pi$; F–H $\cdots\pi$, etc. Nuestros resultados indican que la energía de adsorción sigue la misma tendencia que la cantidad de carga total transferida del alqueno a la zeolita, esto es: isobuteno > 2–buteno, \cong 1–buteno, \cong propeno > eteno. En otras palabras, la E_{ads} sigue la tendencia (C_{ter}=C_{prim}) > (C_{sec}=C_{sec}) \cong (C_{prim}=C_{sec}) > (C_{prim}=C_{prim}) reflejando la basicidad del doble enlace.

Finalmente, se encontraron dos nuevos parámetros topológicos que resultaron muy apropiados para estimar la fuerza relativa de la interacción principal en el proceso de adsorción. Uno basado en la variación de la sumatoria de la población electrónica integrada sobre todos los átomos del alqueno al producirse la adsorción, ($\Delta N_{\text{alqueno}}$), y el otro parámetro basado en la disminución del valor del $-\nabla^2\rho(r)$ en el PC (3, -3) de concentración de carga en la región cercana al núcleo del hidrógeno ácido, ambos cambios evaluados en el complejo adsorbido π respecto a las especies aisladas.

En relación a la reacción de protonación de olefinas y la formación del intermediario alcóxido:

En el estado de transición de la reacción de protonación de alquenos, las interacciones dominantes son *parcialmente electrostáticas y parcialmente covalentes* en naturaleza. La contribución covalente aumenta a medida que la concentración y acumulación de la densidad de carga aumenta a lo largo del camino de reacción entre los núcleos enlazados.

La deslocalización de densidad de carga electrónica es la principal característica en el proceso, la cual se esparce sobre los núcleos localizados principalmente en la fracción que involucra al alqueno y a los sitios, ácido y básico de la zeolita ($O_4 \cdots H_a \cdots C_a - C_b \cdots O_2$). Las propiedades atómicas integradas sobre la cuenca atómica muestran claramente los cambios que experimentan estos átomos en el curso de la reacción. El carácter iónico del estado de transición se evidencia en las cargas atómicas sobre cada átomo de carbono. El análisis de la energía atómica integrada, en los diferentes átomos, refleja la desestabilización energética en el estado de transición cíclico y como estos átomos se estabilizan en el producto alcóxido. El análisis global de las cargas obtenidas por cálculos basados en el análisis poblacional natural y el análisis poblacional provisto por la teoría AIM revela que las cargas atómicas obtenidas por esta última son más descriptivas de los cambios producidos en el curso de la reacción que las cargas NPA.

Sobre la importante cuestión de debate, centrada en la formación del intermediario alcóxido ó del ión carbenio libre, el estudio topológico del enlace $C_b - O_2$ sobre el camino de reacción mostró que el producto alcóxido se forma como consecuencia de la fuerza electrofílica desarrollada por el átomo de carbono cargado positivamente, C_b . Este átomo extrae electrones de la cuenca atómica del átomo de oxígeno O_2 , que actúa como sitio básico de Lewis, para formar el alcóxido. Es interesante resaltar que el proceso por el cual el átomo de carbono C_b extrae electrones de sus átomos vecinos constituye un efecto electrónico clave. Esto se refleja en las propiedades topológicas locales y atómicas.

El enlace $C_b - O_2$ formado en el producto alcóxido puede ser definido como una *débil interacción covalente*. La fuerza del enlace está directamente relacionada a la acumulación de la densidad de carga en el PCE, en consecuencia puede pensarse que si la densidad en el PCE se ve disminuida con respecto a otro enlace $C - O$, entonces el enlace $C_b - O_2$ en el compuesto alcóxido será más fácil de romper, o en otras palabras tendrá un menor requerimiento energético para romperse.

La estabilidad relativa de intermediarios alcóxidos en reacciones de alquenos sobre zeolitas ácidas puede explicarse en base a la caracterización topológica del enlace $C - O$. Se demostró que la estabilidad del intermediario alcóxido tiene relación con la naturaleza del carbono involucrado en dicho enlace. La energía de la reacción correlaciona con la distancia del enlace $C - O$, la densidad electrónica, las densidades locales de energía potencial y electrónica en el PC del enlace $C_b - O_2$ y con la carga atómica integrada en la cuenca del átomo C_b . Asimismo se encontró una relación entre

la energía de reacción y las características topológicas de la función Laplaciana en los PC enlazantes en la capa de valencia de los átomos de carbono y de oxígeno involucrados en dicho enlace.

Finalmente, se comprobó que se obtiene una mejor comprensión sobre la reacción de protonación de olefinas cuando las propiedades topológicas locales y las propiedades atómicas integradas, del sitio bifuncional de la zeolita y del fragmento orgánico, se analizan en conjunto.

En relación a los distintos mecanismos en la reacción de dimerización de alquenos livianos:

La diferencia fundamental, entre el estado de transición del mecanismo concertado y el estado de transición de la primer etapa del mecanismo en etapas (etapa de menor requerimiento energético) para la reacción de dimerización de alquenos livianos, radica en la orientación que muestran las densidades electrónicas de ambas olefinas para que en el carbocatión resultante, la deficiencia electrónica sobre el átomo C₂ involucrado en la formación del incipiente enlace C–C, se compense y estabilice. En el **TS1** se orienta de manera de estabilizarse principalmente a expensas de la densidad electrónica que le entrega el oxígeno básico del sitio bifuncional de la zeolita, mientras que en el **TS_c** se estabiliza principalmente mediante la densidad electrónica π que le provee la segunda molécula de olefina.

En el estado de transición cíclico (**TS_c**) y en el segundo estado de transición del mecanismo en etapas (**TS2**) se encuentra un camino de enlace entre los átomos de carbono de ambas olefinas que origina el dímero. Las propiedades en el PCE del enlace C...C exhiben las características de una interacción de capa cerrada. En ambos mecanismos los oxígenos de la red de zeolita desempeñan un papel importante dado que la distribución de la densidad electrónica sobre los mismos permite la orientación relativa de las dos olefinas de manera que puedan interaccionar los carbonos de ambas especies según los distintos mecanismos.



REFERENCIAS

REFERENCIAS

- Arstad, B.; Kolboe, S.; Swang, O. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12722.
- Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Oxford Science Publications, Clarendon Press, London, 1990.
- Bader, R. F. W.; Nguyen-Dang, T. T.; Tal, Y. *Rep. Prog. Phys.* **1981a**, *44*, 893.
- Bader, R. F. W.; Nguyen-Dang, T. T. *Adv. Quantum Chem.* **1981b**, *14*, 63.
- Bader, R. F. W.; Tang, T. H.; Tal, Y.; Biegler-König, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 946.
- Bader, R. F. W.; Essen, H. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 5.
- Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314.
- Bader, R. F. W.; Matta, C. F. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8385.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.
- Benco, L.; Hafner, J.; Hutschka, F.; Toulhoat, H. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9756.
- Bhan A.; Joshi, Y. V.; Delgass, W. N.; Thomson, K. T. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10476.
- Bjørgen, M.; Lillerud, K-P.; Olsbye, U.; Bordiga, S.; Zecchina, A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7862.
- Blaszkowski, S. R.; van Santen, R. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2292.
- Blieger-König, F. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1040.
- Blieger-König, F.; Schönbohn, J. *AIM2000* program package, version. 2.0 Copyright 2002. Bader, R. F. W., chemical adviser; Büro für Innovative Software Streibel Biegler-König: Bielefeld, Germany, 2002.
- Boronat, M.; Viruela, P.; Corma, A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 982.
- Boronat, M.; Zicovich-Wilson, C. M.; Viruela, P.; Corma, A. *J. Phys. Chem. B* **2001a**, *105*, 11169.

Boronat, M.; Zicovich-Wilson, C. M.; Viruela, P.; Corma, A. *Chem. Eur. J.* **2001b**, *7*, 1295.

Boronat, M.; Viruela, P. M.; Corma, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3300.

Boronat, M.; Corma A. *Appl. Catal. A* **2008**, *336*, 2.

Cant, N. W.; Hall, W. K. *J. Catal.* **1972**, *25*, 161.

Carroll, M. T.; Bader, R. F. W. *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 695.

Collard, K.; Hall, G. G. *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *12*, 623.

Cook, D. B. *Handbook of Computational Quantum Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1998.

Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.

Corma, A.; Garcia, H.; Sastre, G.; Viruela, P. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 4575.

Corma, A. *J. Catal.* **2003**, *216*, 298.

Correa, R. J.; Mota, C. J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 375.

Coulson, C. A.; March, N. H.; Almann, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1952**, *38*, 372.

Cremer, D.; Kraka, E. *Croat. Chem. Acta* **1984**, *57*, 1259.

Datema, K. P.; Nowak, A. K.; van Braam Houckgeest, J.; Wielers, A. F. H. *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 267.

De Moor, B. A.; Reyniers, M.-F. Sierka, M.; Sauer, J.; Marin, G. B. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11796.

De Moor, B. A.; Reyniers, M.-F. ; Marin, G. B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2939.

Ehrenfest, P. *Z. Phys.* **1927**, *45*, 455.

Espinosa, E.; Molins, E.; Lecomte, C. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 170.

Espinosa, E.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Molins, E. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5529.

Esteves, P. M.; Alberto, G. G. P.; Ramírez-Solís, A.; Mota, C. J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7345.

Farneth, W. E.; Gorte, R. J. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615.

Frash, M. V.; Kazansky, V. B.; Rigby, A. M.; van Santen, R. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5346.

Frash, M. V.; Van Santen, R. A. *Top. Catal.* **1999**, *9*, 191.

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Jr., T. V.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.

Gale, J. D. *Top. Catal.* **1996**, *3*, 169.

Geobaldo, F.; Spoto, G.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Zecchina, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1243.

Gigstad, I.; Kolboe, S. *Progress in Zeolite and Microporous Materials*. Chon, H., Ihm, S.-K., Uh, Y. S., Eds.; Stud. Surf. Sci. Catal. 105; Elsevier Science, Amsterdam, 1997.

Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. NBO Version 3.1, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison.

Gleeson D. *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **2008**, *22*, 579.

Golombok, M.; de Bruijn, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 267.

Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.

Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.

Grabowski, S.J. *J. Mol. Struct.* **2000**, *553*, 151.

Grabowski, S. J. *Chem. Phys. Lett.* **2001a**, *338*, 361.

Grabowski, S. J. *J. Phys. Chem. A* **2001b**, *105*, 10739.

Grabowski, S. J. *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 18.

Grabowski, S. J. *Hydrogen Bondings: New Insights*. Springer, Berlín, 2006.

Haw, J. F.; Richardson, B. R.; Oshiro, B. R.; Lazo, N. D.; Speed, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2052.

Haw, J. F.; Nicholas, J. B.; Xu, T.; Beck, L. W.; Ferguson, D. B. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 259.

Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.

Ishikawa, H.; Yoda, E.; Kondo, J. N.; Wakabayashi, F.; Domen, K. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5681.

Ivanov, P.; Papp, H. *Langmuir* **2000**, *16*, 7769.

Jacobs, P. A. *Carboniogenic Activity of Zeolites*. Elsevier, New York, 1977.

Jenkins, S.; Morrison, I. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 97.

Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons: West Sussex, UK, 1999.

Jousse, F.; Leherte, L.; Vercauteren, D. P. *Mol. Simul.* **1996**, *17*, 175.

Karge, H. G.; Darmstadt, H.; Gutsze, A.; Vieth, H. M.; Buntkowsky, G. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1465.

Kasuriya, S.; Namuangruk, S.; Treesukol, P.; Tirtowidjojo, M.; Limtrakul, J. *J. Catal.* **2003**, *219*, 320.

Kazansky, V. B. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 379.

Kazansky, V. B.; Senchenya, I. N. *Catal. Lett.* **1991**, *8*, 317.

Kazansky, V. B.; Frash, M. V.; van Santen, R. A. *Appl. Catal. A: General* **1996**, *146*, 225.

Kazansky, V. B. *Catal. Today* **1999**, *51*, 419.

Kiricsi, I.; Förster, H.; Tasi, G.; Nagy, J. B. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2085.

Koch, U.; Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747.

Kondo, J. N.; Wakabayashi, F.; Domen, K. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2259.

Kondo, J. N.; Domen, K. *J. Mol. Cat. A: Chem* **2003**, *199*, 27.

Koritsanszky, T.; Flaig, R.; Zobel, D.; Krane, H. G.; Morgenroth, W.; Luger, P. *Science*. **1998**, *279*, 356.

Koritsanszky, T. S.; Coppens, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583.

Lazo, N. D.; Richardson, B. R.; Schettler, P. D.; White, J. L.; Munson, E. J.; Haw, J. F. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9420.

Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

Limtrakul, J.; Nanok, T.; Jungsuttiwong, S.; Khongpracha, P.; Truong, T. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 161.

Lo, C.; Trout, B. L. *J. Catal.* **2004**, *227*, 77.

Lowdin, P. O. *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1474.

Lobayan R. M.; Sosa, G. L.; Jubert, A. H.; Peruchena, N. M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4347.

Lobayan R. M.; Sosa, G. L.; Jubert, A. H.; Peruchena, N. M. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 181.

Mandado, M.; Graña, A. M.; Mosquera, R. A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2001**, *572*, 223.

Matta, C. F.; Boyd, R. J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design*, WILEY-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2007.

Milas, I.; Nascimento, M. A. C. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *338*, 67.

Morse P. M.; Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*. McGraw-Hill, New York, 1953, part I.

Namuangruk, S.; Pantu, P.; Limtrakul, J. *Chem Phys Chem* **2005**, *6*, 1333.

Namuangruk, S.; Tantanak, D.; Limtrakul, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006a**, *256*, 113.

Namuangruk, S.; Khongpracha, P.; Pantu, P.; Limtrakul, J. *J. Phys. Chem. B* **2006b**, *110*, 25950.

Nascimento, M. A. C. *Theoretical aspects of heterogeneous catalysis*. Kluwer Academic Publishers. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. 2002.

Nguyen-Dang T. T.; Bader, R. F. W. *Physica* **1982**, *114*, 68.

Nieminen, V.; Sierka, M.; Murzin, D. Y., Sauer, J. *J. Catal.* **2005**, *231*, 393.

Novoa, J. J.; Mota, F. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 345.

O'Connor, C. T.; Kojima, M. *Catal. Today* **1990**, *6*, 329.

O'Malley, P. J.; Farnworth, K. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4507.

Okulik, N. B.; Pis Diez, R.; Jubert, A. H.; Esteves, P. M.; Mota, C. J. A. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7079.

Okulik, N. B. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 2002.

Okulik, N. B.; Sosa, G. L.; Esteves, P.; Mota, C.; Jubert, A. H.; Peruchena[□], N. M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1584.

Okulik, N. B.; Pis Diez, R.; Jubert, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6225.

Okulik, N. B.; Pis Diez, R.; Jubert, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2469.

Okulik, N. B.; Peruchena, N. M.; Jubert, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9974.

Olah, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 808.

Olah, G. A. *Carbocations and Electrophilic Reaction*. Wiley-Interscience, New York, 1973.

Olah, G. A.; Prakash, S. K.; Sommer, J. *Superacids*. Wiley-Interscience, New York, 1985.

Olah, G. A.; Prakash, S. K.; Williams, R. E.; Field, L. D.; Wade, K. *Hydrocarbon Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 1987.

Pakiari, A. H.; Eskandari, K. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2006**, *759*, 51.

Pantu, P.; Boekfa, B.; Limtrakul, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *277*, 171.

Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.

Pauli, W. *General Principles of Mechanics*. Springer, Berlin, 1980.

Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M.; van Santen, R. A. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19604.

Plank, C. J.; Rosinski, E. J.; Hawthorne, W. P. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, *3*, 165.

Popelier, P. L. A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 169.

Popelier, P. L. A. *Atoms in Molecules. An Introduction*. Pearson Education, Harlow, UK, 2000.

Popelier, P. L. A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2883.

Popelier, P. L. A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 169.

Reed, A. E.; Curtiss L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

Rigby, A. M.; Frash, M. V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997a**, *126*, 61.

Rigby, A. M.; Kramer, G. J.; van Santen, R. A. *J. Catal.* **1997b**, *170*, 1.

Rozanska, X.; Demuth, Th.; Hutschka, F.; Hafner, J.; van Santen, R. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3248.

Rozanska, X.; van Santen, R. A.; Demuth, Th.; Hutschka, F.; Hafner, J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1309.

Rozas, I.; Alkorta, I.; Elguero, J. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9457.

Runtz, G. R.; Bader, R. F. W.; Messer, R. R. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3040.

Sauer, J. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 199.

Sauer, J.; Ugliengo, P.; Garrone, E.; Saunders, V. R. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2095.

Schlegel, H. B. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214.

Sinclair, P. E.; Catlow, C. R. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 333.

Sinclair, P. E.; de Vries, A.; Sherwood, P.; Catlow, C. R. A.; van Santen, R. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3401.

Soscún, H.; Castellano, O.; Hernandez, J.; Arrieta, F.; Bermúdez, Y.; Hinchliffe, A.; Brussin, M. R.; Sanchez, M.; Sierraalta, A.; Ruetter, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *278*, 165.

Sosa, G. L.; Peruchena, N. M.; Contreras, R. H.; Castro, E. A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, *577*, 219.

Spoto, G.; Bordiga, S.; Ricchiardi, G.; Scarano, D.; Zecchina, A.; Borello, E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 2827.

Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.

Stepanov, A. G.; Luzgin, M. V.; Romannikov, V. N.; Sidelnikov, V. N.; Paukshtis, E. A. *J. Catal.* **1998**, *178*, 466.

Svelle, S.; Arstad, B.; Kolboe, S.; Swang, O. *J. Phys. Chem. B* **2003a**, *107*, 9281.

Svelle, S.; Kolboe, S.; Swang, O. *J. Phys. Chem. B* **2003b**, *107*, 5251.

Svelle, S.; Kolboe, S.; Swang, O. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2953.

Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York, USA, 1989.

Tal'roze, V. L.; Lyubimova, A. K. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.* **1952**, *86*, 909.

Tantanak, D.; Limtrakul, J.; Gleeson, M. P. *J. Chem. Inf. Model.* **2005**, *45*, 1303.

Trombetta, M.; Busca, G.; Rossini, S.; Piccoli, V.; Cornaro, U. *J. Catal.* **1997**, *168*, 349.

Tuma C.; Sauer, J. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4847.

Ugliengo, P.; Ferrari, A. M.; Zecchina, A.; Garrone, E. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3632.

van Santen, R. A.; Kramer, G. J. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 637.

van Santen, R. A. *Catal. Today* **1997**, *38*, 377.

van Santen, R. A.; Neurock, M. *Molecular Heterogeneous catalysis. A conceptual and computational approach*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2006.

van Santen, R. A.; Neurock, M. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Ertl, G., Knoezinger, H., Schueth, F., Weitkamp, J., Eds.; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008.

Villegas, J. I.; Kumar, N.; Heikkilä, T.; Lehto, V.-P.; Salmi, T.; Murzin, D.Yu. *Top. Catal.* **2007**, *45*, 187.

Viruela, P.; Zicovich-Wilson, C. M.; Corma, A. *J. Phys. Chem. B* **1993**, *97*, 13713.

Vorobyov, I.; Yappert, M. C.; DuPré, D. B. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10691.

Wang, W.; Hunger, M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 895.

Westmoreland, P. R.; Kollman, P. A.; Chaka, A. M.; Cummings, P. T.; Morokuma, K.; Neurock, M.; Stechel, E. B.; Vashishta, P. *Applications of Molecular and Materials Modeling*. International Technology Research Institute, 2002.

White, J. L.; Beck, L. W.; Haw, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6182.

Wojtulewski, S.; Grabowski, S. J. *J. Mol. Struct.* **2002**, *605*, 235.

Yoda, E.; Kondo, J. N.; Domen, K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1464.

Zalazar, M. F.; Peruchena, N. M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 7848.

Zalazar, M. F.; Duarte, D. J. R.; Peruchena, N. M. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 13797.

Zhang, Y.-H.; Hao, J.-K.; Wang, X.; Zhou, W.; Tang, T.-H. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, *455*, 85.

Zygmunt, S. A.; Curtiss, L. A.; Zapol, P.; Iton, L. E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1944.

Zicovich-Wilson, C. M.; Viruela, P.; Corma, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13224.