



XXV Comunicaciones Científicas y Tecnológicas

Orden Poster: CE-002 (ID: 1461)

Autor: ALEGRE, CLARA

Título: Rol de las interacciones débiles en la actividad catalítica del par iónico [CTA+]-Si-MCM-41

Director:

Palabras clave: actividad catalítica, DFT, QTAIM, interacciones.

Área de Beca: Cs. Naturales Y Exactas

Tipo Beca: Conicet

Periodo: 01/04/2016 al 21/07/2019

Lugar de trabajo: Iquia Nea - Inst. De Química Básica Y Aplicada Del Nordeste Argentino

Proyecto: (18V002) Modelado de reacciones catalíticas sobre materiales micro-mesoporosos en procesos químicos relevantes de interés industrial.

Resumen:

Dentro de los objetivos principales de investigación en la industria química, se incluye el desarrollo de la química verde a través del empleo de catalizadores más selectivos y novedosos, como ser catalizadores sólidos que imitando la naturaleza desarrollen procesos menos contaminantes y más amigables con el entorno. Se ha demostrado experimentalmente que el catalizador heterogéneo [CTA+]-Si-MCM-41 presenta buenos rendimientos en reacciones de transesterificación de aceites vegetales por catálisis básica, el cual está formado por una estructura mesoporosa del tipo Si-MCM-41 donde se mantiene oculto el agente direccionador de estructura, el catión de cetil-trimetilamonio (CTA+). En un trabajo previo analizamos el rol del par iónico (CTA+)(SiO_4^{4-}) demostrando que la formación del mismo es fundamental para la actividad catalítica, ya que la interacción entre el sitio básico de la superficie de sílice (SiO_4^{4-}) y la molécula de surfactante (CTA+) genera un sitio catalítico bifuncional, sobre el cual las moléculas reactantes se acomodan siguiendo un mecanismo de sitio dual de manera de favorecer la ruptura y formación de enlaces en forma concertada y lograr estabilizar las especies mediante interacciones adsorbato-catalizador. Resta aún analizar la naturaleza y fortaleza de las mismas, dado que se ha demostrado que las interacciones débiles juegan un rol crucial en estabilizar los reactivos orgánicos en superficies de catalizadores heterogéneos que involucran canales y cavidades. El objetivo del presente trabajo es analizar el rol de las interacciones adsorbato-catalizador con el fin de explicar el modo de estabilización de las especies involucradas (complejo adsorbido, TS e intermediario) en el mecanismo de reacción propuesto.

Los cálculos se realizaron a nivel DFT con el método B3LYP/6-31g(d,p) con corrección por dispersión. El análisis de interacciones adsorbato-catalizador se realizó mediante la Teoría Cuántica de Átomos y Moléculas (QTAIM). Los resultados basados en la densidad electrónica muestran, que la presencia par iónico (CTA+)(SiO_4^{4-}) es clave para dar lugar a la reacción estudiada sobre la superficie del mismo.

Se corroboró mediante el análisis de las interacciones de los puntos críticos de enlace (PCE) de interés entre los átomos involucrados en la ruptura/formación de enlaces de la reacción que en la etapa de adsorción los reactantes se acomodan sobre el par iónico de manera de favorecer que en el TS el enlace hidroxilo del metanol se rompa y el protón (HM) se transfiera al oxígeno cargado negativamente (O1) de la silice mesoporosa, mientras que el oxígeno (OM) se acerca al carbono C1 del grupo carbonilo del AcEt formando un enlace C-O que da lugar a la formación del intermediario tetraédrico inestable postulado en reacciones homogéneas.

Por otra parte, las interacciones adsorbato-catalizador fueron cuantificadas mediante el análisis de la densidad electrónica, encontrándose un total de diez interacciones para el complejo adsorbido, siete interacciones para el estado de transición (TS) y diez para el intermediario tetraédrico (Int) que se forma. Cabe destacar que si bien son interacciones débiles, en su conjunto cumplen un rol clave para ayudar a estabilizar las especies involucradas en el mecanismo de reacción. Por lo tanto, nuestros estudios demuestran que la presencia par iónico (CTA+)(SiO_4^{4-}) es sustancial para dar lugar a la reacción de transesterificación de aceites vegetales sobre la superficie del catalizador [CTA+]-Si-MCM-41.